

Artigo

Equilíbrio de Fases: Influência das Forças Intermoleculares nos Diagramas de Fases

Santos, V. P.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (6), 1541-1558. Data de publicação na Web: 16 de Outubro de 2020

<http://rvq.sbgq.org.br>

Phase Equilibrium: Influence of the Intermolecular Forces on Phase Diagrams

Abstract: The study of the equilibrium between phases is one of the main applications of thermodynamics, whose equations can be used to, among other things, predict the limits of stability between the different physical states of matter. In this regard, the phase diagram consists of the graphic presentation of these phase stability limits, which directly depend on the interaction forces between the constituent molecules of the substances. In this sense, the present work intends to make a brief explanation of the parameters that govern the phase diagrams, as well as to present the thermodynamic equations involved in the three phases boundaries: solid-liquid, liquid-gas and solid-gas. In addition, we intend to analyze and discuss two application examples involving phase equilibrium: the influence of intermolecular interaction forces on the positions of the equilibrium curves in the phase diagram and their consequence in the liquid phase stability; and the calculation and construction of the phase diagram of water from Clapeyron's equations for three phases boundaries.

Keywords: Phase diagrams; intermolecular interactions; Clapeyron's equations.

Resumo

O estudo do equilíbrio de fases é uma das principais aplicações da termodinâmica, cujas equações podem ser utilizadas para, entre outras coisas, prever os limites de estabilidade entre os diferentes estados físicos da matéria. A esse respeito, o diagrama de fases consiste na apresentação gráfica destes limites de estabilidade de fases, os quais dependem diretamente das forças de interação entre as moléculas constituintes das substâncias. Neste sentido, o presente trabalho pretende fazer uma breve explanação dos parâmetros que regem os diagramas de fases, bem como apresentar as equações termodinâmicas envolvidas nas três fronteiras entre fases: sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás. Além disso, pretende-se analisar e discutir dois exemplos de aplicação envolvendo o equilíbrio entre fases: a influência das forças de interação intermolecular nas posições das curvas de equilíbrio do diagrama de fases e sua consequência na estabilidade da fase líquida; e o cálculo e construção do diagrama de fases da água a partir das equações de Clapeyron para as três fronteiras entre fases.

Palavras-chave: Diagramas de fases; interações intermoleculares; equações de Clapeyron.

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Curso de Química, Rua da Faculdade 645, CEP 85903-000, Toledo-PR, Brasil.

✉ vpacheco@uepg.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20200117](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200117)

Equilíbrio de Fases: Influência das Forças Intermoleculares nos Diagramas de Fases

Valderi Pacheco Santos*

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Curso de Química, Rua da Faculdade 645, CEP 85903-000, Toledo-PR, Brasil.

* vpacheco@uepg.br

Recebido em 13 de julho de 2020. Aceito para publicação em 3 de setembro de 2020

1. Introdução

1.1. Diagramas de fases: visão geral

1.2. Equação de Clapeyron: fronteiras entre fases

2. Metodologia

3. Discussão

3.1. Influência das forças intermoleculares:

3.2. Cálculo do diagrama de fases da água:

4. Conclusão

1. Introdução

Define-se como *fase* toda porção macroscópica homogênea de matéria, no que se refere a sua composição química e propriedades físicas. O estado físico de uma fase depende da faixa de temperatura e de pressão a que a substância esteja submetida e das forças de interação entre suas moléculas. Neste sentido, quanto mais fracas as interações intermoleculares, maior a tendência de a substância apresentar-se como gás em condições normais, enquanto interações intermoleculares mais fortes favorecem a formação de fase líquida e fase sólida.¹

A respeito da temperatura, quanto maior o seu valor, maior a energia cinética das

partículas constituintes de uma fase e, como consequência, maior a agitação das moléculas, aumentando seu grau de liberdade e favorecendo a formação de fase gasosa. Com a redução da temperatura, diminui-se o grau de agitação das moléculas e se favorecem as interações entre elas, levando à formação de fase líquida e, posteriormente, de fase sólida em temperaturas mais baixas.²

Já em relação à pressão, quanto maior o seu valor, mais as moléculas tendem a ficar próximas, favorecendo a formação de uma fase mais compacta, que geralmente é a fase sólida, mas que no caso da água é a fase líquida. Com a diminuição da pressão as moléculas tendem a se afastar, até que em baixos valores a fase mais estável é aquela menos compacta, que para qualquer substância é a fase gasosa.^{1,2}

1.1. Diagramas de fases: visão geral

O *diagrama de fases* de uma substância pura, conforme é mostrado na Figura 1, consiste em um gráfico que apresenta as regiões de pressão e temperatura em que há maior estabilidade de uma fase em relação às demais.³⁻⁶ Nos limites de estabilidade entre uma fase e outra ocorrem as curvas de equilíbrio entre fases, que são: fusão -

equilíbrio entre sólido e líquido; vaporização - equilíbrio entre líquido e gás; e sublimação - equilíbrio entre sólido e gás. Sobre estas curvas, há igualdade de potencial químico entre as fases envolvidas e ambas coexistem em equilíbrio.^{1,2,7,8} O ponto de encontro entre as três curvas de equilíbrio é denominado *ponto triplo* e é único e invariável para cada substância, podendo ser utilizado como parâmetro de identificação ou de grau de pureza.¹

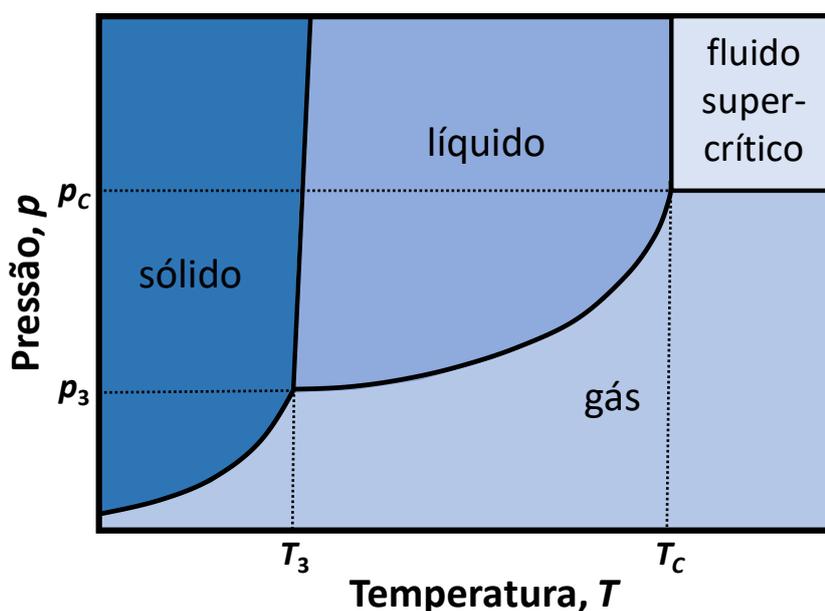


Figura 1. Diagrama de fases típico de uma substância pura

O diagrama de fases de uma substância apresenta um perfil característico das curvas de transição entre as fases sólida, líquida e gasosa, além do fluido supercrítico, sendo que a diferença de uma substância para outra está nas posições de temperatura e pressão onde estas curvas de equilíbrio ocorrem, em função das forças de interação intermolecular presentes na substância.¹ Desta forma, um diagrama de fases pode ser analisado em termos gerais e algumas informações são pertinentes a qualquer substância:

- Em altos valores de temperatura, a fase mais favorecida é aquela em que as moléculas apresentam maior agitação e maior grau de liberdade, ou seja, a fase gasosa. Já em baixas temperaturas, a fase mais favorecida é

aquela cujo grau de agitação e de liberdade das moléculas é menor, ou seja, a fase sólida. Em relação à pressão, valores elevados levam as moléculas a ocupar menor volume, tendendo ao estado mais compacto, que pode ser líquido ou sólido, dependendo da faixa de temperatura e da substância em questão; já em baixas pressões, as moléculas tendem a se afastar e a fase favorecida é sempre a gasosa.^{1,2}

- As curvas de equilíbrio entre as fases delimitam as regiões de estabilidade de cada uma e correspondem aos diferentes valores de T e p em que há equilíbrio entre duas fases. A este respeito, a fronteira entre as fases sólida e líquida apresenta os diferentes valores de temperatura de fusão-solidificação

da substância em função da pressão a que ela seja submetida; já a fronteira entre as fases líquida e gasosa dá os diferentes valores de temperatura de vaporização-condensação da substância em função da pressão exercida sobre ela, mas também pode ser interpretada como a variação da pressão de vapor do líquido - medida da tendência do líquido a evaporar - em função da variação da temperatura; por fim, a fronteira entre as fases sólida e gasosa leva aos valores de temperatura de sublimação da substância em função da pressão.^{7,8}

- O *ponto triplo*, dado pelos pontos (T_3, p_3) , é a condição única de pressão e temperatura em que há equilíbrio simultâneo entre as fases sólida, líquida e gasosa. Por ser invariável, é uma propriedade que pode ser utilizada para caracterizar uma dada substância pura. Além disso, o ponto triplo tem um significado importante, pois delimita a faixa de pressão em que ainda se é possível formar a fase líquida por resfriamento ou aquecimento da substância. Em pressões abaixo de p_3 , ou se tem a fase sólida em baixas temperaturas, ou se forma diretamente a fase gasosa em altas temperaturas.^{1, 2, 7, 8}

- O *ponto crítico* consiste na condição (T_c, p_c) a partir da qual não se é mais possível formar a fase líquida por aquecimento e pressurização. Em temperaturas maiores que T_c , ou se tem a fase gasosa em pressões abaixo de p_c , ou se forma uma fase com propriedades intermediárias entre gás e líquido, chamada de *fluido supercrítico*, em pressões acima de p_c . A justificativa é que acima da temperatura crítica, as moléculas da substância apresentam energia cinética elevada, o que desfavorece as interações atrativas que levam à formação da fase líquida. Em vez disso, o que acontece é que, em altas pressões, com a proximidade entre as moléculas, estas não conseguem comportar-se mais como gás, entretanto, seu alto grau de agitação também não as permite estabilizar-se como líquido. O resultado é a formação de uma fase condensada de alta pressão e temperatura, com propriedades intermediárias entre gás e líquido, o fluido

supercrítico.^{1, 2, 7, 8} Em geral, quanto mais fortes as interações intermoleculares em uma substância, maior é a temperatura crítica e mais facilmente se forma a fase líquida por resfriamento do gás ou do fluido supercrítico.⁹

Obs. 1: O ponto crítico é obtido experimentalmente a partir do aquecimento do líquido em um recipiente fechado. Nesta circunstância, em vez de o líquido entrar em ebulição quando sua pressão de vapor se tornar maior que a pressão externa, como acontece em um sistema aberto, o que ocorre é que o líquido evapora continuamente com o aquecimento, diminuindo sua densidade e aumentando a densidade do vapor acima dele. No valor de temperatura e pressão em que as densidades do líquido e do vapor tornarem-se iguais, não haverá mais distinção entre as fases. A partir deste ponto, a fase resultante, que não tem propriedade nem de líquido e nem de gás, é denominada fluido supercrítico.^{1,8}

Obs. 2: Em geral, pode-se dizer que o ponto triplo e o ponto crítico são delimitadores da faixa de estabilidade da fase líquida, tendo em vista que abaixo de p_3 a pressão é tão baixa que, ou a substância apresenta-se como gás em altas temperaturas, ou passa diretamente para a fase sólida em baixas temperaturas. No outro extremo, em temperaturas acima de T_c , a energia cinética das moléculas é tão grande que, ou se tem a fase gasosa em baixas pressões, ou se forma o fluido supercrítico em pressões elevadas.^{1, 2, 7, 8}

Obs. 3: Diferentemente do diagrama de fases de outras substâncias, a água apresenta a fronteira sólido-líquido com inclinação negativa. A justificativa é que com o aumento da pressão, favorece-se a fase mais compacta, que no caso da água, diferente das demais substâncias, é a fase líquida, logo, para retornar ao equilíbrio sólido-líquido, nesta nova condição de maior pressão, é necessário diminuir a temperatura para forçar a formação da fase sólida, tornando a curva negativa. Já para as outras substâncias, a fase mais compacta é a sólida, logo, com o

aumento da pressão esta fase é favorecida em detrimento da líquida, sendo necessário o aumento da temperatura para forçar a formação da fase líquida e retornar o sistema ao equilíbrio sólido-líquido, o que torna a curva positiva.^{2,7}

Obs. 4: A curva de equilíbrio sólido-líquido, independentemente de apresentar inclinação positiva ou negativa, é a que exibe a maior inclinação entre as três curvas do diagrama de fases. O resultado disso é que mesmo grandes alterações na pressão não afetam significativamente a temperatura de fusão-solidificação. O que justifica este comportamento é o fato de que, tanto a fase líquida, quanto a sólida, apresentam baixa compressibilidade, ou seja, são pouco suscetíveis à variação da pressão. Por isso, a pressão exerce pouca influência sobre o equilíbrio sólido-líquido, diferentemente do que se observa nos equilíbrios sólido-gás e líquido-gás, em que a pressurização favorece as fases sólida e líquida, enquanto a depressurização favorece a fase gasosa.^{1,2,7,8}

1.2. Equação de Clapeyron: fronteiras entre fases

A equação de Clapeyron é uma equação geral que corresponde ao coeficiente angular da curva de variação da pressão em função da temperatura, a partir da qual é possível estimar as posições das curvas de equilíbrio entre as fases sólida, líquida e gasosa no diagrama de fases, utilizando-se para isso, parâmetros termodinâmicos como a variação da entropia molar $\Delta\tilde{S}$ e do volume molar $\Delta\tilde{V}$ associados aos processos de mudança de fase.^{1,2,7,8}

Para a dedução da equação de Clapeyron, considera-se uma variação infinitesimal da pressão em relação à temperatura em uma fronteira entre duas fases quaisquer α e β em um diagrama de fases genérico, conforme mostrado na Figura 2. Sobre esta curva, há variação do potencial químico de cada fase, porém, as duas fases permanecem em equilíbrio e seus potenciais químicos estão sempre em igualdade.^{1,8}

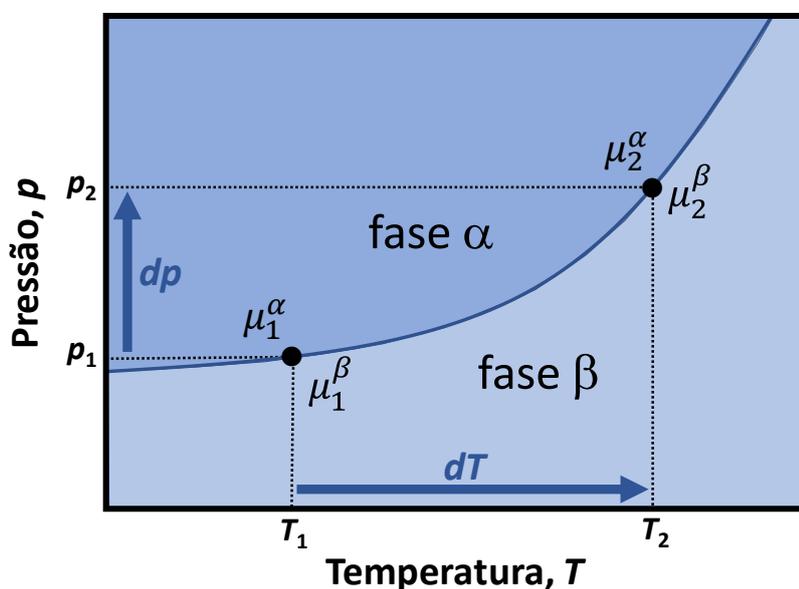


Figura 2. Fronteira entre duas fases quaisquer α e β em um diagrama de fases

No gráfico da Figura 2, como $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$ e $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$, então as variações dos potenciais

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

químicos das duas fases na curva de equilíbrio são iguais:

(1)

Como ($d\mu = \tilde{V} \cdot dp - \tilde{S} \cdot dT$):

$$\tilde{V}_\alpha \cdot dp - \tilde{S}_\alpha \cdot dT = \tilde{V}_\beta \cdot dp - \tilde{S}_\beta \cdot dT \quad (2)$$

Rearranjando a equação 2, fica:

$$\tilde{S}_\beta \cdot dT - \tilde{S}_\alpha \cdot dT = \tilde{V}_\beta \cdot dp - \tilde{V}_\alpha \cdot dp \quad (3)$$

$$(\tilde{S}_\beta - \tilde{S}_\alpha) \cdot dT = (\tilde{V}_\beta - \tilde{V}_\alpha) \cdot dp \quad (4)$$

Na mudança de fase de α para β , tem-se:

$$\text{fase } \alpha \rightleftharpoons \text{fase } \beta \quad (5)$$

$$(\tilde{S}_\alpha, \tilde{V}_\alpha) \quad (\tilde{S}_\beta, \tilde{V}_\beta)$$

$$\Delta\tilde{S}_{\alpha \rightarrow \beta} = \tilde{S}_\beta - \tilde{S}_\alpha \quad ; \quad \Delta\tilde{V}_{\alpha \rightarrow \beta} = \tilde{V}_\beta - \tilde{V}_\alpha \quad (6,7)$$

Substituindo as equações 6 e 7 na equação 4, chega-se à equação de Clapeyron:

$$\Delta\tilde{S}_{\alpha \rightarrow \beta} \cdot dT = \Delta\tilde{V}_{\alpha \rightarrow \beta} \cdot dp \quad (8)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta\tilde{V}_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (9)$$

a. Fronteira sólido-líquido:

A equação de Clapeyron para a fronteira sólido-líquido lança mão de algumas condições de contorno que facilitam sua resolução. A primeira delas vem do fato de as fases sólida e líquida, por serem compactas, apresentarem volumes molares muito próximos e pouco suscetíveis a variações de pressão. O reflexo disso é que a variação do volume molar de fusão $\Delta\tilde{V}_{fus}$ tende a ser muito pequeno e praticamente constante em relação à pressão.^{1, 2, 7, 8}

Outra aproximação importante, válida para as três fronteiras entre fases, é que dentro de cada fase não há uma variação significativa da energia potencial do sistema

com a variação da temperatura, mas somente o aumento ou diminuição da energia cinética das partículas constituintes. Como consequência, a variação de entalpia molar em uma mudança de fases $\Delta\tilde{H}_{m.f}$, associada quase que exclusivamente à alteração de energia potencial de uma fase para outra, permanece praticamente invariável em função da temperatura.^{2, 7}

Levando-se em consideração estas aproximações e tomando por referência a fase sólida como estado inicial e a fase líquida como estado final desta mudança de fases, a equação do equilíbrio sólido-líquido pode ser escrita como:

$$\text{fase sólida} \rightleftharpoons \text{fase líquida} \quad (10)$$

$$(\tilde{S}_{sól}, \tilde{V}_{sól}) \quad (\tilde{S}_{líq}, \tilde{V}_{líq})$$

$$\Delta\tilde{S}_{fus} = \tilde{S}_{líq} - \tilde{S}_{sól} \quad ; \quad \Delta\tilde{V}_{fus} = \tilde{V}_{líq} - \tilde{V}_{sól} \quad (11, 12)$$

Como toda mudança de fases ocorre isotermicamente, ou seja, sem que haja variação da temperatura, a variação de entropia molar de fusão $\Delta\tilde{S}_{fus}$ pode ser

escrita em função da variação de entalpia molar do processo $\Delta\tilde{H}_{fus}$, por meio da equação 13:^{1,8}

$$\Delta\tilde{S}_{fus} = \frac{\Delta\tilde{H}_{fus}}{T_{fus}} \quad (13)$$

Retornando à equação de Clapeyron para o equilíbrio sólido-líquido, tem-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}_{fus}}{\Delta\tilde{V}_{fus}} \quad (14)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}_{fus}}{T_{fus} \cdot \Delta\tilde{V}_{fus}} \quad (15)$$

O próximo passo é separar as variáveis da equação diferencial e integrá-la dentro de um intervalo definido de pressão e temperatura, partindo-se de um estado de referência que pode ser a pressão padrão ($p^o = 1$ bar) e a

temperatura normal de fusão T_{fus}^o , lembrando que $\Delta\tilde{H}_{fus}$ e $\Delta\tilde{V}_{fus}$ permanecem constantes na integração:

$$dp = \frac{\Delta\tilde{H}_{fus}}{\Delta\tilde{V}_{fus}} \frac{dT}{T_{fus}} \quad (16)$$

$$\int_{p^o}^p dp = \frac{\Delta\tilde{H}_{fus}}{\Delta\tilde{V}_{fus}} \int_{T^o}^T \frac{dT}{T_{fus}} \quad (17)$$

$$p - p^o = \frac{\Delta\tilde{H}_{fus}}{\Delta\tilde{V}_{fus}} \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_{fus}^o}\right) \quad (18)$$

chegando-se à equação de Clapeyron para o equilíbrio sólido-líquido:

$$p = p^o + \frac{\Delta\tilde{H}_{fus}}{\Delta\tilde{V}_{fus}} \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_{fus}^o}\right) \quad (19)$$

A equação 19 é do tipo $y = b + a \cdot x$, para a qual gráficos de p em função de $\ln(T_{fus}/T_{fus}^o)$, como os apresentados na Figura 3 (em destaque), resultam em funções lineares cujo coeficiente angular é igual à razão $(\Delta\tilde{H}_{fus}/\Delta\tilde{V}_{fus})$ e cujo coeficiente linear é a pressão padrão p^o . Os gráficos presentes na Figura 3, correspondentes à fronteira sólido-líquido, exibem em comum uma

inclinação praticamente vertical. Isso ocorre porque os volumes molares das fases sólida e líquida apresentam valores muito próximos, conforme enfatizado anteriormente, fazendo com que a variação do volume molar desta mudança de fase $\Delta\tilde{V}_{fus}$ seja muito pequena.^{1,8} Logo, o coeficiente angular da curva, segundo a equação, tende a ser muito grande, já que:

$$(a = \Delta\tilde{H}_{fus} / \Delta\tilde{V}_{fus}) \tag{20}$$

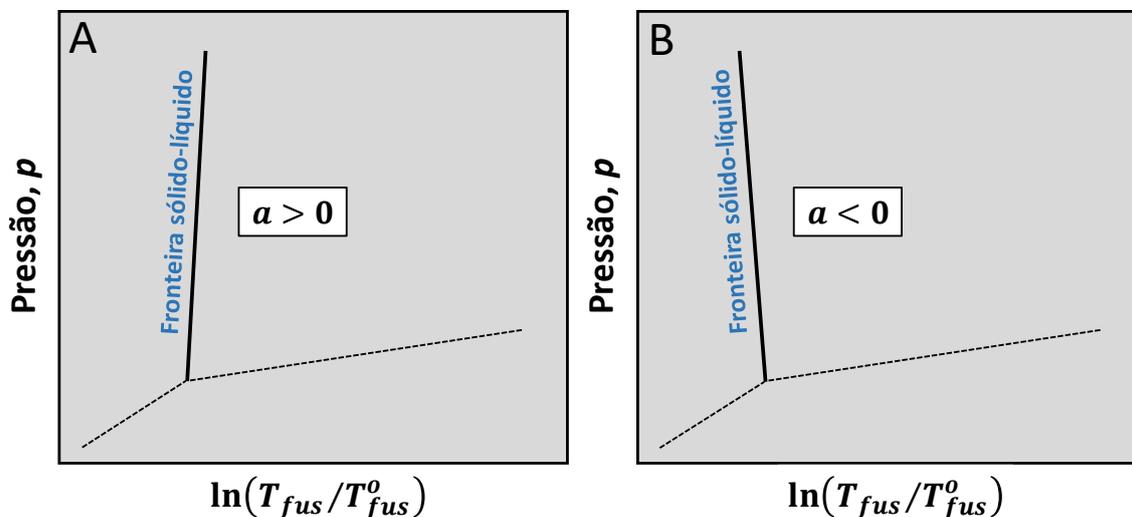


Figura 3. Funções lineares obtidas a partir da equação de Clapeyron para o equilíbrio sólido-líquido de: (A) uma substância qualquer, e (B) da água

Além disso, os dois gráficos apresentam coeficientes angulares com sinais opostos: enquanto as outras substâncias apresentam inclinação positiva ($a > 0$) para a fronteira sólido-líquido, a água apresenta inclinação negativa ($a < 0$) nesta curva de equilíbrio de fases. Como o $\Delta\tilde{H}_{fus}$ é sempre positivo, o sinal do coeficiente angular da curva sólido-líquido depende do sinal da variação do volume molar de fusão $\Delta\tilde{V}_{fus}$. Desta forma, se ($\tilde{V}_{liq} > \tilde{V}_{sol}$), como acontece com as demais substâncias, há expansão de volume durante a fusão ($\Delta\tilde{V}_{fus} > 0$), resultando em um coeficiente angular positivo ($a > 0$); já se ($\tilde{V}_{liq} < \tilde{V}_{sol}$), como ocorre com a água, há contração de volume durante a fusão ($\Delta\tilde{V}_{fus} < 0$), levando a um coeficiente angular negativo ($a < 0$).^{2, 7}

b. Fronteira líquido-gás:

A equação de Clapeyron para a fronteira líquido-gás leva em conta o fato de que o volume molar da fase gasosa é cerca de mil vezes maior que o volume molar da fase líquida. Portanto, como condições de contorno, desconsidera-se o volume molar da fase líquida na equação e atribui-se comportamento de gás ideal à fase gasosa.^{1, 2, 7, 8}

Tomando-se por referência a fase líquida como estado inicial e a fase gasosa como estado final da mudança de fases, a equação do equilíbrio líquido-gás pode ser escrita como:



$$\Delta\tilde{S}_{vap} = \tilde{S}_{gás} - \tilde{S}_{liq} \quad ; \quad \Delta\tilde{V}_{vap} = \tilde{V}_{gás} - \tilde{V}_{liq} \tag{22, 23}$$

A equação de Clapeyron para esta fronteira de fases fica:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}_{vap}}{\Delta\tilde{V}_{vap}} \quad (24)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}_{vap}}{T_{vap} \cdot \Delta\tilde{V}_{vap}} \quad (25)$$

Como ($\tilde{V}_{gás} \gg \tilde{V}_{líq}$) e ($\tilde{V}_{ideal} = R \cdot T/p$), então:

$$\Delta\tilde{V}_{vap} = \tilde{V}_{gás} - \tilde{V}_{líq} \quad (26)$$

$$\Delta\tilde{V}_{vap} \approx \tilde{V}_{gás} = \frac{R \cdot T_{vap}}{p} \quad (27)$$

Substitui-se na equação 25:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}_{vap}}{T_{vap} \cdot (R \cdot T_{vap}/p)} \quad (28)$$

Separam-se então as variáveis da equação diferencial e integra-a dentro de um intervalo definido de pressão e temperatura, a partir de um estado de referência que pode ser a

pressão padrão ($p^o = 1 \text{ bar}$) e a temperatura normal de vaporização T_{vap}^o , lembrando que $\Delta\tilde{H}_{vap}$ permanece constante na integração:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta\tilde{H}_{vap}}{R} \frac{dT}{T_{vap}^2} \quad (29)$$

$$\int_{p^o}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta\tilde{H}_{vap}}{R} \int_{T^o}^T T_{vap}^{-2} \cdot dT \quad (30)$$

Sabendo-se que ($\int du/u = \ln u$) e ($\int u^n \cdot du = u^{n+1}/n + 1$):

$$\ln p - \ln p^o = \frac{\Delta\tilde{H}_{vap}}{R} \left(\frac{T_{vap}^{-1}}{-1} - \frac{T_{vap}^o^{-1}}{-1} \right) \quad (31)$$

Chega-se à equação de Clapeyron para o equilíbrio líquido-gás:

$$\ln \left(\frac{p}{p^o} \right) = -\frac{\Delta\tilde{H}_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T_{vap}^o} \right) \quad (32)$$

Por meio desta equação, é possível determinar o valor da entalpia molar de vaporização $\Delta\tilde{H}_{vap}$ de uma substância a partir

de um gráfico do logaritmo da pressão de vapor do líquido $\ln p$ em função do inverso da temperatura $1/T$, como o mostrado na Figura 4, cujo coeficiente angular é dado por:

$$a = \frac{\Delta(\ln p)}{\Delta(1/T)} = \frac{\ln p - \ln p^0}{1/T - 1/T^0} \quad (33)$$

Por semelhança com a equação de Clapeyron para a fronteira líquido-gás, o coeficiente angular do gráfico leva a:

$$a = -\frac{\Delta\tilde{H}_{vap}}{R} < 0 \quad (34)$$

a inclinação da curva é negativa, tendo em vista que a variação de entalpia molar de vaporização é sempre positiva ($\Delta\tilde{H}_{vap} > 0$).

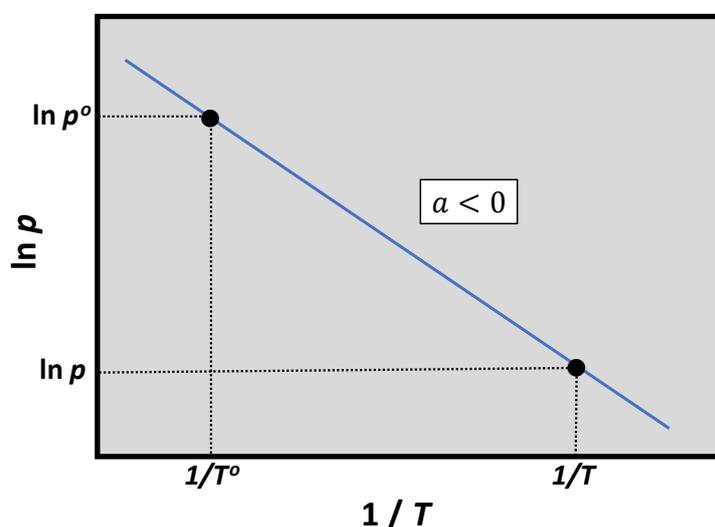


Figura 4. Gráfico linear de $\ln p$ em função de $1/T$ para o equilíbrio líquido-gás

Outras aplicações da equação de Clapeyron para a fronteira líquido-gás, desde que se conheça o $\Delta\tilde{H}_{vap}$ da substância, são: cálculo da pressão de vapor de um líquido em outra temperatura, quando se tem o valor da pressão de vapor p^0 na temperatura normal de vaporização T_{vap}^0 ; e cálculo da temperatura de vaporização de um líquido em outra pressão, quando se tem o valor da temperatura normal de vaporização T_{vap}^0 medido na condição padrão de pressão p^0 .^{1,7}

c. Fronteira sólido-gás:

As condições de contorno aplicadas à equação de Clapeyron para o equilíbrio sólido-gás são semelhantes àsquelas da fronteira líquido-gás - desconsidera-se o volume molar da fase sólida na equação e atribui-se comportamento de gás ideal à fase gasosa -, uma vez que também envolve uma fase compacta (sólida) e outra com volume molar muito maior (gasosa).^{1,2,7,8}

Então, tomando-se por referência a fase sólida como estado inicial e a fase gasosa como estado final da mudança de fases, a equação do equilíbrio sólido-gás é escrita como:

fase sólida \rightleftharpoons fase gasosa (35)

$$(\tilde{S}_{sól}, \tilde{V}_{sól}) \quad (\tilde{S}_{gás}, \tilde{V}_{gás})$$

$$\Delta\tilde{S}_{sub} = \tilde{S}_{gás} - \tilde{S}_{sól} \quad ; \quad \Delta\tilde{V}_{sub} = \tilde{V}_{gás} - \tilde{V}_{sól} \quad (36, 37)$$

A equação de Clapeyron para esta fronteira de fases torna-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{S}_{sub}}{\Delta\tilde{V}_{sub}} \quad (38)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}_{sub}}{T_{sub} \cdot \Delta\tilde{V}_{sub}} \quad (39)$$

Como ($\tilde{V}_{gás} \gg \tilde{V}_{sól}$) e ($\tilde{V}_{ideal} = R \cdot T/p$):

$$\Delta\tilde{V}_{sub} = \tilde{V}_{gás} - \tilde{V}_{sól} \quad (40)$$

$$\Delta\tilde{V}_{sub} \approx \tilde{V}_{gás} = \frac{R \cdot T_{sub}}{p} \quad (41)$$

Substituindo a equação 41 na equação 39:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\tilde{H}_{sub}}{T_{sub} \cdot (R \cdot T_{sub}/p)} \quad (42)$$

Separam-se então as variáveis da equação diferencial e integra-a dentro de um intervalo definido de pressão e temperatura, a partir de um estado de referência de pressão p^ϕ e a

temperatura de sublimação correspondente T_{sub}^ϕ , sendo que $\Delta\tilde{H}_{sub}$ permanece constante na integração:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta\tilde{H}_{sub}}{R} \frac{dT}{T_{sub}^2} \quad (43)$$

$$\int_{p^\phi}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta\tilde{H}_{sub}}{R} \int_{T_{sub}^\phi}^T T_{sub}^{-2} \cdot dT \quad (44)$$

Chegando-se à equação de Clapeyron para o equilíbrio sólido-gás:

$$\ln\left(\frac{p}{p^\phi}\right) = -\frac{\Delta\tilde{H}_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T_{sub}} - \frac{1}{T_{sub}^\phi}\right) \quad (45)$$

Obs. 5: Os valores de referência de pressão p^ϕ e de temperatura de sublimação T_{sub}^ϕ não são necessariamente a pressão padrão p° e a temperatura normal de sublimação T_{sub}° , visto que esta última só existe se a substância apresentar pressão do ponto triplo p_3 maior

que a pressão padrão p° . Neste caso, a substância passa diretamente da fase sólida para a gasosa, não formando fase líquida em condição padrão de pressão, e apresentando ponto normal de sublimação.¹

2. Metodologia

Semelhantemente ao trabalho de Santos,¹⁰ o presente estudo pretende analisar e discutir dois exemplos de aplicação envolvendo a relação entre a termodinâmica e o equilíbrio, neste caso particular o equilíbrio entre fases. No primeiro exemplo, buscou-se na literatura, mais especificamente no livro de P. A. Atkins e J. de Paula,¹ as temperaturas de fusão e vaporização de algumas substâncias com diferentes forças de interação intermolecular, procurando agrupá-las conforme suas semelhanças e fazendo uma correlação entre estes parâmetros e as posições das curvas de equilíbrio no diagrama de fases, bem como sua influência na estabilidade e formação da fase líquida. Já no segundo exemplo, utilizou-se também os parâmetros termodinâmicos obtidos no livro de P. A. Atkins e J. de Paula,¹ para realizar os cálculos e a construção do diagrama de fases da água, por meio das equações de Clapeyron correspondentes às três fronteiras entre fases (sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás), tomando como ponto de partida os valores de variação da entalpia molar padrão de cada mudança de fase e tendo como referência os valores padrão de temperatura e pressão.

3. Resultados

3.1. Influência das forças intermoleculares

Apesar dos diagramas de fases, em geral, apresentarem perfis parecidos, as posições das curvas de equilíbrio entre as fases dependem das forças de interação intermolecular presentes nas substâncias. Baseado nisso, as substâncias podem ser divididas em três grupos principais, cujos diagramas de fases são representados nas Figuras 5A, 5B, 5C e 5D.

a. Substâncias com interações intermoleculares muito fracas

Geralmente são gasosas nas condições normais de temperatura e pressão e só formam fase líquida em temperaturas muito baixas e bem próximas da temperatura de fusão-solidificação (ver Figura 5A). Uma consequência imediata disso é que geralmente a janela de estabilidade da fase líquida dessas substâncias em relação à temperatura é muito pequena, representada pela diferença entre a temperatura normal de vaporização T_{vap}^o e a temperatura normal de fusão T_{fus}^o , conforme pode ser confirmado na Tabela 1.

b. Substâncias com interações intermoleculares fracas:

Incluem-se neste grupo, entre outras, as substâncias orgânicas apolares, que apresentam interações do tipo *van der Waals*, e podem ser sólidas, líquidas, ou mesmo gasosas em condições normais de temperatura e pressão. Por possuírem interações fracas, geralmente apresentam pressão de vapor elevada, que desfavorece a formação de fase líquida e, por isso, o diagrama de fases se desloca para maiores valores de pressão. Como consequência, a substância pode não formar fase líquida em condições normais, quando p_3 for maior que p^o , como é o caso do dióxido de carbono (ver Figura 5B); ou então formá-la, mas sua faixa de estabilidade ser pequena em relação à variação da temperatura, quando p_3 for ligeiramente menor que p^o (ver Figura 5C), refletindo em uma diferença não muito grande entre a temperatura normal de vaporização T_{vap}^o e a temperatura normal de fusão T_{fus}^o , conforme mostra a Tabela 2.

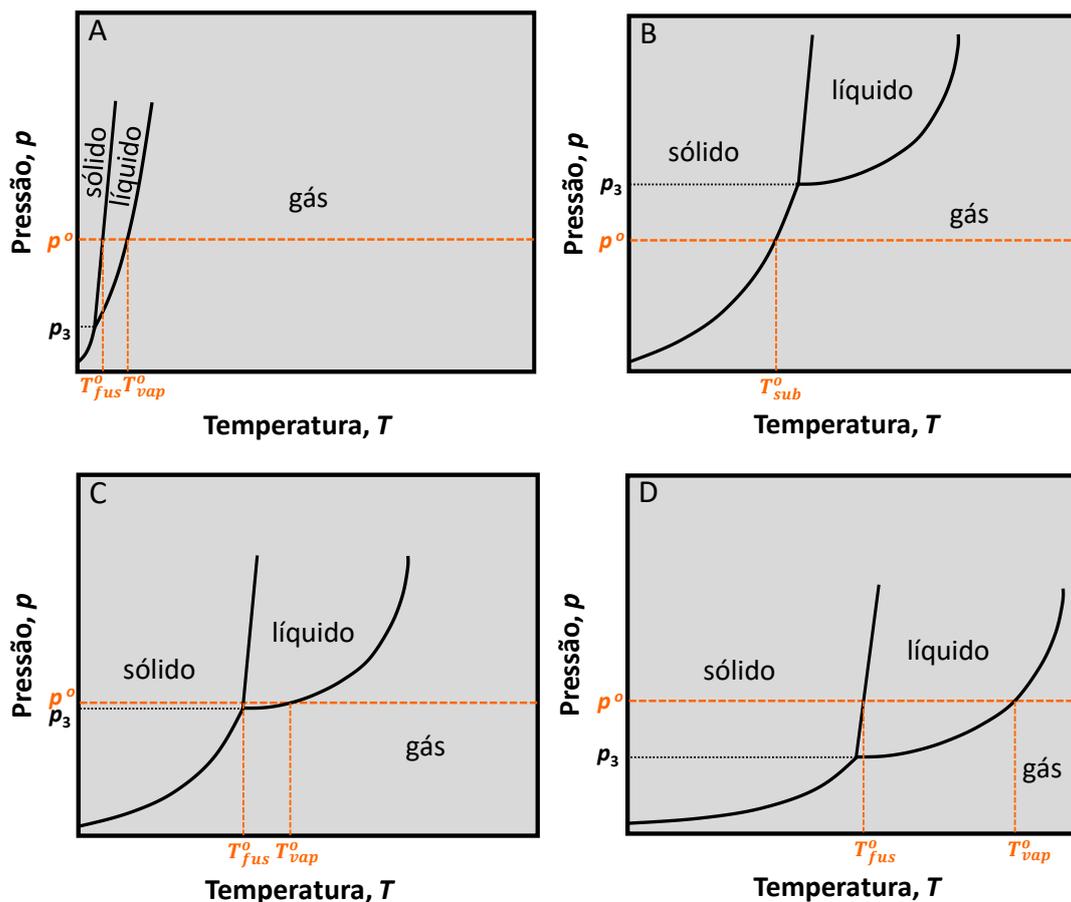


Figura 5. Diagramas de fases característicos de substâncias com diferentes interações intermoleculares: (A) muito fracas, (B) e (C) fracas, e (D) fortes

Tabela 1. Temperaturas normais de fusão e vaporização, e diferença entre as duas, para substâncias com interações intermoleculares muito fracas

Substância	T_{fus}^0 / K	T_{vap}^0 / K	$\Delta T = (T_{vap}^0 - T_{fus}^0) / K$
hélio	3,5	4,2	0,7
argônio	83,8	87,3	3,5
xenônio	161,0	165,0	4,0
hidrogênio	14,0	20,4	6,4
nitrogênio	63,2	77,4	14,2

Fonte: Atkins (2008)¹

Tabela 2. Temperaturas normais de fusão e vaporização, e diferença entre as duas, para substâncias com interações intermoleculares fracas

Substância	T_{fus}^o / K	T_{vap}^o / K	$\Delta T = (T_{vap}^o - T_{fus}^o) / K$
metano	90,7	111,7	21,0
ácido sulfídrico	187,6	212,8	25,2
formaldeído	181,0	254,0	73,0
benzeno	278,6	353,2	74,6

Fonte: Atkins (2008)¹

c. Substâncias com interações intermoleculares fortes:

São geralmente substâncias polares, líquidas ou sólidas, com interações intermoleculares do tipo *dipolo-dipolo* ou *ligação de hidrogênio*. Como possuem interações fortes, apresentam baixos valores de pressão de vapor, sendo mais difíceis de evaporar, ao mesmo tempo que diminui a pressão necessária para o gás condensar. Isto

resulta no deslocamento do diagrama de fases para menores valores de pressão e maiores valores de temperatura (ver Figura 5D), aumentando a faixa de estabilidade da fase líquida em relação à temperatura e refletindo em uma grande diferença entre a temperatura normal de vaporização T_{vap}^o e a temperatura normal de fusão T_{fus}^o , de acordo com os valores exibidos na Tabela 3.

Tabela 3. Temperaturas normais de fusão e vaporização, e diferença entre as duas, para substâncias com interações intermoleculares fortes.

Substância	T_{fus}^o / K	T_{vap}^o / K	$\Delta T = (T_{vap}^o - T_{fus}^o) / K$
água	273,15	373,15	100,0
clorofórmio	209,6	334,0	124,4
fenol	314,0	455,0	141,0
metanol	179,0	337,6	158,6
etanol	156,0	351,4	195,4

Fonte: Atkins (2008)¹

3.2. Cálculo do diagrama de fases da água

Há na literatura um vasto número de trabalhos que simulam diagramas de fases de diferentes substâncias a partir de modelos matemáticos baseados em parâmetros termodinâmicos^{11, 12} ou teóricos¹³⁻²¹. Neste trabalho, utilizou-se os valores de variação de entalpia molar padrão de fusão ($\Delta \tilde{H}_{fus}^o = 6010 \text{ J mol}^{-1}$), de vaporização ($\Delta \tilde{H}_{vap}^o = 40656 \text{ J mol}^{-1}$) e de sublimação ($\Delta \tilde{H}_{sub}^o =$

46666 J mol^{-1}) da água, bem como os valores de referência de temperatura e pressão para cada mudança de fase: ($T_{fus}^o = 273,15 \text{ K}$ e $p^o = 1 \text{ bar}$), ($T_{vap}^o = 373,15 \text{ K}$ e $p^o = 1 \text{ bar}$) e ($T_3 = 273,16 \text{ K}$ e $p_3 = 0,06 \text{ atm}$), para estimar o diagrama de fases da água por meio das equações de Clapeyron para cada uma das três fronteiras entre fases, cujos resultados são mostrados a seguir:

a. Fronteira sólido-líquido:

Devido à baixa suscetibilidade da fronteira sólido-líquido às variações de pressão, que faz com que a temperatura de equilíbrio sofra apenas pequenas variações para grandes mudanças da pressão, optou-se por controlar as condições de pressão e calcular as

alterações provocadas na temperatura de fusão-solidificação, caso contrário obter-se-ia valores muito grandes de pressão nos cálculos. Para isso, tomou-se como referência os valores de p^o e T_{fus}^o da água. Os resultados obtidos nos cálculos encontram-se na Tabela 4.

$$T_{fus} = T_{fus}^o \cdot \exp \left[\frac{p - p^o}{\Delta \tilde{H}_{fus}^o / (\tilde{V}_{liq} - \tilde{V}_{sól})} \right] \quad (46)$$

$$T_{fus} = 273,15 \text{ K} \cdot \exp \left[\frac{(p / \text{bar}) \cdot 10^5 \text{ Pa} - 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{6010 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} / (1,80 \cdot 10^{-5} - 1,97 \cdot 10^{-5}) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \right] \quad (47)$$

Tabela 4. Valores de temperatura de fusão T_{fus} do sólido em função da pressão, calculados a partir da equação de Clapeyron para a fronteira sólido-líquido

p / bar	T_{fus} / K
0,06	273,16
$p^o = 1,0$	$T_{fus}^o = 273,15$
2	273,14
4	273,13
10	273,08

b. Fronteira líquido-gás:

Para a fronteira líquido-gás, optou-se por controlar a temperatura e calcular os valores de pressão de vapor do líquido, tomando-se

como referência os valores de T_{vap}^o e p^o da água. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

$$p_{vap} = p^o \cdot \exp \left[-\frac{\Delta \tilde{H}_{vap}^o}{R} \left(\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T_{vap}^o} \right) \right] \quad (48)$$

$$p_{vap} = 1 \text{ bar} \cdot \exp \left[-\frac{40656 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{373,15 \text{ K}} \right) \right] \quad (49)$$

Tabela 5. Valores de pressão de vapor p_{vap} do líquido em função da temperatura, calculados a partir da equação de Clapeyron para a fronteira líquido-gás.

T_{vap} / K	p_{vap} / bar
$T_{vap}^o = 373,15$	$p^o = 1,0$
348,15	0,390
323,15	0,132
298,15	0,037
273,15	0,008

c. Fronteira sólido-gás:

Para a fronteira sólido-gás, novamente optou-se por controlar a temperatura e

calcular os valores de pressão de sublimação do sólido, tomando-se como referência os valores de T_3 e p_3 da água. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.

$$p_{sub} = p_3 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta \tilde{H}_{sub}^o}{R} \left(\frac{1}{T_{sub}} - \frac{1}{T_3} \right) \right] \quad (50)$$

$$p_{sub} = 0,06 \text{ bar} \cdot \exp \left[-\frac{46666 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T_{sub}} - \frac{1}{273,16 \text{ K}} \right) \right] \quad (51)$$

Tabela 6. Valores de pressão de sublimação p_{sub} do sólido em função da temperatura, calculados a partir da equação de Clapeyron para a fronteira sólido-gás.

T_{sub} / K	p_{sub} / bar
$T_3 = 273,16$	$p_3 = 0,06$
248,15	$7,6 \cdot 10^{-3}$
223,15	$6,0 \cdot 10^{-4}$
198,15	$2,5 \cdot 10^{-5}$
173,15	$4,2 \cdot 10^{-7}$

O diagrama de fases da água, obtido como resultado da aplicação das equações de Clapeyron para as fronteiras sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás, é apresentado na Figura 6, no qual é possível observar os

diferentes perfis das três curvas correspondentes às fronteiras entre fases, bem como o ponto de interseção entre elas, denominado ponto triplo.

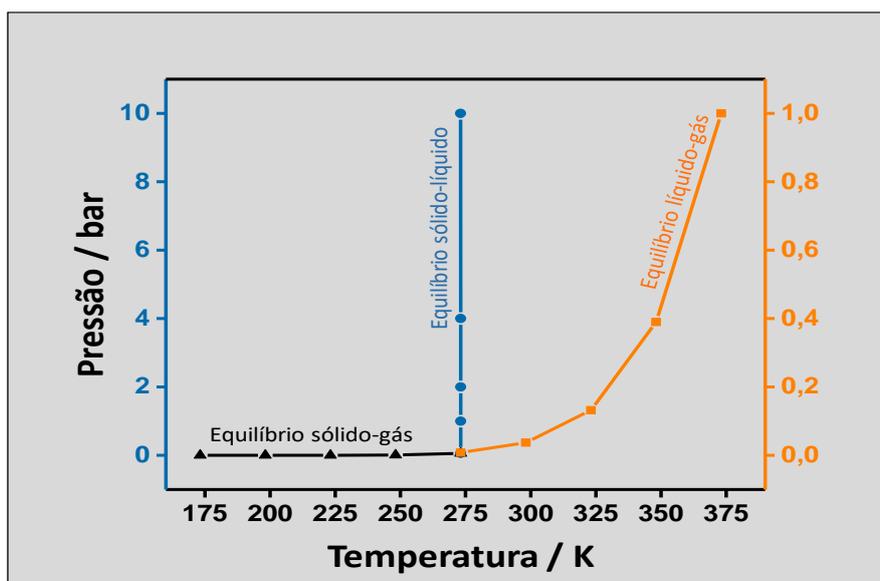


Figura 6. Diagrama de fases da água, calculado a partir das equações de Clapeyron para as fronteiras sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás

4. Conclusão

No presente trabalho, discutiu-se os parâmetros que caracterizam os diagramas de fases e apresentou-se as equações matemáticas envolvidas em cada uma das três principais fronteiras de fases. Também foram analisados dois exemplos de aplicação de equilíbrio entre fases: influência das forças de interação intermolecular nas posições das curvas de equilíbrio de fases de diferentes substâncias e cálculo e construção do diagrama de fases da água a partir da equação de Clapeyron.

No primeiro estudo, a partir da análise das temperaturas de fusão e vaporização de algumas substâncias, as quais foram agrupadas conforme suas semelhanças em termos das forças de interação intermolecular, observou-se que quanto menores estas forças, menores são os valores de temperatura de fusão e de vaporização, bem como, menor é a faixa de temperatura de estabilidade da fase líquida, não chegando a formá-la em condições padrão, no caso de algumas substâncias. Por outro lado, quanto maiores estas forças de interação, maiores os valores de temperatura de fusão e

vaporização das substâncias e maior é a faixa de estabilidade da fase líquida.

Já no segundo estudo, realizou-se o cálculo e a construção do diagrama de fases da água a partir da equação de Clapeyron, em que se discutiu as peculiaridades inerentes a cada fronteira de fases e sua influência no perfil da equação, bem como se partiu de um parâmetro termodinâmico conhecido – a entalpia molar padrão da mudança de fase – para calcular a temperatura ou a pressão em que o processo ocorre, tendo como referência os valores padrão de temperatura e pressão.

Referências Bibliográficas

- Atkins, P. A.; de Paula, J.; *Físico-Química*, 8a ed., v. 1, LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- Castellan, G.; *Fundamentos de Físico-Química*, 1a ed., LTC: Rio de Janeiro, 1999.
- Corti, H. R.; Angell, C. A.; Auffret, T.; Levine, H.; Buera, M. P.; Reid, D. S.; Roos, Y. H.; Slade, L. Empirical and theoretical models of equilibrium and non-equilibrium transition temperatures of supplemented phase diagrams in aqueous systems. *Pure and Applied Chemistry* **2010**, *82*, 1065. [CrossRef]

- ⁴ Dunaeva, A. N.; Antsyshkin, D. V.; Kuskov, O. L. Phase Diagram of H₂O: thermodynamic functions of the phase transitions of high-pressure ices. *Solar System Research* **2010**, *44*, 202. [CrossRef]
- ⁵ Tkachev, S. N.; Nasimov, R. M.; Kalinin, V. A. Phase diagram of water in the vicinity of the triple point. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 3722. [CrossRef]
- ⁶ Zhang, X.; Sun, P.; Yan, T.; Huang, Y.; Ma, Z.; Zou, B.; Zheng, W.; Zhou, J.; Gong, Y.; Sun, C. Q. Water's phase diagram: from the notion of thermodynamics to hydrogen-bond cooperativity. *Progress in Solid State Chemistry* **2015**, *43*, 71. [CrossRef]
- ⁷ Ball, D. W.; *Físico-Química*, 1a ed., v. 1, Thomson Learning: São Paulo, 2005.
- ⁸ Levine, I. N.; *Physical Chemistry*, 6th ed., Mc Graw Hill: New York, 2009.
- ⁹ Santos, V. P.; *Físico-Química além das equações matemáticas: gases e termodinâmica*, 1a ed., Átomo: Campinas, 2019. [CrossRef]
- ¹⁰ Santos, V. P. Termodinâmica em dois ensaios didáticos: equilíbrio químico e eletroquímica. *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 634. [CrossRef]
- ¹¹ Halpern, A. M.; Marzacco, C. J. Constructing the phase diagram of a single-component system using fundamental principles of thermodynamics and statistical mechanics: a spreadsheet-based learning experience for students. *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 2197. [CrossRef]
- ¹² Pipolo, S.; Salanne, M.; Ferlat, G.; Klotz, S.; Saitta, A. M.; Pietrucci, F. Navigating at will on the water phase diagram. *Physical Review Letters* **2017**, *119*, 245701. [CrossRef]
- ¹³ Meijer, P. H. E.; Kikuchi, R.; Papon, P. Phase diagram of water based on a lattice model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1981**, *109*, 365. [CrossRef]
- ¹⁴ Chen, S. L.; Chou, K. C.; Chang, Y. A. On a new strategy for phase diagram calculation. 1. Basic principles. *Calphad* **1993**, *17*, 237. [CrossRef]
- ¹⁵ Boulougouris, G. C.; Economou, I. G.; Theodorou, D. N. Engineering a molecular model for water phase equilibrium over a wide temperature range. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 1029. [CrossRef]
- ¹⁶ van de Walle, A.; Ceder, G. Automating first-principles phase diagram calculations. *Journal of Phase Equilibria* **2002**, *23*, 348. [CrossRef]
- ¹⁷ Truskett, T. M.; Dill, K. A. Predicting water's phase diagram and liquid state anomalies. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 5101. [CrossRef]
- ¹⁸ Sanz, E.; Vega, C.; Abascal, J. L. F.; MacDowell, L. G. Phase diagram of water from computer simulation. *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 255701. [CrossRef]
- ¹⁹ Vega, C.; Abascal, J. L. F.; Sanz, E. MacDowell, L. G.; McBride, C. Can simple models describe the phase diagram of water? *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, S3283. [CrossRef]
- ²⁰ McBride, C.; Noya, E. G.; Aragonés, J. L.; Condea, M. M.; Vega, C. The phase diagram of water from quantum simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 10140. [CrossRef]
- ²¹ Conde, M. M.; Gonzalez, M. A.; Abascal, J. L. F.; Vega, C. Determining the phase diagram of water from direct coexistence simulations: the phase diagram of the TIP4P/2005 model revisited. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 154505. [CrossRef]