

# Equilíbrio Físico

- Equilíbrio físico  $\Rightarrow$  estado no qual duas ou mais fases de uma substância coexistem sem uma tendência a mudança.
- FASES E TRANSIÇÕES DE FASES
- SOLUBILIDADE
- PROPRIEDADES COLIGATIVAS
- MISTURAS LÍQUIDAS BINÁRIAS

# 6.1 FASES E TRANSIÇÕES DE FASES

- Substâncias simples podem existir em uma variedade de fases diferentes, ou em diferentes formas físicas.  
As fases incluem, sólido líquido e gasoso e formas diferentes, exemplo: C- grafite e diamante.
- Transição de fase  $\Rightarrow$  a conversão de uma substância de uma fase a outra  $\Rightarrow$  ocorrem à temperatura e pressão especificadas que dependem da pureza.
- A presença de soluto altera as propriedades do solvente.  
Exemplo: água do mar  $\Rightarrow$  congela a uma temperatura mais baixa que a água pura.

# Pressão do vapor

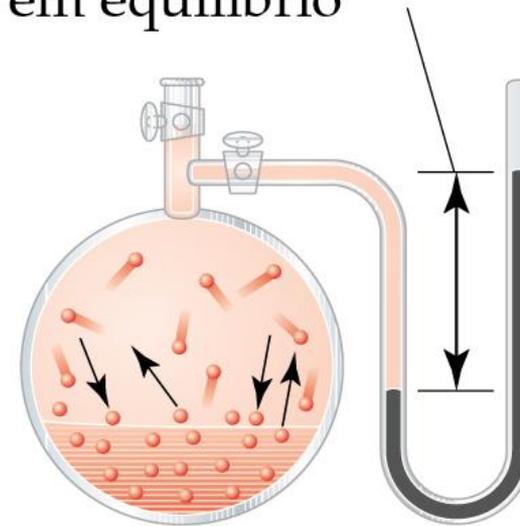
- Algumas das moléculas na superfície de um líquido têm energia suficiente para escaparem da atração do líquido volumoso.
- Essas moléculas se movimentam na fase gasosa.
- À medida que aumenta o número de moléculas na fase gasosa, algumas das moléculas atingem a superfície e retornam ao líquido.
- Após algum tempo, a pressão do gás será constante à pressão de vapor.

# Pressão do vapor



(a)

$P_{\text{gás}}$  = pressão de vapor em equilíbrio

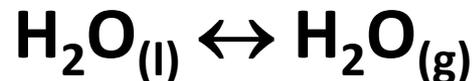


(b)

# Pressão do vapor

- Equilíbrio termodinâmico: o ponto em que tantas moléculas escapam da superfície quanto as que atingem.
- A pressão de vapor é a pressão exercida quando o líquido e o vapor estão em equilíbrio dinâmico.

**Equilíbrio dinâmico** entre água líquida e seu vapor é simbolizado por:



“Equilíbrio dinâmico implica na ação contínua e simultânea de processos contrários. A pressão de vapor de uma substância é a pressão exercida pelo vapor de uma substância quando o vapor e sua fase condensada estão em equilíbrio dinâmico.”

# Pressão do vapor

## Volatilidade, pressão de vapor e temperatura

- Se o equilíbrio nunca é estabelecido, então o líquido evapora.
- As substâncias voláteis evaporam rapidamente.
- Líquidos com pressões de vapor altas em temperaturas ordinárias  $\Rightarrow$  voláteis.
- Sólidos normalmente possuem pressão de vapor muito baixa, mais baixa do que os líquidos  $\Rightarrow$  sublimação (sólido para vapor).

# Volatilidade e as Propriedades moleculares

Podemos relacionar as forças intermoleculares com a volatilidade.

Forças intermoleculares altas  $\Rightarrow$  volatilidades baixas, e o inverso também é verdadeiro.

- Logo, podemos dizer que compostos que fazem ligações de hidrogênio são menos voláteis que os outros.

# Volatilidade

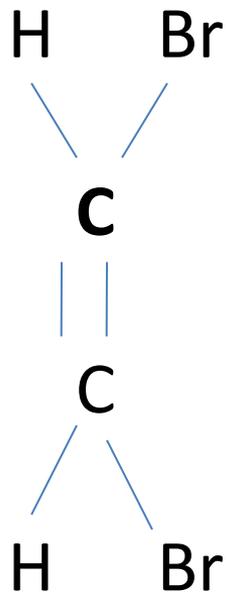
- Exemplos :

- dimetileter,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  e etanol ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

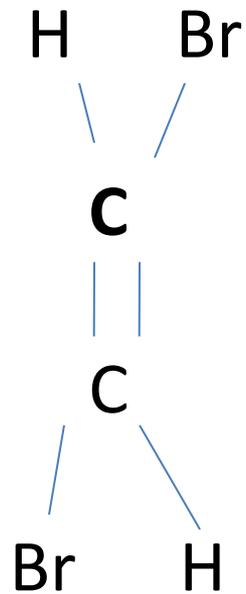
Ambos possuem o mesmo número de elétrons  $\Rightarrow$  forças de London iguais, no entanto no etanol há ligação com o hidrogênio (-OH), enquanto que no outro o oxigênio está ligado apenas a carbonos. Logo o etanol é líquido a temperatura ambiente e o dimetiléter é gasoso.

# Volatilidade

Exemplo 8.1 Qual líquido você espera que tenha pressão de vapor mais alta a temperatura ambiente?



(a) cis-



(b) trans - dibromoeteno

# Volatilidade

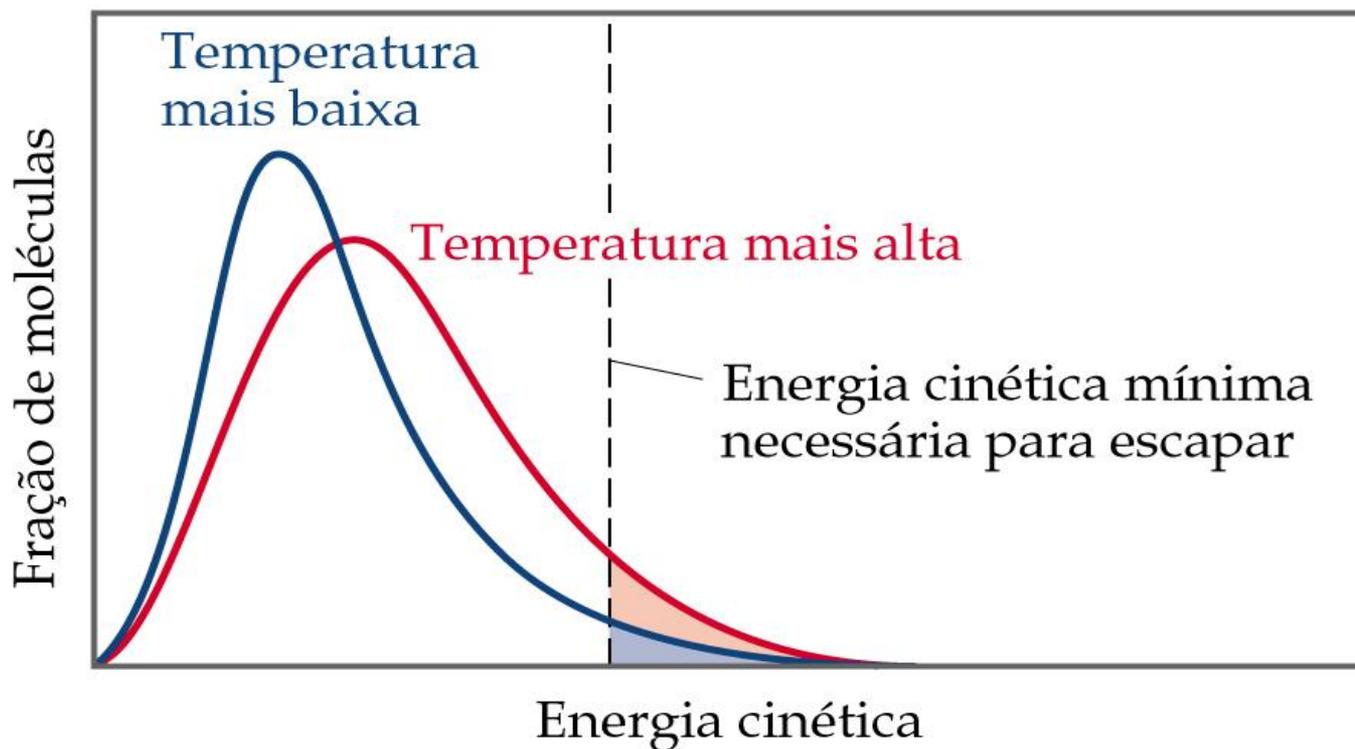
- A estrutura cis é polar, trans é apolar, logo na estrutura cis há ligações dipolo-dipolo, forças de London são as mesmas logo, a estrutura trans é mais volátil.

Autoteste 8.1A e 8.1B

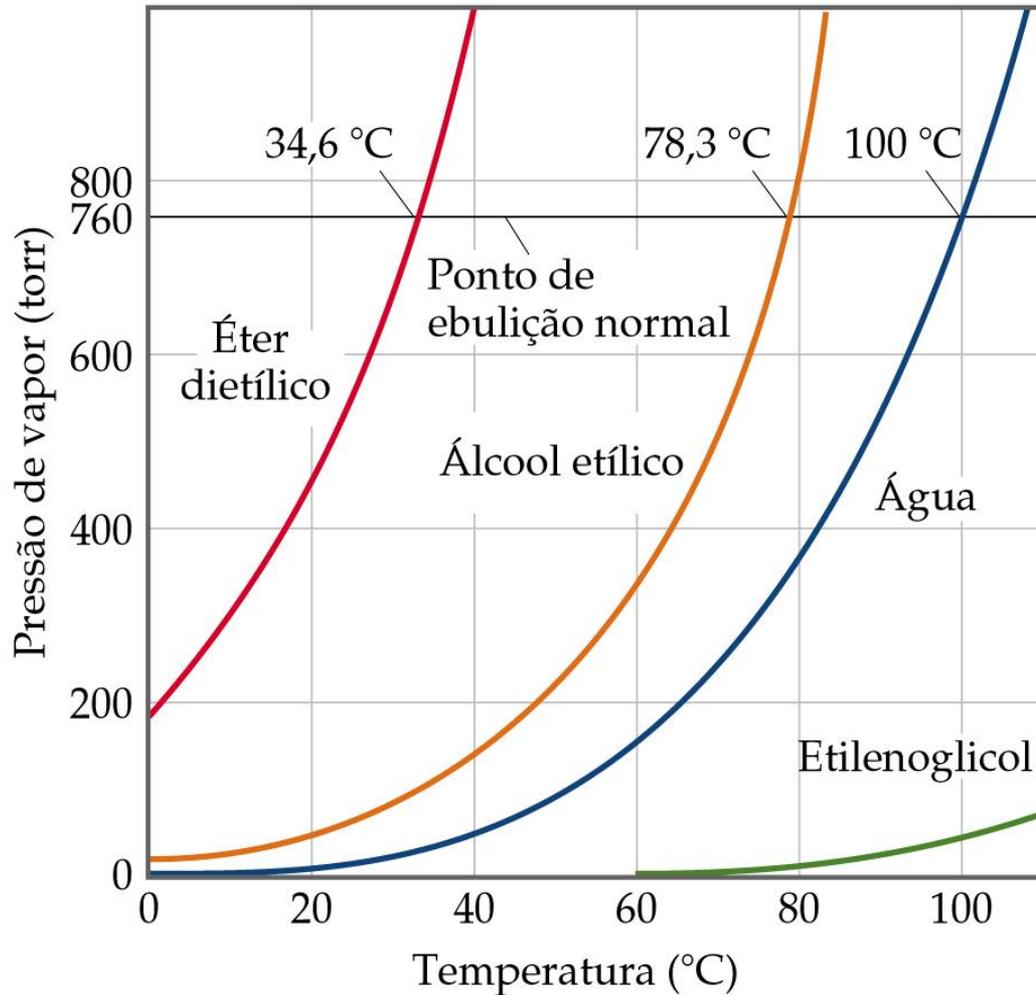
“A pressão de vapor de um líquido a uma dada temperatura pode ser esperada sendo baixa se as forças que atuam entre suas moléculas são fortes.”

# Pressão do vapor

Quanto mais alta for a temperatura, mais alta a energia cinética média, mais rapidamente o líquido evaporará. “A pressão de vapor de um líquido aumenta com o aumento da temperatura”.



# Pressão do vapor



# Ebulição

Ebulição  $\Rightarrow$  o vapor se forma com o aquecimento, se afasta do líquido e a taxa de condensação nunca se iguala a taxa de vaporização. O líquido e o vapor nunca alcançam um equilíbrio dinâmico, após um tempo, o líquido vaporiza completamente

Os líquidos entram em ebulição quando a pressão externa se iguala à pressão de vapor.

A temperatura do ponto de ebulição aumenta à medida que a pressão aumenta.

# Ebulição

Duas maneiras de levar um líquido à ebulição: aumentar a temperatura ou diminuir a pressão.

- As panelas de pressão operam a alta pressão. A alta pressão o ponto de ebulição da água é mais alto do que a 1 atm. Conseqüentemente, há uma temperatura mais alta em que a comida é cozida, reduzindo o tempo necessário de cozimento.

O ponto de ebulição normal é o ponto de ebulição a 760 mmHg (1 atm).

# Congelamento e Fusão

Um líquido solidifica quando suas moléculas têm energias tão baixas que elas são incapazes de mover-se entre suas vizinhas.

Sólido  $\Rightarrow$  moléculas vibram em torno de suas posições médias

$T_f$  (ponto de congelamento normal) = é a temperatura na qual ele congela a 1 atm.

Líquido super-resfriado  $\Rightarrow$  líquido que se conserva abaixo do ponto de congelamento.

# Congelamento e Fusão

A maioria dos líquidos congela a temperaturas mais altas quando submetidos a pressão. Em tais casos a fase sólida é mais densa (+ empacotadas ) mais juntas, que na fase líquida. Logo a pressão aplicada ajuda a manter as moléculas juntas  $\Rightarrow$  necessita-se de maior temperatura para que possam separar-se. Exceto em pressões altas, a influência da pressão é pequena.

“A maioria dos líquidos congela em temperaturas mais altas sob pressão. As ligações de hidrogênio da água fazem-na anômala: ela congela a uma temperatura mais baixa sob pressão.”

# Mudanças de fase

## Curvas de aquecimento

O gráfico de variação da temperatura *versus* calor fornecido é uma curva de aquecimento.

Durante a mudança de fase, a adição de calor não provoca nenhuma variação na temperatura.

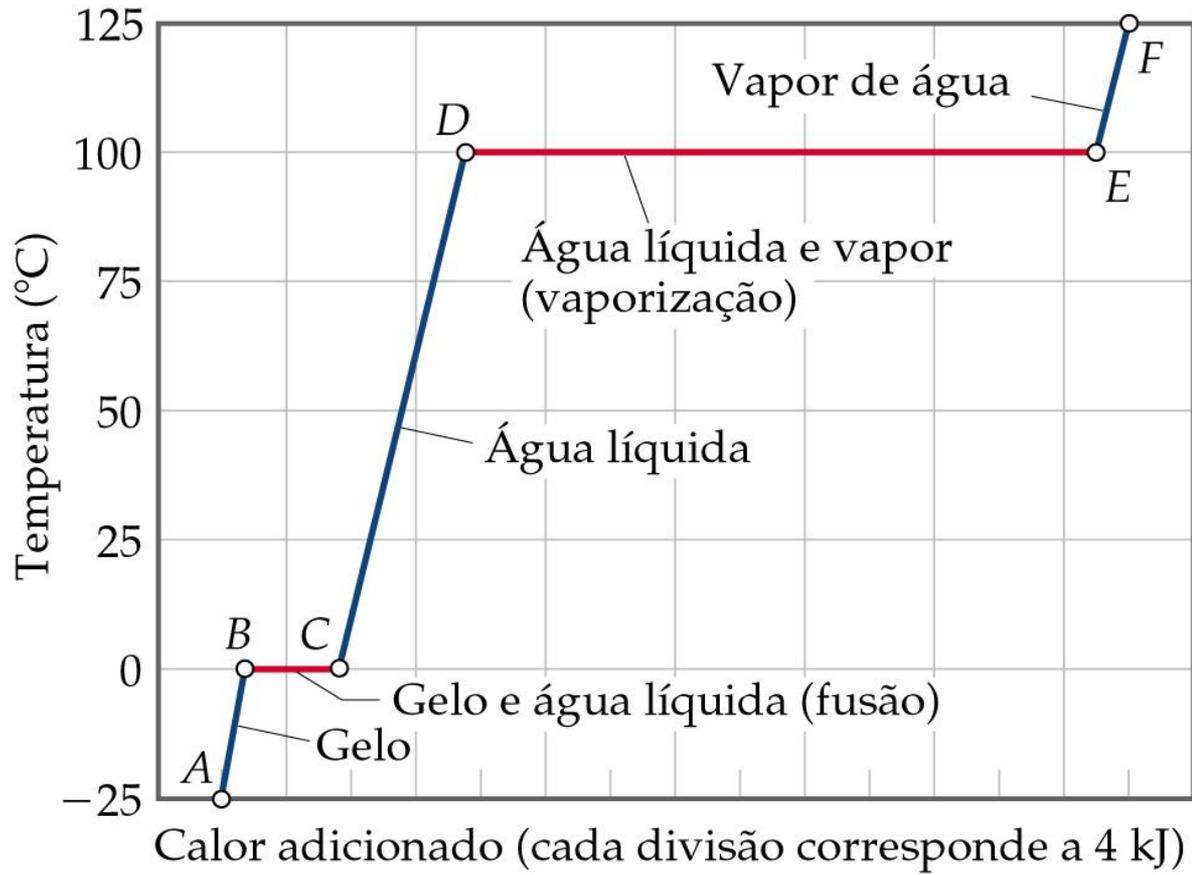
- Esses pontos são usados para calcular o  $\Delta H_{\text{fus}}$  e o  $\Delta H_{\text{vap}}$ .

# Mudanças de fase

*Super-resfriamento*: ocorre quando um líquido é resfriado abaixo de seu ponto de fusão e ele permanece como um líquido.

Atingido através da manutenção da temperatura baixa e do aumento da energia cinética para a quebra das forças intermoleculares.

# Mudanças de fase



# Mudanças de fase

***Temperatura crítica:*** a temperatura mínima para liquefação de um gás utilizando pressão.

Um gás pode ser liquefeito aplicando pressão somente se estiver abaixo da sua temperatura crítica.

A distinção entre gás e vapor pode ser feita em função da sua temperatura crítica. Vapor é uma forma da matéria que sob pressão pode ser liquefeito; gás é uma forma da matéria que não pode ser liquefeito apenas através da pressão.

***Pressão crítica:*** a pressão necessária para a liquefação.

# Mudanças de fase

Uma substância acima de sua temperatura crítica é chamada de fluido crítico. Pode ser tão denso que pode agir como solvente para líquidos e sólidos.

Exemplo: gás carbônico supercrítico é usado para remover a cafeína de grãos de café. É facilmente separado permitindo-se que evapore a uma pressão mais baixa.

“Uma substância só pode ser convertida em líquido pela aplicação de pressão se estiver abaixo de sua temperatura crítica.”

# Mudanças de fase

## Temperatura e pressão críticas

TABELA 11.5 Temperaturas e pressões críticas de algumas substâncias

Substância	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (atm)
Amônia, NH <sub>3</sub>	405,6	111,5
Fosfina, PH <sub>3</sub>	324,4	64,5
Argônio, Ar	150,9	48
Dióxido de carbono, CO <sub>2</sub>	304,3	73,0
Nitrogênio, N <sub>2</sub>	126,1	33,5
Oxigênio, O <sub>2</sub>	154,4	49,7
Propano, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	370,0	42,0
Água, H <sub>2</sub> O	647,6	217,7
Sulfeto de hidrogênio, H <sub>2</sub> S	373,5	88,9

# Diagrama de fases

Diagrama de fases: gráfico da pressão *versus* temperatura resumindo todos os equilíbrios entre as fases.

Dada uma temperatura e uma pressão, os diagramas de fases nos dizem qual fase existirá.

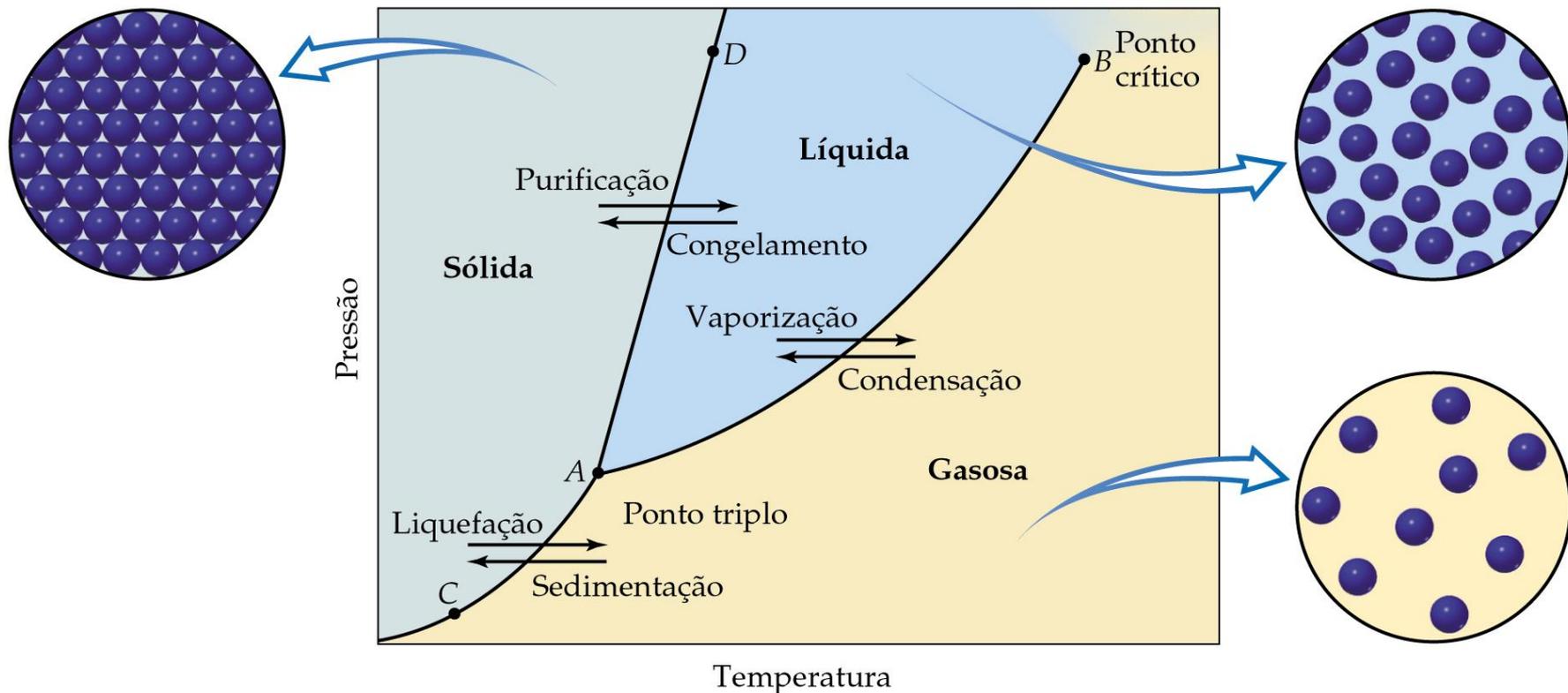
Qualquer combinação de temperatura e pressão que não esteja em uma curva representa uma fase única.

# Diagrama de fases

Características de um diagrama de fases:

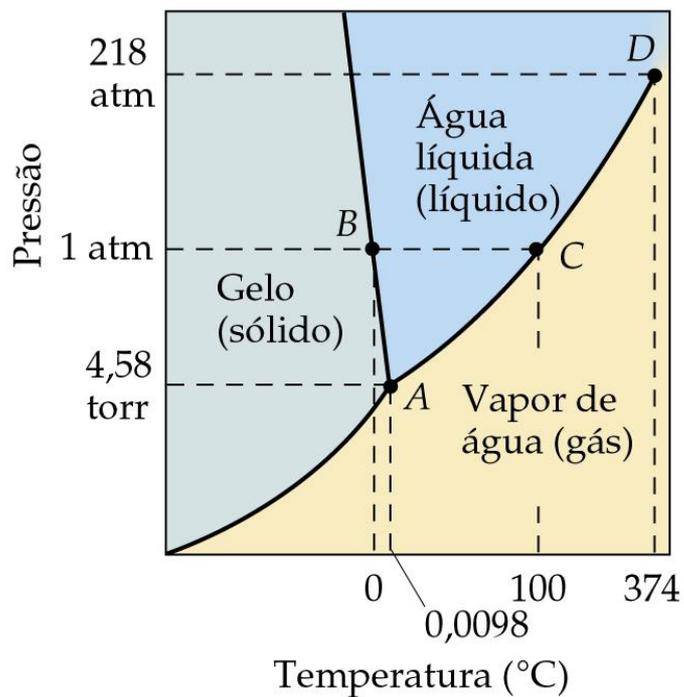
- Ponto triplo: temperatura e pressão nas quais todas as três fases estão em equilíbrio.
- Curva de vapor-pressão: geralmente, à medida que a pressão aumenta, a temperatura aumenta.
- Ponto crítico: temperatura e pressão críticas para o gás.
- Curva de ponto de fusão: à medida que a pressão aumenta, a fase sólida é favorecida, se o sólido é mais denso do que o líquido.
- Ponto de fusão normal: ponto de fusão a 1 atm.

# Diagrama de fases

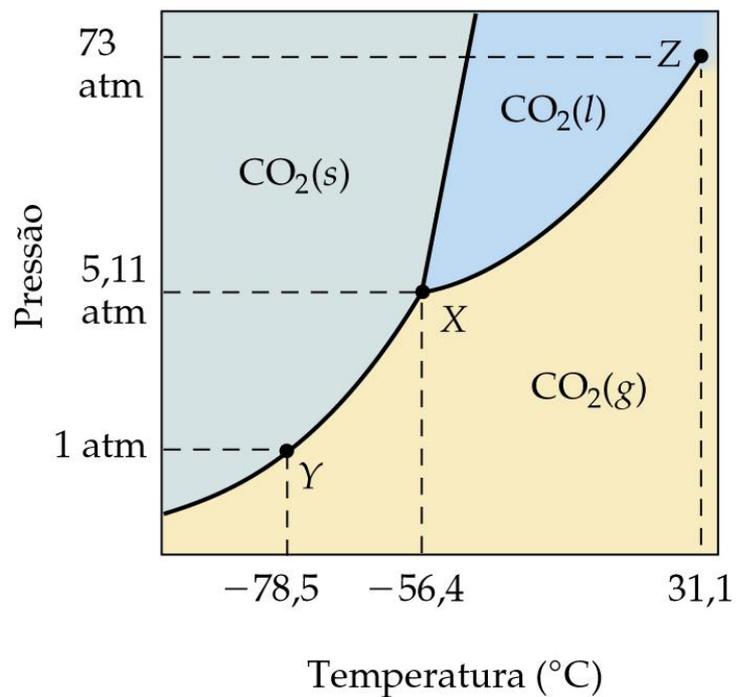


# Diagrama de fases

## Diagramas de fases de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>



(a)



(b)

# Diagrama de fases

## Diagramas de fases de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>

Água:

- A curva do ponto de fusão inclina para a esquerda porque o gelo é menos denso do que a água.
- O ponto triplo ocorre a 0,0098°C e a 4,58 mmHg.
- O ponto de fusão (congelamento) é 0°C.
- O ponto de ebulição normal é 100°C.
- O ponto crítico é 374°C e 218 atm.

# Diagrama de fases

## Diagramas de fases de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>

Dióxido de carbono:

- O ponto triplo ocorre a  $-56,4^{\circ}\text{C}$  e a  $5,11\text{ atm}$ .
- O ponto de sublimação normal é  $-78,5^{\circ}\text{C}$ . (A  $1\text{ atm}$ , o CO<sub>2</sub> sublima, ele não funde.)
- O ponto crítico ocorre a  $31,1^{\circ}\text{C}$  e a  $73\text{ atm}$ .