



Apontamentos Aula nº4

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

COLA N°4

→ As forças intermoleculares são iguais, solução ideal

Sumário

- 2) Energia de Gibbs e suas aplicações:
 - Energia de Gibbs e suas aplicações (variação da Energia de Gibbs com a temperatura e a pressão)

II - Energia de Gibbs e Equilíbrio de Fases:

- 1) Introdução
- 2) As equações de Clapeyron e de Clausius-Clapeyron
- 3) Diagramas de Fases
- 4) A Regra das Fases
- 5) Sistemas de 2 componentes (Equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido)
- 6) Sistemas de 3 componentes

Ref (1), Cap. 5, pg. 185 - 196; 203 - 204; Ref (3), Cap. 7, 313 - 319, 321 - 323; 327 - 331; 336 - 338.

Prof. Ana Cristina Dias-Carval

A relação $G = H - TS$ transforma-se então em:

$$G = H - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

dividindo a equação anterior por T^2 e rearranjando:

$$-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{G}{T^2} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

Logo

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{G}{T^2} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

→ também nos permite obter a energia de Gibbs

Para um processo finito:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{G}{T^2} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Variação da Energia de Gibbs com a Temperatura e Pressão

* Dependência da Temperatura

Considerando por

$$dG = VdT - SdT$$

A pressão constante temos

$$dG = -SdT$$

de forma que a variação de G em relação a T , a pressão constante, é

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

faz com que a energia de G diminua

porque a entropia é uma quantidade positiva

Podemos ter uma $\Delta S < 0$ / mas a entropia é sempre positiva.

check Coln 4

ou seja, a energia de Gibbs de um sistema a pressão constante diminui com o aumento da temperatura

↑ Energia de Gibbs → $\Delta P, T$ constante
↓ Energia de Gibbs → $\uparrow T$, Pressão constante

* Dependência da Pressão

Considerando por

$$dG = VdT - SdT$$

ϕ (constante)

A temperatura constante temos

$$dG = VdP$$

ou

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Porque o volume é uma quantidade positiva

ou seja, a energia de Gibbs de um sistema aumenta sempre com a pressão a temperatura constante

$$\frac{10}{10} = \frac{10}{10}$$

variação molar de entropia
variação molar de volume

where $\bar{V}$ and $\bar{S}$ are the change in molar volume and molar entropies for the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition respectively. Because $\Delta \bar{S} = \Delta \bar{H}/T$ at equilibrium, the above equation becomes

$$\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

- como $\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}}{T}$

Aplicando a equação de Clausius-Clapeyron (T pode ser de fase, e bulbo, ...)

where T is the phase transition temperature it may be the melting point or the boiling point or any other temperature at which the two phases can coexist in equilibrium. Equation 5.19 is known as the Clausius-Clapeyron equation after the French engineer Benoît Paul Émile Clapeyron (1799-1864).

Essa expressão simples fornece-nos a razão entre a mudança de pressão e a mudança de temperatura em termos de quantidades mensuráveis. Nomeadamente a variação do volume molar e entalpia molar para o processo.

Aplica-se à fusão, vaporização e sublimação, assim como ao equilíbrio entre duas formas alotrópicas, como grafite e diamante

como exemplo que a água de formas diferentes

* Não em transições sólido-líquido
Adem das condições para o equilíbrio
Equação de Clausius-Clapeyron
2 condições que envolvem vapor

The Clausius-Clapeyron equation can be expressed in a convenient approximate form for vaporization and sublimation. In these cases, the molar volume of the vapor is so much greater than that for the condensed phase, we can write

$$\Delta_{\alpha\beta} \bar{V} = \bar{V}_{\alpha\beta} - \bar{V}_{\text{condensed}} \approx \bar{V}_{\alpha\beta}$$

Further, if we assume ideal-gas behavior, then

$$\Delta_{\alpha\beta} \bar{V} = \bar{V}_{\alpha\beta} = \frac{RT}{P} \quad PV = nRT \quad \bar{S} - \bar{S} = \frac{nRT}{P}$$

Substitution for $\Delta_{\alpha\beta} \bar{V}$ in Equation 5.19 yields

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta_{\alpha\beta} \bar{H}}{RT^2} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta_{\alpha\beta} \bar{H}}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta \bar{H}}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta \bar{H}}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta \bar{H}}{RT^2}$$

$$\bar{V}_{\text{vapor}} > \bar{V}_{\text{condensed}}$$

- Apenas a H2O tem um delúcio
- Alargado notória na passagem sólido-líquido devido ao delúcio

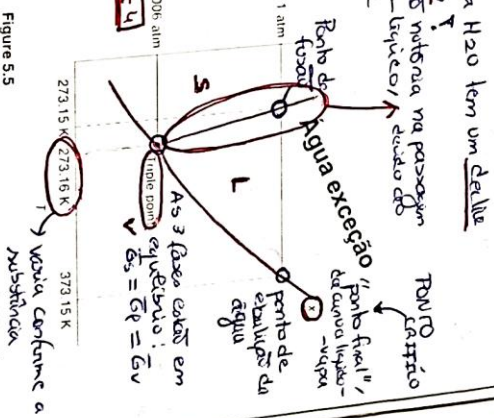
3) Diagramas de fases

A curva que separa as regiões L e V mostra como a pressão de vapor da água varia em relação à temperatura. A 373,15 K, a sua pressão de vapor é de 1 atm e essas condições definem o ponto de ebulição normal da água.

Observe que a curva L-V para abruptamente no ponto crítico além do qual a fase líquida não pode existir. Check Post 4

O ponto de congelamento normal da água ou ponto de fusão do gelo é simultaneamente definido pela curva S-L a 1 atm, o qual é 273,15 K.

Finalmente, todas as três fases podem coexistir em apenas um ponto chamado ponto triplo para a água, o ponto triplo está em $T = 273,16 \text{ K}$ e $P = 0,006 \text{ atm}$.



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT^2}$$

Equation 5.20 is known as the Clausius-Clapeyron equation (after Clapeyron and the German physicist Rudolf Julius Clausius, 1822-1888). Integrating Equation 5.20 between limits of P_1, T_1 and P_2, T_2 , we obtain

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

EQUAÇÃO DE CLAUDEUS-CLAPEYRON

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT} + C \quad (5.22)$$

where C is a constant. Thus a plot of $\ln P$ versus $1/T$ gives a straight line whose slope (which is negative) is equal to $-\Delta_{\text{vap}} \bar{H}/R$ (Figure 5.4).

Dióxido de carbono

A principal diferença entre este diagrama e o da água é que a curva S-L do CO_2 tem uma inclinação positiva. Isso decorre do facto de a quantidade no lado direito da Equação

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

é positiva e, portanto, também o é dP/dT .

Observe que o CO_2 líquido não é estável a pressões inferiores a 5 atm. Por esse motivo, o CO_2 sólido é chamado de "gelo seco".

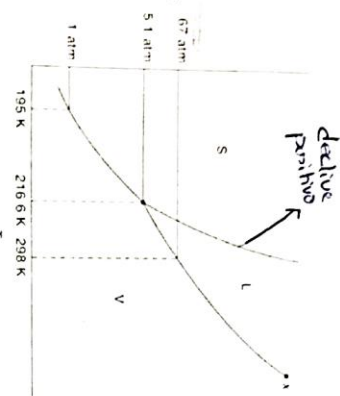
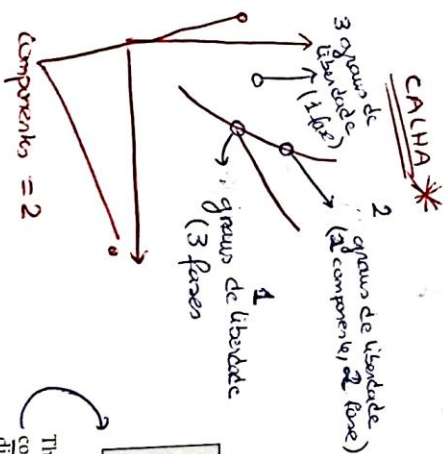


Figure 5.7
Phase diagram of carbon dioxide. Note that the solid-liquid curve has a positive slope, which is true of most substances. The liquid-vapor curve stops at x , the critical point (304.2 K and 73.0 atm). (Note that the axes are not drawn to scale.)

Check Est n.º 4
Ponto de ebulição - temperatura à qual a pressão de vapor é igual à pressão externa.

The Gibbs Phase Rule

- Degree of freedom (f): It is the number of external variables that can be changed independently without disturbing the number of phases in equilibrium. These are pressure, temperature and composition.
- Component: a chemically independent constituent of a system
- number of components (c): the minimum number of independent species necessary to define the composition of all the phase present in the system
- Phase: a state of matter that is uniform throughout in chemical composition and physical state.



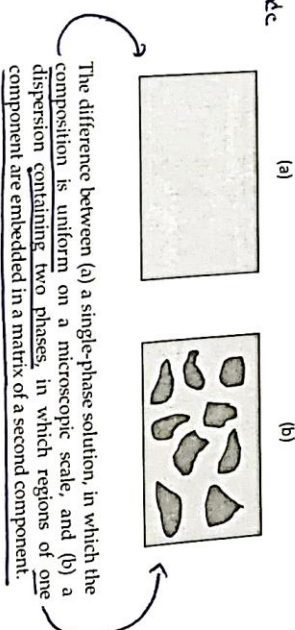
Regra das fases
CALHA

- The phase rule is **check hot n.º 4**
Regra das fases

Where

$f = c - p + 2$
 f = graus de liberdade
 c = number of components
 p = number of phases $\rightarrow$ (sólido, líquido, gás)
at equilibrium for a system of any composition.

The Phase Rule



The difference between (a) a single-phase solution, in which the composition is uniform on a microscopic scale, and (b) a dispersion containing two phases, in which regions of one component are embedded in a matrix of a second component.

The Phase Rule

• Number of phase (P):

• Gas or gaseous mixture – single phase

• Liquid

- two totally miscible liquids – single phase
- a slurry of ice and water – two phases

• Solid

- a crystal is a single phase
- an alloy of two metals – two phases (immiscible)
- one phase (miscible)

$$f = c - p + 2$$

Examples of Two Phases

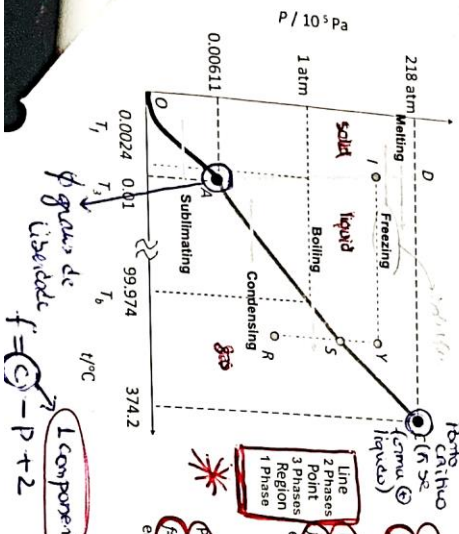
Phase Diagrams

A phase in a material is a region that differ in its microstructure and composition from another region



- homogeneous in crystal structure and atomic arrangement
- have same chemical and physical properties throughout
- have a definite interface and able to be mechanically separated from its surroundings

H₂O phase diagram: P – T



Two variables (T and P) can be varied independently and the system will remain a single phase

c) Liquid

P = 1

So F = 2

Region (s, l, g):

F = 0 one phase

Line (OA, AD, AC):

2 Phases Region

Point (A):

F = 0 three phases in equilibrium

One variable (T or P) can be changed (P or T)

a) At the triple point:

P = 3 (solid, liquid, and gas)

P + F = C + 2

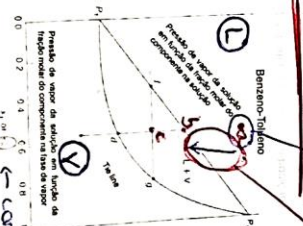
F = 0 (no degree of freedom)

não posso alterar nada

f = c - p + 2

Equilíbrio líquido-vapor

Vamos agora aplicar o diagrama de fases e a regra das fases às propriedades de soluções contendo dois componentes.



De acordo com a regra das fases, $P = 2$ de graus de liberdade para um sistema de 2 componentes com uma única fase $(F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3)$

A temperatura constante e a uma pressão moderada, resta-nos 1 grau de liberdade (a pressão). Podemos então reduzir a até que o ponto b seja atingido.

Neste ponto o líquido existe em equilíbrio com o seu vapor (altura em que o líquido começa a vaporizar)

Decrescendo ainda mais a pressão tornamos ao ponto c

A linha horizontal "tie line" indica que, neste ponto, a composição em fração molar do líquido é f e do vapor é g. As quantidades relativas de líquido e de vapor presentes em equilíbrio são dadas pela regra da alavanca:

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Regra da alavanca: $n_L \cdot x_L = n_V \cdot x_V$

Líquido-vapor

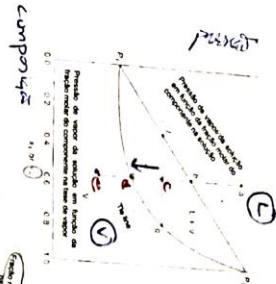
CHHT

Para saber a variação com a pressão, temo de fixar a temperatura e vice-versa.

CHHT
Checklist n° 611

Sistemas de 2 componentes

Análise do processo a → b → c → d → e



c No ponto c temos um sistema de 2 componentes e 2 fases:
 $f = 2 - 2 + 2 = 2$

A temperatura constante temos apenas 1 grau de liberdade, logo se selecionarmos uma pressão particular, a composição de líquido e vapor têm de ser fixas (mostrado na 'tie line').

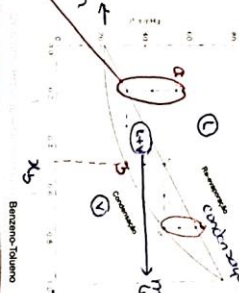
d Neste ponto o líquido mais e vapor existem em equilíbrio com o vapor

e Neste ponto o nº de graus de liberdade volta a ser 3

$$f = 2 - (2) + 2 = 2$$

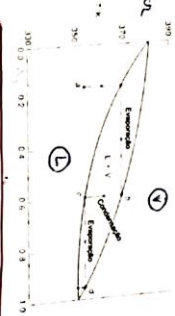
a apenas a
fase vapor

baixo a P



Sistemas de 2 componentes

Neste caso as regiões líquido e vapor encontram-se invertidas e nem a linha de líquido, nem a linha de vapor são retas



Como separar Benzeno e Tolueno a Pressão constante

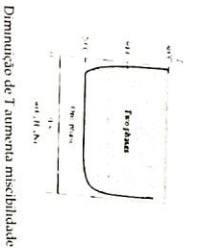
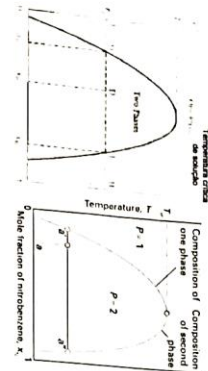
A pressão constante a fase estável a baixas temperaturas é a fase líquida e a alta temperatura a fase gasosa
Por aumento da temperatura consegue-se começar o processo de evaporação

→ têm pontos de ebulição ≠ → posso separar através da alteração de T

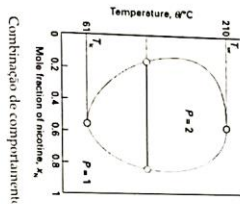
↑ T → ↑ Eb - poluidor! H2O para ao longo do ↑ T de vapor

5) Sistemas de 2 componentes

Os líquidos podem ser completamente miscíveis ou parcialmente miscíveis, nestes últimos o seu comportamento pode ser traduzido num diagrama de fases líquido-líquido, temperatura vs composição.



Diminuição de T aumenta miscibilidade



Combinação de comportamentos

- Ao longo de FG temos uma única fase (solução diluída de B em C)

- G corresponde à máxima solubilidade de B em C a T1 (adição de mais B produz 2 fases entre C e B)

- Em E existe suficiente B para permitir que todo o C se dissolva em B para formar uma solução saturada de C em B (1 fase)

5) Sistemas de 2 componentes

Se uma solução líquida de duas substâncias é arrefecida a uma temperatura suficientemente baixa, será formado um sólido, esta temperatura é o ponto de fusão da solução, o qual depende da composição da solução.

Análise do processo a → b → c → d → e

Este diagrama de fases é construído medindo o ponto de fusão de uma série de soluções de diferente composição a P constante

a - De acordo com a regra das fases, o nº de graus de liberdade para um sistema de 2 componentes com uma única fase é: $f = c - p + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$

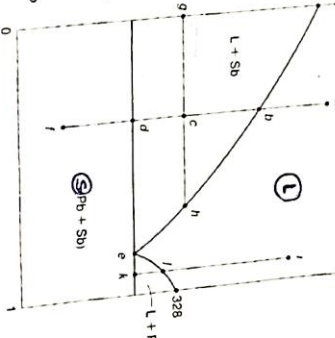
A pressão constante e a uma fração molar fixa, restam-nos 1 grau de liberdade (a temperatura), podemos então reduzi-la até que o ponto b seja alcançado

b - Neste ponto a solução começa a congelar e o sólido que se separa da solução é Sb puro

c - A linha horizontal 'tie line' indica que, neste ponto, a composição da solução é dada pela projeção de uma linha vertical desde o ponto h até ao eixo dos xx

d - A esta temperatura, a composição da solução é dada por e, o ponto eutético

Eutético: ponto onde o equilíbrio é invariante, portanto o equilíbrio entre três fases ocorre a uma determinada temperatura e as composições das três fases são fixas.



Equilíbrio sólido-líquido

5) Sistemas de 2 componentes

Análise do processo $1 - 1 = 0$

Consideremos agora que começamos a aquecer a solução no ponto j

1 - De acordo com a regra das fases, o nº de graus de liberdade para um sistema de 2 componentes com uma única fase é: $f = c - p + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$

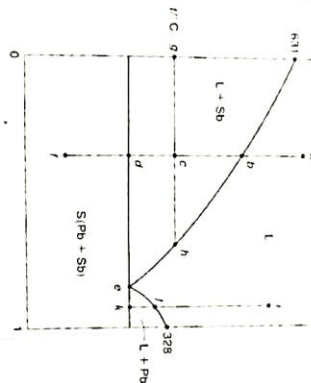
A pressão constante e a uma fração molar fixa, restam os 1 grau de liberdade (a temperatura), podemos então reduzi-la até que o ponto j seja alcançado

1 - Neste ponto a solução começa a congelar e o sólido Pb forma-se

Decrescendo ainda mais a temperatura chegamos ao ponto k

k - Neste ponto, a composição da solução é dada também por e , portanto este é o ponto no qual o líquido se encontra em equilíbrio com ambos os sólidos. É a temperatura mínima à qual ainda existe líquido. Neste ponto, o sólido que se separa da solução tem a mesma composição que a solução (comporta-se como um componente puro).

Sistema de 2 componentes constituído por antimônio e chumbo



Equilíbrio sólido-líquido

6) Sistemas de 3 componentes

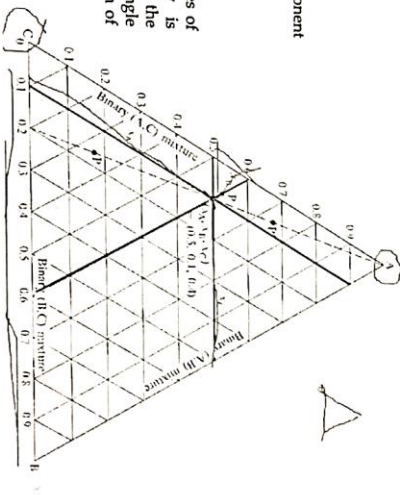
Um sistema de 3 componentes tem $f = 3 - p + 2 = 5 - p$. Para $p = 1$ existem 4 graus de liberdade. Para fazer um diagrama bidimensional, temos de fixar 2 variáveis (em vez de 1 em sistemas binários). Fixa-se P e T e representa-se X_A , X_B e X_C num diagrama triangular

Each of the three corners represents a pure component A, B or C

Point P represents a mixture of A, B, and C

$$X_A + X_B + X_C = 1$$

A triangular phase diagram based on the properties of equilateral triangles ensures that this property is satisfied automatically. This is because the sum of the distances to a point inside an equilateral triangle measured parallel to the edges is equal to the length of the side of the triangle



CAUSA

6) Sistemas de 3 componentes

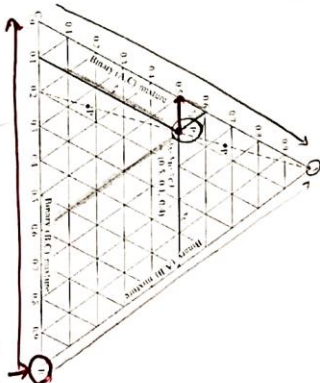
Diagrama de fases triangular

Um polímero, miscível com água, leva a uma separação de fases quando é misturado com outro polímero ou com sais. A composição de cada fase e a gama de concentrações em que a separação ocorre são descritas pelo Diagrama de Fases

Utilidade:
→ permite a ocupação das enzimas na sua fase natural

X_A, X_B, X_C
(0,15; 0,1; 0,4) → A soma tem de ser igual a 1

Se quis a composição em água ao lado o ponto para saber a sua fração molar



6) Sistemas de 3 componentes

Liquid-Liquid phase diagram where components A and B are partially miscible.

Em sistemas binários as linhas são horizontais, aqui não existe essa possibilidade e estas têm de ser obtidas experimentalmente

Liquid C dissolves completely in A or in B.
Liquid A is only slightly soluble in B and B slightly soluble in A.
The two-phase region is included inside below the curved envelope.
An original mixture of composition M will separate into two phases a and b which are on the equilibrium tie line through point M.
The two phases are identical at point P, the critical point.

