

TRANSIÇÃO DE FASE

Prof. José Alexandre Nogueira - UFES

1. TRANSIÇÕES DE FASE

Uma substância pode se apresentar em diferentes *fases* ou *estados de agregação* quanto suas características macroscópicas. Na fase *sólida* uma substância tem volume e forma própria e é praticamente incompressível. Na fase *líquida* uma substância tem volume próprio, mas não tem forma própria, adquirindo a forma do recipiente que a contém. Na fase *gasosa* uma substância não tem nem forma e nem volume próprios, ocupando todo o espaço que lhe é disponível. A fase em que se encontra uma substância depende da pressão e da temperatura da substância. Variações na pressão e/ou na temperatura podem modificar a fase em que se encontra uma substância. Quando isso ocorre se diz que ocorreu uma *transição de fase* ou *mudança de estado*. Cada transição de fase recebe uma determinada denominação:

- I. *Fusão* é a passagem da fase sólida para a fase líquida.
- II. *Vaporização* é a passagem da fase líquida para a fase gasosa.
- III. *Sublimação* é a passagem da fase sólida diretamente para a fase gasosa.
- IV. *Liquefação* ou *condensação* é a passagem da fase gasosa para a fase líquida.
- V. *Solidificação* é a passagem da fase líquida para a fase sólida.
- VI. *Sublimação inversa* ou *cristalização* é a passagem direta da fase gasosa para a fase sólida.

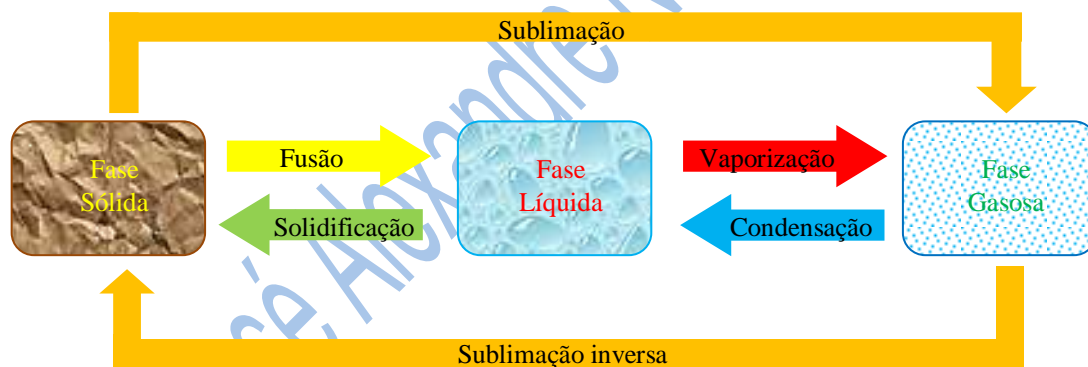


Figura 41

As transições de fase I, II e III ocorrem com absorção de calor, portanto são endotérmicas, enquanto as transições de fase IV, V e VI ocorrem com liberação de calor, portanto são exotérmicas.

Como já mencionado anteriormente, durante uma transição de fase nem a pressão e nem a temperatura da substância pura variam, isto é, após se iniciar o processo de transição de fase, enquanto toda a substância pura não tiver passado para a nova fase, a temperatura e a pressão se mantêm constantes.

2. DIAGRAMA DE FASE

Cada ponto de um gráfico *Pressão × Temperatura* de uma substância pura representa um possível estado em que pode ser encontrada a substância.

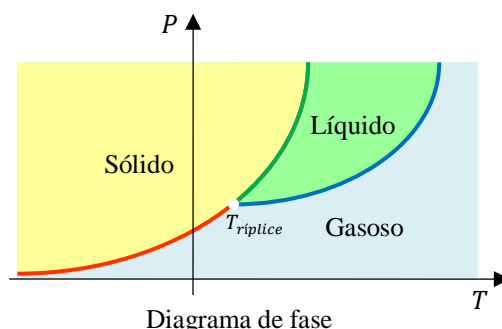


Figura 42

Esse gráfico é dividido em regiões bem definidas que representam os estados pertencentes a uma determinada fase da substância. Os pontos pertencentes às linhas que separam as regiões representam os pares de temperatura e pressão para os quais ocorrem as transições de fase. Essas linhas são chamadas de *curvas de transição*. Nos estados representados pelos pontos sobre uma curva de transição coexistem, em equilíbrio, ambas as fases da substância. Assim:

- I. *Curva de sublimação* (linha vermelha do diagrama de fase da figura 42): entre as regiões que representam os estados pertencentes à fase sólida e gasosa. Nos estados sobre essa curva coexiste, em equilíbrio, a fase sólida e gasosa da substância.
- II. *Curva de fusão* (linha verde do diagrama de fase da figura 42): entre as regiões que representam os estados pertencentes à fase sólida e líquida. Nos estados sobre essa curva coexiste, em equilíbrio, a fase sólida e líquida da substância.
- III. *Curva de vaporização* (linha azul do diagrama de fase da figura 42): entre as regiões que representam os estados pertencentes à fase líquida e gasosa. Nos estados sobre essa curva coexiste, em equilíbrio, a fase líquida e gasosa da substância.

O ponto de intersecção das três curvas de transição é denominado de *ponto triplo* ou *tríplice*. Esse ponto representa o estado onde coexistem, em equilíbrio, as três fases: sólida, líquida e gasosa.

O gráfico *Pressão × Temperatura* de uma substância pura onde estão representadas as curvas de transição é chamado *diagrama de fase da substância*.

3. TRANSIÇÃO SÓLIDO \leftrightarrow LÍQUIDO

A curva de fusão é formada pelos pontos de temperatura e pressão para os quais ocorre a transição de fase sólido \leftrightarrow líquido de uma substância pura. O tipo de inclinação da curva de fusão não é o mesmo para todas as substâncias.

3.1. Substâncias que se expandem na fusão

A maioria das substâncias sofre uma dilatação na fusão. Então, um aumento de pressão dificulta a expansão, contrariando a tendência natural, e consequentemente a temperatura de fusão também aumenta. Portanto, a curva de fusão dessas substâncias tem o tipo de inclinação representado na figura 43.

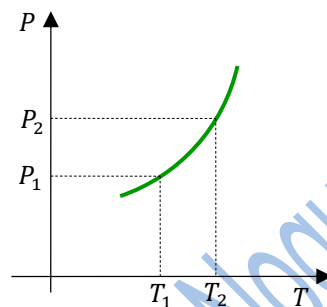


Figura 43

3.2. Substâncias que se contraem na fusão

Algumas substâncias sofrem uma contração na fusão. Exemplos destas substâncias são a água, o ferro, o antimônio e o bismuto. Então, um aumento de pressão facilita a contração, favorecendo a tendência natural, e consequentemente a temperatura de fusão diminui. Portanto, a curva de fusão dessas substâncias tem o tipo de inclinação representado na figura 44.

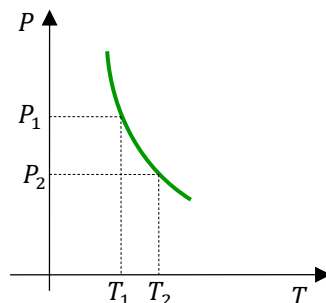


Figura 44

É por causa desse comportamento que um bloco de gelo pode ser atravessado por fio sem que seja partido. Na experiência de Tyndall, figura 45, dois pesos são amarrados nas extremidades de um fio que é colocado sobre

um bloco de gelo. Devido aos pesos a pressão exercida pelo fio sobre o gelo faz com que a temperatura de fusão da água diminua, derretendo o gelo. Logo após o fio passar, a pressão retorna ao valor inicial elevando o ponto de fusão, e fazendo com que o gelo derretido se congele novamente. O processo continua até que o fio tenha atravessado todo o bloco de gelo.

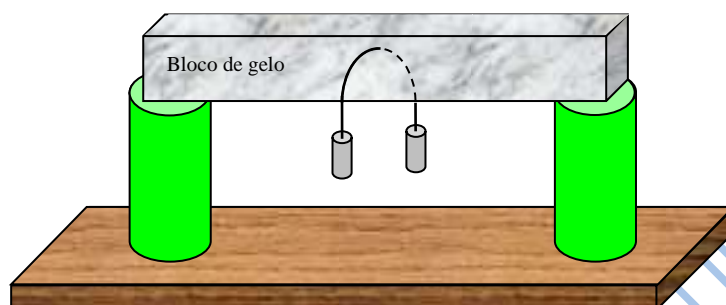


Figura 45

3.3. Sobrefusão

Em alguns casos pode acontecer que uma substância permaneça na fase líquida mesmo a uma temperatura abaixo de seu ponto de fusão. Esse fenômeno recebe o nome de *sobrefusão* ou *superfusão*. Pode-se conseguir isso retirando calor muito lentamente da substância. Contudo, qualquer perturbação no sistema provoca a imediata solidificação da substância.

Exemplo-34

No interior de um recipiente se encontra 200g de água sob pressão 1,0 atm e no estado de sobrefusão à temperatura de $-8,0^{\circ}\text{C}$. Agitando-se a água parte dela solidifica-se subitamente. Sendo o calor latente de fusão do gelo 80 cal/g, calcule a massa de água que se solidifica.

Solução

O calor cedido pela água ao invés de solidificar a água serviu para baixar a temperatura de 0°C até -8°C . Então, com a perturbação do sistema essa quantidade perdida é que provocará a solidificação de parte da água. Assim, O calor cedido para abaixar a temperatura da água é dado por

$$Q = m_{total}c(T - 0),$$

$$Q = 200 \times 1 \times (-8 - 0),$$

$$Q = -1600 \text{ cal. (1)}$$

Com a agitação da água, a quantidade de calor (1) servirá para solidificar parte da água,

$$Q = Lm' = m_{total}c(T - 0),$$

$$-1600 = -80m',$$

$$m' = 20\text{g}.$$

4. TRANSIÇÃO LÍQUIDO ↔ VAPOR

Toda substância sofre expansão na vaporização. Então, um aumento de pressão dificulta a expansão, contrariando a tendência natural, e consequentemente acarretando um aumento na temperatura de vaporização da substância. Portanto, a curva de vaporização dessas substâncias tem o tipo de inclinação representado na figura 46.

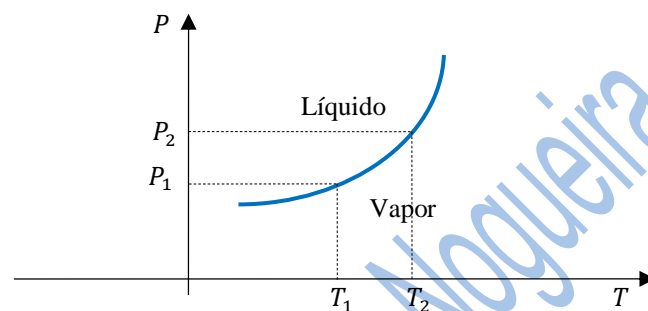


Figura 46

4.1. Gás e vapor

Considere uma substância pura, na fase gasosa, no interior de um cilindro provido de um pistão. O pistão e a parede lateral do cilindro são formados de materiais isolantes térmicos. A base do cilindro é mantida em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T_1 , de forma a manter constante a temperatura da substância.

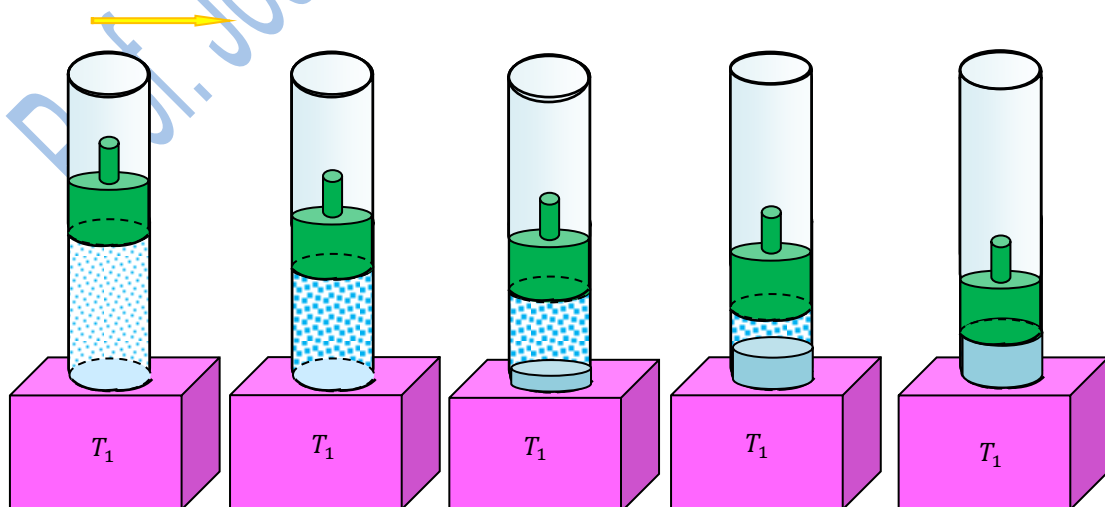


Figura 47

Abaixando lentamente o pistão, a pressão aumenta até que a substância comece a se liquefazer, pontos A_1 no diagrama de fase (figura 48) e no gráfico de *Pressão \times Volume* (figura 49). A partir daí, com o abaixamento do pistão mais vapor se liquefaz, porém a pressão não se altera (nem a temperatura). Isso ocorre até que toda a substância se liquefaça (ponto B_1). Agora, novamente a pressão volta a variar, entretanto são necessárias grandes variações de pressão para provocarem pequenas variações de volume (forças intensas devem agir sobre o pistão), visto que os líquidos são muito pouco compressíveis. Quando a substância se encontra em um estado sobre a curva horizontal $\overline{A_1B_1}$, denominada *patamar*, a pressão de seu vapor atinge o valor máximo F_1 permitido para a temperatura T_1 , chamado de *pressão máxima de vapor*.

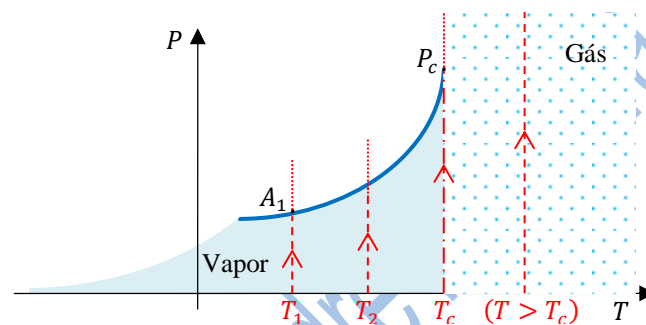


Figura 48

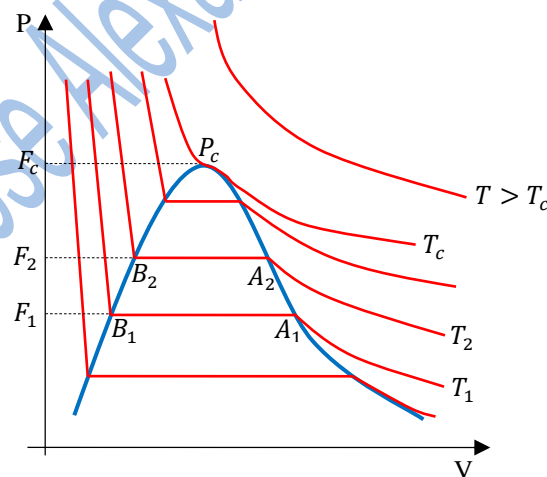


Figura 49

Repetindo a mesma operação, porém com a temperatura do reservatório elevada para T_2 , ocorrem fenômenos semelhantes, contudo o patamar $\overline{A_2B_2}$ representando os estados de coexistência da fase líquida e gasosa é menor, e os valores da densidade da fase líquida e gasosa estão mais próximos. Ocorre também um aumento na pressão máxima de vapor. Repetindo-se outras vezes o mesmo procedimento com temperaturas do reservatório de calor cada vez

mais elevadas, mais curtos se tornam os patamares e mais próximos os valores das densidades da fase líquida e gasosa. As pressões máximas de vapor também crescem. Quando a temperatura do reservatório atinge um valor crítico, denominada *temperatura crítica*, o patamar se torna um ponto, chamado *ponto crítico*, e os valores das densidades da fase líquida e gasosa tornam-se iguais e não é mais possível diferenciar a fase líquida da fase gasosa. A pressão máxima de vapor atinge seu maior valor, denominada de *pressão crítica* P_c .

Se a temperatura do reservatório é maior que a temperatura crítica, não será mais possível liquefazer a substância com o abaixamento do pistão, isto é, com o aumento da pressão. Conclui-se, então, que acima da temperatura crítica não é possível liquefazer a substância através de uma compressão isotérmica.

Denomina-se vapor o estado da substância que estando na fase gasosa pode ser liquefeita por uma compressão isotérmica e gás o estado da substância que não pode ser liquefeita por uma compressão isotérmica.

No diagrama de fase os pontos sobre a curva de vaporização representam os estados de coexistência da fase líquida e de vapor. Eles correspondem aos patamares no gráfico *Pressão × Volume*. Portanto, as pressões sobre a curva de vaporização são as pressões máximas de vapor. Assim, quando coexiste em equilíbrio a fase líquida e de vapor, a pressão do sistema é a pressão máxima de vapor. Ao vapor que se encontra em equilíbrio com seu líquido dá-se o nome de *vapor saturante*. Ao vapor que não se encontra na presença do líquido dá-se o nome de *vapor seco*.

A curva formada pelas extremidades dos patamares é denominada de *curva de saturação* (curva azul na figura 49).

UMIDADE RELATIVA DO AR

O ar é uma mistura de diversas substâncias, entre elas o vapor d'água que exerce uma pressão parcial f . Quando a quantidade de vapor d'água no ar é tal que sua pressão parcial seja a pressão máxima de vapor, diz-se que o ar está saturado de vapor d'água. Define-se *umidade relativa do ar* como a razão entre a pressão parcial exercida pelo ar e sua pressão máxima de vapor para a temperatura ambiente,

$$H := \frac{f}{F}. \quad (1)$$

4.2. Evaporação

O processo de vaporização pode ocorrer basicamente de duas formas diferentes. O primeiro deles é a transição típica da fase líquida para a fase gasosa, tratada anteriormente, denominada de *ebulição*. A ebulição somente ocorre quando o líquido atinge o ponto de ebulição (vaporização). O segundo deles é uma vaporização espontânea e contínua através da superfície do líquido e que ocorre a qualquer temperatura. A velocidade com que ocorre a

evaporação, definida como a taxa temporal de massa do líquido que evapora ($v := \frac{dm}{dt}$), depende de diversos fatores:

- I. *Natureza do líquido.* Existem líquidos que evaporam rapidamente, chamados *voláteis* e outros que evaporam lentamente.
- II. *Pressão externa.* O aumento da pressão externa dificulta a evaporação.
- III. *Área da superfície.* Como a evaporação ocorre através da superfície do fluido, a velocidade de evaporação cresce com o aumento da superfície.
- IV. *Temperatura.* O aumento de temperatura favorece a evaporação e, portanto, a velocidade de evaporação também cresce com a temperatura.
- V. *Umidade ou concentração do vapor no ambiente.* Quanto mais vapor houver no ambiente menor é a evaporação. Portanto, a velocidade de evaporação diminui com o aumento da umidade.

5. TRANSIÇÃO SÓLIDO ↔ VAPOR

Toda substância se dilata na sublimação. Portanto, a temperatura de sublimação cresce com o aumento de pressão. Porém, se a pressão ultrapassar a pressão do ponto triplo a sublimação deixa de ocorrer.

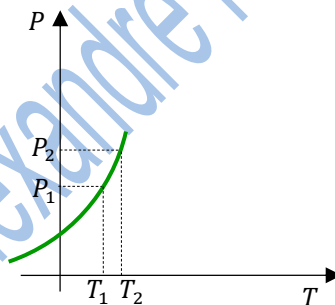


Figura 50