

EQUILÍBRIO E DIAGRAMAS DE FASES

Define-se fase como uma porção de matéria, homogénea em composição e estrutura. Diferentes fases são porções de matéria diferindo em propriedades, tais como composição química, densidade, índice de refração, rotação óptica, forma cristalina e estado físico. Assim, o equilíbrio homogéneo refere-se a uma única fase, cujas propriedades são uniformes ao longo de todo o sistema e as substâncias envolvidas constituem uma mistura de composição química uniforme, podendo a mistura ser gasosa, líquida ou sólida.

Em certas condições, gelo e água líquida, por exemplo, podem existir em equilíbrio. As propriedades do gelo diferem das da água líquida, pelo que o sistema consiste de duas fases: água líquida e gelo. Pode conter várias porções de gelo, mas dado que têm as mesmas propriedades, constituem uma só fase. As quantidades relativas das duas fases não têm influência no equilíbrio. Sistemas constituídos por mais do que uma fase designam-se por sistemas heterogéneos e, se as fases estiverem em equilíbrio, está-se em presença de um equilíbrio heterogéneo.

Os diagramas de fases são traçados com a finalidade de estudar os estados de equilíbrio heterogéneo de um sistema. Os diagramas de fases mostram as relações entre as diferentes variáveis de estado do sistema quando há equilíbrio de fases, indicam a composição física do sistema em condições específicas e indicam ainda as transformações sofridas pelo sistema quando passa de um estado de equilíbrio a outro.

No diagrama de fases de uma substância pura as curvas que separam os diversos campos de fases são as curvas de equilíbrio que traduzem a interdependência entre pressão e temperatura para a coexistência de duas fases em equilíbrio.

Estudar-se-á a curva do equilíbrio líquido/vapor para a água, na gama de temperaturas 30 a 45 °C, usando o método do isotenescópio. Adicionalmente, como o intervalo de temperaturas considerado é pequeno, a entalpia de vaporização pode ser considerada quase constante, podendo ser o seu valor retirado do declive da representação gráfica $\ln p = f(1/T)$, em que p representa a pressão de vapor correspondente à temperatura, T , do sistema.

Um outro trabalho consistirá no traçado das curvas de arrefecimento de misturas líquidas de naftaleno/bifenilo, até solidificação completa das mesmas, de modo a obter-se o esboço do diagrama de fases deste eutético simples.

III – ESTUDO DE UM EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR: DETERMINAÇÃO DE PRESSÕES DE VAPOR DA ÁGUA PELO MÉTODO DO ISOTENESCÓPIO

1. INTRODUÇÃO

Este método será utilizado na medição da pressão de vapor de água em equilíbrio com o líquido a diferentes temperaturas, que no presente trabalho variarão entre 30 °C e 45 °C.

O isotenescópio consiste, basicamente, num pequeno reservatório de vidro ligado a um tubo em U. O líquido em estudo é introduzido no reservatório e no tubo em U que é imerso num banho termostático. Quando o líquido, contido no isotenescópio, entra em ebulição a pressão reduzida, o ar é extraído e no espaço compreendido entre o líquido do reservatório e o líquido do tubo em U existirá apenas vapor desse líquido.

Para uma determinada temperatura imposta ao sistema através do banho termostático, a pressão deve ser ajustada de modo a que ambos os ramos do tubo em U tenham a mesma altura de líquido. Neste ponto, a pressão do sistema iguala a pressão do vapor contido no espaço entre o líquido do reservatório e o do tubo em U.

2. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

O esquema de montagem utilizado está representado na figura 1 e encontra-se na banca de trabalho. Antes de iniciar as determinações leia o valor da pressão atmosférica no barómetro e verifique se os níveis do mercúrio são iguais nos dois ramos do manómetro (leia e registre o valor de um eventual desnível para posterior correcção das leituras dos níveis do mercúrio).

A pressão do sistema deverá, para cada experiência, ser calculada através da expressão:

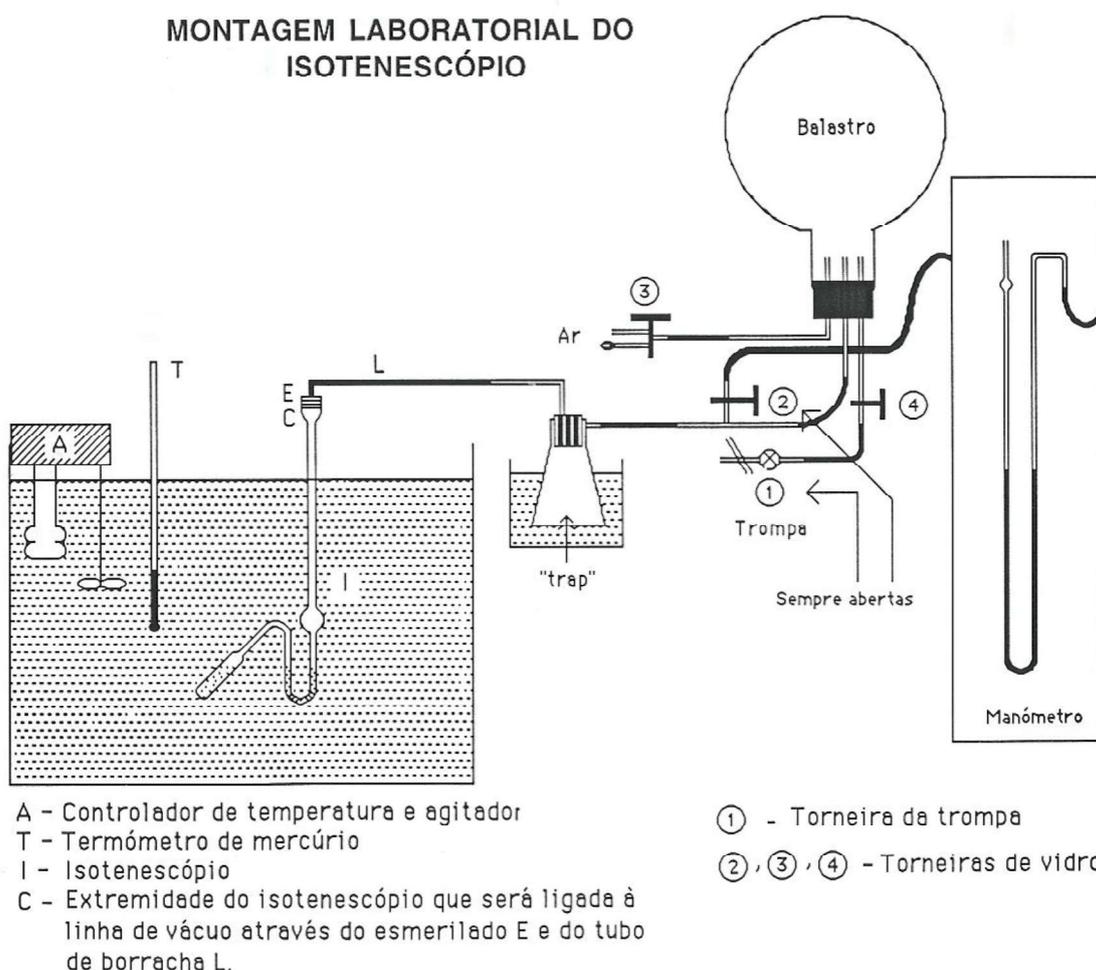
$$p = p_a - (h_2 - h_1) \pi$$

onde p e p_a representam, respectivamente, a pressão do sistema e a pressão atmosférica, expressas em torr, h_1 e h_2 são os níveis de mercúrio, expressos em milímetros, lidos nos dois ramos do manómetro e π é um factor de correcção do desnível do mercúrio para a temperatura ambiente:

$$\pi = \{1 - 1.8 \times 10^{-4} (t / ^\circ\text{C})\}$$

Observe atentamente a linha de vácuo e informe-se de como deverá actuar nas torneiras para fazer aumentar ou diminuir a pressão do sistema.

MONTAGEM LABORATORIAL DO ISOTENESCÓPIO



1 - Verifique se o banho termostático tem água suficiente e regule o controlador de temperatura para cerca de 30 °C.

2 - Limpe com papel absorvente todas as junções *Quick-Fit* do isotenescópio e introduza no seu interior água desionizada (esguicho) a qual deverá encher a ampola C até 1 a 2 cm acima desta.

3 - O enchimento com água do reservatório A do isotenescópio e de parte do tubo em U consegue-se fazendo aumentar e diminuir, alternadamente, a pressão do sistema. Quando se faz vácuo, o ar é expulso do reservatório e quando se aumenta a pressão, a água, inicialmente contida na ampola C, vai entrar no reservatório ocupando o espaço deixado vago pelo ar que foi expulso. No fim desta operação, o reservatório A deverá ficar cheio de água até cerca de 2/3 da sua capacidade e os dois ramos do tubo em U deverão conter água até metade da sua altura.

4 - Quando o isotenescópio estiver nas condições referidas no ponto anterior, e se a temperatura do banho já estiver estabilizada, diminua a pressão do sistema. Notará a passagem de bolhas de ar através do líquido contido no tubo em U enquanto o sistema estiver a ser evacuado. De tempos a tempos isole o sistema, fechando a torneira 4 e observe se a corrente de bolhas de ar continua ou cessou (neste caso deve continuar a evacuar o sistema). Se as bolhas de ar continuarem a passar através do líquido, enquanto a torneira 4 permanece fechada, então este encontra-se em ebulição. Deixe que a ebulição decorra durante cerca de um minuto e em seguida faça-a cessar aumentando ligeiramente a pressão do sistema.

5 - Actuando nas torneiras 3 ou 4 faça com que os níveis de água nos dois ramos do tubo em U sejam iguais. Registe neste momento - e simultaneamente - a pressão do sistema e a temperatura do banho lida no termómetro.

6 - Diminua ligeiramente a pressão do sistema para que a água entre novamente em ebulição e repita o procedimento descrito em 4 e 5 até obter valores concordantes, para se certificar que todo o ar foi extraído do sistema.

7 - Regule o banho termostático para cerca de 32 °C. Enquanto a temperatura sobe, procure manter os níveis da água iguais (situação de equilíbrio entre a pressão do sistema e a pressão do vapor da água), aumentando gradualmente a pressão do sistema.

NOTA: No decorrer destas operações não pode permitir que a água contida no tubo em U volte ao reservatório, o que poderia ter como consequência a entrada de ar no espaço reservado ao vapor cuja pressão se pretende medir. Para evitar que isso aconteça o aumento de pressão do sistema deverá ser efectuado sempre muito lentamente. (Se a água do tubo em U voltar, inadvertidamente, ao reservatório, chame o Professor).

8 - Quando a temperatura estabilizar, registe-a e verifique se os níveis de água no tubo em U são iguais. Registe imediatamente a pressão do sistema.

9 - Repita os procedimentos descritos nos pontos 7 e 8 para valores de temperatura, $t / ^\circ\text{C}$, sucessivamente crescentes: 34-36-38-40-42-45.

10 - Quando terminar os ensaios referidos no ponto anterior, leve o sistema à pressão atmosférica e peça ao Professor para desligar a torneira da trompa de água.

3. CÁLCULOS E RESULTADOS

A partir dos valores obtidos durante a realização do trabalho, preencha a tabela de resultados e faça a representação gráfica $\ln p = f(1/T)$, em que p representa a pressão de vapor correspondente à temperatura T (temperatura absoluta).

Calcule, a partir da representação gráfica, o valor da entalpia molar padrão de vaporização da água a 298.15 K. Critique os resultados obtidos.

BIBLIOGRAFIA

D.P. Shoemaker, C.W. Garland, *Experiments in Physical Chemistry*, exp.16, pag 197. McGraw – Hill, 1981.

P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed, cap 6, Oxford University Press, Oxford (England), 1999.

Handbook of Chemistry and Physics: 70th edition. Weast, R. C.: editor. CRC Press Inc., Cleveland, Ohio 1989-1990.