

Diagramas de fases

A fase na qual uma substância pura se encontra ou a ocorrência de mudanças de fases podem ser analisadas por meio do diagrama de fases, que é a representação gráfica da pressão em função da temperatura.

▶ 6.1 Diagrama de fases

A fase em que uma substância pura se apresenta depende da pressão e da temperatura à qual está submetida.

▶ 6.2 Equilíbrio sólido-líquido. Fusão e solidificação

Sob a mesma pressão, a fusão e a solidificação de uma substância ocorrem à mesma temperatura.

▶ 6.3 Equilíbrio líquido-vapor. Ebulição e condensação

Sob a mesma pressão, a ebulição e a condensação de uma substância ocorrem à mesma temperatura.

▶ 6.4 Pressão máxima de vapor. Isotermas de Andrews

Gás é a substância na fase gasosa em uma temperatura superior à temperatura crítica.

▶ 6.5 Umidade do ar. Evaporação

A velocidade de evaporação de um líquido depende da natureza do líquido, da sua temperatura, da área de sua superfície livre, da pressão externa e da umidade do ambiente.

▶ 6.6 Equilíbrio sólido-vapor. Sublimação

A maioria das substâncias pode sublimar, dependendo das condições físicas a que estiver submetida.

O fato de a pressão influenciar diretamente a temperatura de mudança de fase de uma substância é utilizado em diversas aplicações práticas, como, por exemplo, o funcionamento da panela de pressão, a geração de energia elétrica em uma usina termonuclear ou no armazenamento, em cilindros, de gases de uso hospitalar, como o gás oxigênio. Também os fenômenos meteorológicos, como a ocorrência de chuvas de granizo, estão relacionados com a pressão e a temperatura da água em diferentes altitudes na atmosfera.



Diagrama de fases

Objetivos

- ▶ Relacionar a pressão e a temperatura ao estado de uma substância.
- ▶ Analisar um diagrama de fases.
- ▶ Conceituar ponto triplo.

Termos e conceitos

- diagrama de fases
- estado de uma substância
- curva de fusão
- curva de vaporização
- curva de sublimação

A fase em que uma substância se encontra depende de suas condições de pressão e de temperatura, podendo estar também num **estado*** que corresponda ao equilíbrio entre duas fases ou mesmo entre as três fases. Representando os diferentes estados da substância no gráfico $p \times \theta$, obtemos o denominado diagrama de fases da substância.

Na **figura 1** apresentamos, fora de escala, o **diagrama de fases** para o dióxido de carbono (CO_2), e na **figura 2**, para a água.

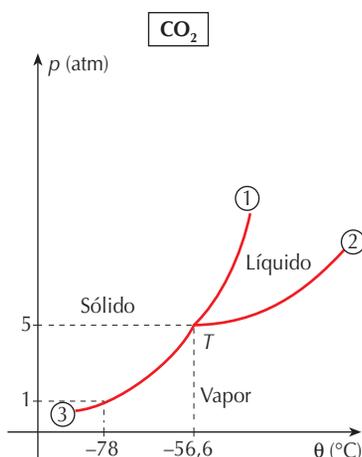


Figura 1. Diagrama de fases do CO_2 .

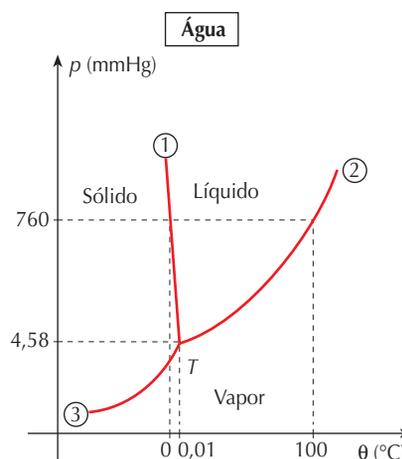


Figura 2. Diagrama de fases da água.

No diagrama de fases, a curva que delimita as regiões correspondentes às fases sólida e líquida constitui a curva de fusão (1), representativa dos estados de equilíbrio entre o sólido e o líquido. A curva que separa as regiões que correspondem às fases líquida e de vapor é a curva de vaporização (2), cujos pontos representam os estados de equilíbrio entre o líquido e o vapor. A curva de sublimação, entre as regiões das fases sólida e de vapor (3), figura os estados de equilíbrio entre essas duas fases.

O estado representado pelo ponto comum às três curvas (T) é denominado **ponto triplo** ou **ponto tríplice** e corresponde ao equilíbrio entre as três fases da substância. Assim, sob pressão de 4,58 mmHg e à temperatura de 0,01 °C, podemos obter para a água um sistema constituído por gelo, água líquida e vapor de água, em equilíbrio. Para o dióxido de carbono, essa situação de coexistência das três fases em equilíbrio é obtida sob pressão de 5 atm e à temperatura de $-56,6$ °C.

Entre na rede No endereço eletrônico http://www.galileo.fr.it/marc/terminologia_e_termodinamica/diagramma_equilibrio/hplab.htm (acesso em julho/2009), você poderá, por meio de uma simulação, verificar em que fase uma substância se encontra conforme o valor da pressão e da temperatura. No endereço eletrônico <http://www.galileo.fr.it/marc/chimica/transizione/phase.htm> (acesso em julho/2009), você poderá variar a temperatura (em K) com o cursor e verificar na tabela periódica a fase em que se encontram os vários elementos químicos.

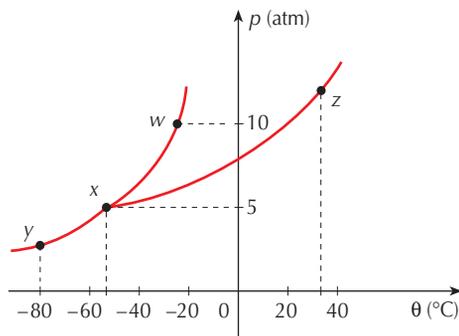


Conteúdo digital Moderna PLUS <http://www.modernaplus.com.br>
Animação: Diagrama de fases

* Estado de uma substância é a situação em que ela se apresenta num dado instante, sendo caracterizado pelos valores de sua temperatura (θ), de sua pressão (p) e de seu volume (V).

EXERCÍCIO RESOLVIDO

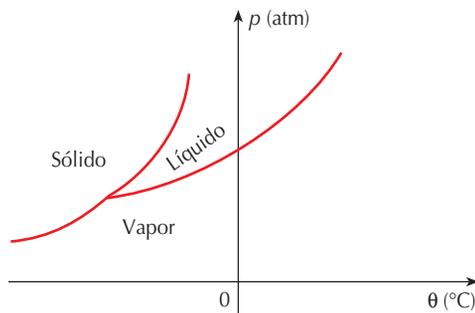
R. 35 É dado o diagrama de fases de uma substância.



- O que representam os pontos x , y , w e z assinalados no gráfico?
- Sob pressão normal (1 atm) e à temperatura ambiente (20 °C), em que fase se encontra a substância?
- Assinale no diagrama as regiões correspondentes às fases sólida, líquida e de vapor.

Solução:

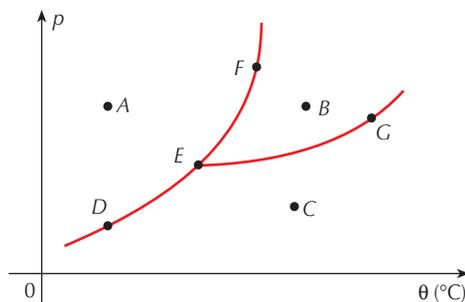
- O ponto x , comum às três curvas do diagrama, é o ponto triplo, representativo da coexistência em equilíbrio das três fases (sólida, líquida e gasosa) da substância.
O ponto y pertence à curva de sublimação e, portanto, representa um estado de equilíbrio entre as fases sólida e de vapor.
O ponto w está sobre a curva de fusão, representando um estado de equilíbrio entre as fases sólida e líquida.
O ponto z , situado na curva de vaporização, representa um estado de equilíbrio entre as fases líquida e de vapor.
- A pressão normal, 1 atm, e a temperatura ambiente, 20 °C, definem um estado da substância situado, no diagrama de fases, à direita das curvas de vaporização e de sublimação, correspondendo, portanto, à fase de vapor.
- No diagrama abaixo, estão indicadas as regiões correspondentes às fases sólida, líquida e de vapor.



EXERCÍCIO PROPOSTO

P. 109 Dado o diagrama de fases de uma substância, pergunta-se:

- Que mudança de fase ocorre quando a substância passa do estado A para o estado B?
- Que mudança de fase ocorre na passagem do estado B para o estado C?
- Em que fase pode encontrar-se a substância no estado representado pelo ponto D?
- E nos estados representados pelos pontos E, F e G?
- Qual dos pontos assinalados no diagrama é o ponto triplice e por que recebe esse nome?



Equilíbrio sólido-líquido. Fusão e solidificação

Objetivos

► Conceituar calor latente de fusão e calor latente de solidificação.

► Analisar a influência da pressão no ponto de fusão para as substâncias que se dilatam e para as substâncias que se contraem na fusão.

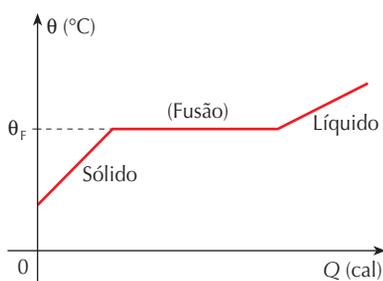
► Descrever a experiência do regelo.

Termos e conceitos

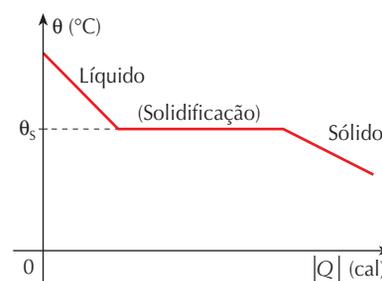
• temperatura de fusão

Vimos no capítulo anterior que um sólido cristalino, ao receber calor sob pressão constante, funde-se a uma temperatura característica θ_F , a qual permanece constante durante o processo (fig. 3). O calor absorvido por unidade de massa, enquanto o corpo se funde, constitui o **calor latente de fusão** da substância. Durante a fusão, coexistem as fases sólida e líquida do material.

Do mesmo modo, se um líquido perder calor sob pressão constante, sofrerá solidificação à mesma temperatura na qual o sólido se funde (sob mesma pressão). Durante a solidificação, a temperatura permanece constante (fig. 4). O calor perdido por unidade de massa, enquanto o líquido se solidifica, é o **calor latente de solidificação** da substância, cujo valor é igual, em módulo, ao calor latente de fusão.



▲ Figura 3. Curva de aquecimento de um corpo inicialmente sólido.



▲ Figura 4. Curva de resfriamento de um corpo inicialmente líquido.

Para a água, os calores latentes de fusão e de solidificação sob pressão normal valem:

$$L_F = 80 \text{ cal/g} \quad L_S = -80 \text{ cal/g}$$

Pela análise do diagrama de fases do dióxido de carbono e da água (figs. 1 e 2), observa-se que a temperatura de fusão (e de solidificação) depende da pressão a que a substância está submetida. Contudo, a influência da pressão sobre o ponto de fusão não se dá do mesmo modo para as duas substâncias estudadas. De modo geral, podemos estabelecer dois casos: substâncias que se dilatam na fusão e substâncias que se contraem na fusão.



Cobre liquefeito, incandescente em decorrência da alta temperatura, sendo despejado em formas. ►

1 Substâncias que se dilatam na fusão

É o que acontece com a maioria das substâncias e corresponde ao comportamento do dióxido de carbono (CO_2). Nesse caso, **o aumento da pressão faz aumentar a temperatura de fusão**. A curva de fusão apresenta o aspecto indicado na figura 5.

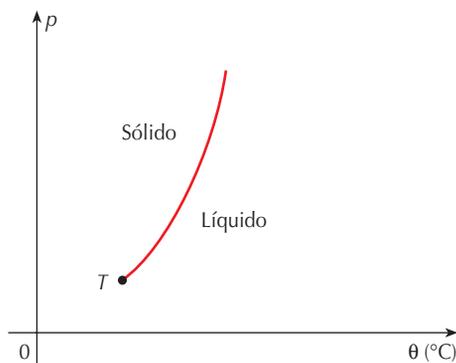


Figura 5. Curva de fusão para substâncias que se dilatam na fusão ($V_{\text{sólido}} < V_{\text{líquido}}$).

Explica-se essa influência da pressão pelo fato de as moléculas se afastarem umas das outras na fusão. O aumento de pressão, comprimindo as moléculas, dificulta sua separação, a qual somente se torna possível numa temperatura mais elevada, quando as moléculas tiverem maior grau de agitação.

Observe que, para essas substâncias, a densidade do sólido é maior que a do líquido.

2 Substâncias que se contraem na fusão

Estão nesse caso, além da água, o bismuto, o ferro e o antimônio. **O aumento da pressão faz diminuir a temperatura de fusão** dessas substâncias, porque a distância média entre suas moléculas é maior no estado sólido. Assim, a compressão das moléculas favorece a tendência natural dessa mudança de fase, que é a diminuição de volume. Na figura 6 é apresentada a curva de fusão para essas substâncias, que apresentam a fase sólida com menor densidade que a fase líquida.

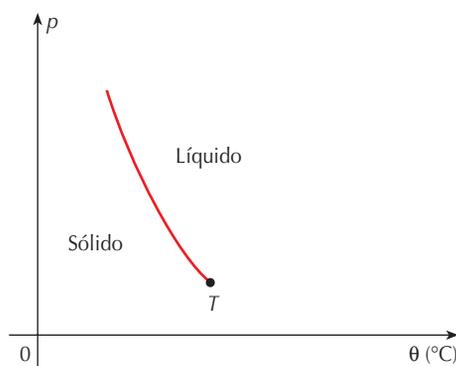


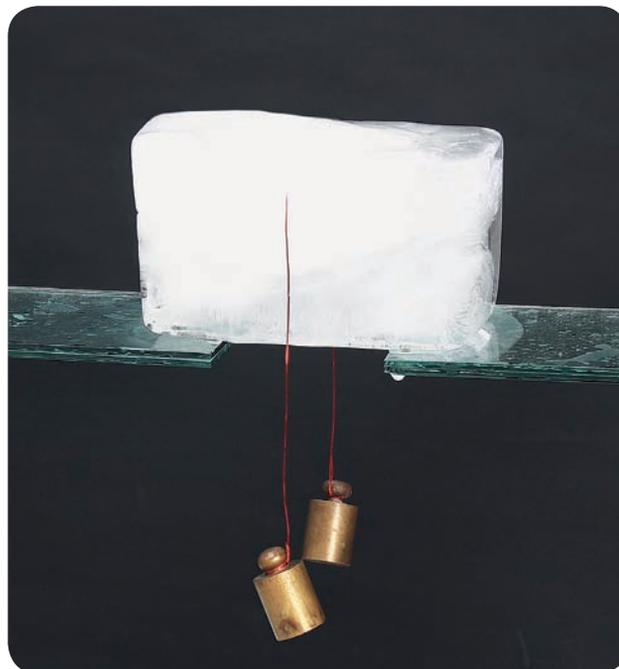
Figura 6. Curva de fusão para substâncias que se contraem na fusão ($V_{\text{sólido}} > V_{\text{líquido}}$).

O gelo, sob pressão normal, funde-se a 0°C . Sob pressões mais elevadas, sua temperatura de fusão se reduz. Por exemplo:

$p = 1 \text{ atm}$	$\theta_F = 0^\circ\text{C}$
$p = 8,1 \text{ atm}$	$\theta_F = -0,06^\circ\text{C}$
$p = 135 \text{ atm}$	$\theta_F = -1^\circ\text{C}$
$p = 340 \text{ atm}$	$\theta_F = -2,5^\circ\text{C}$



A experiência do regelo, realizada pela primeira vez pelo físico irlandês John Tyndall (1820-1893), ilustra a influência da pressão sobre o ponto de fusão do gelo: se passarmos sobre um bloco de gelo, em temperatura pouco inferior a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, um fio fino de metal com pesos convenientemente colocados nas extremidades, o acréscimo de pressão no contato fio-gelo diminui a temperatura de fusão e produz derretimento do gelo sob o fio. O fio se desloca através da água formada, a qual se congela ao voltar à pressão normal. Assim, o fio atravessa o gelo e este permanece íntegro.



A variação do ponto de fusão do gelo com a pressão pode ser observada em outras situações. Quando um patinador desliza sobre o gelo, por exemplo, a lâmina dos patins, tendo área pequena, exerce uma pressão considerável sobre o piso. Em consequência, o gelo se derrete e a água formada funciona como um lubrificante, facilitando o deslizamento. Após a passagem do patinador, a pressão diminui e a água retorna à fase sólida.



Conteúdo digital Moderna PLUS <http://www.modernaplus.com.br>
Atividade experimental: *Reproduzindo a experiência de Tyndall*

EXERCÍCIO RESOLVIDO

- R. 36** Em um recipiente termicamente isolado do exterior, coloca-se uma mistura de gelo e água a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob pressão normal. Fornecendo certa quantidade de calor à mistura, verificamos que a temperatura não varia e o volume do sistema diminui $0,5\text{ cm}^3$. (Dados: densidades $d_{\text{gelo}} = 0,92\text{ g/cm}^3$ e $d_{\text{água}} = 1\text{ g/cm}^3$; calor latente de fusão do gelo $L_f = 80\text{ cal/g}$)
- Explique a diminuição de volume do sistema.
 - Calcule a massa de gelo que se transforma em água líquida.
 - Determine a quantidade de calor recebida pela mistura.

Solução:

- O volume da mistura diminui porque o gelo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ao receber calor, derrete, e sua fusão se verifica com **contração** de volume ($V_{\text{gelo}} > V_{\text{água líquida}}$).
- Chamando de $V_{\text{água}}$ o volume da água líquida, e de V_{gelo} o volume do gelo, correspondentes à mesma massa m que derrete, a variação de volume é dada por:

$$\Delta V = V_{\text{água}} - V_{\text{gelo}}$$

Mas:

$$d_{\text{água}} = \frac{m}{V_{\text{água}}} \Rightarrow V_{\text{água}} = \frac{m}{d_{\text{água}}}$$

e

$$d_{\text{gelo}} = \frac{m}{V_{\text{gelo}}} \Rightarrow V_{\text{gelo}} = \frac{m}{d_{\text{gelo}}}$$

Sendo assim, obtemos:

$$\Delta V = \frac{m}{d_{\text{água}}} - \frac{m}{d_{\text{gelo}}} \Rightarrow \Delta V = m \cdot \left(\frac{1}{d_{\text{água}}} - \frac{1}{d_{\text{gelo}}} \right)$$

Por essa fórmula, observe que, ao ocorrer a mudança de fase, a **variação de volume ΔV** será diretamente proporcional à massa da substância que sofre o processo.



Substituindo os valores fornecidos:

$$\Delta V = -0,5 \text{ cm}^3 \text{ (contração)}$$

$$d_{\text{água}} = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{gelo}} = 0,92 \text{ g/cm}^3$$

obtemos:

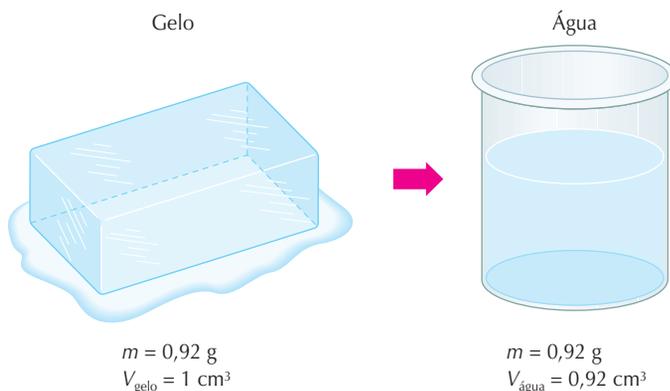
$$-0,5 = m \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{0,92} \right) \Rightarrow -0,5 = m \cdot \left(\frac{0,92 - 1}{0,92} \right) \Rightarrow -0,5 = m \cdot \frac{-0,08}{0,92} \Rightarrow \boxed{m = 5,75 \text{ g}}$$

Poderíamos chegar ao mesmo resultado de outro modo, sem deduzir a fórmula. Como a densidade do gelo é $0,92 \text{ g/cm}^3$ e a da água é 1 g/cm^3 , para cada $0,92 \text{ g}$ de gelo que derrete ocorre uma contração de $0,08 \text{ cm}^3$, conforme o esquema abaixo. Então:

$$\Delta V = V_{\text{água}} - V_{\text{gelo}}$$

$$\Delta V = 0,92 - 1$$

$$\Delta V = -0,08 \text{ cm}^3$$



A contração ocorrida é proporcional à massa de gelo que se derrete. Assim, por regra de três simples e direta:

$$\left. \begin{array}{l} 0,92 \text{ g} \text{ — } -0,08 \text{ cm}^3 \\ m \text{ — } -0,5 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} m = \frac{0,92 \cdot 0,5}{0,08} \Rightarrow \boxed{m = 5,75 \text{ g}}$$

c) A quantidade de calor recebida é: $Q = m \cdot L_F$. Como $L_F = 80 \text{ cal/g}$, temos:

$$Q = 5,75 \cdot 80 \Rightarrow \boxed{Q = 460 \text{ cal}}$$

Respostas: a) A fusão do gelo ocorre com contração; b) $5,75 \text{ g}$; c) 460 cal

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

P. 110 Ao fundir, o gelo se contrai. A variação de volume é proporcional à massa de gelo que derrete. Sendo $d_{\text{gelo}} = 0,92 \text{ g/cm}^3$ a densidade do gelo a 0°C , $d_{\text{água}} = 1 \text{ g/cm}^3$ a densidade da água a 0°C e $L_F = 80 \text{ cal/g}$ o calor latente de fusão do gelo, determine:

- a massa de gelo que deve derreter para reduzir de 2 cm^3 o volume de certa mistura de água e gelo a 0°C ;
- a quantidade de calor recebida durante o processo.

P. 111 Numa experiência em laboratório de Biologia, um animal foi introduzido numa mistura de água e gelo, sob pressão normal. Decorrido certo tempo,

houve contração de $0,64 \text{ cm}^3$ na mistura. No mesmo tempo, a contração teria sido $0,42 \text{ cm}^3$ sem a presença do animal.

- Determine a quantidade de calor que a mistura recebe do animal no intervalo de tempo considerado, sendo dados $d_{\text{gelo}} = 0,92 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{água}} = 1 \text{ g/cm}^3$ e $L_F = 80 \text{ cal/g}$.
- Admitamos que o referido tempo seja o necessário para que o animal, inicialmente a 30°C , entre em equilíbrio térmico com a mistura. Consideremos ainda que o animal não produza calor por processos metabólicos e que 20% do calor que ele cede se perca para o ambiente. Determine a capacidade térmica do animal.

Equilíbrio líquido-vapor. Ebulição e condensação

Objetivos

- ▶ Conceituar calor latente de vaporização e calor latente de condensação.
- ▶ Analisar a influência da pressão no ponto de ebulição para qualquer substância pura.

Termos e conceitos

- temperatura de ebulição
- panela de pressão
- autoclave

Conforme vimos no capítulo anterior, se fornecermos calor a uma substância pura na fase líquida, sob pressão constante, ela ferve, isto é, entra em ebulição numa temperatura θ_v característica, que permanece constante durante o processo (fig. 7). O calor que o líquido absorve por unidade de massa, enquanto ferve, constitui o **calor latente de vaporização** da substância. Durante a ebulição, coexistem as fases líquida e gasosa do material.

Se o vapor de uma substância pura perde calor sob pressão constante, ele se transforma em líquido (condensação ou liquefação) na mesma temperatura em que o líquido ferve (fig. 8). O calor perdido por unidade de massa durante essa mudança de fase é o **calor latente de condensação**, igual, em módulo, ao calor latente de vaporização.

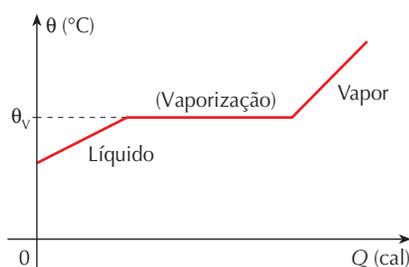


Figura 7. Curva de aquecimento de um corpo inicialmente líquido.

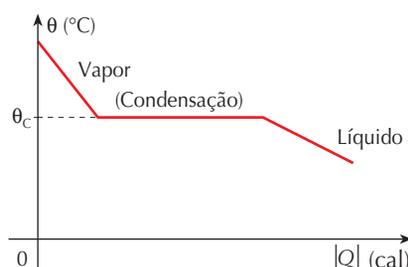


Figura 8. Curva de resfriamento de um corpo inicialmente na fase de vapor.

Para a água, os calores latentes na transição líquido-vapor, sob pressão normal, valem:

$$L_v = 540 \text{ cal/g} \quad L_c = -540 \text{ cal/g}$$

Pela análise do diagrama de fases verificamos que a temperatura de ebulição de um líquido depende da pressão exercida sobre ele. Para qualquer substância, se a pressão externa aumentar, o líquido ferverá numa temperatura mais elevada (fig. 9).

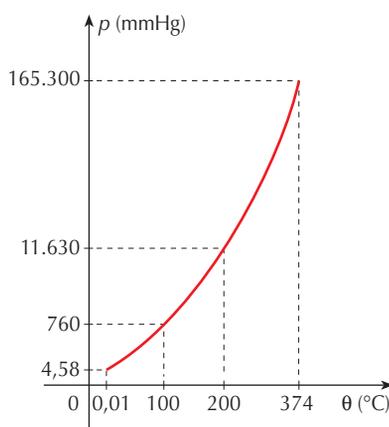
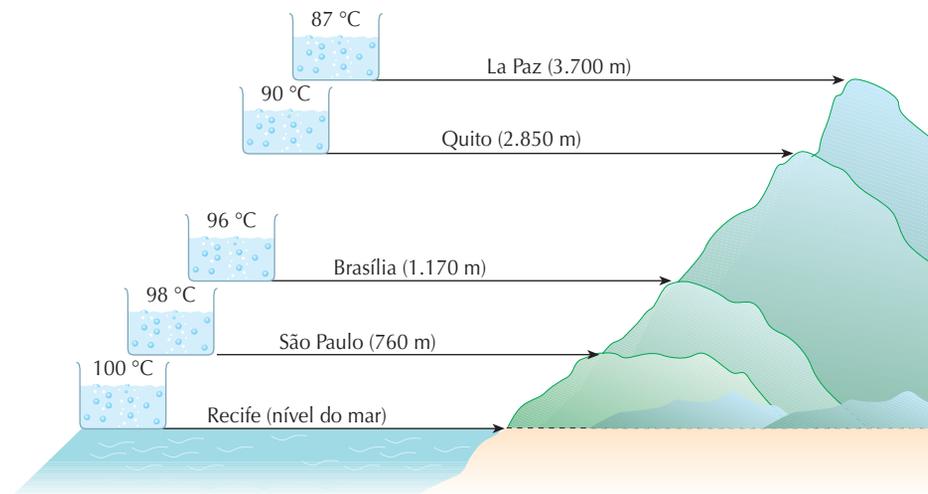


Figura 9. A curva de vaporização da água indica como a temperatura de ebulição varia com a pressão.

Esse fenômeno ocorre porque, na ebulição, há aumento de volume. Uma vez que o acréscimo de pressão comprime as moléculas umas contra as outras, torna-se mais difícil a sua separação. Assim, a vaporização somente será possível numa temperatura mais elevada, quando as moléculas tiverem maior grau de agitação.

A água, em particular, ferve a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao nível do mar, onde a pressão atmosférica é normal (1 atm). Em maiores altitudes, a ebulição da água ocorre em temperaturas mais baixas, porque a pressão atmosférica é menor.

Na **figura 10**, indicamos esquematicamente a temperatura de ebulição da água em diferentes localidades e diferentes altitudes. De modo aproximado, podemos dizer que a temperatura de ebulição da água diminui $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cada 1 km acima do nível do mar.



▲ **Figura 10.** A temperatura em que a água ferve depende da altitude.

No interior de uma panela de pressão, a água está sujeita a uma pressão maior que uma atmosfera (1 atm) e, por isso, ferve a uma temperatura superior a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**fig. 9**). Em consequência, os alimentos cozinham em menos tempo.



▲ **Figura 11.** Numa panela de pressão (foto 1), o vapor de água formado não escapa devido à presença de um contrapeso sobre o orifício de saída. Somente quando a pressão do vapor é igual à soma da pressão atmosférica com a pressão exercida pelo contrapeso é que começa a haver o escape de vapor, estabilizando a pressão interna. Nessa situação a água ferve a uma temperatura maior que $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, pois a pressão sobre o líquido é maior do que 1 atm. As autoclaves (foto 2), usadas na esterilização de instrumentos cirúrgicos em hospitais e consultórios dentários, baseiam-se no mesmo princípio.

EXERCÍCIO PROPOSTO

- P. 112** Numa panela de pressão, a água entra em ebulição a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quantas calorías são necessárias para aquecer e depois vaporizar totalmente 70 g de água, cuja temperatura inicial é $50\text{ }^{\circ}\text{C}$? O calor latente de vaporização da água a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ vale $523,1\text{ cal/g}$, e o calor específico médio da água líquida é igual a $1\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$.



Conteúdo digital Moderna PLUS <http://www.modernaplus.com.br>
Atividade experimental: *Influência da pressão na ebulição da água*



Pressão máxima de vapor. Isotermas de Andrews

Objetivos

- ▶ Conceituar pressão máxima de vapor, vapor saturante e vapor seco.
- ▶ Analisar a variação da pressão e do volume de um gás à temperatura constante.
- ▶ Conceituar ponto crítico.
- ▶ Compreender a influência da temperatura na pressão máxima de vapor.

Termos e conceitos

- transformação isotérmica
- vapor saturante
- vapor seco

Imaginemos que, no interior de um cilindro provido de êmbolo, seja colocado vapor de dióxido de carbono (CO_2) a 10°C e, **mantendo constante a temperatura**, seu volume seja diminuído.

Na **figura 12**, representamos as várias etapas do processo de compressão isotérmica do vapor, lançando os resultados obtidos no diagrama pV .

Inicialmente, à medida que o volume diminui, a pressão exercida pelo vapor aumenta, valendo, aproximadamente, a lei de Boyle (ver quadro abaixo). No gráfico a seguir, obtemos a curva abc .

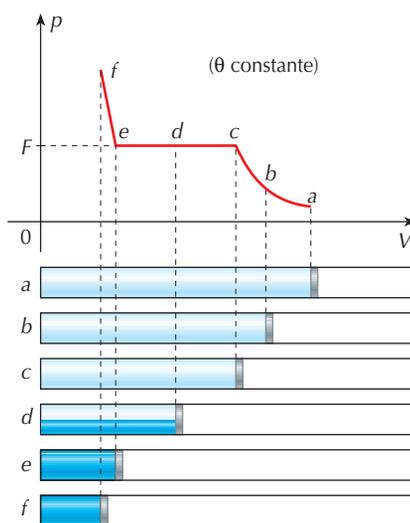


Figura 12. Compressão isotérmica de certa quantidade de vapor.

Lei de Boyle

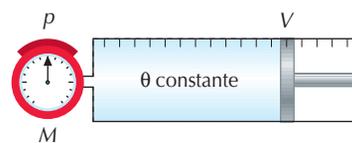
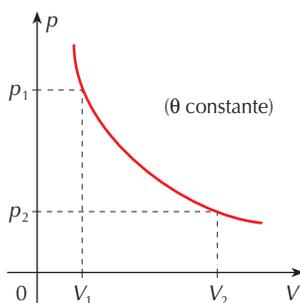
Quando um gás sofre uma transformação em que a temperatura se mantém constante (isotérmica), variam a pressão p , medida por um manômetro M , e o volume V .

Verifica-se que a pressão p e o volume V relacionam-se segundo a chamada lei de Boyle:

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \text{constante}$$

Dizemos que a pressão p e o volume V são inversamente proporcionais, isto é, quando, por exemplo, V duplica, p se reduz à metade e vice-versa.

Representando graficamente no diagrama pV , obtemos uma curva chamada **hipérbole equilátera**:



Prosseguindo a redução do volume, notamos que, a partir do estado *c*, ao ser atingida a pressão *F*, o vapor começa a se condensar. Durante a condensação do vapor, a pressão não mais se modifica, mantendo-se no valor *F*, e deixa de valer a lei de Boyle. Ainda no gráfico da **figura 12**, obtemos a reta *cde* paralela ao eixo dos volumes, denominada **patamar**.

No estado *e*, só existe líquido no sistema. A partir desse ponto, se o volume for diminuído, notamos que são necessárias grandes variações de pressão para produzir pequenas variações volumétricas. No gráfico, a reta *ef* é quase paralela ao eixo das pressões.

Na temperatura em que se realiza a experiência (10 °C), *F* é a maior pressão que o vapor de CO₂ pode exercer. Esse valor *F* constitui a **pressão máxima de vapor** à temperatura da experiência. A pressão máxima de vapor corresponde, portanto, ao equilíbrio **líquido-vapor**, sendo representada, no diagrama de fases, por um ponto da curva de vaporização.

Denominamos **vapor saturante** aquele que se encontra em presença do líquido e, portanto, exercendo a pressão máxima *F* (o ponto *d* da **fig. 12**). Chamamos de **vapor seco** aquele que não se encontra em presença do líquido, exercendo então uma pressão menor que a máxima ($p < F$).

Como conclusão dos fatos observados, podemos estabelecer:

O vapor saturante não obedece à lei de Boyle ($pV = \text{constante}$). A pressão por ele exercida (pressão máxima de vapor *F*) **não depende do volume** ocupado pelo vapor.

A influência da temperatura na pressão máxima de vapor foi bem estabelecida por Thomas Andrews (1813-1886), físico irlandês, quando realizou compressões isotérmicas em diferentes temperaturas para uma mesma substância.

Repetindo a experiência anterior (com o CO₂) em temperaturas sucessivamente mais elevadas (**fig. 13**), verificamos que, **quanto mais elevada for a temperatura, maior a pressão máxima *F*** em que ocorre a condensação. Além disso, o patamar do gráfico $p \times V$ diminui, isto é, com o aumento da pressão, a liquefação torna-se mais rápida. A uma temperatura característica da substância, denominada **temperatura crítica** ($\theta_c = 31\text{ °C}$ no caso do CO₂), o patamar se reduz a um simples ponto – o **ponto crítico** – e a condensação do vapor é instantânea. A curva obtida ligando-se as extremidades dos patamares (em azul na **fig. 13**) é denominada **curva de saturação**.

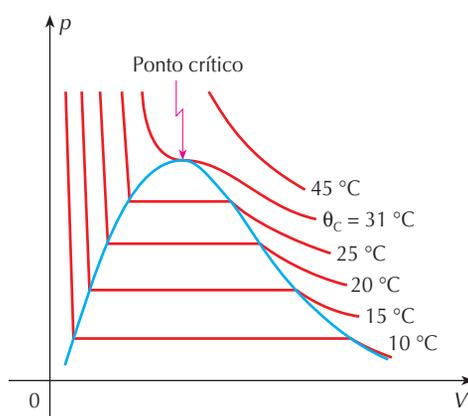


Figura 13. Isotermas de Andrews para o CO₂.

Em conclusão:

A pressão máxima de vapor *F* de uma substância varia exclusivamente em função da temperatura.

O maior valor possível para a pressão máxima de vapor de uma substância é a pressão crítica F_c , correspondente à temperatura crítica.

Se a compressão isotérmica ocorrer em temperatura superior à temperatura crítica θ_c , verifica-se que não mais ocorre condensação. A substância estará sempre na fase gasosa, obedecendo à lei de Boyle. Acima da temperatura crítica, a substância não é mais chamada de vapor, reservando-se a ela o nome de **gás**. Portanto:

Gás é a substância na fase gasosa numa temperatura superior à temperatura crítica. Um gás não se condensa por compressão isotérmica.

Levando-se em conta que a pressão máxima de vapor corresponde ao equilíbrio líquido-vapor da substância, a curva das pressões máximas de vapor, no diagrama de fases, é a curva de vaporização (fig. 14), que se estende do ponto triplo T ao ponto crítico C .

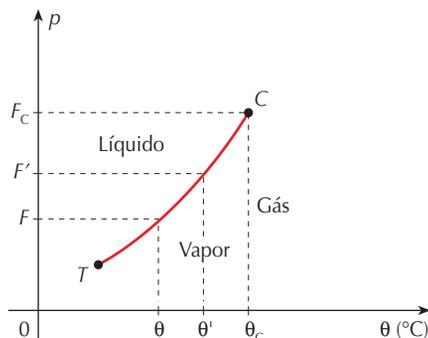


Figura 14. A curva de vaporização é a curva das pressões máximas.

Na tabela seguinte apresentamos os pontos críticos de algumas substâncias.

Substância	Pressão crítica	Temperatura crítica
Água	217,5 atm	374 °C
CO ₂	73 atm	31 °C
Oxigênio	49,7 atm	-119 °C
Hélio	2,26 atm	-267,9 °C

Observe que a água na fase gasosa é vapor até 374 °C. Acima dessa temperatura, a água é gás, não podendo ser liquefeita por compressão isotérmica. A substância que apresenta o menor valor de temperatura crítica e o menor valor de pressão crítica é o hélio.

Incluindo agora o ponto crítico, os diagramas de fases do CO₂ e da água assumem os aspectos apresentados na figura 15.

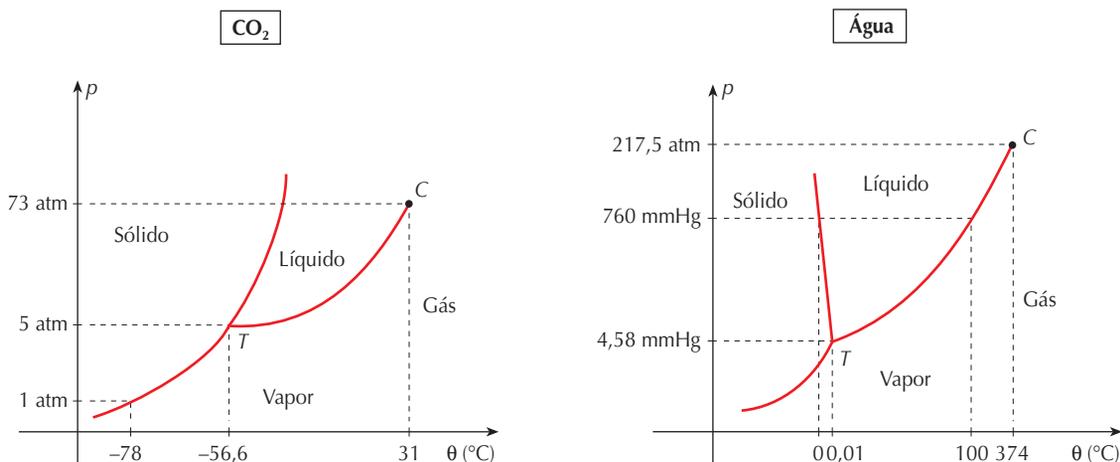


Figura 15. Diagramas de fases do CO₂ e da água (fora de escala), incluindo o ponto crítico C.

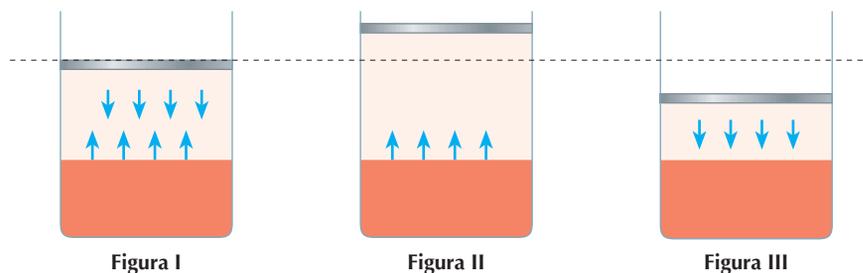
EXERCÍCIO RESOLVIDO

R. 37 No interior de um cilindro provido de êmbolo está um líquido volátil (por exemplo, éter) em equilíbrio com seu vapor. A temperatura se mantém constante. Responda:

- O equilíbrio entre o líquido e o vapor é estático ou dinâmico?
- Qual é a pressão exercida pelo vapor? Trata-se de vapor seco ou saturante?
- Que sucede ao sistema se elevarmos o êmbolo sem variarmos a temperatura?
- Que sucede ao sistema se baixarmos o êmbolo sem variarmos a temperatura?

Solução:

- O equilíbrio do líquido com o vapor é **dinâmico**. Em dado intervalo de tempo, a quantidade de líquido que se vaporiza é igual, em média, à quantidade de vapor que se condensa. No entanto, para fins práticos, é como se nenhuma molécula migrasse, seja do líquido para o vapor, seja do vapor para o líquido.
- Havendo equilíbrio entre líquido e vapor, a pressão que o vapor exerce é a **pressão máxima**, tratando-se, portanto, de **vapor saturante**.
- Se elevarmos o êmbolo (com θ constante), oferecendo maior volume, o **líquido se vaporiza**, pois, enquanto existir líquido e vapor no sistema, a pressão não pode variar, mantendo-se no valor da pressão máxima F .
- Se baixarmos o êmbolo (com θ constante), oferecendo menor volume, **há condensação de vapor**, de modo que a pressão continua no valor da pressão máxima F enquanto coexistirem vapor e líquido no sistema.



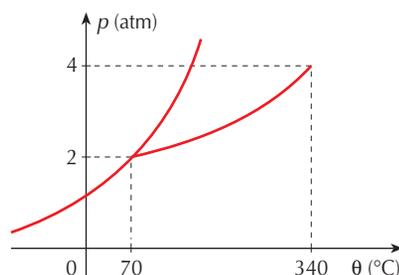
EXERCÍCIOS PROPOSTOS

P. 113 Um cilindro com pistão contém 30 cm^3 de vapor seco de certa substância, sob pressão normal. Se o pistão for movimentado, de modo que o vapor continue seco e o volume passe a 75 cm^3 , qual será a nova pressão do vapor? A temperatura se mantém constante durante o processo.

P. 114 Um cilindro de volume variável contém, inicialmente, 20 cm^3 de vapor saturante de uma substância a 10°C , exercendo uma pressão de 15 cmHg . Se o volume for reduzido à metade, sem alteração de temperatura, o que sucede à pressão exercida pelo vapor? Justifique.

P. 115 Considere que o diagrama de fases ao lado pertença a uma substância hipotética denominada **tomito**.

- Em que fase se apresenta tomito nas condições normais de pressão e temperatura?
- Se certa massa de vapor de tomito à temperatura de 300°C for comprimida isotermicamente, que mudança de estado poderá sofrer? Por quê?
- Localize o ponto triplo e o ponto crítico do tomito, explicando as características desses dois estados.



Umidade do ar. Evaporação

Objetivos

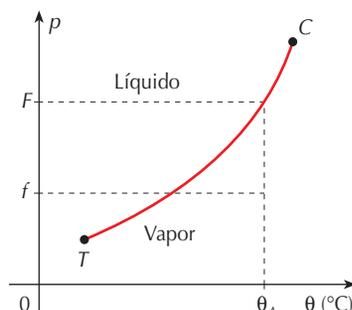
- ▶ Conhecer os fatores que interferem na velocidade de evaporação de um líquido.
- ▶ Compreender como ocorre a evaporação de um líquido.
- ▶ Reconhecer a evaporação em fenômenos do dia a dia.

Termos e conceitos

- umidade relativa
- líquidos voláteis
- líquidos fixos

O ar é uma mistura de gases da qual participa o vapor de água, exercendo uma pressão parcial f . Dizemos que o ar está saturado de vapor quando este existe em quantidade tal que esteja exercendo a pressão máxima de vapor F (fig. 16). Definimos **umidade relativa** ou **grau higrométrico** H do ar pela relação:

$$H = \frac{f}{F}$$



◀ **Figura 16.** À temperatura ambiente θ_A , a umidade relativa é dada por $H = \frac{f}{F}$.

Freqüentemente, a umidade relativa é expressa em porcentagem. Se o ambiente estiver saturado ($f = F$), a umidade relativa vale: $H = 1$ (ou 100%).

A evaporação é a vaporização espontânea de um líquido, sob quaisquer condições, como resultado da agitação térmica molecular. A qualquer temperatura, algumas moléculas do líquido adquirem energia cinética superior à média e conseguem vencer as forças de coesão entre as partículas, abandonando o líquido através da superfície livre.

A velocidade de evaporação v de um líquido (massa que se evapora na unidade de tempo) depende de uma série de fatores:

• Natureza do líquido

Nas mesmas condições (temperatura de 20 °C e pressão de 1 atm, por exemplo) há líquidos que se evaporam rapidamente (voláteis) e os que se evaporam lentamente (fixos). São exemplos do primeiro grupo o éter, o álcool, a gasolina, e do segundo grupo, o mercúrio e os óleos. Essa diferença está relacionada com a intensidade das forças de coesão entre as moléculas do líquido.

A gasolina, se deixada exposta, evapora rapidamente, por isso é considerada um líquido volátil. Já os óleos, nas mesmas condições, praticamente não evaporam e por isso são considerados líquidos fixos. ▶



• Pressão externa

A pressão externa (p_e) sobre a superfície livre do líquido representa um obstáculo à passagem das moléculas para a fase gasosa. Por isso, quanto maior a pressão externa sobre o líquido, mais lentamente ele evapora.

• Área da superfície livre

Quanto maior a área A pela qual as moléculas do líquido podem passar para a fase gasosa, maior a velocidade de evaporação. É por isso que a roupa, depois de lavada, deve ser estendida, para que seque mais rapidamente.

• Temperatura

Quanto maior a temperatura θ , maior a agitação térmica molecular. Por isso, aumentando-se a temperatura de um líquido, as moléculas passam a se agitar mais intensamente e um maior número delas abandona o líquido num dado intervalo de tempo, aumentando assim a velocidade de evaporação.

• Umidade

A passagem de moléculas do líquido para a fase gasosa e a passagem de moléculas de vapor para a fase líquida está constantemente ocorrendo junto à superfície do líquido. É um processo dinâmico. O líquido evapora porque é maior a quantidade de moléculas que passam para a fase gasosa. Entretanto, se a umidade for grande, isto é, a concentração de vapor junto à superfície do líquido for elevada, no balanço geral menos moléculas evaporam, o que representa uma diminuição da velocidade de evaporação.

O químico inglês John Dalton (1766-1844) estabeleceu empiricamente uma fórmula para traduzir essas influências:

$$v = \frac{K \cdot A \cdot (F - f)}{p_e}$$

Nessa fórmula, K representa uma constante característica do líquido, alta para os líquidos voláteis e baixa para os líquidos fixos; A é a área da superfície livre do líquido; p_e é a pressão externa sobre a superfície; F é a pressão máxima de vapor (que depende da temperatura); f é a pressão parcial de vapor na atmosfera (que caracteriza o grau de umidade do ambiente).

Como as moléculas que se vaporizam absorvem calor, a evaporação produz o chamado **frio por evaporação**. Há várias situações do dia a dia que podem ser explicadas com base nesse fenômeno, algumas das quais são descritas a seguir.

Um banhista sente mais frio ao sair da água, enquanto seu corpo está molhado, porque a água que fica em sua pele evapora, retirando calor do seu corpo. A água se conserva fresca em potes de barro porque, sendo o barro um material poroso, parte da água o atravessa e evapora, retirando calor da água que permanece dentro do pote.

A termorregulação do corpo humano baseia-se no fato de que o suor, ao evaporar, retira calor do corpo, mantendo constante a temperatura. O maior “calor” que sentimos em ambiente úmido deve-se ao fato de que a velocidade de evaporação é tanto menor quanto mais vapor exista no ar. Por exemplo: após uma rápida chuva, num dia quente, a sensação de calor se acentua, pois aumenta a quantidade de vapor junto à pele, dificultando a evaporação do suor. O vento e as correntes de ar produzidas por ventiladores amenizam essa sensação, por afastarem da pele o ar carregado de vapor.



Objetivos

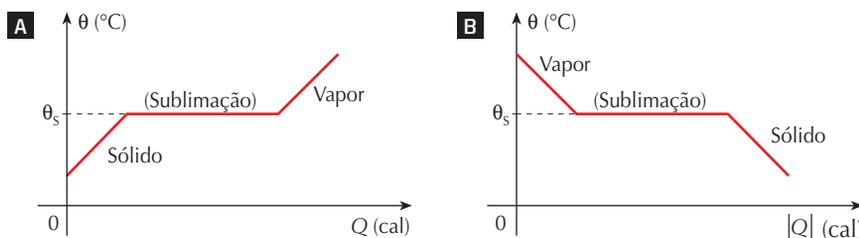
► Compreender como acontece a passagem do estado sólido para o estado de vapor.

► Reconhecer a sublimação em fenômenos do dia a dia.

Termos e conceitos

- cristalização
- gelo-seco

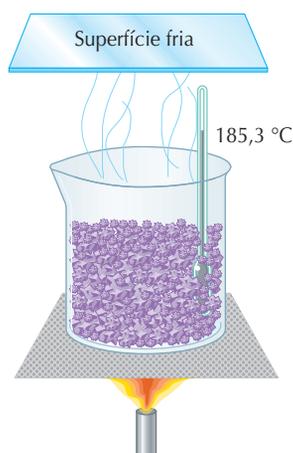
Se um sólido cristalino receber calor sob pressão constante, **inferior à pressão do ponto triplo**, ele sofrerá **sublimação** numa temperatura característica θ_s , que permanecerá constante durante o processo (fig. 17A). Se, sob a mesma pressão, o vapor da substância perder calor, ele se transformará em sólido (sublimação ou cristalização) à mesma temperatura em que ocorreu o processo anterior (fig. 17B).



► Figura 17. (A) Quando recebe calor, o sólido sublima-se à temperatura θ_s . (B) O vapor, ao perder calor, cristaliza-se à temperatura θ_s .

Qualquer substância (exceto o hélio) pode sublimar, dependendo das condições físicas a que esteja submetida. O iodo e o gelo-seco (CO_2 solidificado), porém, sublimam em condições fáceis de serem reproduzidas. Uma experiência bem simples pode ser realizada com o iodo sob pressão normal (fig. 18). Se aquecermos iodo cristalino em um recipiente, verificaremos que ele passa diretamente para a fase de vapor à temperatura de $185,3\text{ }^\circ\text{C}$. Se, acima do recipiente de onde saem os vapores de iodo, colocarmos uma superfície fria, notaremos a formação de cristais de iodo sobre ela, pois os vapores cristalizam-se ao entrar em contato com a superfície e ceder calor para ela.

O gelo-seco tem algumas aplicações práticas importantes. Uma delas é em carrinhos de sorvetes, com a finalidade de manter baixa a temperatura para a conservação do produto. Outra aplicação baseia-se no fato de o gelo-seco sublimar quando colocado em condições ambientes. Em espetáculos teatrais e musicais, um efeito especial interessante consiste em obter-se uma "nuvem de fumaça" mediante a colocação de pedaços de gelo-seco em água. Quando o gelo-seco sublima, os vapores de CO_2 que se formam constituem uma densa neblina, visível devido à presença de gotículas de água, resultantes da condensação do vapor de água do ambiente.



► Figura 18. Sublimação e cristalização do iodo.



► Gelo-seco (CO_2 sólido) sublimando.

O ciclo da água na natureza

Na natureza, a água está continuamente sofrendo mudanças de fase. A esse processo se dá o nome de **ciclo da água**.

A água líquida dos rios, lagos e mares, além da que provém da transpiração das plantas, evapora-se continuamente sob a ação do calor do Sol. Os vapores formados sobem e condensam-se nas camadas superiores da atmosfera, que são mais frias. As gotículas de água resultantes ficam em suspensão no ar, originando as **nuvens**. Em certas condições, essa água líquida se precipita na forma de chuva, completando então o ciclo.

Em algumas situações, porém, pode haver variações nesse ciclo. O vapor de água existente no ar, por exemplo, pode se condensar sem formar nuvens. Há regiões em que essa condensação, quando cai a temperatura, forma o **nevoeiro** ou **neblina** – que, assim como as nuvens, é constituído por gotículas de água em suspensão no ar. É comum também a formação do **orvalho**, em que os vapores de água se condensam sobre superfícies que estão em temperaturas mais baixas, como as superfícies dos vegetais.

Quando a temperatura cai muito, o estado sólido da água pode fazer parte do ciclo. A **chuva de pedra** ou **granizo**, por exemplo, é constituída por pedaços de gelo provenientes de nuvens submetidas a temperaturas baixas o suficiente para causar a solidificação de gotículas de água. A **neve** é um “nevoeiro sólido”, com a formação da água sólida cristalizada no sistema hexagonal (cristalização lenta), originando flocos. A **geada** é uma fina camada de gelo que se forma sobre o solo, as plantas etc., a partir do vapor de água atmosférico, quando a temperatura é muito baixa.



Orvalho



Granizo



Neve



Geada



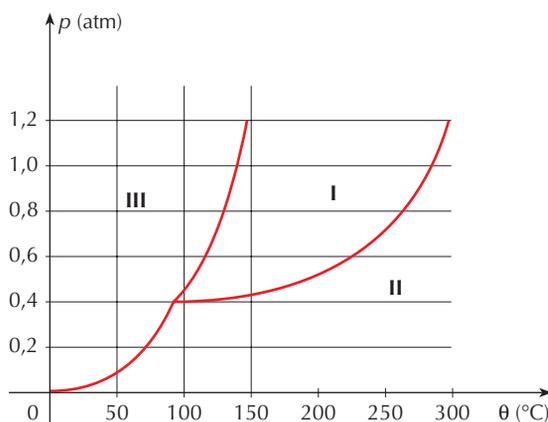
Nevoeiro ou neblina

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- P. 116** Num dia em que a temperatura ambiente é $20\text{ }^\circ\text{C}$, a pressão parcial de vapor-d'água na atmosfera é $7,0\text{ mmHg}$. Sabendo que a pressão máxima de vapor-d'água a $20\text{ }^\circ\text{C}$ é igual a $17,5\text{ mmHg}$, determine a umidade relativa do ar.
- P. 117** Calcule quanto diminui a temperatura de 100 g de éter quando evapora 1 g do líquido. O calor latente de vaporização do éter é 80 cal/g , e seu calor específico vale $0,5\text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$. Admita não haver trocas de calor com o ambiente.
- P. 118** Sob pressão normal, o gelo-seco (CO_2 na fase sólida) sublima-se a $-78,5\text{ }^\circ\text{C}$. Determine a quantidade de calor necessária para sublimar 50 g de gelo-seco à temperatura de sublimação. O calor latente de sublimação do CO_2 sob pressão normal é 142 cal/g .

EXERCÍCIOS PROPOSTOS DE RECAPITULAÇÃO

- P. 119** (UFMG) A figura mostra o diagrama de fase de uma substância hipotética. Observando o gráfico, responda às questões que se seguem.



- Associe as regiões I, II e III com as fases sólida, líquida e gasosa dessa substância. Justifique sua resposta.
- Estime a temperatura de ebulição da substância quando ela se encontra à pressão constante de $0,6\text{ atm}$. Explique o raciocínio utilizado.
- Responda se essa substância pode ser sublimada à pressão atmosférica normal. Justifique sua resposta com base nos dados apresentados no gráfico.
- Conceitue ponto triplo e estime-o para essa substância.

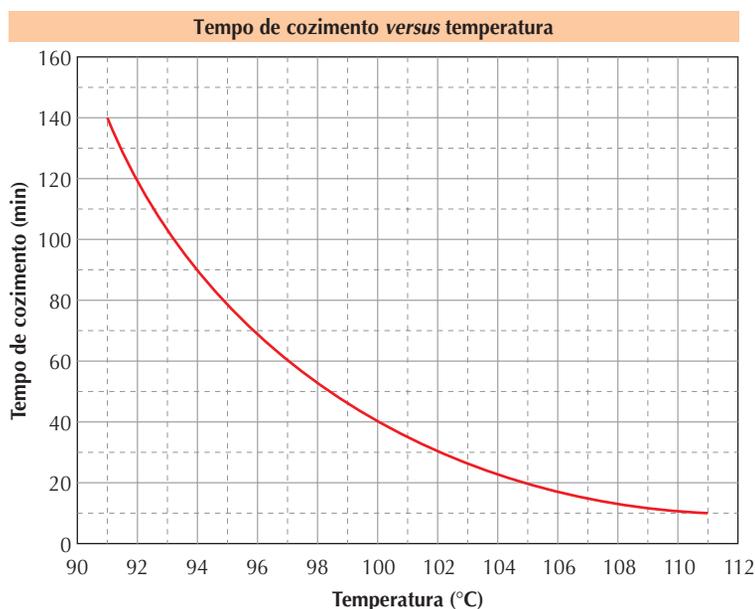
- P. 120** (Unifesp) Os líquidos podem transformar-se em vapor por evaporação ou ebulição. Enquanto a evaporação é um fenômeno espontâneo, restrito à superfície do líquido e que pode ocorrer a temperatura e pressão ambientes, a ebulição ocorre em todo o líquido, sob condições de pressão e temperatura determinadas para cada líquido. Mas ambas as transformações, para se efetivarem, exigem o consumo da mesma quantidade de calor por unidade de massa transformada.

- Quando as roupas são estendidas nos varais, ou a água no piso molhado de um ambiente é puxada com um rodo, tem-se por objetivo apressar a secagem – transformação da água em vapor – dessas roupas ou do piso. Qual é a causa comum que se busca favorecer nesses procedimentos? Justifique.
- Avalia-se que a área da superfície da pele de uma pessoa adulta seja, em média, da ordem de $1,0\text{ m}^2$. Suponha que, ao sair de uma piscina, uma pessoa retenha junto à pele uma camada de água de espessura média $0,50\text{ mm}$. Qual é a quantidade de calor que essa camada de água consome para evaporar? Que relação tem esse cálculo com a sensação de frio que sentimos quando estamos molhados, mesmo em dias quentes? Justifique (dados: densidade da água = 1.000 kg/m^3 ; calor latente de vaporização da água = 2.300 kJ/kg).



P. 121 (Unicamp-SP) No Rio de Janeiro (ao nível do mar), uma certa quantidade de feijão demora 40 minutos em água fervente para ficar pronta. A tabela abaixo fornece o valor da temperatura de fervura da água em função da pressão atmosférica, enquanto o gráfico fornece o tempo de cozimento dessa quantidade de feijão em função da temperatura. A pressão atmosférica ao nível do mar vale 760 mmHg e ela diminui 10 mm de mercúrio para cada 100 m de altitude.

Temperatura de fervura da água em função da pressão												
Pressão em mmHg	600	640	680	720	760	800	840	880	920	960	1.000	1.040
Temperatura em °C	94	95	97	98	100	102	103	105	106	108	109	110



- Se o feijão fosse colocado em uma panela de pressão a 880 mmHg, em quanto tempo ele ficaria pronto?
- Em uma panela aberta, em quanto tempo o feijão ficará pronto na cidade de Gramado (RS) na altitude de 800 m?
- Em que altitude o tempo de cozimento do feijão (em uma panela aberta) será o dobro do tempo de cozimento ao nível do mar?

P. 122 (UFF-RJ) Gelo-seco nada mais é que gás carbônico (CO_2) solidificado e sua aplicação vai de efeitos especiais em *shows* à conservação de alimentos. Tal substância é conhecida desde meados do século XIX e recebeu esse nome devido ao fato de não passar pela fusão, quando submetida à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, como ocorre com o gelo comum. Considere um cubo de 0,10 kg de gelo-seco, a -78°C , e um bloco de gelo comum de 1,0 kg, a -10°C , colocados em um recipiente. Desprezando a capacidade térmica do recipiente e a troca de calor com o ambiente:

- determine a temperatura de equilíbrio térmico;
 - descreva os elementos que comporão o sistema no equilíbrio térmico.
- (Dados: temperatura de sublimação do gelo-seco = -78°C ; temperatura de fusão do gelo comum = 0°C ; calor latente de vaporização do gelo-seco = 134 cal/g; calor específico do vapor de gelo-seco = 0,20 cal/g · °C; calor específico do gelo comum = 0,50 cal/g · °C)