

ção da temperatura. $A_1 B_1 C_1$ é a curva de saturação do decahydrato, $D_1 B_1 C_1$ a do sal anhydro; B_1 , intersecção destas curvas, o ponto de transição á pressão atmospherica. A parte superior apresenta as tensões de vapor em funcção das temperaturas. $A_2 B_2 C_2$ é a curva para as soluções saturadas do decahydrato, $D_2 B_2 E_2$ a que corresponde á solução saturada do sal anhydro; e $F B_1$ representa a tensão de vapor do decahydrato.

Deve notar-se que, enquanto a fórma com *menor concentração* de $Na_2 SO_4$ na phase liquida é mais estável, a solução saturada dessa fórma possui a *tensão de vapor mais elevada*; a curva das concentrações para os estados estáveis $A_1 B_1 E_1$, apresenta, do ponto de transição para E, uma curvatura nitidamente dirigida para baixo; pelo contrario, a curva das tensões de vapor das soluções saturadas para os estados estáveis, $A_2 B_2 E_2$, tem uma curvatura nitidamente dirigida para cima.

O heptahydrato mostra relações semelhantes ao sal anhydro, mas é muito instavel, visto que a tensão de vapor das suas soluções é menor, e maior a solubilidade do que a do decahydrato, decompondo-se neste sal e no sal anhydro. O seu ponto de transição é $24^{\circ},3$.

No ponto de transição do decahydrato estão em equilibrio as quatro phases: decahydrato, sal anhydro, solução e vapor; este ponto corresponde, pois, a uma pressão e temperatura definidas.

Este, como todos os systemas invariantes, podem fornecer á thermometria pontos tão rigorosamente determinados como o ponto de fusão de gelo, ponto invariante da agua. Nestes ultimos tempos têm-se proposto alguns destes pontos fixos fornecidos por

systemas binarios ou ternarios, alguns dos quaes têm a grande vantagem de se encontrarem na visinhança immediata da temperatura ambiente. Está neste caso o ponto de transição do sulfato de sodio decahydratado $32^{\circ},38$, como foi determinado, por meio do thermometro de hydrogenio, por RICHARDS a quem se devem tambem as determinações rigorosas dos seguintes:

Chromato de sodio.....	49,85
Carbonato de sodio.....	35,1
Hyposulfito de sodio.....	48,0
Brometo de sodio.....	50,7
Chloreto de manganez	57,8
Chloreto de estroncio	61,0
Phosphato de sodio.....	73,4
Hydrato de baryo.....	77,9

O systema de que tratamos possui outro ponto quadruplo em que o gelo e o decahydrato estão em equilibrio com a solução e vapor.

Abaixando sufficientemente a temperatura duma solução salina⁽¹⁾, ou se alcança o ponto de saturação e em seguida ha deposição de crystaes do sal, ou a solução congela, depositando gelo puro, o que depende da composição da solução salina original.

No primeiro caso augmenta e no segundo diminue a percentagem da agua na mistura, quando a temperatura desce; e em ambos tende para uma com-

(1) JAMES WALKER, *Introduction to physical Chemistry*, pag. 65.

posição limite em que gelo e sal crystallisam juntamente.

Isto é representado graphicamente na fig. 4 pelas linhas $B_1 A_1$, separação do sal da solução saturada, e $B_1 G_1$, separação do gelo; em A_1 toda a solução se solidifica, e é portanto a mais baixa temperatura a que póde existir a phase liquida (sob a pressão atmospherica); é o *ponto cryohydrico*. Ha na realidade uma linha cryohydrica, porque as variações de pressão produzem alterações da temperatura de transição; mas estas alterações, como outros effeitos da pressão sobre os systemas condensados, têm um valor insignificante.

O ponto quadruplo é o ponto cryohydrico, sob a pressão de saturação do systema.

Muitos saes possuem mais do que um hydrato estavel dentro de certos limites de temperatura e pressão. No sulfato de cobre, por exemplo, além do sal anhydro conhecem-se hydratos crystallinos com uma, tres e cinco moleculas de agua. As tensões de vapor destas phases e da solução são representadas por curvas distinctas. Tirando gradualmente agua a um crystal de $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$, o systema que primeiro se obtem é formado por esse sal e por $CuSO_4 \cdot 3H_2O$. Dos dois, tem o pentahydrato a tensão de vapor mais elevada, de modo que, enquanto não tenha desapparecido, a tensão de vapor do systema é a que corresponde ao sal com cinco moleculas de agua. Quando a agua presente está abaixo da proporção de tres moleculas para uma de $CuSO_4$, a pressão diminue até alcançar o valor que corresponde ao trihydrato, conservando-se depois constante até que seja attingido o estado $Cu_4SO \cdot H_2O$.

Com o desaparecimento do trihydrato, a pressão

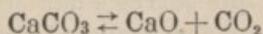
desce, tornando-se constante para o systema $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$.

Deve-se a PAREAU (1) a demonstração experimental destes factos: collocando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ numa bomba de ar e reduzindo gradualmente a pressão, achou a 30° :

Composição	$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,	$3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,	$2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,	$1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Tensão	46,3 ^{mm}	47,1 ^{mm}	29,9	29,7	4,4.

O ultimo numero, tensão de saturação do monohidrato, é quasi $\frac{1}{20}$ do da agua á mesma temperatura, de modo que o sulfato de cobre anhydro absorve agua duma atmospheria em que a tensão de vapor seja $\frac{1}{20}$ da tensão devida á propria agua, até que seja completamente convertido em $\text{Cu}_4\text{SO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; depois do que perde a sua efficacia e só torna a absorver agua quando o ar contém mais do que a bastante para saturar o trihydrato, ou cerca dum terço da tensão de saturação da agua pura.

O primeiro exemplo estudado de equilibrio dum systema binario em que um só componente é volatil foi a dissociação do carbonato de calcio, CaCO_3 , por effeito da elevação de temperatura. Como CaO não é volatil, ha uma curva definida da tensão de saturação do anhydrido carbonico correspondente á equação



(1) Ver VAN'T HOFF, *Leçons de Chimie physique*, t. I, pag. 56.

Neste caso o numero de componentes independentes é igual a 2, o numero de phases, igual a 3, e as unicas variaveis independentes são p e T . Eis os numeros determinados por LE CHATELIER (1):

Temperatura	547°	610°	625°	740°	745°	810°	812°	865°
Pressão	27	46	56	255	289	678	763	1333 mm.

c) Caso geral dum systema com dois componentes. — Pelas suas notaveis investigações sobre os hydratos gazosos, foi BAKKHUIS ROOZEBOOM quem primeiro eluci-

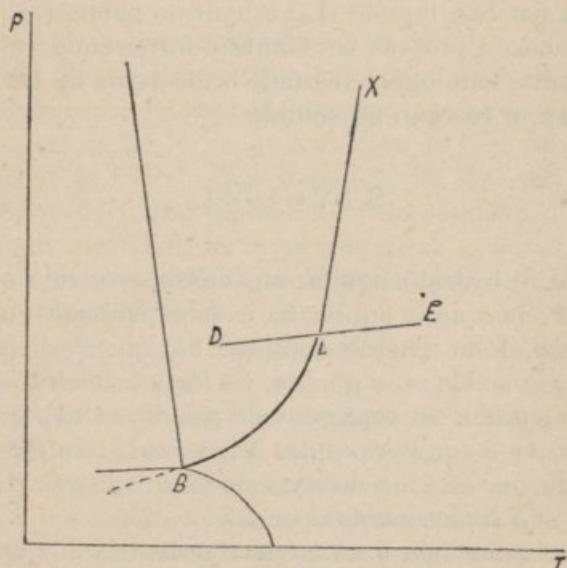
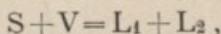


Fig. 5

(1) HENRY LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 102, p. 1243.

dou o caso geral em que ha mais duma phase de composiçãõ variavel. Tomemos para typo as misturas de SO_2 e H_2O .

Conhecem-se cinco phases, a saber: mistura gazosa, duas phases liquidas (soluçãõ de SO_2 em agua, e soluçãõ de agua em SO_2 liquido), hydrato solido $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e gelo. Só pôde haver equilibrio entre quatro phases, sendo conhecidos dois pontos quadruplos. Na fig. 5 estes pontos sãõ representados por B e L. Consideremos, em primeiro logar, o systema na visinhança do ponto L. A $12^\circ,1$ e á pressãõ de 1770^{mm} de mercurio, coexistem naquelle ponto as phases vapor (V), soluçãõ de SO_2 em agua (L_1), de agua em SO_2 liquido (L_2) e hydrato solido (S). Conservando a pressãõ constante e fornecendo calor ao systema, tem logar, segundo o theorema de LE CHATELIER, a reacçãõ no sentido



isto é, o hydrato liquifaz-se, desaparecendo algum vapor, porque a liquifaçãõ é acompanhada por expansãõ. Esta reacçãõ continúa até que desapareça a phase solida ou a gazosa. Se fôr a primeira, o systema passa a ser representado pela linha LE, que representa o equilibrio entre V_1 , L_1 e L_2 ; se fôr a segunda, os estados do systema formado por L_1 , L_2 e S, sãõ representados por LX.

LE é analogã a uma curva ordinaria das tensões de vapor, e, pela sua inclinaçãõ, representa o augmento, com a temperatura, da tensãõ de vapor do liquido, quando estãõ presentes as duas camadas. LX é analogã á curva que mostra a relaçãõ entre a pres-

são e o ponto de fusão dum solido; é, de facto, a curva dos pontos de fusão do hydrato.

Subtrahindo calor, a reacção tem lugar em sentido inverso, até que desapareça L_1 ou L_2 (o que depende das quantidades presentes) as curvas LD e LB representam respectivamente os estados dos sistemas (V, L_2 , S) e (V, L_1 , S).

Vemos assim que, passando o ponto quadruplo, desaparece alguma das quatro phases. É um ponto de transição para os pares S, V que só podem existir abaixo de $12^\circ,1$ e L_1 , L_2 que só podem existir acima de $12^\circ,1$. Nalguns casos o ponto quadruplo representa apenas aquella em que *uma* phase se divide noutras tres, de fórma que é o ponto de transição só para aquella phase.

As curvas que terminam em L dividem o campo em seis áreas que mostram as condições de pressão e temperatura sob que póde existir cada par de phases.

Dentro de BLE, vapor e solução de SO_2 em H_2O ;

acima de DLE, vapor e solução de H_2O em SO_2 ;

dentro de DLB, vapor e hydrato solido;

dentro de XLE, as duas soluções;

á esquerda de XLB, solução de SO_2 em H_2O e hydratico solido;

dentro de XLD, solução de H_2O em SO_2 e hydrato solido.

As quatro linhas representam as condições de existencia simultanea de tres phases:

LE, vapor e as duas soluções;

LX, as duas soluções e hydratos solidos;

LD, vapor, solução de H_2O em SO_2 e hydrato solido.

LB, vapor, solução de SO_2 em H_2O e hydrato solido.

Pelo ponto L são representadas as condições de existencia de quatro phases:

L, vapor, as duas soluções, o hydrato solido.

O ponto corresponde ao systema invariante, as linhas aos systemas univariantes e as áreas aos systemas bivariantes.

Seguindo a curva LB, encontra-se outro ponto quadruplo B ($-2^{\circ},6$ e 211^{mm}) a que estão em equilibrio as phases vapor, solução de SO_2 em H_2O , hydrato solido e gelo, e o campo em torno deste ponto póde tambem dividir-se em áreas por meio de linhas como em torno de L.

5. Systemas formados por tres componentes.—Um systema invariante com tres componentes deve ser formado por cinco phases. Têm sido observados numerosos exemplos de semelhantes systemas na dissolução dos saes duplos e dos saes acidos em presença do excesso dum dos constituintes do sal complexo; taes são os systemas FeCl_3 , HCl e H_2O ou FeCl_3 , NH_4Cl e H_2O , estudados por BAKKHUIS ROOZEBOOM.

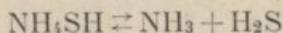
Um systema univariante deve ser formado por quatro phases. Seja, por exemplo, a decomposição do sulfato mercurico operada pela agua; ha tres componentes: acido sulfurico, oxido de mercurio e agua. O estado do systema só é completamente determinado pela fixação dum dos seus elementos variaveis, como a temperatura, se estiverem em presença quatro phases: o sulfato mercurico crystallizado, o sub-sulfato insolúvel, a solução e o vapor. Enquanto a solução não é saturada de sulfato mercurico, a quantidade

de acido sulfurico livre, na dissolução, não é determinada pela temperatura sómente.

6. A lei de acção de massa nos systemas heterogeneos. — Com uma certa restricção, a lei de GULDBERG-WAAGE applica-se ás phases fluidas dum systema heterogeneo. Cada uma destas phases póde considerar-se como um systema homogeneo, mas a concentração de certos componentes depende da sua presença sob as fórmas liquida e solida. Um solido ou um liquido volatil tem na phase gazosa uma concentração correspondente á sua tensão de vapor, e um solido ou um gaz tem na phase liquida a concentração limitada pela sua solubilidade.

Todas as substancias podem considerar-se como possuindo um certo grau de solubilidade e volatilidade, embora pequeno. De modo que numa reacção entre um solido e um gaz ou entre um solido e um liquido, deve considerar-se o equilibrio entre o vapor ou a solução do solido e o gaz ou o liquido. Daqui resulta que, na equação que exprime a lei de acção de massa, os factores que representam qualquer substancia solida têm valores que só dependem da temperatura e não da quantidade total; como, por exemplo, a concentração do seu vapor saturado ou da sua solução saturada. Este modo de ver recebeu em muitos casos justificação experimental.

A reacção



é reversivel e representa a sublimação do sulphydrato da ammonio solido. Suppondo que o solido se vola-

tilisa sem se decompôr e a dissociação tem logar no estado gazoso, temos para a phase gazosa a equação

$$\frac{C_{\text{NH}_3} \times C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{NH}_4\text{S}}} = \text{const.};$$

mas o sulphurato gazoso tem concentração constante, porque está em presença do solido, de modo que

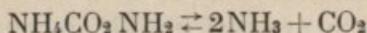
$$C_{\text{NH}_3} \times C_{\text{H}_2\text{S}} = \text{const.}$$

Não havendo ammoniaco ou hydrogenio sulfurado livres, as concentrações dos gazes são eguaes, e a concentração e a tensão de cada um são determinadas para uma temperatura dada. Como uma volatilisação simples, a dissociação tem tensão de saturação definida, não obstante a reacção dar logar á formação de dois gazes. ISAMBERT determinou para a tensão os valores 13,2^{cm} a 4°,2 e 77, ^{cm} a 32°,6.

Quando o ammoniaco ou o hydrogenio sulfurado está em excesso, o producto das tensões parciaes é egual a um quarto do quadrado da tensão total no primeiro caso. Por exemplo, a 17°,3 a tensão de dissociação é de 30^{cm}; a de cada constituinte egual a 15^{cm}; e o producto $p_{\text{NH}_3} \times p_{\text{H}_2\text{S}}$ egual a 225. Juntando hydrogenio sulfurado em quantidade sufficiente para produzir no aparelho a pressão 11^{cm}, a tensão parcial de H₂S eleva-se a 21,4, enquanto a do ammoniaco desce a 10^{cm},3; o producto 10,3 × 21,4 é egual a 220, que póde considerar-se bastante proximo de 225. Muitas outras experiencias confirmam este facto,

cuja justificação theorica se encontra no livro de NERNST (1).

A dissociação do carbamato de ammonio



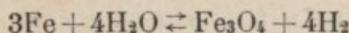
tem logar segundo a equação

$$C_{\text{NH}_3}^2 \times C_{\text{CO}_2} = \text{const.};$$

visto que o carbamato entra na phase gazosa com concentração constante e muito pequena. Sendo p a tensão de dissociação e não havendo excesso de qualquer dos productos, é $\frac{p}{3}$ a tensão parcial de CO_2 e $\frac{2p}{3}$ a de NH_3 , de modo que, substituindo as tensões ás concentrações (2), a constante na equação é $\frac{4}{27} p^3$.

As experiencias de HORTZMANN e ISAMBERT confirmam plenamente esta conclusão.

Considerando constantes na phase gazosa as concentrações de Fe e de Fe_3O_4 , applica-se á reacção



a equação

$$C_{\text{H}_2}^4 / C_{\text{H}_2\text{O}}^4 = \text{const.}$$

Extrahindo a raiz quarta,

$$C_{\text{H}_2} / C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const.},$$

(1) NERNST, *Theoretical Chemistry*, pag. 399.

(2) Nos gazes as concentrações e as tensões são proporçionaes ao numero de moleculas contidas num volume dado.

isto é, a reacção procede num ou noutro sentido, até que se estabeleça uma proporção determinada entre a concentração do hydrogenio e a do vapor de agua, o que DEVILLE verificou por meio da experiencia (1).

Mantinha o systema a 440°, e, para assegurar uma pressão definitiva do vapor de agua, punha o apparelho em communicação com uma retorta contendo agua a 0°, numa experiencia, a 11°5, noutra. A pressão de H₂O era a de saturação a estas temperaturas (4,6 e 10,1 mm.), enquanto a do hydrogenio, medida pelo manometro, tinha os valores 25,8 e 57,9. No primeiro caso é C_{H₂}/C_{H₂O} igual a 5,6 e, no segundo, a 5,7, numeros muito proximos, attendendo ás difficuldades experimentaes a vencer.

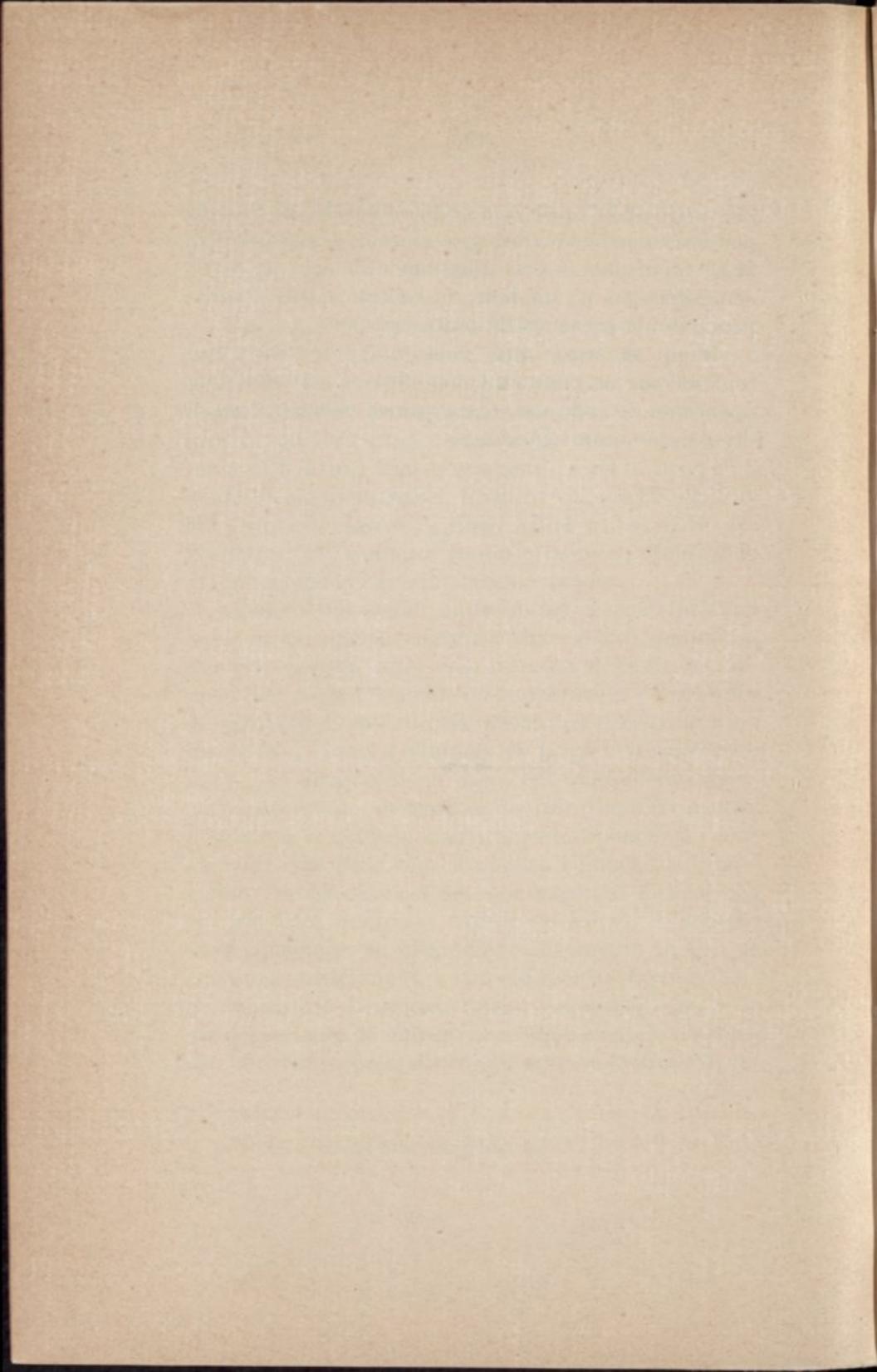
Quando um solido entra numa reacção que tem logar numa solução, deve attribuir-se-lhe, segundo a theoria exposta, uma concentração definida na solução, cujo grau depende da temperatura e um pouco da pressão. É sabido que mesmo os saes chamados insolueis, como o chloreto de prata e o sulfato de baryo, se dissolvem na agua em quantidades apreciaveis. Contudo, devemos notar que o equilibrio entre o solido e a solução comprehende apenas as substancias que nella têm a mesma composição que o solido. Se ha dissociação, por exemplo dissociação electrolytica, enquanto existir sal solido, a solução deve considerar-se saturada relativamente ao sal que contém por decompôr, e não em relação á quantidade de substancia dissociada (iões), quantidade que póde ser dependente de outros corpos que existam na solução. Devemos, pois, distinguir entre *solubildade ap-*

(1) NERNST, *Theor. Chemistry*, pag. 402.

parente, medida pela quantidade total do sal tomada por unidade de volume da solução, e *solubilidade real*, representada pela quantidade de sal que existe sem alteração na unidade de volume e que é independente da presença de outros corpos.

Daqui se segue que, misturando dois saes que tenham um ião commum, modifica-se a solubilidade apparente de cada um, visto que se altera o grau de dissociação, como já vimos.





INDICE DAS MATERIAS

BIBLIOGRAPHIA	Pag. VII
---------------------	----------

INTRODUÇÃO

Os equilibrios chymicos. — Relações entre as transformações chymicas e as transformações physicas. — As forças chymicas. — Importancia pratica do estudo dos equilibrios chymicos.....	3
--	---

CAPITULO I

Thermodynamica

Primeira lei. — Transformações reversiveis e transformações não reversiveis. — Segunda lei. — Equação de CLAPEYRON. — A entropia. — Possibilidade duma transformação. A entropia como criterio de equilibrio. — Deducção da lei de acção de massa — Influencia da temperatura sobre o equilibrio homogeneo. — Systemas heterogeneos. Phases. Uma consequencia do principio da entropia. — Numero dos componentes independentes dum systema. — Regra das phases.....	19
---	----

CAPITULO II

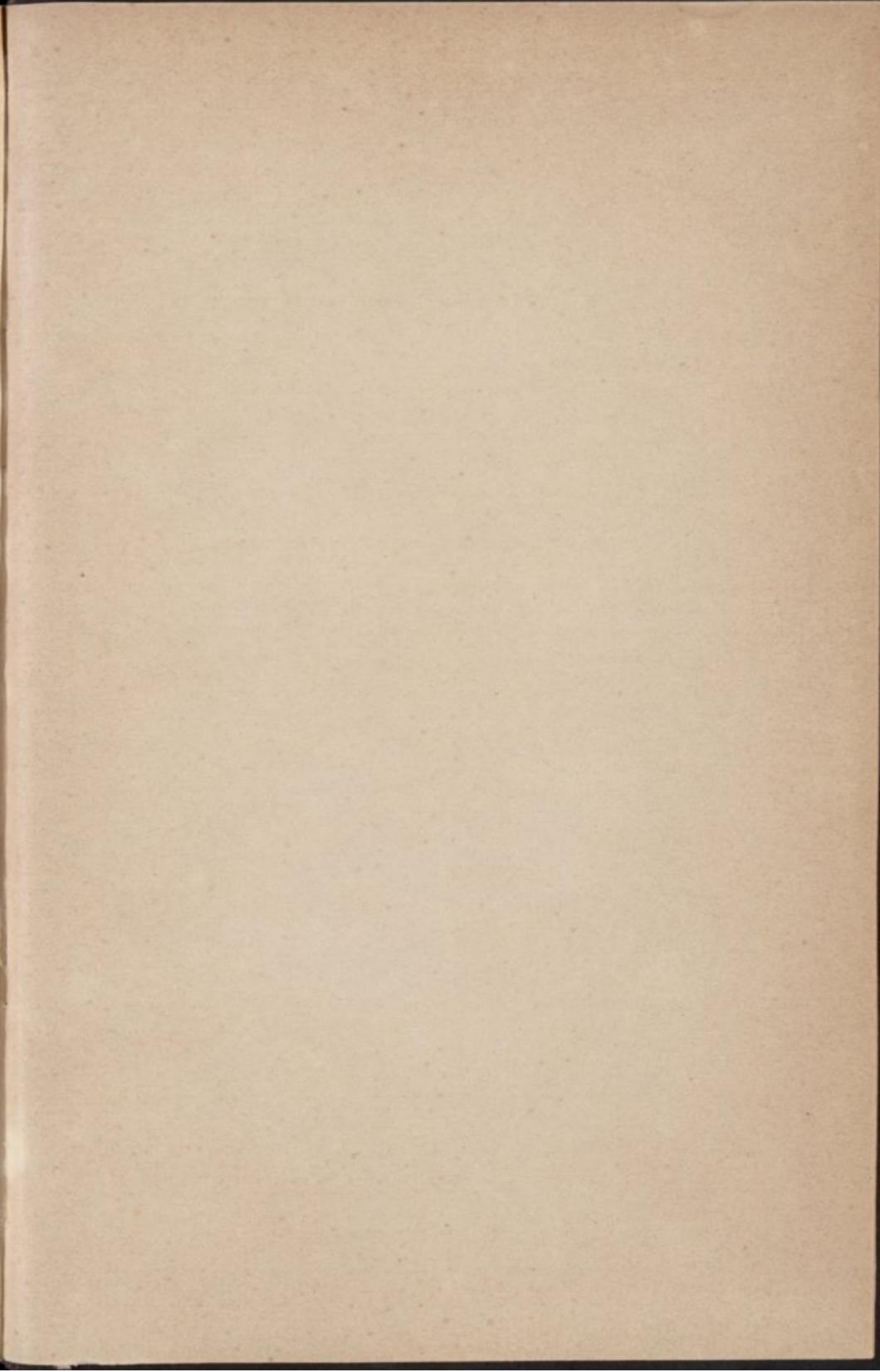
Equilibrio nos systemas homogeneos

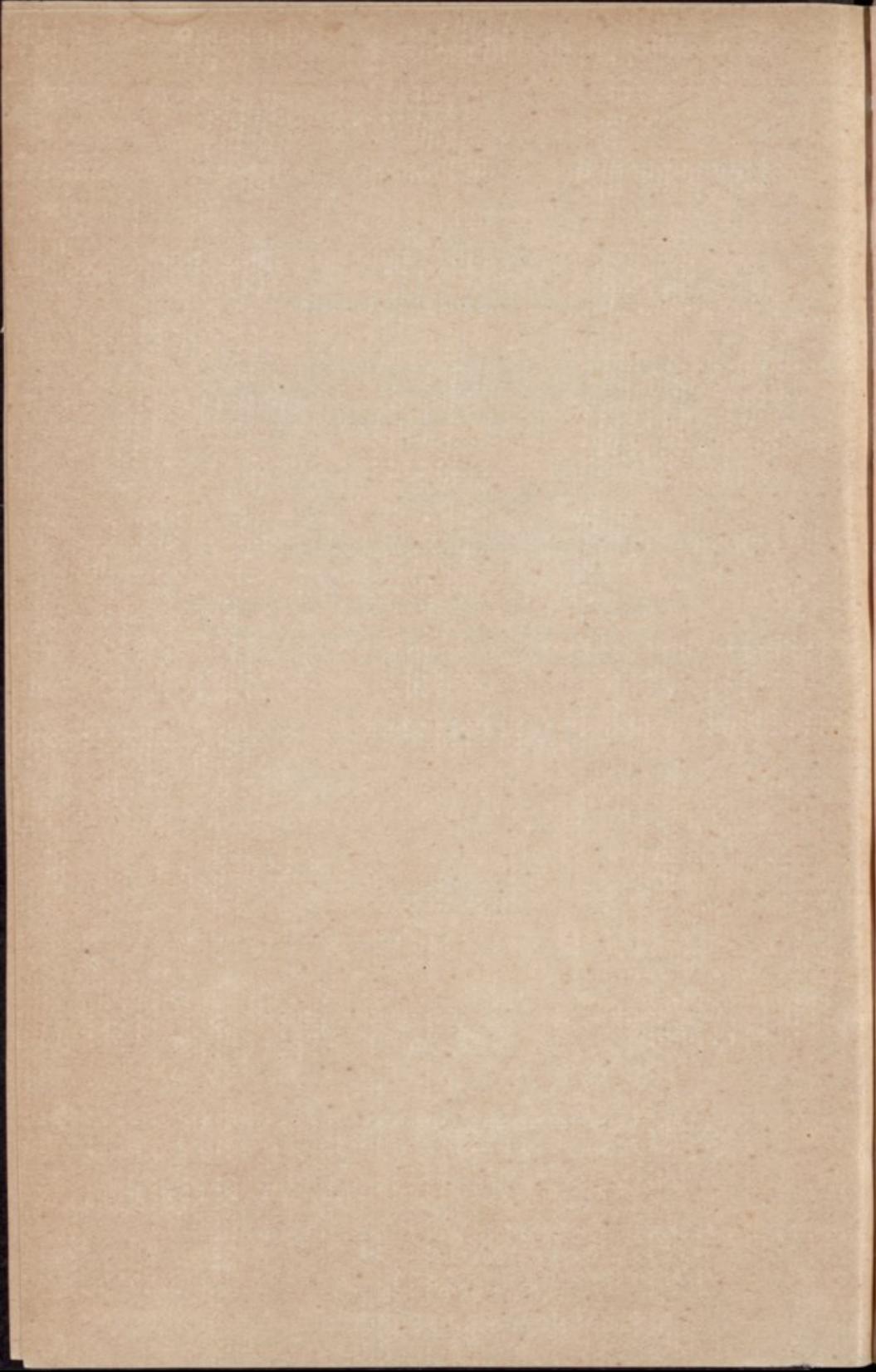
	Pag.
Lei de GULDBERG e WAAGE. — Equilibrio em systemas de gases. — Equilibrio em systemas liquidos homogeneos — Aidez. — Dissociação hydrolytica.....	55

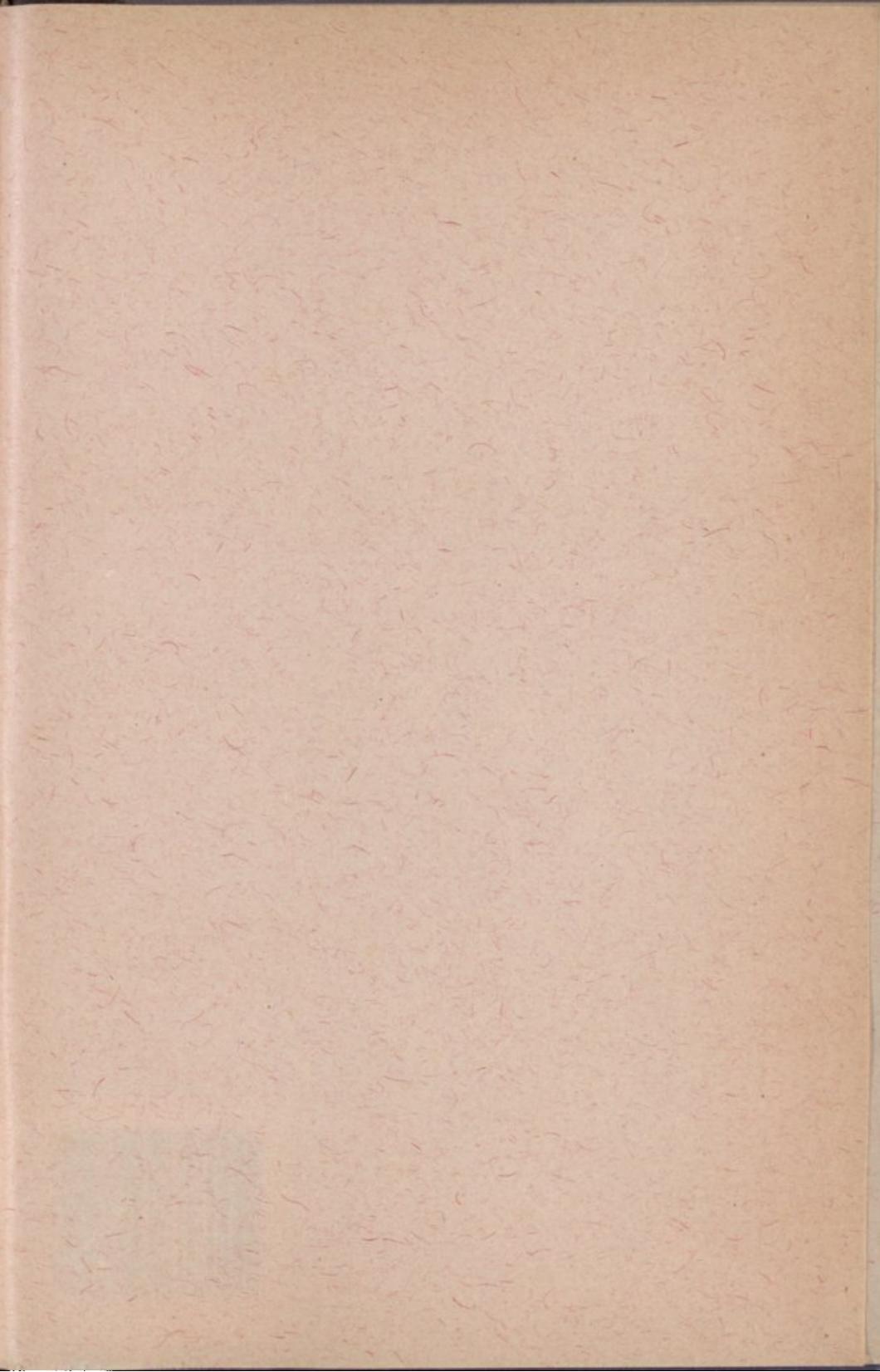
CAPITULO III

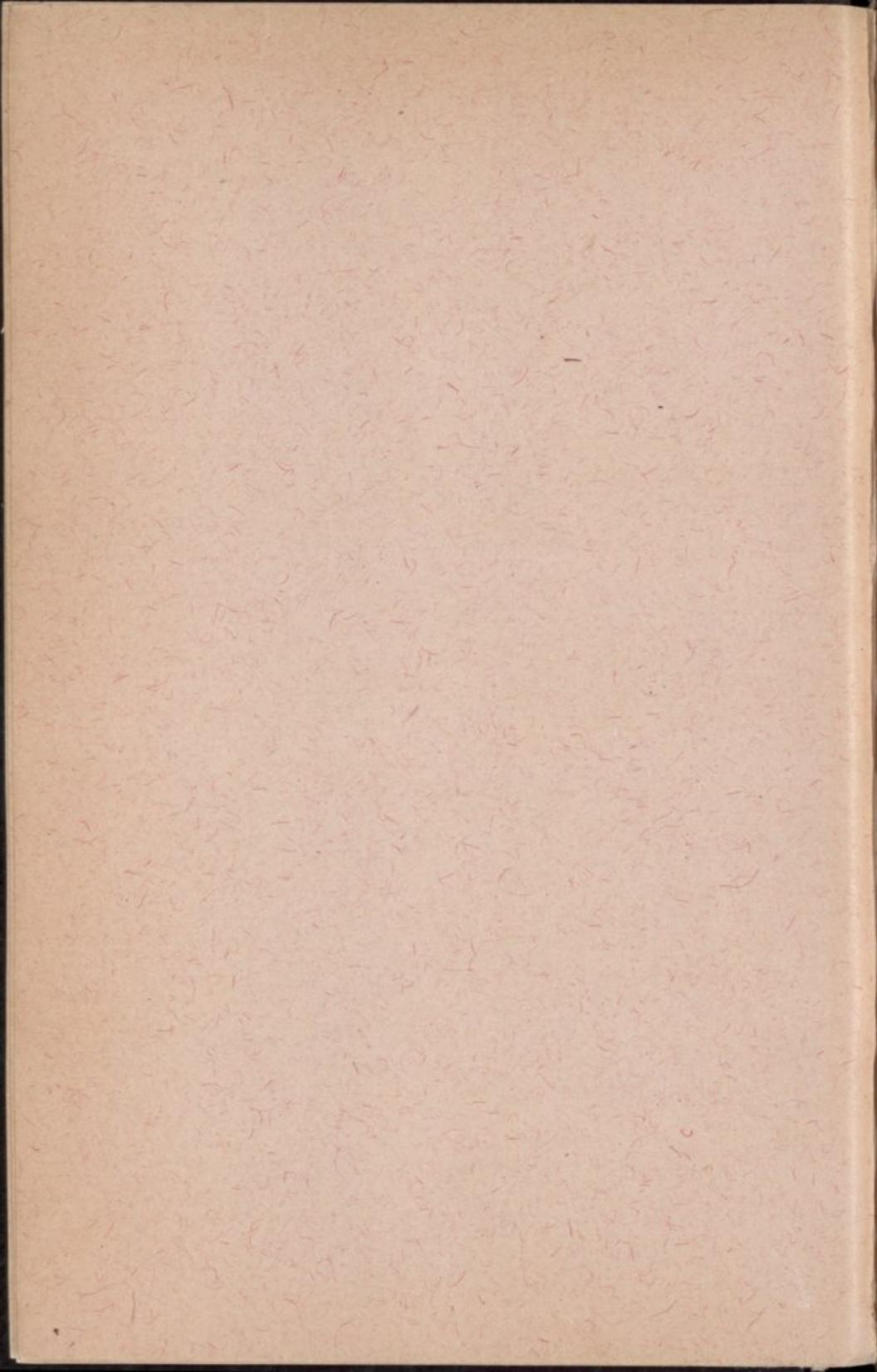
Equilibrio nos systemas heterogeneos

Classificação de TREVOR. Theorema de LE CHATELIER. — Pontos de transição. — Um componente. — Dois componentes. — Tres componentes. — Lei de acção de massa.	87
---	----



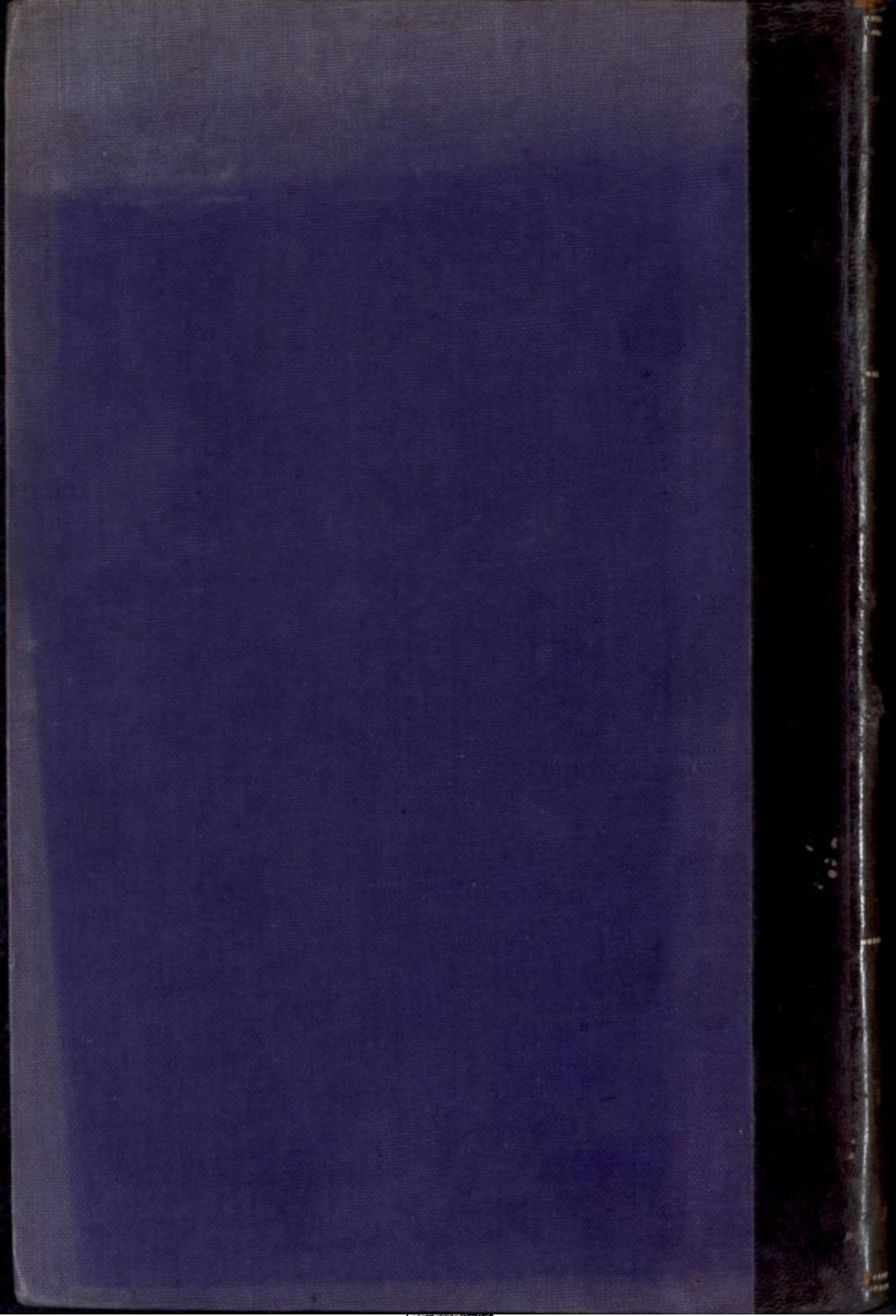








60984 81800



19002
A. DE CARRY LABO - DISSERTATAÇÃO DE BACHARADO DE CONCURSO
PHILIPINO