

## 10-Transições de Fase

A termodinâmica permite estudar as condições de equilíbrio de mudanças como a fusão do gelo, a dissolução do açúcar, a vaporização do benzeno ou a transformação do enxofre monoclinico em rômico. Certos princípios fundamentais aplicam-se a todos esses fenômenos que são exemplos de mudanças de estado de agregação ou *mudanças de fase*.

### 1 Fases

A palavra *fase* tem origem grega, e significa aparência. Dizemos que um sistema é *homogêneo* ou que consiste de *uma única fase*, se é *uniforme, na composição química e no estado físico*. Como exemplos temos uma porção de ar, um copo de água ou um pedaço de gelo.

Um sistema *heterogêneo* consiste de mais de uma fase. Água com pedaços de gelo é um sistema de duas fases. Um frasco com benzeno líquido em contato com seu vapor e ar é um sistema de duas fases. Em sistemas consistindo apenas de gases só pode haver uma fase de equilíbrio, pois todos os gases são miscíveis em todas as proporções, a menos que ocorra alguma reação química, como por exemplo,  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ . Os líquidos podem apresentar uma, duas ou mais fases, dependendo da miscibilidade. Muitas fases sólidas diferentes podem coexistir.

### 2 Componentes

A composição de um sistema pode ser completamente descrita em termos dos *componentes* presentes no mesmo. Os componentes são definidos como os constituintes de um sistema cujas concentrações podem *variar de maneira independente* nas várias fases.

Um modo mais prático de definir o *número de componentes* é dizer que é igual ao número total dos diferentes constituintes químicos do sistema, menos o número das reações químicas distintas que pode ocorrer entre os mesmos, no sistema. Uma *reação química distinta* é uma que não pode ser escrita simplesmente como uma sequência de outras reações do sistema.

Consideremos como exemplo o sistema consistindo de carbonato de cálcio, óxido de cálcio e dióxido de carbono. Temos três constituintes químicos distintos ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$ ) e uma reação entre os mesmos,



Portanto o número de componentes é  $c = 3 - 1 = 2$ .

É necessário um exame cuidadoso de cada sistema individual para decidir qual a melhor escolha dos componentes. Geralmente é interessante escolher como componentes os constituintes que não podem se converter em outros pelas reações que ocorrem no sistema. Assim, o  $\text{CaCO}_3$  e o  $\text{CaO}$  seria uma escolha possível para o sistema acima. Enquanto a escolha da *individualidade* dos componentes é mais ou menos arbitrária, o *número* de componentes é sempre definitivamente fixado em cada caso.

### 3 Graus de liberdade

Para a descrição completa de um sistema é necessário fornecer os valores numéricos de certas variáveis. Essas variáveis são escolhidas entre as funções de estado do sistema, como pressão, temperatura, volume, energia, entropia, e as concentrações dos diversos componentes nas diferentes fases. Não é preciso estabelecer explicitamente os valores de todas as variáveis possíveis, pois o conhecimento de algumas delas define exatamente o das outras. A descrição completa, no entanto, requer pelo menos um fator capacitivo (extensivo), porque senão a massa do sistema ficaria indeterminada.

Um aspecto importante dos equilíbrios entre fases é que não dependem das quantidades das fases presentes. Ao discutir o equilíbrio entre fases, não é preciso, portanto, considerar os fatores extensivos que expressam as massas das fases, apenas os fatores intensivos, como temperatura, pressão e concentração. Entre essas variáveis um certo número pode variar independentemente, e as restantes são fixadas pelos valores das anteriores e pelas condições termodinâmicas do equilíbrio. O número de variáveis de estado intensivo que podem variar independentemente, sem alterar o número de fases, é chamado *número de graus de liberdade* do sistema, ou algumas vezes, *variança*.

Uma certa quantidade de gás puro, por exemplo, pode ser completamente especificada por duas variáveis quaisquer dentre a pressão, o volume e a temperatura. Conhecidas duas delas, a terceira pode ser calculada. É portanto, um sistema com dois graus de liberdade ou *bivariante*. Para o sistema água-vapor é necessário apenas uma variável para determinar o estado. Em qualquer temperatura, a pressão de vapor em equilíbrio com a água líquida tem um valor fixo. O sistema tem apenas uma grau de liberdade, e é chamado *univariante*.

## 4 Teoria geral do equilíbrio - potencial químico

Sob condições de temperatura e pressão constantes, qualquer transformação do sistema se faz de um estado de energia livre mais alta  $G_1$  para um de energia livre mais baixa  $G_2$ . Por esta razão, é natural pensar que a energia livre  $G$  é um potencial termodinâmico e que toda transformação representa a passagem do sistema de um estado de potencial mais elevado para outro mais baixo. Evidentemente, a escolha de  $G$  como função potencial é condicionada à condição de  $T$  e  $p$  constantes. Se  $T$  e  $V$  são constantes,  $F$  é que seria a função potencial apropriada. Se  $T$  e  $S$  são constantes, a função é  $H$ , e assim por diante.

Se um sistema contém mais de um componente em uma dada fase, seu estado não pode ser especificado sem alguma informação precisa sobre a *composição* daquela fase. Além de  $p$ ,  $V$  e  $T$  precisamos novas variáveis, que meçam as quantidades dos diferentes constituintes químicos do sistema. Escolhendo o *mol* como medida química, representamos por  $n_1, n_2, \dots, n_i$  o número de moles dos componentes 1, 2,  $\dots, i$  da fase em questão.

Portanto, cada função termodinâmica depende tanto desses  $n_i$  quanto de  $p$ ,  $V$ ,  $T$ . Dessa forma, para a diferencial da energia livre de Gibbs temos,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i. \quad (1)$$

Vimos que  $dG = -SdT + Vdp$  para um sistema qualquer com composição constante, isto é, quando  $dn_i = 0$  para todos os componentes. Portanto,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i. \quad (2)$$

Os coeficientes dos  $dn_i$  foram introduzidos por Gibbs, que os chamou potencial químico, representado por  $\mu_i$ ,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}. \quad (3)$$

É a variação da energia livre dos sistema por unidade de variação do número de moles da componente  $i$ , quando são mantidos constantes a temperatura, a pressão e o número de moles de todos os outros componentes. Os potenciais químicos medem, portanto, de que modo a energia livre de uma fase depende das mudanças de sua composição.

A equação (2) pode então ser reescrita como,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (4)$$

Dizemos que uma equação como essa, que inclui a variação de uma função termodinâmica em função do número de moles dos diferentes componentes, aplica-se a um *sistema aberto*. A temperatura e pressão constantes,

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i, \quad T, p \text{ constantes.} \quad (5)$$

Em cada fase de um sistema de diversas fases aplica-se uma equação desse tipo, em que a transferência de massa  $dn_i$  se dá de uma fase para outra. Supondo a fase *fechada*, de modo que não seja permitida a transferência de massa através de suas fronteiras, aplicando a condição de equilíbrio  $dG = 0$ ,

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0, \quad T, p \text{ constantes, fase fechada.} \quad (6)$$

Deve-se considerar, no entanto, o sistema inteiro, constituído de várias fases, como fechado,

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\gamma dn_i^\gamma + \dots = 0, \quad (7)$$

em que  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , representam as diversas fases. Pode haver transferência de componentes através das fronteiras das fases do sistema, mas para o sistema como um todo não pode haver nem entrada nem saída de massa.

Adiante veremos outros aspectos e aplicações do potencial químico. No momento, a nova função  $\mu$  será usada para acompanhar a dedução da *regra das fases* dada por Gibbs, que é a equação fundamental governando o equilíbrio entre fases.

## 5 Condições de equilíbrio entre fases

Para um sistema com diversas fases, existem algumas condições para que haja equilíbrio.

No caso do equilíbrio térmico é necessário que as temperaturas de todas as fases sejam as mesma, de outro modo fluiria calor de uma fase para outra. Essa condição, bastante intuitiva, pode ser demonstrada considerando-se duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  a temperaturas  $T_\alpha$  e  $T_\beta$ . Vimos que  $dS = 0$  é a condição de equilíbrio a volume e composição constantes. Sejam  $S_\alpha$  e  $S_\beta$  as entropias das duas fases entre as quais tenha havido uma transferência de calor  $\delta q$  de  $\alpha$  para  $\beta$  no equilíbrio. Então,

$$dS = dS_\alpha + dS_\beta = 0,$$

ou,

$$-\frac{\delta q}{T_\alpha} + \frac{\delta q}{T_\beta} = 0.$$

Portanto,

$$T_\alpha = T_\beta. \quad (8)$$

Para o equilíbrio mecânico é necessário que as pressões de todas as fases sejam iguais, senão uma fase teria seu volume alterado. A condição de equilíbrio quando o volume total e a temperatura são constantes é  $dF = 0$ . Supomos que uma fase tem seu volume aumentado de  $\delta V$ , enquanto outra tem seu volume diminuído de  $\delta V$ . Então,

$$dF = p_\alpha \delta V - p_\beta \delta V = 0,$$

ou,

$$p_\alpha = p_\beta. \quad (9)$$

Além das condições acima, é necessário haver equilíbrio químico. Consideremos duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  a temperatura e pressão constantes, e que  $n_i^\alpha$  e  $n_i^\beta$  representam o número de moles de um componente particular  $i$  nas duas fases. Da condição de equilíbrio  $dG = 0$ ,

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = 0.$$

Supomos que o processo consistiu na retirada de  $\delta n_i$  moles do componente  $i$  da fase  $\alpha$  que foram adicionados à fase  $\beta$ . Esse processo seria representado por uma reação química ou uma mudança no estado de agregação. Portanto,

$$dG = -\mu_i^\alpha \delta n_i + \mu_i^\beta \delta n_i = 0,$$

ou,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (10)$$

Essa é condição geral de equilíbrio com relação ao transporte de matéria entre as fases de um sistema fechado, incluindo o equilíbrio químico entre as fases. Para um componente  $i$  qualquer do sistema, o potencial químico  $\mu_i$  deve ter

o mesmo valor em todas as fases, quando o sistema está em equilíbrio a temperatura e pressão constantes.

A tabela abaixo mostra as várias condições de equilíbrio.

Fator extensivo	Fator intensivo	Condição de equilíbrio
$S$	$T$	$T_\alpha = T_\beta$
$V$	$p$	$p_\alpha = p_\beta$
$n_i$	$\mu_i$	$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

## 6 Regra das fases

Entre 1875 e 1876, Josiah Willard Gibbs publicou uma série de artigos com a ciência básica do equilíbrio heterogêneo. A regra das fases relaciona o número de graus de liberdade  $v$  de um sistema, o número de fases  $p$ , e o número de componentes  $c$ . Temos,

$$v = c - p + 2. \quad (11)$$

Podemos entender essa regra da seguinte maneira. O número de graus de liberdade é igual ao número de variáveis intensivas necessárias para descrever o sistema menos o número das que não são independentes. O estado de um sistema com  $p$  fases e  $c$  componentes fica especificado no equilíbrio, quando se dá a temperatura, a pressão e as quantidades dos componentes individuais de cada fase. Precisamos portanto de  $pc + 2$  variáveis.

O número de moles de um componente  $i$  em uma fase  $\alpha$  é representado por  $n_i^\alpha$ . Como o tamanho do sistema ou a quantidade de material em cada fase não afeta o equilíbrio, o que é importante são as quantidades relativas dos componentes das diferentes fases, e não as absolutas. Assim, em vez do número de moles  $n_i^\alpha$ , usamos as frações molares  $X_i^\alpha$ , definidas por,

$$X_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{\sum_i n_i^\alpha}. \quad (12)$$

Em cada fase, a soma das frações molares é igual a um,

$$X_1 + X_2 + \dots + X_c = 1,$$

ou,

$$\sum_i X_i = 1. \quad (13)$$

Quando temos todas as frações molares menos uma, esta pode ser calculada pela equação acima. Existindo  $p$  fases, temos  $p$  equações análogas à (13), e portanto  $p$  frações molares não precisam ser especificadas, podendo ser calculadas. Então o número total de variáveis independentes fica reduzido a  $pc + 2 - p$ , ou  $p(c - 1) + 2$ .

No equilíbrio, as equações (10) impõe outras restrições sobre o sistema, porque os potenciais químicos de cada componente devem ser os mesmos em todas as fases. Estas condições são expressas por,

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^p, \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^p, \\ &\dots \\ \mu_c^\alpha &= \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^p. \end{aligned} \quad (14)$$

Cada sinal de igualdade acima representa uma condição sobre o sistema, diminuindo sua variação de um. Podemos ver que existem  $c(p - 1)$  condições desse tipo.

O número de graus de liberdade é igual ao número total de variáveis necessárias, menos o número de condições restritivas. Portanto,

$$\begin{aligned} v &= p(c - 1) + 2 - c(p - 1), \\ v &= c - p + 2. \end{aligned} \quad (15)$$

## 7 Equação de Clausius-Clapeyron

Existem duas equações teóricas fundamentais para o equilíbrio de fases. A primeira é a regra das fases de Gibbs, que determina o aspecto geral do diagrama de fase, a outra é a equação de Clausius-Clapeyron, que determina os coeficientes angulares das curvas do diagrama. Foi proposta em 1834 pelo engenheiro francês Clapeyron, e trinta anos depois Clausius a colocou em bases termodinâmicas.

A condição de equilíbrio de um componente  $i$  entre duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  é  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ . Para um sistema com um componente o potencial químico  $\mu$  é a energia livre  $g$  por mol, de modo que no equilíbrio  $g_\alpha = g_\beta$ . Para dois estados de equilíbrio diferentes, a temperatura e pressão ligeiramente diferentes temos,

$$T, p, g_\alpha = g_\beta,$$

$$T + dT, p + dp, g_\alpha + dg_\alpha = g_\beta + dg_\beta.$$

Portanto  $dg_\alpha = dg_\beta$ . Como  $dg = vdp - sdT$ ,

$$v_\alpha dp - s_\alpha dT = v_\beta dp - s_\beta dT,$$

ou,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{\Delta s}{\Delta v}.$$

Se o calor latente de transformação de fase é  $l$ , por mol, então  $l = T\Delta s$ , em que  $T$  é a temperatura em que se dá a mudança de fase. Obtemos então a equação de Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}. \quad (16)$$

Essa equação se aplica a qualquer mudança de estado, como fusão, vaporização, sublimação e transições entre formas cristalinas, uma vez que seja empregado o calor latente apropriado.

Para integrar a equação com exatidão é necessário conhecer  $l$  e  $v$  como função da temperatura e da pressão. Para intervalos pequenos de temperatura,  $l$  e  $v$  podem ser considerados constantes.

Na mudança líquido-vapor, a equação (16) fica,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T(v_g - v_l)}, \quad (17)$$

em que  $T$  é a temperatura de vaporização. Como  $l_v > 0$  e  $v_g - v_l > 0$ , temos  $dp/dT > 0$ . Podemos fazer algumas aproximações nessa equação. Considerando  $v_l \ll v_g$  e supondo que o vapor se comporte como um gás ideal,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{l_v}{RT^2}. \quad (18)$$

A curva de sublimação pode ser representada com boa aproximação por uma equação análoga. A equação acima também pode ser escrita como,

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{l_v}{R}. \quad (19)$$



## 8 Transições de segunda ordem

A mudança de estado usual, como sólido a líquido, líquido a vapor, etc., é dita uma *transição de primeira ordem*. A pressão constante, as energias livres das duas formas na temperatura de transição  $T_t$  são iguais, porém existe uma descontinuidade no coeficiente angular de  $G$  versus  $T$  da substância a  $T_t$ . Como  $(\partial G/\partial T)_p = -S$ , surge uma descontinuidade na curva de  $S$  versus  $T$ , o valor de  $\Delta S$  em  $T_t$  sendo dado por  $\Delta s = l/T_t$ , em que  $l$  é o calor latente para a transição. Também existe uma variação  $\Delta V$  descontínua no volume, pois as densidades das duas formas são diferentes.

Existem algumas transições, contudo, em que não se detectou um calor latente ou uma variação na densidade. Alguns exemplos são as transformações de certos metais de sólidos ferromagnéticos a paramagnéticos nos seus pontos de Curie, as transições de certos metais a baixas temperaturas para uma condição de supercondutividade elétrica, e a que se observa no hélio de uma forma líquida a outra. Nesses casos há uma variação da inclinação, mas não uma descontinuidade, da curva  $S$ ,  $T$  em  $T_t$ . Logo há um salto  $\Delta C_p$  na curva da capacidade térmica, pois  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ . Essa mudança se chama uma *transição de segunda ordem*.

## 9 O Estado Crítico

As fases líquida e vapor de uma substância podem coexistir em equilíbrio a  $p$  e  $T$  constantes em um grande domínio de volumes, desde  $v''$ , onde há praticamente apenas líquido, a  $v'''$ , onde há praticamente apenas vapor. Aumentando  $T$  e  $p$ ,  $v''$  aumenta e  $v'''$  diminui. No ponto crítico, os dois volumes (e portanto as duas densidades) coincidem. Em um diagram  $pv$ , o ponto crítico é a posição limite em que dois pontos em uma linha horizontal se aproximam um do outro. Assim, no ponto crítico, a isoterma crítica tem tangente horizontal, ou  $(\partial p/\partial v)_c = 0$ . Como vemos na figura 4, a isoterma crítica deve ter um ponto de inflexão no ponto crítico, logo  $(\partial^2 p/\partial v^2)_c = 0$ .

## 10 Isotermas instáveis e transições de primeira ordem

Vamos analisar a equação de van der Waals, a qual apresenta um ponto crítico, fornecendo assim um exemplo de um sistema com isotermas instáveis. Seguimos aqui a exposição em Callen. A equação de van der Waals é

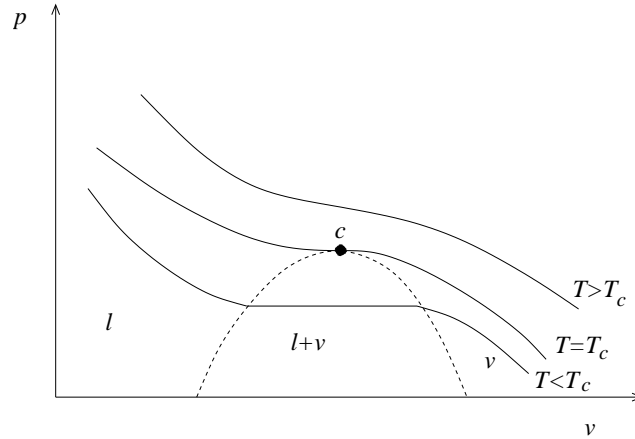


Fig. 1. Isotermas no diagrama  $pv$  de um fluido que apresenta uma transição de fase de primeira ordem. O ponto  $c$  é o ponto crítico, localizado sobre a isoterma crítica, onde  $T = T_c$ . Em temperaturas abaixo de  $T_c$  temos a coexistência das fases líquida ( $l$ ) e vapor ( $v$ ).

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Uma isoterma típica  $p \times v$  (abaixo de  $T_c$ ) é dada na figura 5. A porção  $FKM$  viola a condição de estabilidade  $(\partial p/\partial v)_T < 0$ .

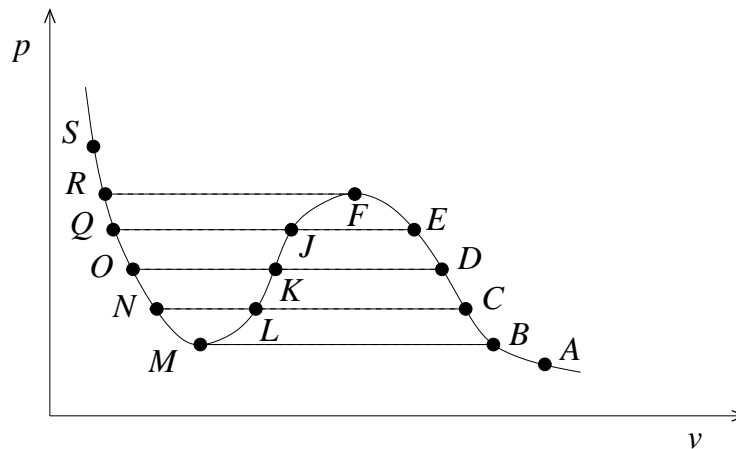


Fig. 2. Uma isoterma  $p \times v$  para um sistema descrito pela equação de van der Waals, em  $T < T_c$ .

Para uma substância simples homogênea vimos que

$$d\mu = -s dT + v dp.$$

Integrando a expressão acima a uma temperatura  $T$  constante,

$$\mu = \int v dp + \phi(T).$$

Portanto, podemos escrever, a partir do gráfico  $v \times p$  (figura 6),

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(p) dp.$$

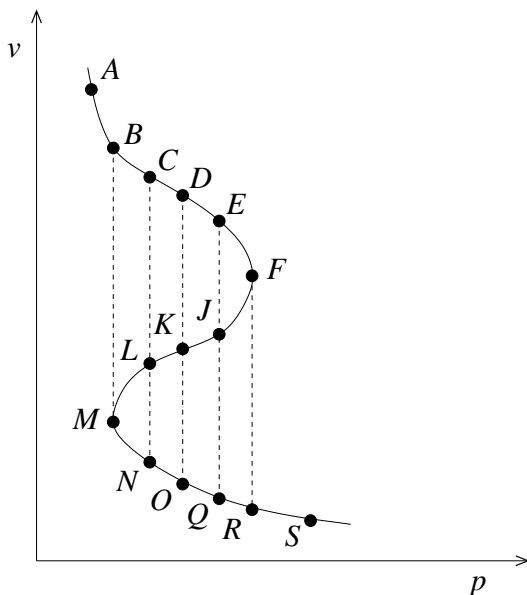


Fig. 3. Uma isoterma  $v \times p$  para um sistema descrito pela equação de van der Waals, em  $T < T_c$ .

Com essa expressão, a partir da figura 6, podemos fazer o gráfico  $\mu \times p$  (figura 7). De  $A$  até  $F$  o potencial químico  $\mu$  aumenta, bem como a pressão; de  $F$  até  $M$  a pressão e o potencial químico diminuem, mas temos  $\mu_M > \mu_B$ ; a partir de  $M$  a pressão e o potencial químico voltam a aumentar, mas  $\mu_R$  é menor do que  $\mu_F$ .

Nas figuras 5 e 6 temos uma isoterma em  $T < T_c$ . Calculando também o potencial químico e fazendo o gráfico  $\mu \times p$  para a mesma temperatura, temos um gráfico como mostra a figura 7. Temos regiões em que, para um único valor de  $p$ , temos mais de um valor de  $\mu$ . Neste caso o estado estável corresponde ao menor valor de  $\mu$ . Por exemplo,  $B$  e  $M$  possuem o mesmo valor da pressão, mas  $\mu_B < \mu_M$ , logo  $B$  é o estado estável. Assim, o ramo  $BD$  é estável, em relação ao ramo  $MD$  ou  $MK$ . Da mesma forma, o ramo  $DR$  é estável em relação ao ramo  $DF$  ou  $KF$ . Como a densidade varia continuamente sobre a curva, temos uma descontinuidade na densidade, pois a curva representando os estados estáveis é  $ABCDQRS$ . Isso corresponde à coexistência das fases com densidades diferentes, líquido e vapor.

À medida que a temperatura aumenta, a curva passa a ter um único valor de  $\mu$  para cada  $p$ . Isto ocorre em  $T > T_c$ . A figura 8 mostra como gradualmente o potencial químico passa a ter um único valor para cada  $p$ , com o aumento da temperatura.

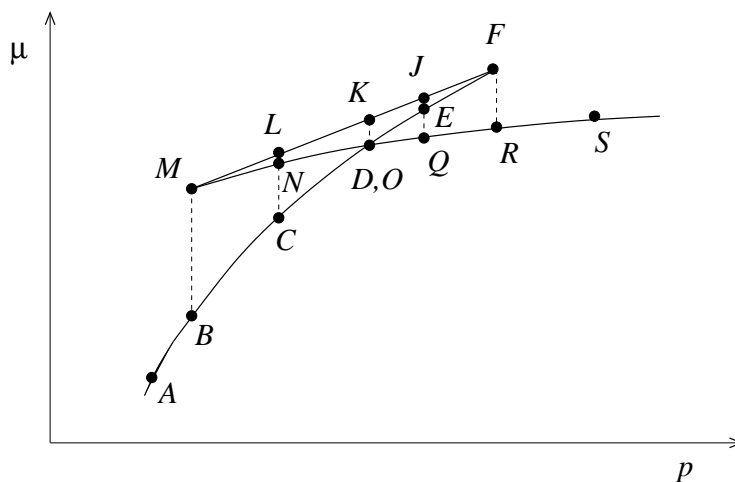


Fig. 4. Gráfico de  $\mu \times p$  para  $T < T_c$ .

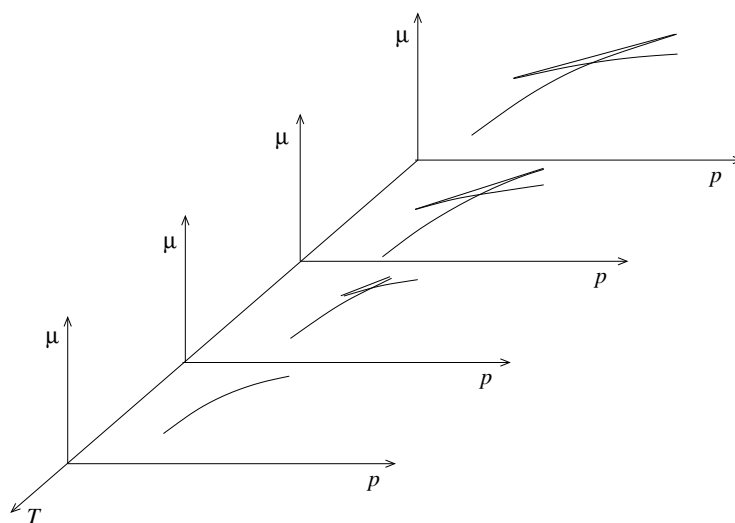


Fig. 5. À medida que  $T$  aumenta,  $\mu$  passa a ter um único valor para cada  $p$ .

Podemos refazer agora a isoterma mostrada na figura 5, mostrando os ramos estáveis. Obtemos assim a figura 9. O ramo  $DEFJKLMNO$  (linha tracejada) da equação de estado é substituído pela linha reta  $DKO$ , com a mesma pressão em todos os pontos. Neste ramo temos apenas duas densidades, correspondendo aos pontos  $D$  (vapor) e  $O$  (líquido). Os estados estáveis estão sobre a curva  $ABCDKOQRS$  (linha sólida).

Vamos determinar os pontos  $D$  e  $O$ . Como  $\mu_D = \mu_O$ , temos

$$\int_D^O v(p)dp = 0,$$

$$\int_D^F v(p)dp + \int_F^K v(p)dp + \int_K^M v(p)dp + \int_M^O v(p)dp = 0,$$

$$\int_D^F v(p)dp - \int_K^F v(p)dp = \int_M^K v(p)dp - \int_M^O v(p)dp,$$

área em DFKD (I) = área em MKOM (II),  
 área I = área II.

Este procedimento geométrico de determinar a região de coexistência através das áreas é chamado *construção de Maxwell*.

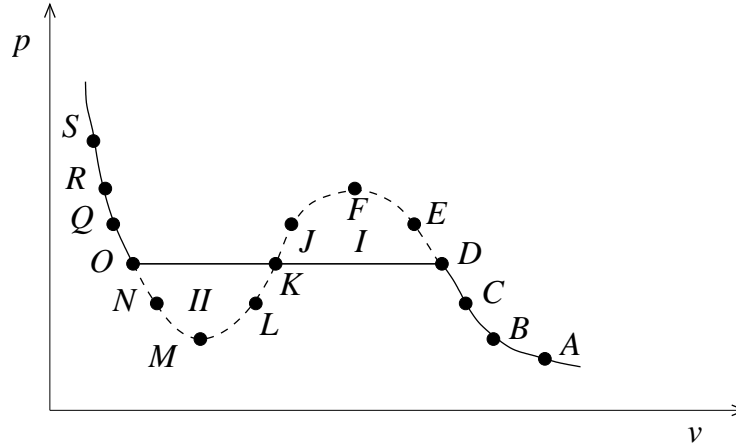


Fig. 6. A isoterma da figura 5, mostrando o ramo físico (linha sólida), e a isoterma dada pela equação de estado na região de coexistência (linha tracejada).

Qualquer ponto sobre a linha reta  $OKD$  representa um estado com as duas fases presentes. As únicas densidades correspondem aos pontos  $D$  e  $O$ . Resta determinar a quantidade relativa de cada fase no sistema total. O ponto  $P$  na figura 10, por exemplo, apresenta as duas fases coexistindo com volumes molares  $v_l$  (em  $O$ ) e  $v_g$  (em  $D$ ), sendo  $v = V/N$ , correspondendo ao sistema misto. Portanto,

$$V = Nv = Nx_l v_l + Nx_g v_g,$$

em que  $x_l$  é a fração do volume total correspondente à fase líquida, e  $x_g$  à fase gasosa, ou de vapor,

$$v = x_l v_l + x_g v_g.$$

Juntamente com a relação  $x_l + x_g = 1$ , podemos calcular  $x_l$  e  $x_g$ ,

$$x_l = \frac{v - v_g}{v_l - v_g}. \quad (20)$$

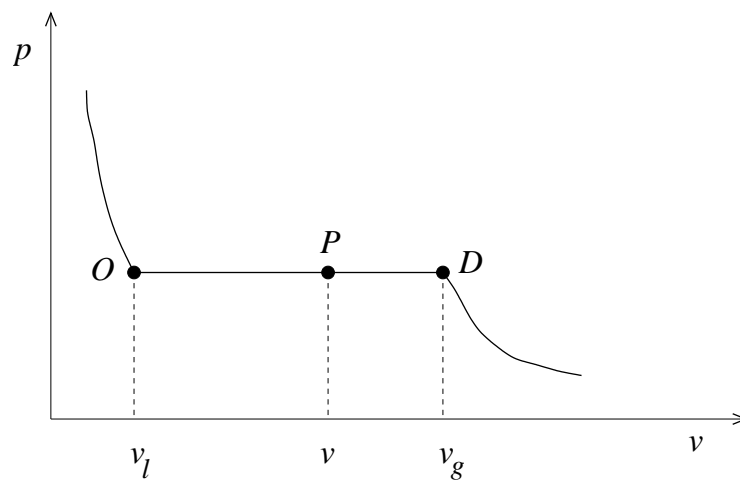


Fig. 7. Determinação de  $x_l$  e  $x_g$ , para o ponto  $P$  de coexistência entre as duas fases.