

18-Equilíbrio Químico

1 Lei de Dalton

Imaginemos uma mistura homogênea de gases ideais inertes a temperatura T , pressão p , e volume V . Suponhamos que há n_1 moles do gás A_1 , n_2 moles do gás A_2 , etc., até n_c moles do gás A_c . Como não há reação química, a mistura é um estado de equilíbrio com a equação de estado,

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_c)RT,$$

ou,

$$p = \frac{n_1}{V}RT + \frac{n_2}{V}RT + \dots + \frac{n_c}{V}RT.$$

A expressão,

$$\frac{n_k}{V}RT,$$

representa a pressão que o gás k exerce se ocupa o volume V sozinho. Essa é a chamada *pressão parcial* do gás k , denotada por p_k . Portanto,

$$p_1 = \frac{n_1}{V}RT, \quad p_2 = \frac{n_2}{V}RT, \quad p_c = \frac{n_c}{V}RT,$$

e,

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_c. \quad (1)$$

A equação acima expressa o fato de que a pressão total de uma mistura de gases ideais é igual à soma das pressões parciais. Essa é a *lei de Dalton*.

Isolando o volume,

$$V = (n_1 + n_2 + \dots + n_c) \frac{RT}{p} = \sum_i n_i \frac{RT}{p},$$

e a pressão parcial do gás k é,

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT.$$

Substituindo o valor de V , obtemos,

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} p.$$

A razão $n_i/\sum_j n_j$ é chamada a *fração molar* do gás i , e é denotada por x_i . Assim,

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum_j n_j}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum_j n_j}, \quad \dots, \quad x_c = \frac{n_c}{\sum_j n_j},$$

e,

$$p_1 = x_1 p, \quad p_2 = x_2 p, \quad \dots, \quad p_c = x_c p.$$

As frações molares são quantidades adimensionais convenientes, com as quais podemos expressar a composição de uma mistura. É claro que,

$$x_1 + x_2 + \dots + x_c = \frac{n_1}{\sum_j n_j} + \frac{n_2}{\sum_j n_j} + \dots + \frac{n_c}{\sum_j n_j} = 1.$$

Assim, se todas as frações molares menos uma estão determinadas, a última pode ser calculada da equação acima.

2 Membrana semi-permeável

Se um tubo estreito de paládio é fechado em uma extremidade, e a extremidade aberta é encaixada em um tubo de vidro, como na figura 18-1, o sistema pode ser bombeado até um alto valor de vácuo. Se o paládio permanece na temperatura ambiente, o vácuo pode ser mantido indefinidamente. Se, no entanto, um bico de bunsen é colocado de modo que a chama azul cobre parte do tubo, tornando-o aquecido e avermelhado, hidrogênio presente na chama azul passa através do tubo, mas outros gases não. Paládio aquecido dito ser uma *membrana semi-permeável*, permeável a hidrogênio apenas. Este é o método de laboratório mais simples para obter hidrogênio puro.

Fig. 18-1. Um tubo de paládio permeável a hidrogênio.

A experiência mostra que o hidrogênio continua a fluir para o paládio aquecido, até que a pressão do hidrogênio no recipiente alcança um valor igual à pressão parcial do hidrogênio na chama. Quando o fluxo pára, dizemos que o *equilíbrio de membrana* foi atingido. O equilíbrio de membrana é alcançado quando a pressão parcial do gás ao qual a membrana é permeável é a mesma dos dois lados da membrana. Supomos que há uma membrana especial permeável para

cada gás que consideramos. Se isso é realmente possível não é importante. Usaremos o princípio da membrana semi-permeável como um dispositivo ideal para propósitos teóricos.

3 Teorema de Gibbs

Com a ajuda de um equipamento com duas membranas semi-permeáveis, é possível conceber uma forma de separar reversivelmente uma mistura de dois gases ideais inertes. O recipiente mostrado na figura 18-2 é dividido em dois compartimentos iguais por uma parede rígida, que é uma membrana permeável apenas para o gás A_1 . Dois pistões conectados de modo que se movem em uma distância constante, são construídos de materiais tais que um é impermeável a todos os gases, e o outro é permeável apenas ao gás A_2 . O estado inicial é mostrado na parte de cima da figura. A mistura de A_1 e A_2 está na câmara do lado esquerdo, e a câmara do lado direito está evacuada.

Fig. 18-2. Separação isotérmica reversível de dois gases ideais inertes.

Imaginemos agora que empurramos os pistões conectados para a direita, de modo que as seguintes condições são satisfeitas:

1. O movimento é infinitamente lento, de modo que o equilíbrio de membrana existe em todos os instantes.
2. Não há atrito.
3. O sistema completo é mantido a temperatura constante.

Essas condições definem um *processo isotérmico reversível*. Consideremos o sistema em qualquer estado intermediário como mostrado no centro da figura. Se p_1 e p_2 são as pressões parciais, respectivamente, de A_1 e A_2 na mistura, p'_1 é a pressão de A_1 apenas, e p'_2 é a pressão de A_2 apenas, então as forças agindo sobre os pistões são,

$$\text{força para a esquerda} = (p_1 + p_2) \times \text{área},$$

e,

$$\text{soma das forças para a direita} = (p'_1 + p'_2) \times \text{área}.$$

Como existe o equilíbrio de membrana, $p_1 = p'_1$ e $p_2 = p'_2$, logo a força resultante agindo sobre os pistões é zero. Após os pistões terem se movido total-

mente para a direita, os gases estão completamente separados, como mostrado na parte inferior da figura.

Como a força resultante era infinitesimal no início e zero no restante do processo, $W = 0$. Além disso, como o processo é isotérmico e a energia interna de um gás ideal depende apenas de T , $U_i = U_f$. Finalmente, como o processo é reversível e isotérmico, o calor transferido é $Q = T(S_f - S_i)$. Temos portanto o resultado,

$$T(S_f - S_i) = 0,$$

e como T não é zero,

$$S_f = S_i.$$

A entropia da mistura na temperatura T e volume V é S_i , e S_f é a soma das entropias dos dois gases, cada um na mesma temperatura e cada um ocupando o volume V sozinho. Definindo a *entropia parcial* de um dos gases de uma mistura como a entropia do gás se ele ocupasse sozinho o volume total na mesma temperatura, obtemos o resultado que *a entropia de uma mistura de gases ideais é a soma das entropias parciais*. Esse é o *teorema de Gibbs*. A generalização para qualquer número de gases é imediata.

4 Entropia de uma mistura de gases ideais inertes

Imaginemos um número de gases ideais inertes separados por partições, todos os gases na mesma temperatura T e pressão p . Supomos n_1 moles de gás A_1 , n_2 moles de gás A_2 , etc., até n_c moles do gás A_c . Antes das partições serem removidas, a entropia do sistema completo S_i é a soma das entropias separadas. A entropia de um mol do gás k na temperatura T e pressão p é,

$$s_k = \int c_{p,k} \frac{dT}{T} + s_{0,k} - R \ln p,$$

portanto,

$$\begin{aligned} S_i &= \sum_k n_k s_k = \sum_k n_k \left(\int c_{p,k} \frac{dT}{T} + s_{0,k} - R \ln p \right), \\ &= R \sum_k n_k \left(\frac{1}{R} \int c_{p,k} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0,k}}{R} - \ln p \right). \end{aligned}$$

É conveniente representar os dois primeiros termos entre parênteses por σ ,

$$\sigma_k = \frac{1}{R} \int c_{p,k} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0,k}}{R}, \quad (2)$$

portanto,

$$S_i = R \sum_k n_k (\sigma_k - \ln p). \quad (3)$$

Após as partições serem removidas, a temperatura e a pressão permanecem a mesma, pois não há reação química, mas os gases difundem, e pelo teorema de Gibbs, a entropia da mistura é a soma das entropias parciais. A entropia parcial do gás k é a entropia que o gás k teria se ocupasse o volume completo sozinho, com a mesma temperatura, e a pressão é igual a pressão parcial p_k . Portanto, a entropia total da mistura é,

$$S_f = R \sum_k n_k (\sigma_k - \ln p_k).$$

Como $p_k = x_k p$,

$$S_f = R \sum_k n_k (\sigma_k - \ln p - \ln x_k).$$

A variação de entropia devido à difusão de qualquer número de gases ideais inertes é portanto,

$$S_f - S_i = -R \sum_k n_k \ln x_k. \quad (4)$$

Cada fração molar é um número menor do que um, com um logaritmo negativo. Logo a expressão acima é positiva, como deve ser. Como,

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_j n_j} = \frac{n_k RT}{\sum_j n_j RT} = \frac{n_k p v}{pV} = \frac{n_k v}{V},$$

podemos escrever,

$$S_f - S_i = n_1 R \ln \frac{V}{n_1 V} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2 V} + \dots$$

O resultado acima mostra que a variação de entropia devido à difusão de qualquer número de gases ideais é a mesma que ocorreria se qualquer gás sofresse uma expansão livre do volume que ele ocupa sozinho a T e p , para o volume da mistura nos mesmos T e p . Supomos esse resultado quando estudamos a variação de entropia do universo devido à difusão de dois gases ideais. Essa suposição agora é justificada.

Como exemplo, consideramos a difusão de um mol de hélio e um mol de neônio. Temos,

$$S_f - S_i = -R \left(1 \ln \frac{1}{2} + 1 \ln \frac{1}{2} \right) = 2R \ln 2.$$

Nessa expressão não há nenhuma quantidade como capacidade térmica ou constantes de entropia que distinguem um gás de outro. O resultado é o mesmo para a difusão de dois gases ideais inertes quaisquer, não importando sua semelhança. Se os dois gases são idênticos, contudo, o conceito de difusão não tem significado, e não há variação de entropia. Do ponto de vista microscópico, isso significa que a difusão de quaisquer dois gases diferentes, trás o mesmo grau de desordem, enquanto a difusão de dois gases idênticos não introduz nenhum grau de desordem.

A aplicação da matemática a um processo macroscópico natural geralmente traz resultados contínuos. A experiência sugere que, à medida que os dois gases que difundem se tornam mais e mais semelhantes, a variação de entropia devido à difusão se torna cada vez menor, aproximando-se de zero quando os gases se tornam idênticos. O fato de que isso não ocorre é chamado *paradoxo de Gibbs*. O paradoxo foi resolvido por Bridgman da seguinte forma: para reconhecer que os dois gases são diferentes é necessário um conjunto de procedimentos experimentais. Esses procedimentos se tornam cada vez mais difíceis à medida que os gases se tornam cada vez mais semelhantes. Mas pelo menos em princípio, esses procedimentos são possíveis. No limite, quando os gases se tornam idênticos, há uma descontinuidade nos procedimentos experimentais, pois não existe meio de distinguir os gases. Portanto uma descontinuidade em alguma função, como uma variação de entropia, é esperada.

5 Função de Gibbs de uma mistura de gases ideais inertes

A entalpia e a entropia de um mol de gás ideal a temperatura T e pressão p são,

$$h = h_0 + \int c_p dT,$$
$$s = \int c_p \frac{dT}{T} + s_0 - R \ln p,$$

e portanto a função de Gibbs molar, $g = h - Ts$, é igual a,

$$g = h_0 + \int c_p dT - T \int c_p \frac{dT}{T} - Ts_0 + RT \ln p.$$

Integrando por partes,

$$\int c_p dT - T \int c_p \frac{dT}{T} = -T \int \frac{c_p dT}{T^2},$$

obtemos,

$$\begin{aligned} g &= h_0 - T \int \frac{c_p dT}{T^2} - T s_0 + RT \ln p, \\ &= RT \left(\frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} - \frac{s_0}{R} + \ln p \right). \end{aligned}$$

Denotamos os três primeiros termos entre parênteses por ϕ ,

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} - \frac{s_0}{R}. \quad (5)$$

A função de Gibbs molar para um gás ideal pode assim ser escrita como,

$$g = RT(\phi + \ln p), \quad (6)$$

com ϕ uma função de T apenas.

Consideremos um número de gases ideais inertes separados um do outro, todos na mesma temperatura T e pressão p_0 . Supomos haver n_1 moles do gás A_1 , n_2 moles do gás A_2 , etc., até n_c moles do gás A_c . Antes dos gases serem misturados, a função de Gibbs G_i do sistema é a soma das funções de Gibbs separadas,

$$G_i = \sum_k n_k g_k = RT \sum_k n_k (\phi_k + \ln p_0),$$

com a soma indo de 1 a c . A equação de estado de cada gás é, no estado inicial,

$$p_k^i = p_0 = \frac{n_k RT}{V_k}, \quad k = 1, 2, \dots, c,$$

com $\sum_k V_k = V$. Portanto,

$$V = \sum_k V_k = \sum_k n_k \frac{RT}{p_0}.$$

Após a mistura a equação de estado de cada gás é,

$$p_k^f = \frac{n_k RT}{V} = \frac{V_k}{V} p_0 = x_k p_0, \quad k = 1, 2, \dots, c,$$

pois,

$$\frac{V_k}{V} = \frac{RT n_k / p_0}{\sum_k RT / p_0} = \frac{n_k}{\sum_j n_j} = x_k.$$

A pressão final do sistema todo é,

$$p_f = \sum_k p_k^f = \sum_k n_k \frac{RT}{V} = p_0.$$

A função de Gibbs G_f após a mistura é,

$$\begin{aligned} G_f &= RT \sum_k n_k (\phi_k + \ln p_k^f), \\ &= RT \sum_k n_k (\phi_k + \ln p_0 + \ln x_k). \end{aligned}$$

Portanto,

$$\Delta G = G_f - G_i = RT \sum_k n_k \ln x_k,$$

em que a expressão no lado direito é uma quantidade negativa. Assim, após a difusão a função de Gibbs é menor do que antes da difusão. Mais tarde veremos que isso é uma consequência de uma lei geral para processos irreversíveis a T e p constantes.

Vimos então que a função de Gibbs para uma mistura de gases ideais inertes a temperatura T e pressão p é,

$$G = RT \sum_k n_k (\phi_k + \ln p + \ln x_k). \quad (7)$$

6 Equilíbrio químico

Considere uma mistura homogênea de um mol de hidrogênio e um mol de oxigênio a temperatura ambiente, e a pressão atmosférica. É um fato experimental que essa mistura permanecerá indefinidamente na mesma temperatura, pressão e composição. As medidas mais cuidadosas em um longo período de tempo não mostrará nenhuma mudança de estado espontânea apreciável.

Poderíamos pensar que essa mistura representa um sistema em um estado de equilíbrio termodinâmico. Contudo, esse não é o caso. Se um pequeno pedaço de amianto platinizado é introduzido, ou se uma faísca elétrica é criada entre dois eletrodos, uma explosão ocorre envolvendo uma variação brusca na temperatura, pressão e composição. Se no final da explosão o sistema é levado para a mesma temperatura e pressão, obtemos a composição de 1/2 mol de oxigênio e um mol de vapor de água, sem quantidade mensurável de hidrogênio.

Um pedaço de material como amianto platinizado, cuja presença dá início a uma reação química, é conhecido como *catalizador*. Se a combinação química inicia em uma mistura de um mol de hidrogênio e um mol de oxigênio, com diferentes quantidades de diferentes tipos de catalizadores, e se medimos a composição final da mistura, obtemos que: (1) a composição final não depende da quantidade de catalizador usada; (2) a composição final não depende do tipo de catalizador usado; (3) o catalizador é o mesmo no final da reação do que no início. Esses resultados nos mostram que:

1. O estado inicial da mistura é um estado de equilíbrio mecânico e térmico, mas não de equilíbrio químico.
2. O estado final é um estado de equilíbrio termodinâmico. [
3. A transição do estado inicial de não-equilíbrio para o estado final de equilíbrio, é acompanhada por uma reação química que é muito lenta para ser medida quando ocorre espontaneamente. Pela ação do catalizador, a reação ocorre muito mais rapidamente.

Imaginemos um recipiente dividido em duas partes por uma partição móvel, como mostrado na figura 18-3. Suponhamos que um compartimento contém uma solução diluída de cloreto de sódio e água, mantida na pressão de 1 atm e temperatura de 20°C, com fração molar do sal, por exemplo, de 0,01. Nessas condições a solução está em equilíbrio termodinâmico. Supomos que o outro compartimento contém sal sólido em equilíbrio, a pressão de 1 atm e temperatura de 20°C. Imaginemos que a partição é removida e que a pressão e temperatura do sistema completo são mantidas constantes, nos seus valores originais. A experiência mostra que algum sal sólido dissolve, logo a fração molar de sal na solução aumenta espontaneamente, com a temperatura e a pressão constantes. Após algum tempo, as mudanças cessam e a fração molar é 0,1.

Fig. 18-3.

Considerando a solução do momento em que foi colocada em contato com o sal sólido, até o estado final, obtemos as seguintes conclusões:

1. O estado inicial da solução (no momento em que é colocada em contato com o sal sólido) é um de equilíbrio mecânico e térmico, mas não de equilíbrio químico.
2. O estado final da solução é um estado de equilíbrio termodinâmico.
3. A transição do estado inicial de não-equilíbrio para o estado final de equilíbrio, é acompanhada por um transporte de um constituinte químico para a solução.

7 Descrição termodinâmica de estados de não-equilíbrio

Uma *fase* é definida como um sistema ou parte de um sistema composta de qualquer número de constituintes químicos satisfazendo duas condições: (1) que seja homogênea e (2) que tenha uma fronteira definida. A mistura hidrogênio-oxigênio que descrevemos anteriormente é uma fase gasosa de dois constituintes químicos e de massa constante. A solução com sal é uma fase líquida de dois constituintes químicos cuja massa, quando em contato com a fase sólida de sal, é variável. Embora os estados iniciais de ambas as fases sejam de não-equilíbrio, é possível descrevê-los em termos de coordenadas termodinâmicas. Como cada fase está em equilíbrio mecânico e térmico, podemos definir valores definidos de p e T a cada uma. Como cada uma tem uma fronteira definida, o volume também é definido. E como cada fase é homogênea, a composição de cada fase pode ser descrita especificando o número de moles de cada constituinte. Em geral, uma fase consistindo de c constituintes químicos em equilíbrio mecânico e térmico, pode ser descrita com as coordenadas $p, V, T, n_1, n_2, \dots, n_c$.

Sob uma série de condições, uma fase pode sofrer uma mudança de estado na qual alguma ou todas as coordenadas mudam. Enquanto isso ocorre, a fase passa por estados não de equilíbrio termodinâmico mas apenas de equilíbrio mecânico e térmico. Esses estados são conectados por uma equação de estado, que é uma relação entre p, V, T , e os n 's. Se uma fase está em equilíbrio químico ou não, ela tem uma energia interna e uma entalpia bem definidas. Tanto U quanto H podem ser consideradas como funções de p, V, T , e dos n 's. Eliminando uma dessas coordenadas com a equação de estado, U e H podem ser expressas como uma função de quaisquer duas de p, V, T , e dos n 's. Como a entropia é uma medida da desordem molecular do sistema, a entropia de uma fase que não está em equilíbrio químico deve ter um significado. Vamos admitir que a entropia de uma fase, e portanto as funções de Helmholtz e de Gibbs também, podem ser expressas como funções de quaisquer duas de p, V, T e dos n 's.

Durante uma mudança de estado os n 's, que determinam a composição da

fase, mudam em virtude de uma reação química ou em virtude de transporte de matéria através das fronteiras entre as fases, ou ambas. Em geral, sob dadas condições, existe um conjunto de valores dos n 's para o qual a fase está em equilíbrio químico e portanto em equilíbrio termodinâmico. As funções que expressam as propriedades de uma fase que não está em equilíbrio químico obviamente devem se reduzir àquelas para equilíbrio termodinâmico quando os valores de equilíbrio dos n 's são substituídos. Portanto podemos postular que *qualquer propriedade de uma fase em equilíbrio mecânico e térmico pode ser representada por uma função de quaisquer duas de p , V , T , e dos n 's, da mesma forma usada para denotar a mesma propriedade quando a fase está em equilíbrio termodinâmico.*

Consideremos, por exemplo, uma fase consistindo de um mistura de gases ideais. Quando os gases são inertes, a equação de estado é,

$$pV = \sum_k n_k RT,$$

a entropia é,

$$S = R \sum_k n_k (\sigma_k - \ln p - \ln x_k),$$

e a função de Gibbs é,

$$G = RT \sum_k n_k (\phi_k + \ln p + \ln x_k).$$

De acordo com nosso postulado, essas mesmas equações podem ser usadas em conexão com uma fase de gás ideal em equilíbrio mecânico e térmico quando os gases são ativos quimicamente, quando a fase está em contato com outras fases, ou sob ambas as condições, se existe ou não equilíbrio químico. Nessas condições os n 's e os x 's são as variáveis. Se elas são todas independentes ou não é uma questão que não pode ser respondida até que as condições sob as quais uma mudança de estado ocorre sejam especificadas. É claro que, se a massa da fase permanece constante e os gases são inertes, os n 's e os x 's são constantes. Se a massa da fase permanece constante e os gases são quimicamente ativos, então veremos que cada n , e portanto cada x , é uma função de apenas uma variável independente, o grau de reação. Se a massa da fase é variável, o número de n 's que são independentes depende do número de outras fases em contato com a fase original, e dos constituintes químicos dessas outras fases.

Um sistema composto de duas ou mais fases é chamado um *sistema heterogêneo*. Qualquer propriedade extensiva como V , U , S , H , F , ou G de qualquer uma das fases pode ser expressa como um função de, por exem-

plo, T , P , e os n 's da fase em consideração. Portanto, para a função de Gibbs da primeira fase,

$$G^{(1)} = \text{função de } (T, p, n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, \dots);$$

para a segunda fase,

$$G^{(2)} = \text{função de } (T, p, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}, \dots);$$

etc. A função de Gibbs do sistema heterogêneo completo é então,

$$G = G^{(1)} + G^{(2)} + \dots$$

Esse resultado é válido para qualquer propriedade extensiva de um sistema heterogêneo.

8 Condições para o equilíbrio químico

Consideremos qualquer sistema hidrostático com massa constante, homogêneo ou heterogêneo, em equilíbrio mecânico e térmico mas não em equilíbrio químico. Suponhamos que o sistema está em contato com um reservatório a temperatura T , e sofre um processo infinitesimal irreversível, envolvendo uma troca de calor δQ com o reservatório. O processo pode envolver uma reação química ou um transporte de matéria entre fases, ou ambos. Seja dS a variação de entropia do sistema e dS_0 a variação de entropia do reservatório. A variação total de entropia do universo é portanto $dS_0 + dS$, e como um processo irreversível implica em um aumento da entropia do universo, podemos escrever,

$$dS_0 + dS > 0.$$

Como,

$$dS_0 = -\frac{\delta Q}{T},$$

temos,

$$-\frac{\delta Q}{T} + dS > 0,$$

ou,

$$\delta Q - TdS < 0.$$

Durante o processo infinitesimal irreversível, a energia interna do sistema varia de dU , e um trabalho pdV é feito. Escrevendo a primeira lei na forma usual,

$$\delta Q = dU + pdV ,$$

e a desigualdade se torna,

$$dU + pdV - TdS < 0 . \quad (8)$$

Essa desigualdade é válida durante qualquer porção infinitesimal e, portanto, durante todas as porções infinitesimais do processo irreversível. De acordo com os postulados precedentes, U , V e S podem ser considerados como funções das coordenadas termodinâmicas.

Durante o processo irreversível para o qual a desigualdade acima é válida, algumas ou todas as coordenadas podem variar. Se restringimos o processo irreversível impondo a condição de que duas das coordenadas termodinâmicas permaneçam constante, então a desigualdade pode ser reduzida a uma forma mais simples. Supomos, por exemplo, que a energia interna e o volume permanecem constantes. Então a desigualdade se reduz a $dS > 0$, isto é, a entropia de um sistema com U e V constantes aumenta durante um processo irreversível, aproximando-se de um máximo no estado de equilíbrio final. Esse resultado, no entanto, é óbvio do princípio da entropia, pois um sistema com U e V constantes é isolado, e portanto, podemos dizer que é seu próprio universo. Os dois conjuntos mais importantes de condições são as seguintes:

1. *Se T e V são constantes, a desigualdade se reduz a,*

$$d(U - TS) < 0 ,$$

ou,

$$dF < 0 , \quad (9)$$

expressando o resultado que a função de Helmholtz de um sistema com T e V constantes decresce durante um processo irreversível e se torna um mínimo no estado de equilíbrio final.

2. *Se T e p são constantes, a desigualdade se reduz a,*

$$d(U + pV - TS) < 0 ,$$

ou,

$$dG < 0 , \quad (10)$$

expressando o resultado que a função de Gibbs de um sistema com T e p constantes decresce durante um processo irreversível e se torna um mínimo no estado de equilíbrio final.

Lembramos que a condição de equilíbrio de um sistema mecânico conservativo é que a energia potencial seja um mínimo. As funções de Helmholtz e Gibbs portanto desempenham um papel semelhante em termodinâmica. Por esse motivo, Gibbs chamou a função F de *potencial termodinâmico a volume constante*, e a função G de *potencial termodinâmico a pressão constante*.

9 Condições para estabilidade mecânica

Quando discutimos a importante equação,

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T,$$

observamos que $(\partial p/\partial V)_T$ é sempre negativa. Vamos verificar isso agora para qualquer sistema de massa constante. Consideremos o sistema mostrado simbolicamente na figura 18-4. Cada metade do sistema está em equilíbrio, bem como o sistema inteiro. Suponhamos agora, que a metade esquerda é comprimida por uma quantidade δv , e a metade direita é expandida da mesma quantidade, com cada metade permanecendo a temperatura constante, e o volume *total* permanecendo constante.

Fig. 18-4. Transição de um estado de equilíbrio termodinâmico para um estado caracterizado por uma perda de equilíbrio mecânico.

A função de Helmholtz f_l do lado esquerdo pode ser expressa como uma série de Taylor, em torno do valor de equilíbrio $f_{min}/2$,

$$f_l = \frac{1}{2} F_{min} - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T (\delta v)^2 - \dots,$$

que pode ser terminada após o termo quadrático se δv é suficientemente pequeno. Mas não há nenhuma diferença entre o comportamento de metade do sistema e o sistema inteiro,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Portanto,

$$f_l = \frac{1}{2}F_{min} - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2.$$

Da mesma forma, para o lado direito temos,

$$f_r = \frac{1}{2}F_{min} + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2.$$

Somando essas duas equações, a função de Helmholtz total do sistema *no estado de não-equilíbrio* é,

$$f_l + f_r = F_{min} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2,$$

ou,

$$f_l + f_r - F_{min} = \delta F_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2.$$

A relação entre F e o volume v de qualquer uma das metades do sistema a T e V constantes é mostrada na figura 18-5. Como $\delta F_{T,V} > 0$, segue que,

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0.$$

Mas,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p,$$

logo,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{11}$$

Essa é a *condição de estabilidade mecânica*.

Fig. 18-5. Dependência da função de Helmholtz do sistema inteiro, do volume de uma metade sua, quando o volume total e a temperatura são constantes.

10 Equações termodinâmicas para uma fase

Consideremos uma fase composta de c constituintes químicos, dos quais temos n_1 moles da substância A_1 , n_2 moles de A_2 , \dots , n_c moles de A_c . A fase está em equilíbrio térmico na temperatura T e em equilíbrio mecânico na pressão p . A função de Gibbs da fase pode ser escrita como,

$$G = \text{função de } (T, p, n_1, n_2, \dots, n_c).$$

Se os constituintes são inertes, a fase está em equilíbrio químico e portanto em equilíbrio termodinâmico. Supomos um processo infinitesimal *reversível* no qual a temperatura e a pressão variam por dT e dp , e os números de moles dos vários constituintes são alterados por dn_1 , dn_2 , \dots , dn_c . Como supomos que os constituintes são inertes, as variações nos n 's são consideradas como sendo a adição ou remoção reversível dos constituintes com a ajuda de membranas semipermeáveis. A variação resultante na função de Gibbs da fase é dada por,

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c,$$

em que G é uma função de T , p , e dos n 's, e cada derivada parcial é calculada com as outras variáveis constantes.

Como um caso especial, consideremos um processo infinitesimal reversível no qual todos os dn 's são zero. Nessas condições, a composição e a massa da fase permanecem constantes, e a equação se torna,

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp, \quad (\text{composição e massa constantes}).$$

Mas nesse caso já vimos que,

$$dG = -SdT + Vdp,$$

logo,

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_c} = -S, \quad (12)$$

$$\frac{\partial G}{\partial p} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_c} = V, \quad (13)$$

e,

$$dG = -SdT + Vdp + \frac{\partial G}{\partial n_1}dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2}dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c}dn_c.$$

Consideremos agora o efeito sobre a função de Gibbs quando uma pequena quantidade de um dos constituintes, por exemplo, o constituinte k , A_k , é introduzido na fase, com T , p , e os outros n 's constantes. Se dn_k moles de A_k são introduzidos, o efeito sobre a função de Gibbs é expressa pela derivada parcial,

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k}, \quad (14)$$

em que μ_k é o *potencial químico* do constituinte k da fase em questão. Um potencial químico de um constituinte é uma função de T , p , e *todos* os n 's. Se uma substância não está presente em uma fase, não significa que seu potencial químico é zero. O potencial químico é uma medida do efeito sobre a função de Gibbs quando uma substância é introduzida. Mesmo quando a substância não está presente na fase, existe sempre a possibilidade de introduzi-la, caso em que a função de Gibbs é alterada e o valor de μ é finito. Podemos agora escrever,

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1dn_1 + \mu_2dn_2 + \dots + \mu_cdn_c,$$

para uma variação infinitesimal na função de Gibbs de qualquer fase consistindo de constituintes inertes.

Supomos, agora, que os constituintes são quimicamente ativos. Variações nos n 's podem ocorrer devido a reações químicas. Embora a fase seja sempre considerada estar em equilíbrio térmico e mecânico, um processo infinitesimal envolvendo uma variação em T , p , e nos n 's será, em geral, irreversível, pois o equilíbrio químico pode não existir. De acordo com nossa suposição sobre a forma das expressões denotando propriedades de uma fase em equilíbrio térmico e mecânico mas não em equilíbrio químico, *postulamos que a equação,*

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1dn_1 + \mu_2dn_2 + \dots + \mu_cdn_c, \\ -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k, \quad (15)$$

expressa corretamente a variação na função de Gibbs para qualquer processo infinitesimal no qual os n 's podem variar por transferência de constituintes entre as fases, por reações químicas, ou por ambos.

Imaginemos uma fase com T e p constantes, na qual todos os constituintes aumentam na mesma proporção. Como a função de Gibbs é uma quantidade

extensiva, também aumentará na mesma proporção. Variações infinitesimais nos números de moles na mesma proporção são representadas por,

$$dn_1 = n_1 d\lambda, \quad dn_2 = n_2 d\lambda, \dots, \quad dn_c = n_c d\lambda,$$

e a variação correspondente em G é,

$$dG = G d\lambda,$$

em que $d\lambda$ é um fator de proporcionalidade. Como,

$$dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_c dn_c,$$

temos,

$$G d\lambda = \mu_1 n_1 d\lambda + \mu_2 n_2 d\lambda + \dots + \mu_c n_c d\lambda,$$

ou,

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_c n_c = \sum_k \mu_k n_k. \quad (16)$$

A equação acima mostra que *os potenciais químicos são quantidades intensivas*, pois se todos os n 's aumentam na mesma proporção com T e p constantes, os μ 's devem permanecer constantes para que G aumente na mesma proporção.

11 Potenciais químicos

Os potenciais químicos desempenham um papel fundamental em termodinâmica química. O potencial químico do constituinte k de uma fase é definido por,

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k},$$

e é uma função de T , p , e todos os n 's. Para que μ_k seja uma quantidade intensiva, é claro que os n 's devem ser combinados de modo que, quando todos são multiplicados pelo mesmo fator, o valor de μ_k permanece o mesmo. A fração molar do constituinte k é,

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_j n_j},$$

satisfaz essa condição, logo esperamos que μ_k seja uma função de T , p , e x_k . A forma real da função depende, é claro, da natureza da fase. Consideremos as seguintes fases:

1. *Fase consistindo de apenas um constituinte.* Nesse caso simples temos,

$$G = \mu n ,$$

e,

$$\mu = \frac{G}{n} = g . \quad (17)$$

Isto é, o potencial químico é a função de Gibbs molar, e é uma função de T e p apenas.

2. *Fase consistindo de uma mistura de gases ideais.* Nesse caso,

$$G = RT \sum_k n_k (\phi_k + \ln p + \ln x_k) ,$$

que, comparada com a equação geral,

$$G = \sum_k n_k \mu_k ,$$

mostra que o potencial químico de um gás ideal em uma mistura de gases ideais é,

$$\mu = RT(\phi + \ln p + \ln x) , \quad (18)$$

que pode ser escrita de duas formas,

$$\begin{aligned} \mu &= RT(\phi + \ln p_1) , \\ \mu &= g + RT \ln x , \end{aligned} \quad (19)$$

em que $p_1 = xp$ é pressão parcial do gás.

3. *Fase consistindo de uma solução ideal.* Uma solução ideal é definida como uma em que o potencial químico de cada constituinte é da forma,

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k , \quad (20)$$

em que x_k é a função de Gibbs de um mol do constituinte k no estado puro, expresso como uma função de T e p .

4. *Fase consistindo de uma solução diluída.* No caso de uma solução diluída na qual a fração molar do solvente x_0 é muito maior do que cada uma das frações molares dos solutos x_1, x_2, \dots , pode ser mostrado que, para o solvente,

$$\mu_0 = g_0 + RT \ln x_0,$$

em que g_0 é a função de Gibbs molar do solvente no estado puro, expresso como uma função de T e p . Para qualquer um dos solutos,

$$\mu_k = g_{0k} + RT \ln x_k, \quad (21)$$

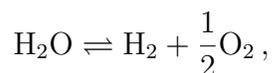
em que g_{0k} é uma função de T e p , mas depende da natureza do solvente e do soluto.

5. *Outras fases.* Definindo funções como *fugacidade* e *coeficientes de atividade*, é possível expressar os potenciais químicos dos constituintes de uma mistura de gases reais, e também de soluções concentradas.

Postulamos que sempre é possível expressar o potencial químico de qualquer constituinte como uma função de T , p , e dos x 's.

12 Grau de reação

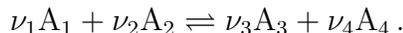
Se introduzimos em um recipiente uma mistura de um número arbitrário de moles de vapor de água, hidrogênio, e oxigênio, a reação química que pode ocorrer é indicada por,



em que a quantidade no lado esquerdo é chamada de *constituente inicial*, e aquelas no lado direito são os *constituintes finais*. Os números que precedem os símbolos na equação são chamados *coeficientes estequiométricos*, e são proporcionais ao número de moles dos constituintes que *variam* durante a reação. Assim, se um mol de vapor de água se dissocia, então um mol de hidrogênio e meio mol de oxigênio são formados. Se 0,1 mol de vapor de água se dissocia, então 0,1 mol de hidrogênio e 0,05 moles de oxigênio são formados. Se n_0 moles de vapor de água se dissociam, então n_0 moles de hidrogênio e $n_0/2$ moles de oxigênio são formados. Da mesma forma, se a reação ocorre para a esquerda, com n'_0 moles de hidrogênio se combinando com $n'_0/2$ moles de oxigênio, então n'_0 moles de vapor de água são formados.

Supomos, em geral, que temos uma mistura de quatro substâncias com símbolos químicos A_1, A_2, A_3 , e A_4 . Sejam A_1 e A_2 os constituintes iniciais e A_3 e A_4

os constituintes finais, com a reação representada por,



Escolhemos quatro substâncias apenas por conveniência. As equações a serem obtidas podem ser aplicadas a reações com qualquer número de substâncias. Os ν 's são os coeficientes estequiométricos, que são sempre inteiros positivos ou frações.

Começamos com quantidades arbitrárias de *ambos* os constituintes, iniciais e finais. Se supomos a reação ocorrer completamente para a direita, pelo menos um dos constituintes iniciais (por exemplo, A_1) desaparecerá completamente. Então é possível encontrar um número positivo n_0 tal que os números originais de moles de cada um dos constituintes iniciais são expresso na forma,

$$\begin{aligned} n_1 (\text{original}) &= n_0 \nu_1 , \\ n_2 (\text{original}) &= n_0 \nu_2 + N_2 , \end{aligned}$$

em que N_2 é uma constante representando o número de moles de A_2 que não se combinaram. Se supomos a reação ocorrer completamente para a esquerda, pelo menos um dos constituintes finais (por exemplo, A_3) desaparecerá completamente. Nesse caso, outro número inteiro positivo n'_0 pode ser encontrado, de modo que os números originais de moles de cada um dos constituintes finais são expressos na forma,

$$\begin{aligned} n_3 (\text{original}) &= n'_0 \nu_3 , \\ n_4 (\text{original}) &= n'_0 \nu_4 + N_4 . \end{aligned}$$

Se a reação ocorre completamente para a esquerda, existe uma quantidade máxima possível de cada constituinte inicial, e a quantidade mínima de cada constituinte final,

$$\begin{aligned} n_1 (\text{máx}) &= (n_0 + n'_0) \nu_1 , & n_3 (\text{mín}) &= 0 , \\ n_2 (\text{máx}) &= (n_0 + n'_0) \nu_2 + N_2 , & n_4 (\text{mín}) &= N_4 , \end{aligned}$$

Se a reação ocorre completamente para a direita, existe uma quantidade mínima possível de cada constituinte inicial, e uma quantidade máxima de cada constituinte final,

$$\begin{aligned} n_1 (\text{máx}) &= 0 , & n_3 (\text{máx}) &= (n_0 + n'_0) \nu_3 , \\ n_2 (\text{máx}) &= N_2 , & n_4 (\text{máx}) &= (n_0 + n'_0) \nu_4 + N_4 , \end{aligned}$$

Suponhamos que a reação ocorre parcialmente para a direita ou para a esquerda, de modo que há n_1 moles de A_1 , n_2 moles de A_2 , n_3 moles de A_3 , e n_4 moles de A_4 presentes em um dado momento. Definimos o *grau de reação* ϵ em termos de qualquer um dos constituintes iniciais, por exemplo A_1 , como a fração,

$$\epsilon = \frac{n_1(\text{máx}) - n_1}{n_1(\text{máx}) - n_1(\text{mín})}. \quad (22)$$

Segue dessa definição que $\epsilon = 0$ quando a reação ocorre completamente para a esquerda, e $\epsilon = 1$ quando a reação ocorre completamente para a direita. Quando a reação consiste na dissociação de um constituinte, ϵ é chamado *grau de dissociação*. Quando consiste na ionização de um constituinte inicial, ϵ é chamado *grau de ionização*. Expressando $n_1(\text{máx})$ e $n_1(\text{mín})$ em termos das constantes que expressam as quantidades originais dos constituintes, obtemos,

$$\epsilon = \frac{(n_0 + n'_0)\nu_1 - n_1}{(n_0 + n'_0)\nu_1},$$

e resolvendo para n_1 ,

$$n_1 = (n_0 + n'_0)\nu_1(1 - \epsilon).$$

O número de moles de cada um dos constituintes é portanto dado pelas seguintes expressões,

$$\begin{aligned} n_1 &= (n_0 + n'_0)\nu_1(1 - \epsilon), & n_3 &= (n_0 + n'_0)\nu_3\epsilon, \\ n_2 &= (n_0 + n'_0)\nu_2(1 - \epsilon) + N_2, & n_4 &= (n_0 + n'_0)\nu_4\epsilon + N_4. \end{aligned} \quad (23)$$

Quando uma reação química ocorre, todos os n 's mudam, mas não independentemente. As restrições impostas sobre os n 's são dadas pelas relações acima. Essas relações são exemplos de *equações de vínculo*.

As equações de vínculo são igualmente válidas se o sistema é heterogêneo ou homogêneo. Se cada constituinte está presente em φ diferentes fases, por exemplo, com $n_1^{(1)}$ moles do constituinte A_1 na fase 1, $n_1^{(2)}$ moles do mesmo constituinte na fase 2, etc., então o número total de moles do constituinte A_1 é,

$$n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(\varphi)} = (n_0 + n'_0)\nu_1(1 - \epsilon),$$

etc., para os outros constituintes. Vamos nos limitar aqui a sistemas homogêneos, adiante trataremos sistemas heterogêneos.

Como todos os n 's são funções apenas de ϵ , segue que em um sistema homogêneo todas as frações molares são funções de ϵ apenas. Consideremos um exemplo simples. Seja um recipiente com n_0 moles de vapor de água apenas, com nenhum hidrogênio ou oxigênio presente. Se ocorre dissociação até que o grau de dissociação seja ϵ , então os n 's e os x 's são mostrados como funções de ϵ na tabela 18-... Como o potencial químico de cada gás em uma mistura é uma função de T , P , e x , segue que todo potencial químico é uma função de T , p , e ϵ .

Se a reação ocorre em uma etapa infinitesimal, o grau de reação muda de ϵ para $\epsilon + d\epsilon$, e os vários n 's mudam pelas seguintes quantidades,

$$\begin{aligned} dn_1 &= -(n_0 + n'_0)\nu_1 d\epsilon, & dn_3 &= (n_0 + n'_0)\nu_3 d\epsilon, \\ dn_2 &= -(n_0 + n'_0)\nu_2 d\epsilon, & dn_4 &= (n_0 + n'_0)\nu_4 d\epsilon. \end{aligned}$$

Essas equações mostram que as variações nos n 's são proporcionais aos ν 's, com o fator de proporcionalidade sendo, para os constituintes iniciais, $-(n_0 + n'_0)d\epsilon$ e, para os constituintes finais, $+(n_0 + n'_0)d\epsilon$. Outra maneira de escrever isso é como segue,

$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = (n_0 + n'_0)d\epsilon, \quad (24)$$

que mostra talvez mais claramente que os dn 's são proporcionais aos ν 's.

A	ν	n	x
$A_1 = \text{H}_2\text{O}$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1 - \epsilon)$	$x_1 = \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon/2}$
$A_3 = \text{H}_2$	$\nu_3 = 1$	$n_3 = n_0\epsilon$	$x_3 = \frac{\epsilon}{1 + \epsilon/2}$
$A_4 = \text{O}_2$	$\nu_4 = \frac{1}{2}$	$n_4 = \frac{1}{2}n_0\epsilon$	$x_4 = \frac{\epsilon/2}{1 + \epsilon/2}$
		$\sum n = n_0(1 + \epsilon/2)$	

Tabela 18-... Reação $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

13 Equações de reação no equilíbrio

Consideremos uma fase homogênea consistindo de quantidades arbitrárias dos quatro constituintes A_1 , A_2 , A_3 , e A_4 , capazes de reagirem quimicamente,



Suponhamos que a fase está na temperatura uniforme T e pressão p . Se n_1 , n_2 , n_3 e n_4 denotam os números de moles de cada constituinte, que estão presentes em qualquer instante, e μ_1 , μ_2 , μ_3 e μ_4 são os respectivos potenciais químicos, então a função de Gibbs da mistura é,

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4 .$$

Os n 's são dados pelas equações de vínculo,

$$\begin{aligned} n_1 &= (n_0 + n'_0)\nu_1(1 - \epsilon) , & n_3 &= (n_0 + n'_0)\nu_3\epsilon , \\ n_2 &= (n_0 + n'_0)\nu_2(1 - \epsilon) + N_2 , & n_4 &= (n_0 + n'_0)\nu_4\epsilon + N_4 . \end{aligned}$$

Os μ 's são funções de T , p , e ϵ . Portanto G é uma função de T , p , e ϵ .

Imaginemos que a reação ocorre a T e p constantes. Nessas condições, a função de Gibbs decresce, isto é, durante uma variação infinitesimal em ϵ de ϵ para $\epsilon + d\epsilon$,

$$dG_{T,p} < 0 .$$

Mostramos que, para qualquer variação infinitesimal em que uma fase está em equilíbrio térmico e mecânico,

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots .$$

Portanto, para essa mistura de quatro constituintes,

$$dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \mu_4 dn_4 ,$$

com as equações de vínculo em forma diferencial,

$$\begin{aligned} dn_1 &= -(n_0 + n'_0)\nu_1 d\epsilon , & dn_3 &= (n_0 + n'_0)\nu_3 d\epsilon , \\ dn_2 &= -(n_0 + n'_0)\nu_2 d\epsilon , & dn_4 &= (n_0 + n'_0)\nu_4 d\epsilon . \end{aligned}$$

Substituindo, obtemos uma expressão geral para uma variação infinitesimal da função de Gibbs a T e p constantes,

$$dG_{T,p} = (n_0 + n'_0)(-\nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2 + \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4)d\epsilon . \quad (25)$$

Segue dessa equação que, quando a reação ocorre espontaneamente para a direita, de modo que $d\epsilon > 0$, então, para termos $dG_{T,p} < 0$,

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 > \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 , \quad (\text{reação para a direita}).$$

Da mesma forma, a reação ocorre espontaneamente para a esquerda,

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 < \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4, \quad (\text{reação para a esquerda}).$$

A mistura estará em equilíbrio nos valores dados de T de p quando a função de Gibbs é um mínimo, no qual uma variação infinitesimal em ϵ não produz uma variação na função de Gibbs. Portanto, para $dG_{T,p} = 0$ no equilíbrio, devemos ter,

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4, \quad (\text{no equilíbrio}), \quad (26)$$

que é chamada a *equação de reação no equilíbrio*. Essa equação contém apenas variáveis intensivas. Para determinarmos a composição de uma mistura homogênea após a reação ter chegado ao equilíbrio, é necessário apenas substituir as expressões apropriadas para os potenciais químicos na equação de reação no equilíbrio. Faremos isso adiante no caso de gases ideais.

14 Problema