

Sistemas Heterogêneos

1 Equações termodinâmicas para um sistema heterogêneo

Vimos anteriormente ao estudarmos equilíbrio químico, que a função de Gibbs de qualquer fase homogênea, consistindo de c constituintes e em equilíbrio térmico e mecânico, a temperatura T e pressão p , é igual a,

$$G = \sum n_i \mu_i,$$

em que cada potencial químico é uma função de T , p , e a fração molar do respectivo constituinte, e a soma é feita sobre todos os constituintes. Além disso, se a fase sofre um processo infinitesimal em que há uma variação de temperatura dT , uma variação de pressão dp , e mudanças em cada um dos n_i , a variação correspondente na função de Gibbs é igual a,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Supomos um sistema heterogêneo de φ fases, todas homogêneas e com temperatura T e pressão p uniformes. Denotamos constituintes por subscritos e fases por superscritos. A função total de Gibbs G do sistema heterogêneo é a soma das funções de Gibbs de todas as fases, isto é,

$$G = \sum n_i^{(1)} \mu_i^{(1)} + \sum n_i^{(2)} \mu_i^{(2)} + \dots + \sum n_i^{(\varphi)} \mu_i^{(\varphi)}. \quad (1)$$

Se um processo infinitesimal ocorre no qual *todas* as fases sofrem uma variação dT na temperatura e dp na pressão, então a variação na função de Gibbs é,

$$\begin{aligned} dG &= -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp + \sum \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} && \text{(para a fase 1)} \\ &-S^{(2)}dT + V^{(2)}dp + \sum \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} && \text{(para a fase 2)} \\ &\dots \\ &-S^{(\varphi)}dT + V^{(\varphi)}dp + \sum \mu_i^{(\varphi)} dn_i^{(\varphi)} && \text{(para a fase } \varphi \text{)}. \end{aligned}$$

A equação acima se reduz a,

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp \\ &+ \sum \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} + \sum \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} + \dots + \sum \mu_i^{(\varphi)} dn_i^{(\varphi)}, \end{aligned} \quad (2)$$

com S e V a entropia e o volume, respectivamente, do sistema heterogêneo total.

O problema do equilíbrio de um sistema heterogêneo é obter uma equação ou um conjunto de equações entre os μ 's que é válido quando todas as fases estão em equilíbrio químico. Se o sistema é suposto se aproximar do equilíbrio com p e T constantes, então G é um mínimo no equilíbrio, e o problema pode ser formulado como segue: *Obter um mínimo de G com p e T constantes, sujeito a quaisquer condições impostas nos n 's em virtude dos vínculos do sistema.* A condição matemática de que G seja um mínimo a T e p constantes é,

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

Portanto, a equação que deve ser satisfeita no equilíbrio é,

$$dG_{T,p} = \sum \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} + \sum \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} + \dots + \sum \mu_i^{(\varphi)} dn_i^{(\varphi)} = 0, \quad (3)$$

em que os dn 's não são todos independentes mas são relacionados por equações de vínculo.

Voltemos por um instante para o sistema tratado anteriormente, uma fase consistindo de uma mistura de substâncias quimicamente ativas, vimos que as equações de vínculo eram de tal forma que, por substituição direta, G pode ser expresso como uma função de T , P , e apenas uma outra variável independente ϵ , e que $dG_{T,p}$ pode ser expresso em termos, de uma única diferencial $d\epsilon$,

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

No equilíbrio, quando $dG_{T,p} = 0$, apenas uma equação, a equação de equilíbrio da reação, foi obtida.

No caso de um sistema heterogêneo, contudo, a situação é mais complicada. Em primeiro lugar, como uma regra, existe mais de uma variável independente além de T e p . Em segundo lugar, as equações de vínculo são usualmente de uma natureza tal, que é impossível ou extremamente difícil tentar por substituição direta expressar G em termos das variáveis independentes apenas, e dG em termos das diferenciais dessas variáveis independentes. Além disso, em vez de uma única equação de equilíbrio, podem haver várias, dependendo do tipo de sistema heterogêneo.

Temos então um tipo de problema que exige o uso do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange.

2 Regra das fases sem reação química

Consideremos um sistema heterogêneo de c constituintes químicos, que não se combinam quimicamente um com o outro. Supomos que existem φ fases, cada uma em contato com todas as outras, de modo que não há nenhum impedimento para o transporte de qualquer constituinte de uma fase para outra. Vamos supor temporariamente que todos os constituintes estão presentes em todas as fases. Como usual, denotaremos os constituintes por subscritos e as fases por superscritos. Como vimos anteriormente, a função de Gibbs do sistema heterogêneo inteiro é,

$$G = \sum_1^c n_i^{(1)} \mu_i^{(1)} + \sum_1^c n_i^{(2)} \mu_i^{(2)} + \dots + \sum_1^c n_i^{(\varphi)} \mu_i^{(\varphi)},$$

em que todas as somas se estendem de $i = 1$ até $i = c$, pois todos os constituintes estão presentes em todas as fases. A função de Gibbs depende de T , p , e dos n 's, que são em número de $c\varphi$. Nem todos os n 's, contudo, são independentes. Como não há reações químicas, a única forma em que os n 's podem variar é pelo transporte de constituintes de uma fase para outra, com o número total de moles de cada constituinte constante. Nossas equações de vínculo são, portanto,

$$\begin{aligned} n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(\varphi)} &= \text{constante}, \\ n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \dots + n_2^{(\varphi)} &= \text{constante}, \\ \dots \\ n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \dots + n_c^{(\varphi)} &= \text{constante}. \end{aligned}$$

Para encontrar as equações de equilíbrio químico, é necessário obter o mínimo de G , com T e p constantes, satisfazendo as equações de vínculo. Usando o método de Lagrange,

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \dots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} + \dots + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \dots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)} = 0, \\ \lambda_1 dn_1^{(1)} + \dots + \lambda_1 dn_1^{(\varphi)} &= 0, \\ \dots, \\ \lambda_c dn_c^{(1)} + \dots + \lambda_c dn_c^{(\varphi)} &= 0, \end{aligned}$$

em que existem c multiplicadores de Lagrange, um para cada equação de vínculo. Somando e igualando os coeficientes de cada dn a zero, obtemos,

$$\begin{aligned}
\mu_1^{(1)} &= -\lambda_1, & \mu_1^{(2)} &= -\lambda_1, & \dots, & \mu_1^{(\varphi)} &= -\lambda_1, \\
\mu_2^{(1)} &= -\lambda_2, & \mu_2^{(2)} &= -\lambda_2, & \dots, & \mu_2^{(\varphi)} &= -\lambda_2, \\
&\dots \\
\mu_c^{(1)} &= -\lambda_c, & \mu_c^{(2)} &= -\lambda_c, & \dots, & \mu_c^{(\varphi)} &= -\lambda_c,
\end{aligned}$$

ou,

$$\begin{aligned}
\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)}, \\
\mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)}, \\
&\dots \\
\mu_c^{(1)} &= \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)}.
\end{aligned} \tag{4}$$

Essas são as *equações de equilíbrio de fase*, que expressam o fato importante que no equilíbrio, o potencial químico de um constituinte em uma fase deve ser igual ao potencial químico do mesmo constituinte em qualquer outra fase.

Como exemplo, supomos dois constituintes em duas fases. Então,

$$\begin{aligned}
dG &= \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)} = 0, \\
\lambda_1 dn_1^{(1)} + \lambda_1 dn_1^{(2)} &= 0, \\
\lambda_2 dn_2^{(1)} + \lambda_2 dn_2^{(2)} &= 0.
\end{aligned}$$

Das relações acima temos, somando e igualando os coeficientes de cada dn a zero,

$$\begin{aligned}
\mu_1^{(1)} + \lambda_1 &= 0, \\
\mu_1^{(2)} + \lambda_1 &= 0, \\
\mu_2^{(1)} + \lambda_2 &= 0, \\
\mu_2^{(2)} + \lambda_2 &= 0.
\end{aligned}$$

portanto,

$$\begin{aligned}
\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)}, \\
\mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)}, \\
dn_1^{(1)} &= -dn_1^{(2)}, \\
dn_2^{(1)} &= -dn_2^{(2)}.
\end{aligned}$$

Para um único constituinte presente em duas fases,

$$dG_{T,p} = \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)},$$

e como $dn_1^{(1)} = -dn_1^{(2)}$,

$$dG_{T,p} = (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}) dn_1^{(1)}.$$

Antes de o equilíbrio ser alcançado, suponhamos haver um fluxo de matéria da fase 1 para a fase 2. Então $dn_1^{(1)} < 0$, e como esse fluxo é irreversível, $dG_{T,p}$ deve ser negativo. Portanto, *enquanto o fluxo ocorre*,

$$\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)}, \text{ (fluxo de matéria da fase 1 para a fase 2).}$$

A transferência de matéria cessa quando os dois potenciais químicos são iguais. Os potenciais químicos de um constituinte em duas fases vizinhas podem ser comparados com a temperatura e a pressão dessas fases, então,

1. Se a temperatura da fase 1 é maior do que da fase 2, há um fluxo de calor que cessa quando as temperaturas são iguais, ou seja, quando o equilíbrio térmico é estabelecido.
2. Se a pressão da fase 1 é maior do que da fase 2, há um “fluxo” de trabalho que cessa quando as pressões são iguais, ou seja, quando o equilíbrio mecânico é estabelecido.
3. Se o potencial químico de um constituinte da fase 1 é maior do que da fase 2, há um fluxo desse constituinte que cessa quando os potenciais químicos são iguais, ou seja, quando o equilíbrio químico é estabelecido.

As equações de equilíbrio de fase expressando a igualdade dos potenciais químicos de qualquer um dos constituintes em todas as φ fases são obviamente $\varphi - 1$ em número. Portanto, para c constituintes, existem $c(\varphi - 1)$ equações entre os μ 's.

Seguindo o procedimento do método de Lagrange, devemos resolver $c(\varphi - 1)$ equações de equilíbrio de fase e as c equações de vínculo para os $c\varphi$ valores dos n 's que tornam G um mínimo. Esses valores serão funções de T e p . No entanto, as equações não contêm os n 's em uma forma que determina seus valores, pois as equações de equilíbrio são entre os potenciais químicos, que são quantidades intensivas e dependem dos x 's, que contêm os n 's na forma,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}.$$

Essa é uma outra maneira de dizer que o potencial químico de um constituinte em uma fase depende da composição da fase mas não de sua massa total.

Há muitos conjuntos *diferentes* de n 's que satisfazem as equações de equilíbrio de fase e dão origem ao mesmo valor mínimo da função de Gibbs. Podemos ver isso do fato que,

$$G = \mu_1^{(1)} n_1^{(1)} + \dots + \mu_c^{(1)} n_c^{(1)} + \dots + \mu_1^{(\varphi)} n_1^{(\varphi)} + \dots + \mu_c^{(\varphi)} n_c^{(\varphi)},$$

mas no equilíbrio os potenciais químicos do mesmo constituinte são os mesmos em todas as fases, e assim podem ser escritos sem qualquer superscrito. Fatorando os μ 's,

$$G(\text{mínimo}) = \mu_1(n_1^{(1)} + \dots + n_1^{(\varphi)}) + \dots + \mu_c(n_c^{(1)} + \dots + n_c^{(\varphi)}).$$

Portanto, *o mínimo da função de Gibbs é o mesmo para muitas distribuições diferentes da massa total entre as fases*. Como não podemos encontrar os valores dos n 's no equilíbrio, podemos tentar encontrar *alguma* informação precisa sobre um sistema heterogêneo em equilíbrio.

Como vimos, o estado do sistema no equilíbrio é determinado pela temperatura, pressão, e $c\varphi$ frações molares. Portanto,

$$\text{Número total de variáveis} = c\varphi + 2.$$

Entre essas variáveis existem dois tipos de equações: (1) equações de equilíbrio de fase, que são $c(\varphi - 1)$ em número; e (2) equações do tipo $\sum x_i = 1$, para cada fase, e assim φ equações desse tipo no total. Portanto,

$$\text{Número total de equações} = c(\varphi - 1) + \varphi.$$

Se há o mesmo número de equações e de variáveis, então a temperatura, a pressão, e a composição de todo o sistema em equilíbrio estão determinados. Um sistema desse tipo é chamado *não-variante* e dizemos que tem variância zero. Se o número de variáveis excede o número de equações por um, então o equilíbrio do sistema não é determinado até que uma das variáveis seja arbitrariamente escolhida. Um sistema desse tipo é chamado *mono-variante* e dizemos que tem variância de um. Em geral, *o excesso de variáveis sobre as equações é chamado de variância f* . Assim,

$$\text{Variância} = (\text{número de variáveis}) - (\text{número de equações}),$$

ou,

$$f = (c\varphi + 2) - [c(\varphi - 1) + \varphi],$$

e obtemos,

$$f = c - \varphi + 2. \quad (5)$$

Essa é a *regra das fases*, obtida primeiramente em 1875 por Josiah Willard Gibbs, então professor de física-matemática na Universidade Yale. A regra das fases surgiu de uma teoria geral do equilíbrio de sistemas heterogêneos desenvolvida por Gibbs entre 1875 e 1878 e publicada no periódico *The Transactions of the Connecticut Academy*. O artigo original chamava-se “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”, e continha aproximadamente 300 páginas. Gibbs considerou nele não apenas efeitos químicos mas também os produzidos pela gravidade, capilaridade e tensões não-homogêneas. Permanece hoje como uma das mais profundas contribuições ao pensamento humano, junto com os trabalhos de Gibbs de análise vetorial e mecânica estatística, o colocam como um dos maiores gênios da humanidade.

É simples remover a restrição de que todo constituinte esteja presente em todas as fases. Supomos que o constituinte A_1 esteja ausente da fase 1. Então a equação de equilíbrio correspondente,

$$\mu_1^{(1)} = -\lambda_1,$$

agora está ausente. Para descrever a composição da primeira fase, precisamos agora de uma fração molar a menos. Como o número de equações e o número de variáveis diminuíram de uma unidade, a diferença é a mesma e a regra das fases permanece inalterada.

Remover a segunda restrição, que não haja reação química, é mais difícil e exige resolver o problema novamente. Antes disso, contudo, vamos ver algumas aplicações simples da regra das fases na sua presente forma.

3 Aplicações simples da regra das fases

Como exemplos simples da regra das fases, vamos considerar uma substância pura, um eutético simples, e uma mistura congelante.

1. *Substância pura*. No caso de uma substância pura como a água, a regra das fases apenas confirma o que já conhecemos. Se há duas fases em equilíbrio, por exemplo sólido e vapor, a variação é um. Há uma equação de equilíbrio,

$$\mu'(T, p) = \mu'''(T, p),$$

em que uma linha denota o sólido e três linhas o vapor. Já vimos que, quando uma fase consiste de apenas um constituinte, o potencial químico é igual à

função de Gibbs, logo,

$$g' = g''' ,$$

é a equação de equilíbrio entre as coordenadas T e p , ou seja, a equação da curva de sublimação. Se temos três fases em equilíbrio, o sistema é não-variante, e as duas equações de equilíbrio,

$$\begin{aligned} g' &= g''' , \\ g'' &= g''' , \end{aligned}$$

determinam T e p . A regra das fases mostra que o número máximo de fases que um sistema de apenas um constituinte pode ter em equilíbrio são três. Os vários pontos triplos da água confirmam esse resultado. A tabela abaixo mostra as possibilidades para um sistema com um constituinte.

φ (número de fases)	f (variança)
1	2
2	1
3	0

Variança para um sistema com um único constituinte ($c = 1$) em função do número φ de fases coexistindo em equilíbrio.

2. *Eutético simples*. Consideremos um sistema de dois constituintes que não se combinam para produzir outro composto nem formam uma solução sólida, mas na fase líquida são miscíveis em todas as proporções. Uma mistura de ouro e tálio possui essas propriedades. Suponhamos que temos uma liga líquida com 40% de tálio e 60% de ouro, em um recipiente evacuado originalmente a 1000°C. Uma mistura de vapor de tálio e ouro formará a fase de vapor, e temos $c = 2$, $\varphi = 2$. A variança é assim $f = 2$. Portanto, fixando a temperatura e a composição, a pressão de vapor é determinada. Se a temperatura é agora progressivamente diminuída, uma fase sólida de ouro puro se separa do líquido em uma temperatura aproximada de 600°C, e a porcentagem de tálio na solução é aumentada. Em qualquer concentração, existe apenas uma e somente uma temperatura na qual as três fases - mistura de vapor, solução líquida, e ouro sólido - estão em equilíbrio, pois $c = 2$ e $\varphi = 3$, logo $f = 1$.

Cobrimo os metais com um pistão sobre o qual qualquer pressão pode ser aplicada, podemos excluir a fase de vapor e estudar a variança do sistema quando apenas as fases sólida e líquida estão presentes. Dessa forma, as temperaturas

e composições em que há equilíbrio entre várias fases pode ser medida e os resultados colocados em um diagrama de fase como na figura 20-1.

Fig. 1. Diagrama de fase para o sistema eutético de ouro e tálio.

O ponto A é o ponto de fusão (estritamente, o ponto triplo) do ouro puro, e B do tálio puro. Quando duas fases, solução e vapor, estão presentes, o sistema é divariante, e o equilíbrio pode existir em qualquer temperatura e composição representada por um ponto na *região* acima de AEB . Quanto as três fases (solução, vapor e ouro sólido) estão presentes, os sistema é monovariante, e o equilíbrio pode existir apenas nas temperaturas e composições representadas pelos pontos sobre a *curva* AE . Da mesma forma, a curva BE representa as temperaturas e composições nas quais o sistema monovariante consistindo de três fases - solução, vapor, e tálio sólido - está em equilíbrio. A curva completa AEB é chamada *liquidus*.

No ponto E , existem quatro fases presentes: solução, vapor, ouro sólido, e tálio sólido. Portanto, $c = 2$, $\varphi = 4$, e $f = 0$, ou o sistema é não-variante. Este ponto é conhecido como o *ponto eutético*, e a composição nesse ponto é a *composição eutética*.

A solução e ouro sólido podem coexistir em todas as temperaturas e composições representadas pelos pontos na região ACE . Abaixo da linha CE , portanto, nenhum líquido pode existir, e o sistema consiste de um sólido com a mistura eutética mais ouro livre. Solução e tálio sólido coexistem na região BED , e abaixo da linha DE temos eutético mais tálio livre. A linha CED é chamada *solidus*.

Existem muitos tipos diferentes de sistemas eutéticos, cada um com diagramas de fase com características diferentes. Todos eles, no entanto, podem ser entendidos completamente em termos da regra das fases.

φ (número de fases)	f (variança)
1	3
2	2
3	1
4	0

Variança para um sistema com dois constituintes ($c = 2$) em função do número φ de fases coexistindo em equilíbrio.

3. *Mistura congelante.* Alguns anos atrás, antes do uso comercial de dióxido de carbono sólido (“gelo seco”) como um agente refrigerante, alimentos como sorvete eram colocados em recipientes cercados por uma mistura de gelo e sal comum. Se a mistura é isolada termicamente e coberta, mantém uma temperatura constante de cerca de -21°C . Outra prática comum ainda em uso é derreter o gelo das calçadas jogando sal sobre ele. Esses fenômenos podem ser claramente entendidos com base na regra das fases.

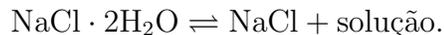
Consideremos o diagrama de fase do NaCl em água na figura 20-2. O ponto A é o ponto triplo da água pura, e B é o ponto de transição onde o dihidrato $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muda em NaCl. Com exceção da parte superior no lado direito, o diagrama é familiar ao diagrama eutético simples na figura 20-1. Em todos os pontos sobre a linha AE , o sistema é monovariante e consiste de três fases: solução, vapor, e gelo. Da mesma forma, sobre BE temos solução, vapor, e $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O ponto E é o ponto eutético, que nesse caso em que o sistema contém água, é chamado *ponto criohídrico*. A mistura de dihidrato e água que forma o ponto criohídrico é chamada *criohidrato*.

Fig. 2. Diagrama de fase para a mistura de NaCl e H_2O .

Apenas nos pontos abaixo do solidus CED podem gelo e $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ coexistir como sólidos. Portanto, quando eles são misturados em uma temperatura acima de -21°C , eles não estão em equilíbrio, e como resultado o gelo derrete e o sal se dissolve. Devemos mencionar aqui que, se o sistema está em contato com o ar, então temos mais um constituinte, o que aumenta a variança por uma unidade. Como a pressão é constante, no entanto, essa variança extra não é considerada, e o sistema se comporta com antes.

Se gelo, sal, água e vapor a 0°C estão em um recipiente termicamente isolado, eles não estão em equilíbrio, e algum gelo irá derreter e dissolver uma certa quantidade de sal. Essa solução saturada é muito concentrada para estar em equilíbrio com gelo. Mais gelo derrete, diminuindo a concentração da solução, que dissolve mais sal. O processo continua até que a temperatura de todo o sistema diminua espontaneamente até -21°C . Um sistema como esse é chamado uma *mistura congelante*.

No ponto de transição B , onde NaCl se forma, existem três constituintes, e podemos ter um máximo de cinco fases coexistindo. Esse não é o caso, no entanto, pois temos uma reação química,



Veremos em seguida que a presença dessa reação faz o sistema se comportar como se tivesse apenas dois constituintes, de modo que apenas quatro fases

podem coexistir no ponto *B*: NaCl·2H₂O sólido, NaCl sólido, solução, e vapor.

φ (número de fases)	f (variança)
1	4
2	3
3	2
4	1
5	0

Variança para um sistema com três constituintes ($c = 3$) em função do número φ de fases coexistindo em equilíbrio.

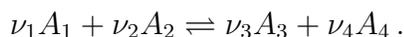
Há um número de misturas congelantes usadas para conservar materiais em baixas temperaturas. Algumas são listadas na tabela 20-1.

Primeiro constituente	Segundo constituente	Menor temperatura (°C)
NH ₄ Cl	gelo	-15,4
NaCl	gelo	-21
Álcool	gelo	-30
CaCl ₂ ·6H ₂ O	gelo	-55
Álcool	CO ₂ sólido	-72
Éter	CO ₂ sólido	-77

Tabela 20-1. Misturas congelantes.

4 Regra das fases com reação química

Consideremos um sistema heterogêneo composto de quantidades arbitrárias de c constituintes, supondo que quatro dos constituintes são quimicamente ativos, capazes de participar da reação,



Supomos que existem φ fases e, por enquanto, que todos os constituintes estão presentes em todas as fases. Como antes, a função de Gibbs do sistema é,

$$G = \sum_1^c \mu_k^{(1)} n_k^{(1)} + \sum_1^c \mu_k^{(2)} n_k^{(2)} + \dots + \sum_1^c \mu_k^{(\varphi)} n_k^{(\varphi)}.$$

As equações de vínculo para os constituintes que não reagem são do mesmo tipo de antes, isto é, expressam o fato que o número total de moles de cada constituinte inerte é constante. No caso de constituintes quimicamente ativos, contudo, o número total de moles de qualquer um não é constante, mas é uma função do grau de reação. Portanto, as equações de vínculo são,

$$\begin{aligned} n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)\nu_1(1 - \epsilon_e), \\ n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \dots + n_2^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)\nu_2(1 - \epsilon_e) + N_2, \\ n_3^{(1)} + n_3^{(2)} + \dots + n_3^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)\nu_3\epsilon_e, \\ n_4^{(1)} + n_4^{(2)} + \dots + n_4^{(\varphi)} &= (n_0 + n'_0)\nu_4\epsilon_e + N_4, \\ n_5^{(1)} + n_5^{(2)} + \dots + n_5^{(\varphi)} &= \text{constantes}, \\ \dots, \\ n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \dots + n_c^{(\varphi)} &= \text{constante}, \end{aligned}$$

em que n_0 , n'_0 , N_2 e N_4 têm seu significado usual. Usando o método de Lagrange, obtemos,

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \dots + \mu_4^{(1)} dn_4^{(1)} + \dots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} + \dots \\ + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \dots + \mu_4^{(\varphi)} dn_4^{(\varphi)} + \dots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)} &= 0, \\ \lambda_1 dn_1^{(1)} + \dots + \lambda_1 dn_1^{(\varphi)} + \lambda_1(n_0 + n'_0)\nu_1 d\epsilon &= 0, \\ \lambda_2 dn_2^{(1)} + \dots + \lambda_2 dn_2^{(\varphi)} + \lambda_2(n_0 + n'_0)\nu_2 d\epsilon &= 0, \\ \lambda_3 dn_3^{(1)} + \dots + \lambda_3 dn_3^{(\varphi)} - \lambda_3(n_0 + n'_0)\nu_3 d\epsilon &= 0, \\ \lambda_4 dn_4^{(1)} + \dots + \lambda_4 dn_4^{(\varphi)} - \lambda_4(n_0 + n'_0)\nu_4 d\epsilon &= 0, \\ \lambda_5 dn_5^{(1)} + \dots + \lambda_5 dn_5^{(\varphi)} &= 0, \\ \dots, \\ \lambda_c dn_c^{(1)} + \dots + \lambda_c dn_c^{(\varphi)} &= 0. \end{aligned}$$

Somando, e igualando os coeficientes dos dn 's a zero, temos as usuais $c(\varphi - 1)$ equações de equilíbrio de fase,

$$\begin{aligned}\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)}, \\ &\dots, \\ \mu_c^{(1)} &= \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)}.\end{aligned}$$

Igualando o coeficiente de $d\epsilon$ a zero obtemos uma equação extra de equilíbrio,

$$\lambda_1\nu_1 + \lambda_2\nu_2 - \lambda_3\nu_3 - \lambda_4\nu_4 = 0,$$

que, como $\lambda_1 = -\mu_1$ de qualquer fase, $\lambda_2 = -\mu_2$ de qualquer fase, etc., torna-se,

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4.$$

Essa equação é a equação de reação no equilíbrio, que no caso de gases ideais, vimos que leva à lei de ação das massas.

O restante do argumento segue as mesmas linhas de antes. Existem $c(\varphi - 1)$ equações de equilíbrio de fase, uma equação de reação de equilíbrio, e φ equações do tipo $\sum_k x_k = 1$. Portanto, o número total de equações é,

$$c(\varphi - 1) + 1 + \varphi.$$

As variáveis são as mesmas de antes, T , p e os x 's, que são $c\varphi + 2$ em número, a variança é,

$$f = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + 1 + \varphi],$$

ou,

$$f = (c - 1) - \varphi + 2. \quad (6)$$

A regra das fases nesse caso é diferente, com o fator $c - 1$ onde tínhamos antes c . Como vimos antes, essa forma da regra das fases permanece sem alteração quando todo constituinte não está presente em todas as fases. Portanto, quando há c constituintes, presentes em quantidades arbitrárias, e apenas uma reação química, existe uma equação extra de equilíbrio, e a variança é reduzida de um. Assim, se existissem duas reações químicas independentes, haveriam duas equações extras de equilíbrio. A regra de fase ficaria $f = (c - 2) - \varphi + 2$. Para r reações independentes, temos,

$$f = (c - r) - \varphi + 2. \quad (7)$$

A análise feita até agora se baseou no fato que existem apenas três tipos de equações entre as variáveis T , p , e os x 's, que são as equações de equilíbrio de fase, equação de reação de equilíbrio, e equações do tipo $\sum_k x_k = 1$. Às vezes ocorre, no entanto, que uma reação química ocorre de modo que surgem equações adicionais expressando restrições adicionais sobre os x 's. Supomos, por exemplo, que colocamos uma quantidade arbitrária de NH_4HS sólido, em um recipiente evacuado, e dois novos constituintes são formados de acordo com a reação,



Como NH_3 e H_2S gasosos estão na mesma fase, sempre existe a restrição que,

$$x_{\text{NH}_3} = x_{\text{H}_2\text{S}}.$$

Esse é um quarto tipo de equação, a ser adicionado às três já listadas anteriormente.

Outro exemplo de equação restritiva adicional entre os x 's é fornecido pelo fenômeno de dissociação em solução. Supomos que temos um sistema heterogêneo em que uma das fases é uma solução de sal 2 em solvente 1. Supomos que a dissociação de sal ocorre de acordo com a figura 20-3a. Todos os íons, é claro, permanecem da fase líquida, e não se forma nenhum precipitado. Consequentemente temos a equação,

$$x_3 = x_4,$$

que expressa o fato que a solução é eletricamente neutra. Se ocorre múltipla dissociação de acordo com a figura 20-3b, então temos três equações restritivas independentes entre os x 's,

$$x_3 = x_8 + x_6 + x_4,$$

$$x_5 = x_8 + x_6,$$

$$x_7 = x_8.$$

Somando essas equações, obtemos a equação *dependente*,

$$x_3 + x_5 + x_7 = 3x_8 + 2x_6 + x_4,$$

expressando a neutralidade elétrica.

Chamamos equações desse tipo *equações restritivas*, e supomos que existem z dessas equações. Podemos listar então quatro tipos de equações entre T , p , e os x 's,

1. Equações de equilíbrio de fase, $c(\varphi - 1)$ em número.
2. Equações de reação de equilíbrio, r em número.
3. Equações do tipo $\sum_k x_k = 1$, φ em número.
4. Equações restritivas, z em número.

O número total de equações é então,

$$c(\varphi - 1) + r + \varphi + z,$$

e o número total de variáveis é $c\varphi + 2$. Portanto,

$$f = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + r + \varphi + z],$$

ou,

$$f = (c - r - z) - \varphi + 2.$$

Definindo o *número de componentes c'* como o número total de constituintes menos o número de reações independentes, menos o número de equações restritivas independentes,

$$c' = c - r - z, \tag{8}$$

podemos sempre escrever a regra das fases na mesma forma,

$$f = c' - \varphi + 2. \tag{9}$$

5 Determinação do número de componentes

O problema de determinar o número de componentes em um sistema heterogêneo pode ser um pouco difícil. Como resultado da experiência com o comportamento de sistemas heterogêneos típicos, o físico-químico pode determinar o número de componentes contando o menor número de constituintes cuja especificação é suficiente para determinar a composição de todas as fases. A validade dessa regra baseia-se em poucos fatos fundamentais, que demonstraremos rigorosamente em seguida.

Exemplo 1. Consideremos um sistema heterogêneo consistindo de uma fase líquida, composta de uma solução de sal NaH_2PO_4 em água e uma fase de

vapor composta de vapor de água. É importante mostrar que, *enquanto nenhum precipitado se forma, em virtude de uma reação entre o sal e a água, não importa o que mais supomos ocorrer na solução, o número de componentes é dois.*

1. *Desprezando toda dissociação.* Há dois constituintes, nenhuma reação química, e nenhuma equação restritiva. Portanto,

$$c' = 2 - 0 - 0 = 2.$$

2. *Supondo dissociação única do sal.* Há quatro componentes, NaH_2PO_4 , H_2O , Na^+ , H_2PO_4^- , e uma reação química,



e uma equação restritiva,

$$x_{\text{Na}^+} = x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} .$$

Portanto, $c = 4 - 1 - 1 = 2$.

3. *Supondo dissociação múltipla do sal.* Há sete constituintes e três reações químicas independentes, como mostrado na figura 20-4a, e duas equações restritivas independentes,

$$\begin{aligned} x_{\text{Na}^+} &= x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}} + x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} , \\ x_{\text{H}^+} &= 2x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}} . \end{aligned}$$

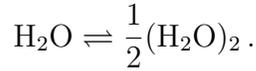
Somando essas duas equações, obtemos a equação *dependente* que expressa a neutralidade de carga da solução. Portanto, $c' = 7 - 3 - 2 = 2$.

4. *Supondo também dissociação da água.* Há oito constituintes e quatro reações químicas independentes, como mostrado na figura 20-4b, e duas equações restritivas independentes,

$$\begin{aligned} x_{\text{Na}^+} &= x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}} + x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} , \\ x_{\text{H}^+} &= 2x_{\text{PO}_4^{3-}} + x_{\text{HPO}_4^{2-}} + x_{\text{OH}^-} . \end{aligned}$$

Portanto, $c' = 8 - 4 - 2 = 2$.

5. *Supondo associação da água.* Um nono constituinte, $(\text{H}_2\text{O})_2$, é formado como resultado de uma quinta reação independente,



Temos ainda as mesmas equações restritivas independentes, e $c' = 9 - 5 - 2 = 2$.

É claro, portanto, que não importa quais mudanças químicas ocorrem na solução. O número de componentes é sempre dois, desde que não se forme nenhum precipitado.

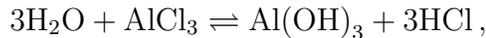
Exemplo 2. Para investigar o efeito do precipitado, consideremos uma mistura de AlCl_3 e água. Nesse caso, o AlCl_3 combina-se com a água para formar $\text{Al}(\text{OH})_3$, uma parte do qual precipita-se, de acordo com a reação mostrada na figura 20-5. Há oito constituintes e apenas quatro reações independentes. À primeira vista, poderíamos imaginar que há cinco reações independentes, mas se escrevemos as equações de reação de equilíbrio correspondentes às quatro dissociações,

$$\begin{aligned} 3\mu_{\text{H}_2\text{O}} &= 3\mu_{\text{H}^+} + 3\mu_{\text{OH}^-}, \\ \mu_{\text{AlCl}_3} &= \mu_{\text{Al}^{+++}} + 3\mu_{\text{Cl}^-}, \\ \mu_{\text{Al}(\text{OH})_3} &= \mu_{\text{Al}^{+++}} + 3\mu_{\text{OH}^-}, \\ 3\mu_{\text{HCl}} &= 3\mu_{\text{H}^+} + 3\mu_{\text{Cl}^-}, \end{aligned}$$

e somando as duas primeiras equações, e subtraindo a soma das últimas duas, obtemos,

$$3\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{AlCl}_3} = \mu_{\text{Al}(\text{OH})_3} + 3\mu_{\text{HCl}},$$

que é uma equação de reação de equilíbrio correspondente à reação,



que é portanto, uma reação *dependente*.

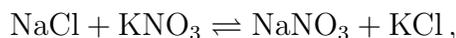
Como uma parte do $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipita-se, há apenas uma equação restritiva, que expressa a neutralidade elétrica da solução,

$$3x_{\text{Al}^{+++}} + x_{\text{OH}^-} = x_{\text{OH}^-} + x_{\text{Cl}^-}.$$

Consequentemente, $c' = 8 - 4 - 1 = 3$, e temos uma situação interessante na qual um sistema heterogêneo, formado originalmente pela mistura de duas substâncias, com três componentes.

Exemplo 3. Como último exemplo, consideremos um sistema consistindo de vapor de água e uma solução com quantidades arbitrarias de NaCl e KNO_3 em água.

1. *Desprezando todas as dissociações.* Há cinco constituintes, H_2O , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 , KCl , uma reação,

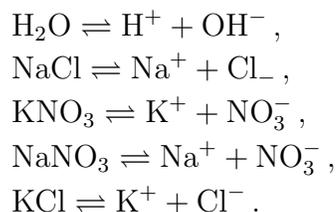


e uma equação restritiva,

$$x_{\text{NaNO}_3} = x_{\text{KCl}}.$$

Portanto, $c' = 5 - 1 - 1 = 3$.

2. *Considerando todas as reações.* Há onze constituintes, que participam das reações,



Deve ser notado que a reação,



não é independente das cinco reações precedentes, mas pode ser obtida somando a segunda e a terceira, e subtraindo a soma da quarta e da quinta.

Há três equações restritivas. A primeira,

$$x_{\text{Na}^+} + x_{\text{NaNO}_3} = x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{KCl}},$$

expressa o fato que a quantidade de sódio perdida pelo NaCl (para formar Na^+ e NaNO_3) é igual à quantidade de cloreto perdida pelo NaCl (para formar Cl^- e KCl). A segunda,

$$x_{\text{K}^+} + x_{\text{KCl}} = x_{\text{NO}_3^-} + x_{\text{NaNO}_3},$$

expressa o fato correspondente à perda de potássio e nitrato do KNO_3 . A terceira é,

$$x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-}.$$

A equação dependente da neutralidade elétrica é obtida somando essas três equações. Portanto, $c' = 11 - 5 - 3 = 3$.

No caso em que começamos com quantidades arbitrárias de todas as cinco substâncias (H_2O , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 , e KCl), existem onze constituintes e cinco reações independentes, mas apenas duas equações restritivas,

$$x_{\text{Na}^+} + x_{\text{K}^+} + x_{\text{H}^+} = x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{NO}_3^-} + x_{\text{OH}^-} ,$$

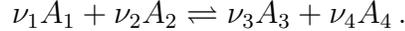
que expressa neutralidade elétrica, e,

$$x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-} .$$

Portanto, $c' = 11 - 5 - 2 = 4$.

6 Deslocamento do equilíbrio

Consideremos um sistema heterogêneo de φ fases e c constituintes, quatro dos quais participam da reação,



Qualquer processo infinitesimal envolvendo uma variação de temperatura, pressão, e composição das fases, é acompanhada por uma variação na função de Gibbs igual a,

$$\begin{aligned} dG = & -SdT + Vdp + \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \dots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} \\ & + \dots + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \dots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)} . \end{aligned}$$

Em geral, durante uma variação infinitesimal, não há equilíbrio entre as fases ou equilíbrio em relação a reações químicas. Equilíbrio químico completo requer equilíbrio de fases e equilíbrio de reação. *Supomos apenas equilíbrio de fases.* Então,

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)} , \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)} , \\ &\dots , \\ \mu_c^{(1)} &= \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)} , \end{aligned}$$

e a variação na função de Gibbs fica,

$$\begin{aligned}
dG = & -SdT + Vdp + \mu_1(dn_1^{(1)} + \dots + dn_1^{(\varphi)}) \\
& + \dots + \mu_4(dn_4^{(1)} + \dots + dn_4^{(\varphi)}) \\
& + \mu_5(dn_5^{(1)} + \dots + dn_5^{(\varphi)}) \\
& + \dots + \mu_c(dn_c^{(1)} + \dots + dn_c^{(\varphi)}).
\end{aligned}$$

Mas,

$$\begin{aligned}
dn_1^{(1)} + \dots + dn_1^{(\varphi)} &= -(n_0 + n'_0)\nu_1 d\epsilon, \\
dn_2^{(1)} + \dots + dn_2^{(\varphi)} &= -(n_0 + n'_0)\nu_2 d\epsilon, \\
dn_3^{(1)} + \dots + dn_3^{(\varphi)} &= +(n_0 + n'_0)\nu_3 d\epsilon, \\
dn_4^{(1)} + \dots + dn_4^{(\varphi)} &= +(n_0 + n'_0)\nu_4 d\epsilon, \\
dn_5^{(1)} + \dots + dn_5^{(\varphi)} &= 0, \\
\dots, \\
dn_c^{(1)} + \dots + dn_c^{(\varphi)} &= 0.
\end{aligned}$$

Portanto, a variação na função de Gibbs durante um processo infinitesimal, no qual ocorre equilíbrio de fases mas não equilíbrio de reação, é dada por,

$$\begin{aligned}
dG = & -SdT + Vdp \\
& + (n_0 + n'_0)(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2)d\epsilon.
\end{aligned}$$

Como G é uma função de T , p e ϵ , segue que,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial T} &= -S, \\
\frac{\partial G}{\partial p} &= V, \\
\frac{\partial G}{\partial \epsilon} &= (n_0 + n'_0)(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2).
\end{aligned}$$

Quando temos equilíbrio de reação na temperatura T e na pressão p , devemos ter $\partial G/\partial \epsilon = 0$ em $\epsilon = \epsilon_e$. Se vamos para um estado de equilíbrio ligeiramente diferente na temperatura $T + dT$ e na pressão $p + dp$, o novo grau de reação será $\epsilon_e + d\epsilon_e$, e a variação em $\partial G/\partial \epsilon$ durante esse processo é zero. Portanto,

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right) = 0.$$

Mas,

$$\begin{aligned}
d\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right) &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \epsilon} dT + \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial \epsilon} dp + \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} d\epsilon = 0, \\
&= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2}\right) d\epsilon = 0, \\
&= -\frac{\partial S}{\partial \epsilon} dT + \frac{\partial V}{\partial \epsilon} dp + \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} d\epsilon = 0.
\end{aligned}$$

Resolvendo para $d\epsilon = d\epsilon_e$,

$$d\epsilon_e = \frac{\partial S/\partial \epsilon}{\partial^2 G/\partial \epsilon^2} dT - \frac{\partial V/\partial \epsilon}{\partial^2 G/\partial \epsilon^2} dp. \quad (10)$$

No equilíbrio termodinâmico, $\dot{d}Q = TdS$, ou,

$$\left(\frac{\dot{d}Q}{d\epsilon}\right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon}\right)_{T,p}. \quad (11)$$

Obtemos então,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T}\right)_p &= \frac{(\dot{d}Q/d\epsilon)_{T,p}}{T(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,p}}, \\
\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial p}\right)_T &= -\frac{(\partial V/\partial \epsilon)_{T,p}}{(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,p}}.
\end{aligned} \quad (12)$$

Como G é um mínimo no equilíbrio termodinâmico, $\partial^2 G/\partial \epsilon^2$ é positivo. Nas equações acima vemos que, um aumento na temperatura com a pressão constante, faz a reação ocorrer na direção em que calor é absorvido a T e p constantes. Um aumento na pressão com a temperatura constante, faz a reação ocorrer na direção em que o volume diminui com T e p constantes.

7 Problemas