

9 Sistemas com troca de matéria

9.1 Definições básicas da termodinâmica de sistemas abertos

Até agora consideramos exclusivamente sistemas termodinâmicos que não podiam trocar matéria com o ambiente. Esta limitação facilita a introdução dos conceitos básicos. Agora vamos estender a termodinâmica a sistemas abertos que podem receber ou perder matéria. Primeiramente veremos os problemas que esta nova liberdade representa.

Toda termodinâmica de equilíbrio é baseada nas noções de energia interna e entropia. A definição destas duas grandezas é comprometida quando se permite troca de matéria. A energia interna era definida através de processos adiabáticos. Mas dois estados de um sistema aberto que diferem no conteúdo de matéria certamente não podem ser conectados por um processo adiabático. No momento em que matéria entra ou sai do sistema não se tem mais controle sobre fluxos de energia fora dos fluxos de trabalho. Este mesmo argumento prejudica a definição da entropia. Sem energia interna não se tem a noção de calor e sem a forma diferencial de calor reversível, a nossa definição de entropia não pode ser formulada. Temos que definir U e S .

Num sistema aberto para entrada e saída de matéria, podemos usar números de partículas das espécies químicas envolvidas como coordenadas. Claro que não são todas as coordenadas; mas os números de partículas formam um subconjunto das coordenadas. Por exemplo, poderíamos usar P , T e certos números de partículas N_{H_2O} , N_{O_2} , N_{N_2} , N_{CO_2} etc. . É no espírito das descrições macroscópicas que trataremos os números de partículas como variáveis contínuas. Quando variamos as demais coordenadas, por exemplo, P e T mantendo todos os números de partículas constantes, formamos subvariedades $\mathcal{S}[N_1, N_2, \dots, N_k]$. Num sistema com k espécies químicas, cada k -upla de números de partículas $\langle N_1, N_2, \dots, N_k \rangle$ define uma destas subvariedades. Enquanto o estado do sistema fica dentro de uma destas subvariedades podemos tratar o sistema como um sistema fechado e dentro de cada uma destas subvariedades as funções U , S , F , H e G são definidas. Mas como estas definições envolvem sempre uma constante arbitrária, não temos, por enquanto, como comparar valores entre diferentes subvariedades. Então, se a k -upla de valores $\langle N_1, N_2, \dots, N_k \rangle$ for diferente da k -upla $\langle \tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots, \tilde{N}_k \rangle$, não sabemos como determinar a diferença de entropia $S(E) - S(\tilde{E})$ ou a diferença de energia interna $U(E) - U(\tilde{E})$ de dois estados $E \in \mathcal{S}[N_1, N_2, \dots, N_k]$ e $\tilde{E} \in \mathcal{S}[\tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots, \tilde{N}_k]$. Mas para estados E , E' na mesma subvariedade $E \in \mathcal{S}[N_1, N_2, \dots, N_k]$, $E' \in \mathcal{S}[N_1, N_2, \dots, N_k]$ sabemos como se medem $S(E) - S(E')$ e $U(E) - U(E')$. Temos que dar uma prescrição como $S(E) - S(\tilde{E})$ e $U(E) - U(\tilde{E})$ devem ser medidos no caso $E \in \mathcal{S}[N_1, N_2, \dots, N_k]$ e $\tilde{E} \in \mathcal{S}[\tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots, \tilde{N}_k]$. Esta prescrição será baseada nas seguintes definições: B.Lesche

Sejam σ_A e σ_B dois sistemas termodinâmicos separados por uma distância grande. Os estados E_A , E_B destes sistemas sejam tais que as energias e entropias tenham valores $U_A(E_A)$, $U_B(E_B)$ e $S_A(E_A)$,

$S_B(E_B)$ respectivamente. Chamaremos o estado do sistema $\Sigma = \sigma_A \otimes \sigma_B$ que consiste na junção dos dois sistemas de $E_A \otimes E_B$, enquanto os sistemas σ_A e σ_B se encontram nos estados E_A, E_B e um bem afastado do outro. Nesta situação definimos: a energia interna e a entropia do sistema $\Sigma = \sigma_A \otimes \sigma_B$ no estado $E_A \otimes E_B$ valem $U(E_A \otimes E_B) \stackrel{def.}{=} U_A(E_A) + U_B(E_B)$,
 $S(E_A \otimes E_B) \stackrel{def.}{=} S_A(E_A) + S_B(E_B)$.

O sistema $\Sigma = \sigma_A \otimes \sigma_B$ tem uma composição química diferente de cada um dos sistemas σ_A e σ_B . Por exemplo, se σ_A continha 1,0 mol de H_2O e σ_B 3,5 mol de H_2O , o sistema Σ teria 4,5 mol de H_2O . Então a definição dada acima relaciona energias internas e entropias de sistemas de números de partículas diferentes. Por enquanto temos U e S somente para o estado muito especial $E_A \otimes E_B$ que corresponde a dois sistemas afastados. Mas uma vez que consideramos σ_A e σ_B juntos como um novo sistema, podemos em princípio explorar os valores de U e S deste sistema com os métodos que aprendemos no curso até agora. Pois $\Sigma = \sigma_A \otimes \sigma_B$ é agora um sistema no qual não entra nem sai matéria. Então sabemos como medir U e S . Podemos especialmente medir estas grandezas para estados nos quais os dois sistemas não estão mais afastados um do outro. Inclusive podemos permitir que as substâncias dos sistemas se misturem. Para medidas de S estas misturas devem ser efetuadas de forma reversível.

Poder-se-ia dizer que esta maneira de definir diferenças de energia interna e entropia entre estados com diferentes números de partículas não resolve nada porque cada um dos sistemas σ_A e σ_B tem suas próprias constantes arbitrárias de valores de referência, o que mantém o resultado final bastante arbitrário. Mas existe um argumento para reduzir esta arbitrariedade. Imagine que σ_A seja um sistema com espécies químicas a, b, c, \dots, h . Queremos comparar os valores de energia interna e entropia de dois estados que diferem, por exemplo, no número de partículas de uma das espécies e que têm os mesmos valores das demais espécies e da pressão e da temperatura. Por exemplo, queremos aumentar o número de partículas da espécie a por um ΔN_a . Podemos usar como sistema σ_B um que contenha apenas a espécie a e contenha exatamente ΔN_a partículas. Claro que o sistema σ_B tem as suas constantes arbitrárias U_0, S_0 nas definições da energia interna e entropia. Mas podemos evitar que para cada valor diferente de ΔN_a apareçam outras constantes arbitrárias. Podemos escrever todos os possíveis valores de ΔN_a como múltiplos inteiros de uma quantidade mínima ϵ_a , que pode corresponder à resolução dos aparatos experimentais que medem quantidades de matéria.

$$\Delta N_a = n \epsilon_a \quad \text{com } n \in \mathbb{N} \quad (9.1.1)$$

Podemos agora usar como sistema σ_B a junção $\sigma_B = \underbrace{\sigma_{\epsilon_a} \otimes \sigma_{\epsilon_a} \otimes \sigma_{\epsilon_a} \otimes \dots \otimes \sigma_{\epsilon_a}}_{n \text{ fatores}}$ de n sistemas idênticos σ_{ϵ_a} , todos contendo ϵ_a partículas da espécie a e todos no mesmo estado. A energia interna e a entropia do sistema σ_B são conseqüentemente n

vezes a energia interna e a entropia do sistema ϵ_a . Continuamos com constantes arbitrárias de U e S do sistema ϵ_a . Mas não temos mais constantes arbitrárias independentes para cada diferente valor de ΔN_a . Com isto teríamos uma constante arbitrária para U e uma para S para cada espécie química. Podemos reduzir o número de constantes arbitrárias mais ainda considerando a possibilidade de transformar espécies químicas com reações químicas dentro de sistemas que não trocam matéria com o ambiente. Com isto precisamos constantes arbitrárias apenas para os elementos químicos. Enquanto excluimos a possibilidade de transformar elementos com reações nucleares, não podemos reduzir o número de constantes arbitrários mais ainda.

Tendo definições para U e S , podemos escrever a diferencial da energia interna nas coordenadas naturais. Além da entropia e do volume, aparecem agora também os números de partículas. Não consideraremos aqui outras grandezas como magnetização, campo elétrico etc., mas elas poderiam aparecer também. Temos então para um sistema com K espécies

$$dU = TdS - PdV + \sum_{l=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial N_l} \right)_{S,V,N_{-l}} dN_l \quad (9.1.2)$$

As derivadas novas, que aparecem nesta diferencial são chamadas de *potenciais químicos* e estes costumam ser representados pela letra μ :

$$\boxed{\mu_l \stackrel{def.}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial N_l} \right)_{S,V,N_{-l}}} \quad (9.1.3)$$

A existência de constantes arbitrárias na definição da energia interna para sistemas abertos para troca de matéria implica que os potenciais químicos são também definidos somente módulo uma constante arbitrária. Somente diferenças de potenciais químicos interessam na prática. Isto justifica o nome *potencial* químico. As mesmas transformações de Legendre, que nos levaram à energia livre e à entalpia livre, podem ser feitas aqui. Especialmente a entalpia livre é muito usada no tratamento de sistemas com troca de partículas.

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{l=1}^K \mu_l dN_l \quad (9.1.4)$$

Os potenciais químicos podem correspondentemente ser escritos também como derivadas da entalpia livre:

$$\boxed{\mu_l = \left(\frac{\partial G}{\partial N_l} \right)_{T,P,N_{-l}}} \quad (9.1.5)$$

Ocasionalmente podemos usar também a energia livre. Temos

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{l=1}^K \mu_l dN_l \quad (9.1.6)$$

e

$$\mu_l = \left(\frac{\partial F}{\partial N_l} \right)_{T,V,N_{-l}} \quad (9.1.7).$$

9.2 Condições de equilíbrio em relação à troca de partículas dentro de um sistema. B.Lesche

Consideremos um sistema Σ composto de F partes $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_F$, que podem trocar matéria. O sistema todo não pode trocar matéria com o ambiente. Então podemos aplicar as desigualdades da termodinâmica de sistemas sem troca de matéria no sistema todo. Se Σ está em contato com um reservatório térmico e é mantido com pressão constante, sabemos que a entalpia livre de Σ deve ser mínima no equilíbrio. Se as interfaces foram desprezíveis, a entalpia livre de Σ é a soma das entalpias dos subsistemas.

$$G^\Sigma = \sum_{j=1}^F G^{\sigma_j} \quad (9.2.1)$$

No equilíbrio a variação de primeira ordem da entalpia livre deve ser zero. Imaginando transferências infinitesimais das espécies entre os subsistemas, temos a condição necessária de equilíbrio

$$0 = \delta G = \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^F \left(\frac{\partial G^{\sigma_i}}{\partial N_{el}^{\sigma_i}} \right) \delta N_{el}^{\sigma_i} = \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^F \mu_{el}^{\sigma_i} \delta N_{el}^{\sigma_i} \quad (9.2.2),$$

onde $\mu_{el}^{\sigma_i}$ é o potencial químico da espécie el no subsistema σ_i e $\delta N_{el}^{\sigma_i}$ a variação do número de partículas da espécie el no subsistema σ_i . Mas nem todos os $\delta N_{el}^{\sigma_i}$ são independentes. O número de partículas de cada espécie deve ser conservado (vamos supor que não haja reações químicas). Então temos K vínculos:

$$\sum_{i=1}^F \delta N_{el}^{\sigma_i} = 0 \quad \text{para } l = 1, 2, \dots, K \quad (9.2.3).$$

Podemos introduzir um multiplicador de Lagrange $\bar{\mu}_{el}$ para cada um dos K vínculos e escrever a condição de equilíbrio na forma

$$\sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^F \mu_{el}^{\sigma_i} \delta N_{el}^{\sigma_i} - \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^F \bar{\mu}_{el} \delta N_{el}^{\sigma_i} = 0 \quad (9.2.4).$$

Com a presença dos multiplicadores de Lagrange, podemos tratar os $\delta N_{el}^{\sigma_i}$ como independentes. Então seguem K condições de equilíbrio:

$$\mu_{el}^{\sigma_i} = \bar{\mu}_{el} \quad (9.2.5)$$

Em palavras estas equações dizem: cada uma das K espécies tem um só valor de potencial químico em todo o sistema Σ . A transferência de uma espécie el de um subsistema σ_i para outro σ_j pára somente quando o potencial químico desta espécie tiver o mesmo valor nos dois subsistemas.

Isto fornece uma interpretação do potencial químico comparável com interpretações análogas da temperatura e da pressão. T : a temperatura é um parâmetro que permite julgar equilíbrio em relação à troca de calor; a troca de calor entre dois sistemas pára quando estes sistemas tiverem a mesma temperatura. P : a pressão é um parâmetro que permite julgar equilíbrio em relação à troca de volume; a troca de volume (movimento de um êmbolo) entre dois sistemas pára quando estes sistemas tiverem a mesma pressão. μ : o potencial químico de uma espécie é um parâmetro que permite julgar equilíbrio em relação à troca de partículas desta espécie - a troca de partículas entre dois sistemas pára quando estes sistemas tiverem o mesmo potencial químico desta espécie.

A condição de a variação de primeira ordem da entalpia livre ser zero é apenas uma condição necessária para o equilíbrio. Ela não distingue máximos de mínimos. O equilíbrio corresponde a um mínimo. Veremos com um sistema relativamente simples as consequências desta exigência. Consideramos um sistema Σ composto de apenas dois subsistemas σ_1 e σ_2 que contenham apenas uma única espécie. Neste caso, simples a condição de manter a pressão constante não daria um resultado interessante. Vamos supor que os volumes de Σ e de σ_1 estejam constantes. Neste caso devemos formular a condição de equilíbrio com a energia livre. Se transferirmos uma pequena quantidade δN de partículas do sistema σ_1 para o sistema σ_2 obtemos uma alteração da energia livre em segunda ordem em δN :

$$\delta_{(2)}F = \underbrace{\mu^{\sigma_1} \delta N + \mu^{\sigma_2} (-\delta N)}_{=0} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \mu^{\sigma_1}}{\partial N} \right)_{v,T} (\delta N)^2 + \left(\frac{\partial \mu^{\sigma_2}}{\partial N} \right)_{v,T} (-\delta N)^2 \right] \quad (9.2.6)$$

O primeiro termo linear em δN é zero pela hipótese de que estejamos trabalhando num ponto que já satisfaz a condição necessária $\delta_{(1)}F = 0$. Para selecionar um mínimo da energia livre, precisamos ter $\delta_{(2)}F \geq 0$. O subsistema σ_2 é arbitrário. Ele pode ser muito grande. Para um sistema muito grande o potencial químico praticamente não muda quando entra um pouco de matéria. Isto é análogo ao reservatório térmico. Se o sistema for muito grande, um pouco de calor não mudaria a temperatura apreciavelmente. Então $(\partial \mu^{\sigma_2} / \partial N)_{v,T}$ pode ser arbitrariamente perto de zero. Concluimos daí que necessariamente

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v,T} \geq 0 \quad (9.2.7).$$

Um acréscimo de partículas num volume fixo só pode aumentar o potencial químico da espécie acrescentada.

9.3 Sistemas homogêneos

O trabalho com potenciais químicos se torna especialmente simples para sistemas de composição espacialmente homogênea. Temos que descrever mais detalhadamente o que significa esta homogeneidade. Em qualquer sistema finito, existe sempre uma heterogeneidade espacial na superfície. Mas a parcela de matéria que pertence às camadas superficiais de moléculas constitui uma porção muito pequena de toda matéria

do corpo se este for de grande volume e de forma geométrica compacta¹. Desta maneira os efeitos superficiais se tornam desprezíveis para objetos grandes. Na discussão do vapor de gotículas, vimos um exemplo disso. É bom lembrar que as propriedades da gotícula se aproximam das do líquido plano já para raios de algumas dezenas de Å.

Podemos caracterizar as propriedades de sistemas homogêneos da seguinte forma: imagine dois sistemas grandes e internamente uniformes σ_1 e σ_2 do mesmo tamanho, da mesma composição e com a mesma temperatura T e pressão P . Enquanto estes dois sistemas estiverem espacialmente afastados, temos, pela própria definição dada na sessão 9.1, que o sistema composto dos dois tem o dobro da energia interna e o dobro da entropia de cada um dos subsistemas.

$$U^\Sigma = 2U^{\sigma_1}, \quad S^\Sigma = 2S^{\sigma_1} \quad (9.3.1)$$

Agora podemos ver o que acontece se aproximarmos os sistemas idênticos até formar um único corpo grande. O comportamento das grandezas V , U , S , T e P neste processo de juntar os subsistemas depende naturalmente da maneira como o processo é executado. Vamos junta-los sem fazer trabalho e sem permitir troca de calor com o ambiente. Esta condição garante que U no estado final continua sendo a soma das energias internas iniciais. Mas não é nada claro o que acontecerá com todas as outras grandezas. Vamos chamar os sistemas Σ , σ_1 e σ_2 de homogêneos se a junção sem trabalho e sem troca de calor resulte nos seguintes valores:

$$\begin{aligned} U^\Sigma &= 2U^{\sigma_1} && \text{(automático numa junção sem trabalho e sem calor)} \\ S^\Sigma &= 2S^{\sigma_1} \\ V^\Sigma &= 2V^{\sigma_1} \\ T^\Sigma &= T^{\sigma_1} \\ P^\Sigma &= P^{\sigma_1} \end{aligned} \quad (9.3.2)$$

Como vimos, a condição $P^\Sigma = P^{\sigma_1}$, por exemplo, não seria satisfeita para minúsculas gotículas. A pressão dentro da gota grande seria um pouco menor que a pressão nas gotículas devido ao acréscimo de pressão $2\gamma/r$ provocado pela tensão superficial. Mas, para sistemas grandes de composição uniforme, as equações (9.3.2) valem em boa aproximação. Neste caso vamos chamar as grandezas V , U , e S de *extensivas* e as grandezas P e T de *intensivas*. Outras grandezas que se comportam na junção isoenergética de sistemas como U são também chamadas de extensivas e grandezas que se comportam como T são chamadas intensivas. É importante notar que V , U , e S não são sempre extensivas nem P e T sempre de *intensivas*. Caso elas sejam, podemos concluir que a entalpia livre é extensiva e é uma função homogênea de grau 1 dos números de partículas. Isto significa:

$$\forall \lambda > 0: \quad G(P, T, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_K) = \lambda G(P, T, N_1, N_2, \dots, N_K) \quad (9.3.3)$$

Desta propriedade da entalpia livre de sistemas homogêneos, segue uma relação muito importante (conhecida como teorema de Euler de funções homogêneas): Vamos derivar a equação em relação à λ e depois botar $\lambda = 1$. Disso resulta

$$\sum_{l=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial N_l} \right)_{P,T,N-l} N_l = G \quad (9.3.4).$$

¹ Usamos aqui a palavra “compacta” no sentido coloquial, não no sentido matemático.

Podemos escrever esta relação com os potenciais químicos:

$$\boxed{\sum_{l=1}^K \mu_l N_l = G} \quad (9.3.5)$$

Para um sistema homogêneo de uma única espécie, segue especialmente

$$\mu = \frac{G}{N} \quad (9.3.6)$$

Da equação (9.3.5) segue imediatamente que os potenciais químicos num sistema homogêneo são grandezas intensivas. Desta forma deve ser possível escrever μ_l como função de P e T e das *frações molares*

$$x_r \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{N_r}{\sum_{s=1}^K N_s} \quad (9.3.7)$$

das espécies. Então temos que

$$\mu_l \text{ depende somente de } P, T, x_1, x_2, \dots, x_K \quad (9.3.8).$$

Para um sistema homogêneo de uma única espécie, o potencial químico desta espécie depende somente de P e T .

No caso de uma única espécie podemos interpretar o potencial químico como *entalpia livre específica*. Podemos definir outras grandezas específicas a partir de grandezas extensivas de um sistema homogêneo de uma única espécie:

$$\text{energia livre específica : } u = \frac{U}{N} \quad (9.3.9)$$

$$\text{entropia específica : } s = \frac{S}{N} \quad (9.3.10)$$

$$\text{volume específico : } v = \frac{V}{N} \quad (9.3.11)$$

Estas grandezas específicas são intensivas.

Da relação (9.3.5) segue para a diferencial de G

$$dG = \sum_{l=1}^K N_l d\mu_l + \sum_{l=1}^K \mu_l dN_l \quad (9.3.12).$$

Comparando esta expressão de dG com a (9.1.4), obtemos

$$\boxed{\sum_{l=1}^K N_l d\mu_l = -S dT + V dP} \quad (9.3.13).$$

Especialmente para vetores infinitesimais com $T = \text{const.}$ e $P = \text{const.}$ segue;

$$\sum_{l=1}^K N_l d\mu_l \left[\overline{\dots \setminus P, T} \right] = 0 \quad (9.3.14)$$

Esta relação é conhecida como relação de Gibbs-Duhem.

9.4 Aplicações em equilíbrios de fases homogêneas

Estudamos a transição de fase líquido-gás com o método dos ciclos. A termodinâmica de sistemas abertos à entrada e a saída de matéria permite estudar o equilíbrio entre fases de forma mais elegante.

Para começar com um sistema simples, usaremos uma única espécie química contida num recipiente que é mantido numa temperatura constante. A pressão dentro do recipiente seja a pressão de equilíbrio da fase líquida com a fase gasosa e ambas as fases estejam presentes no recipiente com uma superfície de separação plana. Neste caso podemos tratar cada uma das fases como um sistema homogêneo. Cada uma das fases (*Líquido, Gás*) tem a sua entalpia livre (G^L, G^G), tem a sua entropia (S^L, S^G), ocupa o seu volume etc (V^L, V^G). A condição de equilíbrio do sistema todo é a igualdade do potencial químico da espécie nas duas fases:

$$\mu^L(P, T) = \mu^G(P, T) \quad (9.4.1)$$

Esta condição deve valer ao longo de toda curva de equilíbrio líquido – gás $P_{LG}(T)$. Consequentemente a aplicação dos vetores duais $d\mu^L(P_{LG}(T), T)$ e $d\mu^G(P_{LG}(T), T)$ num vetor infinitesimal tangente à curva de equilíbrio gás – líquido deve resultar nos mesmos valores. Seja

$$\vec{a} = \overrightarrow{\delta T = \varepsilon \text{ equilíbrio Líquido-Gás}} \quad (9.4.2)$$

um vetor tangente à curva de vapor saturado. Temos então

$$d\mu^L(P_{LG}(T), T)[\vec{a}] = d\mu^G(P_{LG}(T), T)[\vec{a}] \quad (9.4.3)$$

Geometricamente esta condição significa que os dois hiperplanos $d\mu^L(P_{LG}(T), T)$ e $d\mu^G(P_{LG}(T), T)$ interceptam a tangente da curva de vapor saturado no mesmo ponto. Com a equação (9.3.13) temos

$$N^L d\mu^L = -S^L dT + V^L dP \quad (9.4.4)$$

$$N^G d\mu^G = -S^G dT + V^G dP \quad (9.4.5).$$

Dividindo pelos números de partículas, obtemos as diferenciais do potencial químico nas respectivas fases em termos da entropia específica e volume específico da espécie nas fases:

$$d\mu^L = -s^L dT + v^L dP \quad (9.4.6)$$

$$d\mu^G = -s^G dT + v^G dP \quad (9.4.7)$$

Inserindo estas diferenciais na condição (9.4.3), obtemos:

$$-s^L dT[\vec{a}] + v^L dP[\vec{a}] = -s^G dT[\vec{a}] + v^G dP[\vec{a}] \quad (9.4.8).$$

Isto fornece informação sobre a tangente da curva de vapor saturado:

$$\frac{dP_{LG}}{dT} = \frac{dP[\vec{a}]}{dT[\vec{a}]} = \frac{s^G - s^L}{v^G - v^L} \quad (9.4.9)$$

Se evaporarmos um mol de líquido reversivelmente numa temperatura T , temos uma mudança de entropia de

$$1\text{mol} \times (s^G - s^L) = \frac{1\text{mol} \times \ell}{T} \quad (9.4.10)$$

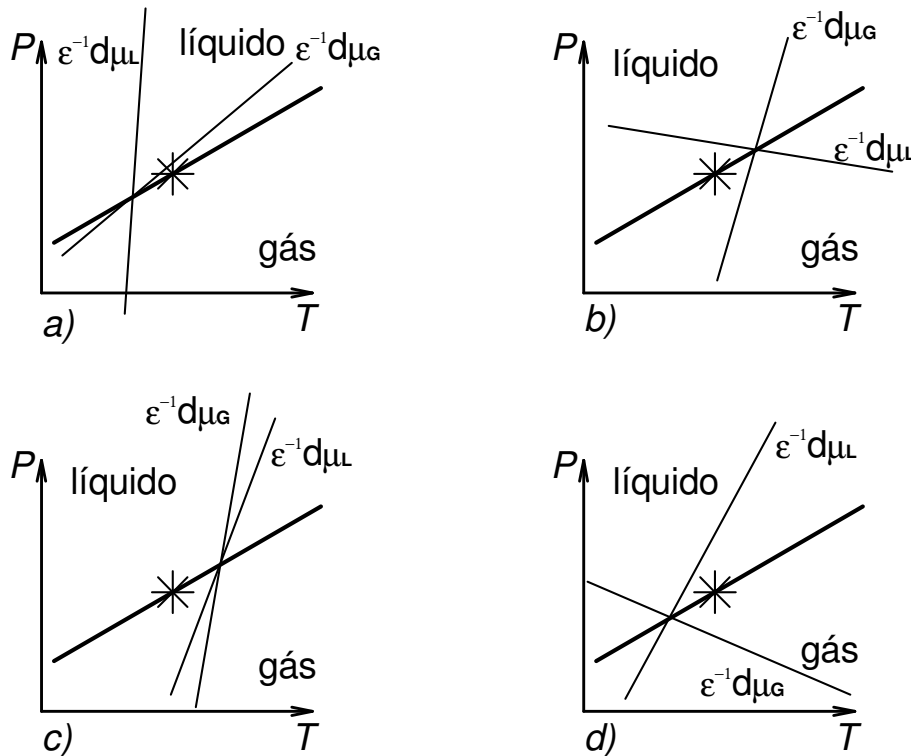
onde ℓ é o calor latente da transição. Percebemos então que a (9.4.9) é nada mais do que a equação de Clausius-Clapeyron (8.2.11).

$$\frac{dP_{LG}}{dT} = \frac{\ell}{T(v^G - v^L)} \quad (9.4.11)$$

Exercício:

As figuras 9.1 a)–9.1 d) mostram uma vizinhança infinitesimal de um estado (marcado com um *) que se encontra na curva de coexistência de líquido-gás. Como a vizinhança é infinitesimal, a curva $P_{LG}(T)$ aparece como reta (linha grossa). As figuras mostram também dois vetores duais cada uma. Supostamente seriam as diferenciais $d\mu_L$ e $d\mu_G$ do potencial químico das fases líquida e gasosa no ponto *. (No desenho $d\mu_L$ e $d\mu_G$ aparecem ainda divididos por algum parâmetro infinitesimal ε . Sem esta divisão por um parâmetro infinitesimal, os hiperplanos não apareceriam no pedaço infinitesimal do plano TP mostrado). Como sabemos, na curva $P_{LG}(T)$ temos $\mu_L = \mu_G$. Portanto a aplicação de $d\mu_L$ e $d\mu_G$ num vetor infinitesimal na direção tangente da curva $P_{LG}(T)$ deve dar os mesmos valores. Por esta razão os hiperplanos se cruzam exatamente em cima da curva $P_{LG}(T)$. Mas nem todos os desenhos são qualitativamente corretos. Somente um poderia realmente descrever as diferenciais $d\mu_L$ e $d\mu_G$ de algum fluido. Determine qual é o desenho correto.

Fig. 9.1 Qual é a representação qualitativamente correta? B. Lesche



O equilíbrio entre duas fases A e B de uma única substância é determinada pela equação $\mu^A(P,T) = \mu^B(P,T)$. Nesta equação temos as duas variáveis P e T . A equação impõe uma condição e conseqüentemente sobra uma variável independente. Isto significa que a pressão passa a ser uma função da temperatura $P_{LG}(T)$. É praxe falar que restou *um grau de liberdade*. Esta afirmação tem que ser vista com certo cuidado. É verdade que no problema matemático $\mu^A(P,T) = \mu^B(P,T)$ que dependia de duas variáveis sobra somente uma independente. Mas o sistema físico continua com dois graus de liberdade. Podemos variar a temperatura e a distribuição de matéria entre as fases A e B . O que acontece é que na transição de fase o plano $P-T$ não representa mais o espaço dos estados do sistema; a cada ponto da curva $P_{LG}(T)$ correspondem vários estados.

O que acontece se buscarmos um equilíbrio entre três fases, por exemplo, gás, líquido e sólido? Temos mais uma equação.

$$\mu^L(P,T) = \mu^G(P,T) \quad e \quad \mu^L(P,T) = \mu^S(P,T) \quad (9.4.12)$$

Conseqüentemente não restará grau de liberdade algum. Somente uma temperatura e uma pressão são capazes de ter as três fases em equilíbrio. As regiões das fases gás, líquido e sólido se encontram num único ponto no plano $P-T$. Este ponto é chamado *ponto triplo* da substância. Obviamente pontos triplos são ótimas referências para padrões de temperatura. Novamente há que se ter cuidado com a parte conceitual. Temos um único ponto do plano $P-T$, mas este ponto representa muitos estados por que podemos distribuir a matéria de diferentes formas nas três fases. Continuam dois graus de liberdade. Podemos usar o número de partículas na fase gasosa e na fase líquida como coordenadas. Se o número total de partículas estiver fixo, o número de partículas na fase sólida estaria determinado. Na verdade a situação é ainda mais complicada. Na hora do aparecimento da fase sólida, entram novos graus de liberdade no palco. Podemos deformar o sólido e criar, além da pressão, tensões de cisalhamento.

A contagem de variáveis nas equações de equilíbrio pode ser estendida a situações mais complexas que envolvem várias substâncias. Imagine que tenhamos F fases $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_F$ com K substâncias em equilíbrio. As condições de equilíbrio são

$$\begin{aligned} \text{substância } i = 1: & \quad \mu_1^{\sigma_1} = \mu_1^{\sigma_2}, \quad \mu_1^{\sigma_1} = \mu_1^{\sigma_3}, \quad \dots, \quad \mu_1^{\sigma_1} = \mu_1^{\sigma_F} \\ \text{substância } i = 2: & \quad \mu_2^{\sigma_1} = \mu_2^{\sigma_2}, \quad \mu_2^{\sigma_1} = \mu_2^{\sigma_3}, \quad \dots, \quad \mu_2^{\sigma_1} = \mu_2^{\sigma_F} \\ & \quad \cdot \\ & \quad \cdot \\ & \quad \cdot \\ \text{substância } i = K: & \quad \mu_K^{\sigma_1} = \mu_K^{\sigma_2}, \quad \mu_K^{\sigma_1} = \mu_K^{\sigma_3}, \quad \dots, \quad \mu_K^{\sigma_1} = \mu_K^{\sigma_F} \end{aligned} \quad (9.4.13)$$

Estes potenciais químicos dependem das variáveis P, T e das frações molares $x_i^{\sigma_n}$. Isto são $F \times K + 2$ variáveis. Mas não todos os $x_i^{\sigma_n}$ são independentes. Em cada fase temos as condições

$$\sum_{i=1}^K x_i^{\sigma_n} = 1 \quad (9.4.14)$$

O sistema (9.4.13) contém $K \times (F - 1)$ equações e os (9.4.14) constituem F equações. Sobram então $F \times K + 2 - [K \times (F - 1) + F] = 2 + F - K$ graus de liberdade. Este resultado é conhecido como regra de fases de Gibbs:

$$\# \text{ de graus de liberdade} = 2 + \# \text{ de espécies} - \# \text{ de fases} \quad (9.4.15)$$

onde $\#$ significa “número”. Novamente contamos apenas graus de liberdade que aparecem nas equações de equilíbrio. A distribuição da matéria entre as fases não é considerada nesta conta.

9.5 Misturas ideais

Para uma substância pura, conseguimos aproveitar o formalismo dos potenciais químicos para mostrar a equação de Clausius-Clapeyron de forma mais elegante. Mas as aplicações mais interessantes dos potenciais químicos são com misturas de várias substâncias. Para estes casos, precisamos saber como os potenciais químicos dependem dos números das partículas. Começamos com o caso mais simples da mistura de gases ideais.

Imagine um cilindro com uma mistura de dois gases ideais A e B . Estas espécies estão presentes com os respectivos números de partículas N_A e N_B contadas em alguma unidade, que pode ser o mol ou pode ser uma partícula. A unidade mol seria a mais apropriada numa descrição macroscópica. A grandeza do nosso interesse é a entalpia livre do sistema. Para o cálculo da mesma, precisamos saber como o valor da entropia deste sistema se relaciona com a entropia do sistema composto dos dois gases separados.

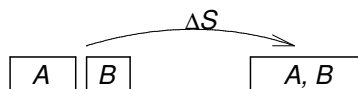


Fig. 9.2 Entropia de mistura.

Esta diferença, chamada de *entropia de mistura* pode ser calculada com a mecânica estatística. Mas, podemos também determiná-la com uma experiência imaginada cujo resultado pode ser adivinhado com os nossos conhecimentos sobre gases perfeitos. Esta experiência foi inventada por Jacobus Henricus van 't Hoff. Uma medida de diferença de entropia requer um processo reversível. A simples difusão de um gás para dentro do outro seria irreversível. Temos que misturar os gases de forma reversível. Já que o processo tem que ser reversível, podemos logo discutir o processo inverso.

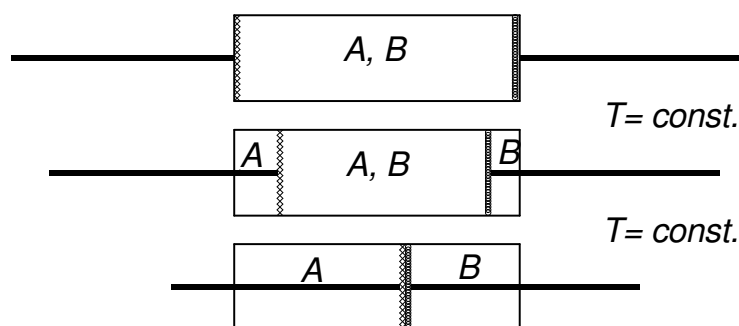


Fig. 9.3 Separação de uma mistura de gases com êmbolos semitransparentes.

Começamos com o cilindro de volume V_0 com a mistura. Nos dois extremos do cilindro imaginamos êmbolos especiais construídos de materiais semipermeáveis. O êmbolo da esquerda é

permeável para o gás A e o êmbolo da direita é permeável para o gás B . Podemos imaginar que existam nos êmbolos furos microscópicos com formas específicas que

permitam a passagem das moléculas de uma só espécie. Como indicado na figura 9.3 podemos separar os gases empurrando os êmbolos até o encontro dos dois êmbolos.

Durante o processo, vamos manter a temperatura constante e vamos medir as quantidades de calor que entram no sistema. Tudo deve ser feito de tal forma que o sistema esteja sempre muito perto do equilíbrio para garantir que o processo seja reversível. Como o estado final da separação corresponde ao estado inicial da figura 9.2, temos:

$$\Delta S = - \int_{mistura}^{g.separados} \frac{\bar{Q}}{T} = - \frac{1}{T} \int_{mistura}^{g.separados} \bar{Q} \quad (9.5.1)$$

O nosso interesse é, na verdade, a entalpia livre do sistema. Por esta razão, vamos escolher os estados iniciais e finais do processo de separação de tal forma que a pressão tenha o mesmo valor $P_{inicial\ mistura} = P_{final\ A} = P_{final\ B} \equiv P_0$, já que a pressão é uma das coordenadas naturais da entalpia livre. Durante o processo, as pressões dos gases podem diferir do valor P_0 . Os valores das pressões $P_A(t)$ e $P_B(t)$ durante o processo são determinados pela condição da reversibilidade do processo. A pressão que a mistura no compartimento central exerce sobre as paredes laterais do cilindro é fruto das colisões das moléculas com a parede. Mentalmente podemos separar estas colisões em colisões das moléculas A e moléculas B e correspondentemente associar uma fração da pressão ao gás A e outra fração ao gás B . Estas parcelas de pressão vamos chamar *pressões parciais* e vamos escrevê-las como $\mathcal{P}_A(t)$ e $\mathcal{P}_B(t)$. A pressão na parte central, onde há ainda uma mistura, é a soma destas pressões parciais:

$$P_{AB}(t) = \mathcal{P}_A(t) + \mathcal{P}_B(t) \quad (9.5.2)$$

Fluxos líquidos dos gases através dos êmbolos seriam processos irreversíveis. Os movimentos dos êmbolos devem ser feitos de tal forma que não haja fluxos dos gases. É bastante plausível supor que a ausência de fluxo da espécie A através do êmbolo transparente à espécie A é garantida pela igualdade da pressão de A no compartimento esquerdo com a pressão parcial de A no comportamento central e analogamente para a espécie B devemos ter igualdade da pressão e pressão parcial:

$$\text{condição de equilíbrio: } P_A(t) = \mathcal{P}_A(t) \quad e \quad P_B(t) = \mathcal{P}_B(t) \quad (9.5.3)$$

Com esta condição, podemos avaliar o trabalho envolvido no processo:

$$W = + \int_{início}^{fim} P_B(t) \frac{dV_A}{dt} dt + \int_{início}^{fim} P_A(t) \frac{dV_B}{dt} dt \quad (9.5.4),$$

onde $V_A(t)$ e $V_B(t)$ são os volumes nos compartimentos de gases puros A e B respectivamente. Como os gases envolvidos são ideais, sabemos que a energia interna do sistema não muda neste processo isotérmico. Consequentemente vale para o calor que entra no sistema $Q = -W$. Com a equação (9.5.1) obtemos então:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{início}^{fim} P_B(t) \frac{dV_A}{dt} dt + \frac{1}{T} \int_{início}^{fim} P_A(t) \frac{dV_B}{dt} dt \quad (9.5.5).$$

No instante t os N_A partículas da espécie A ocupam o volume $V_0 - V_B(t)$, e neste volume exercem uma pressão ou pressão parcial de $P_A(t)$. Com a lei dos gases perfeitos, temos

$$P_A(t) \cdot [V_0 - V_B(t)] = N_A RT \quad (9.5.6).$$

Analogamente temos

$$P_B(t) \cdot [V_0 - V_A(t)] = N_B RT \quad (9.5.7).$$

Então podemos resolver as integrais da equação (9.5.5):

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_B R \int_0^{V_{A \text{ fim}}} \frac{dV_A}{V_0 - V_A} + N_A R \int_0^{V_{B \text{ fim}}} \frac{dV_B}{V_0 - V_B} = \\ &= -N_B R \cdot \ln \frac{V_0 - V_{A \text{ fim}}}{V_0} - N_A R \cdot \ln \frac{V_0 - V_{B \text{ fim}}}{V_0} = \\ &= -N_B R \cdot \ln \frac{V_{B \text{ fim}}}{V_{A \text{ fim}} + V_{B \text{ fim}}} - N_A R \cdot \ln \frac{V_{A \text{ fim}}}{V_{A \text{ fim}} + V_{B \text{ fim}}} \end{aligned} \quad (9.5.8)$$

Como escolhemos o ponto final tal que $P_{\text{inicial mistura}} = P_{\text{final A}} = P_{\text{final B}} \equiv P_0$ e todo tem a mesma temperatura, sabemos que $V_{A \text{ fim}} \sim N_A$ e $V_{B \text{ fim}} \sim N_B$. Desta forma podemos escrever o resultado em termos das frações molares (definição (9.3.7):

$$\Delta S = -N_B R \cdot \ln x_B - N_A R \cdot \ln x_A \quad (9.5.9)$$

A figura 9.4 mostra a entropia de mistura como função de x_A ou de x_B (escala horizontal superior).

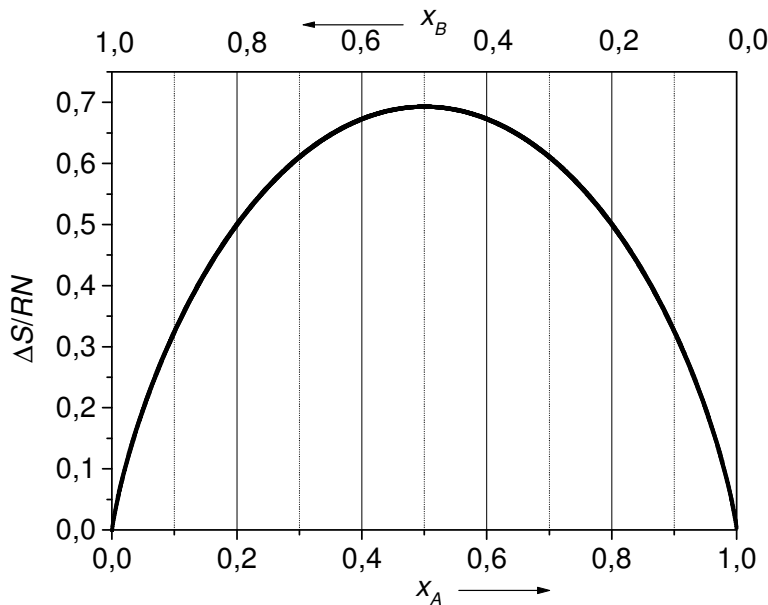


Fig. 9.4 Entropia de mistura para dois gases ideais com número total de partículas N .

Na época, quando esta fórmula foi deduzida pela primeira vez, surgiu uma controvérsia sobre este resultado. Naquela época a hipótese dos átomos não era geralmente aceita. O

mundo parecia ser composto de coisas cujas propriedades todas eram grandezas continuamente variáveis. Então poderíamos imaginar duas espécies químicas A e B que se distinguem pelo valor de alguma grandeza contínua λ . Para a espécie A este parâmetro teria algum valor λ_A e para a espécie B o valor λ_B . No caso $\lambda_A = \lambda_B$ as espécies seriam idênticas. É de se esperar que a entropia de uma mistura das espécies A e B fosse uma função contínua de λ_B . Mas para $\lambda_A \neq \lambda_B$ teríamos uma parcela de entropia dada pela equação (9.5.10) que é independente de λ_B e para $\lambda_A = \lambda_B$ a entropia de mistura ΔS seria zero. Desta forma a entropia seria descontínua. Poder-se-ia argumentar que para $|\lambda_A - \lambda_B|$ suficientemente pequeno não teríamos mais condições de medir o valor de ΔS . Mas isto também não seria um bom consolo. Isto significaria que neste caso o erro ou a limitação experimental causaria um desvio arbitrariamente grande entre o observado e o “mundo real” (onde “mundo real” seria algo associado àquela idealização dos valores das grandezas que fazemos quando separamos um valor medido em “valor verdadeiro” e “erro experimental”). Hoje em dia a controvérsia desapareceu porque sabemos que as espécies químicas não podem ser transformadas continuamente uma na outra. Poder-se-ia tomar o resultado da entropia de mistura (9.5.10) como um primeiro indício da existência de grandezas quantizadas.

Analogamente pode-se mostrar que a entropia de mistura de K gases ideais diferentes vale

$$\Delta S = -R \sum_{r=1}^K N_r \ln x_r \quad (9.5.10)$$

Se definirmos o número total de partículas como

$$N \stackrel{\text{def.}}{=} \sum_{j=1}^K N_j \quad (9.5.11)$$

podemos escrever este resultado na forma

$$\Delta S = -RN \sum_{r=1}^K x_r \ln x_r \quad (9.5.12)$$

Nesta equação aparece a função

$$f(x) = -x \ln x \quad (9.5.13)$$

que tem um papel importante na mecânica estatística e na teoria da informação. A figura 9.5 mostra o gráfico desta função no intervalo $[0,1]$.

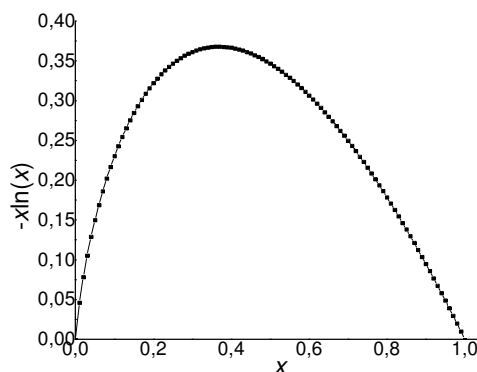


Fig. 9.5 Gráfico da função (9.5.13).

A figura 9.4 ilustrava a dependência da entropia de mistura das frações molares. É útil conhecer uma visualização desta função também para o caso de três espécies. Podemos representar cada trinca de valores $\langle x_A, x_B, x_C \rangle$ das frações molares de três espécies A, B e C por um ponto num espaço tridimensional. Como as frações molares não podem ser negativas, estes pontos representativos ficam todos no primeiro octante. Além disso, temos a restrição $x_A + x_B + x_C = 1$. Esta condição limita os pontos representantes para o plano que contém os pontos $\langle 1, 0, 0 \rangle$, $\langle 0, 1, 0 \rangle$ e $\langle 0, 0, 1 \rangle$. A intersecção deste plano com o primeiro octante é um triângulo equilátero. Desta forma podemos representar a composição de uma mistura de três espécies num triângulo equilátero. Esta representação é muito usada em ciências de materiais. A figura 9.6 mostra esta construção. É um bom exercício localizar pontos neste “papel milimetrado triangular” (localize por exemplo $\langle x_A = 0,6; x_B = 0,3; x_C = 0,1 \rangle$).

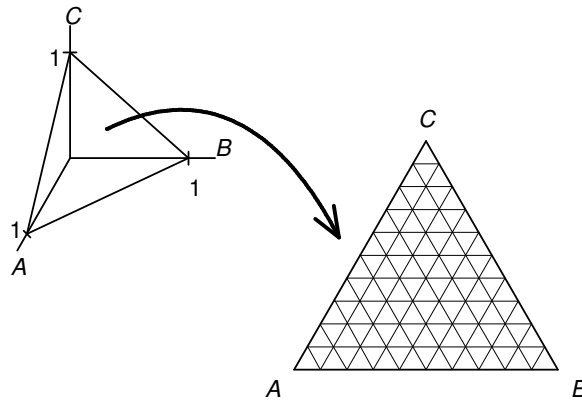


Fig. 9.6 Coordenadas triangulares para representar composições de misturas de três espécies.

Num triângulo deste tipo, podemos visualizar a entropia de mistura com a ajuda de curvas de nível. A figura 9.7 mostra um exemplo de uma curva de nível da entropia de mistura. No centro do triângulo a entropia de mistura é máxima e tem o valor de $R N \ln 3$ e nos vértices a entropia de mistura é zero.

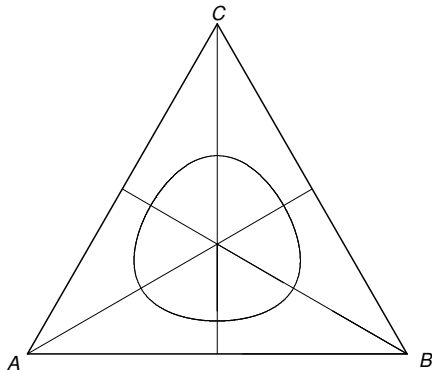


Fig. 9.7 Curva de nível da entropia de mistura para misturas de três espécies. A figura mostra também as linhas de simetria do triângulo de da função ΔS .

B.Lesche

Com o resultado (9.5.10) podemos calcular uma das parcelas da entalpia livre, a saber, o termo $-TS$. No caso de uma mistura de gases ideais, as outras parcelas U e PV se somam na junção de subsistemas simplesmente. Desta forma obtemos:

$$\begin{aligned}
 G(P, T, N_1, \dots, N_K) &= \sum_{l=1}^K (u_l + v_l - T s_l) N_l + TR \sum_{l=1}^K N_l \ln x_l = \\
 &= \sum_{l=1}^K g_l N_l + TR \sum_{l=1}^K N_l \ln x_l
 \end{aligned}
 \tag{9.5.14}$$

onde u_l , v_l , s_l e g_l são energia específica, volume específico, entropia específica e entalpia livre específica do gás l puro na pressão P e temperatura T , e x_l é a fração molar da espécie l na mistura. Da expressão da entalpia livre (9.5.14), podemos calcular o potencial químico da espécie l . Para facilitar a conta calculamos antes a derivada $\partial x_l / \partial N_k$:

$$\left(\frac{\partial x_l}{\partial N_k}\right)_{PTN_{-k}} = \left(\frac{\partial\left(\frac{N_l}{N}\right)}{\partial N_k}\right)_{PTN_{-k}} = \frac{\delta_{lk}}{N} - \frac{N_l}{N^2} \quad \text{com } N = \sum_{j=1}^K N_j \quad (9.5.15)$$

Com isto obtemos

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right)_{PTN_{-k}} = g_k + RT \left\{ \ln x_k + \sum_{l=1}^K \frac{N_l}{x_l} \left(\frac{\delta_{lk}}{N} - \frac{N_l}{N^2}\right) \right\} \quad (9.5.16).$$

O somatório nesta equação é zero:

$$\sum_{l=1}^K \frac{N_l}{x_l} \left(\frac{\delta_{lk}}{N} - \frac{N_l}{N^2}\right) = \sum_{l=1}^K \frac{N_l N}{N_l} \left(\frac{\delta_{lk}}{N} - \frac{N_l}{N^2}\right) = \sum_{l=1}^K N \left(\frac{\delta_{lk}}{N} - \frac{N_l}{N^2}\right) = 0 \quad (9.5.17)$$

Então obtemos o resultado

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k \quad (9.5.18).$$

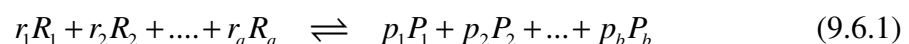
Lembramos que a entalpia livre específica da espécie k é o potencial químico da espécie k pura. Vamos escrever o potencial químico da espécie pura como μ_k° . Com esta notação o resultado fica na seguinte forma:

$$\boxed{\mu_k(P, T, x_k) = \mu_k^\circ(P, T) + RT \ln x_k} \quad (9.5.19)$$

Este resultado vale para misturas de gases de baixa densidade. Mas com a mecânica estatística ou com dados experimentais pode-se mostrar que este resultado também pode ser usado para misturas de espécies cujas interações mútuas são todas iguais. Se houver duas espécies A e B tais que as interações $A-A$, $B-B$ e $A-B$ sejam aproximadamente iguais, pode-se usar a fórmula (9.5.19) como boa aproximação mesmo com altas densidades ou até na fase líquida. Todas as misturas que podem ser tratadas com esta fórmula chamam-se *misturas ideais*. Por exemplo, misturas de isótopos podem muito bem ser descritas desta forma.

9.6 Reações químicas em misturas ideais.

Como uma primeira aplicação do resultado (9.5.19), vamos estudar uma reação química na fase gasosa ou num líquido que possa ser descrito razoavelmente como mistura ideal. A todo rigor não poderia haver reação química alguma numa mistura de gases ideais. Supostamente as moléculas num gás ideal não interagem. Mas, num gás real com equação de estado térmica extremamente próxima da equação dos gases perfeitos, temos colisões entre as moléculas e nestas colisões podem ocorrer reações. O que garante a validade da equação de estado de gás ideal é o fato de que o número de moléculas com vizinhos próximos é sempre muito menor que o número de moléculas muito afastadas das demais moléculas. Vamos considerar uma reação que transforme certos reagentes R_1, R_2, \dots, R_a em certos produtos P_1, P_2, \dots, P_b . A reação pode envolver mais de uma molécula de uma dada espécie. Desta forma a reação é



Vamos contar como sentido positivo da reação a seta da esquerda para a direita, isto é, as espécies R são consideradas como matéria prima e as espécies P como produtos desejados. Veremos um exemplo: a queima de hidrogênio $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Neste caso teríamos: $a=2, b=1, R_1 = \text{H}_2, r_1 = 2, R_2 = \text{O}_2, r_2 = 1, P_1 = \text{H}_2\text{O}, p_1 = 2$.

Para a discussão do equilíbrio, vamos lembrar o equilíbrio entre fluidos em dois compartimentos num cilindro separados por um êmbolo que pode ser parafusado nas paredes do cilindro, como vimos na sessão 7.1. Enquanto o parafuso estiver preso, qualquer distribuição de volumes é um estado de equilíbrio. No momento em que liberarmos o parafuso, somente uma configuração é um equilíbrio. Da mesma forma podemos imaginar que a reação química esteja inicialmente inibida. Com a queima de hidrogênio, temos um excelente exemplo. Numa temperatura de 300K, podemos estocar uma mistura de hidrogênio e oxigênio tranquilamente sem observar nenhuma reação química. Mas, com a ajuda de um catalisador, podemos permitir a reação. A introdução do catalisador seria o análogo da retirada do parafuso que fixava o êmbolo no exemplo da sessão 7.1.

Para se poder descrever o avanço da reação, é útil introduzir uma coordenada específica Z . Os valores desta coordenada são definidos de tal forma que as alterações dos números de partículas sejam relacionadas com variações dos valores de Z da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Delta N_{R_j} &= -r_j \Delta Z && \text{para todo } j \text{ de } 1 \text{ até } a \\ \Delta N_{P_i} &= +p_i \Delta Z && \text{para todo } i \text{ de } 1 \text{ até } b \end{aligned} \quad (9.6.2).$$

Se mantivermos o recipiente da mistura em condição isotérmica e com pressão constante, sabemos que a condição de equilíbrio é $G \rightarrow \text{mínimo}$. Condição necessária para o mínimo é $\partial G / \partial Z = 0$. Desta forma obtemos para o equilíbrio

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial G}{\partial Z} \right)_{PT} = \sum_{j=1}^a \left(\frac{\partial G}{\partial N_{R_j}} \right) \left(\frac{\partial N_{R_j}}{\partial Z} \right) + \sum_{i=1}^b \left(\frac{\partial G}{\partial N_{P_i}} \right) \left(\frac{\partial N_{P_i}}{\partial Z} \right) = \\ &= -\sum_{j=1}^a \mu_{R_j} r_j + \sum_{i=1}^b \mu_{P_i} p_i \end{aligned} \quad (9.6.3).$$

Inserindo nesta condição o resultado (9.5.19), obtemos

$$0 = -\sum_{j=1}^a \mu_{R_j}^{\circ} r_j + \sum_{i=1}^b \mu_{P_i}^{\circ} p_i + RT \ln \frac{x_{P_1}^{p_1} \cdot x_{P_2}^{p_2} \cdot \dots \cdot x_{R_b}^{r_b}}{x_{R_1}^{r_1} \cdot x_{R_2}^{r_2} \cdot \dots \cdot x_{R_a}^{r_a}} \quad (9.6.4)$$

ou

$$\ln \frac{x_{P_1}^{p_1} \cdot x_{P_2}^{p_2} \cdot \dots \cdot x_{R_b}^{r_b}}{x_{R_1}^{r_1} \cdot x_{R_2}^{r_2} \cdot \dots \cdot x_{R_a}^{r_a}} = -\frac{\sum_{i=1}^b \mu_{P_i}^{\circ}(P, T) p_i - \sum_{j=1}^a \mu_{R_j}^{\circ}(P, T) r_j}{RT} \quad (9.6.5).$$

Isto é um resultado sumamente importante na química. Observe que o lado direito da equação (9.6.5) depende somente da pressão e temperatura, mas não depende das frações molares das espécies. Os químicos costumam expressar este fato dizendo que

$$\frac{x_{P_1}^{p_1} \cdot x_{P_2}^{p_2} \cdot \dots \cdot x_{R_b}^{r_b}}{x_{R_1}^{r_1} \cdot x_{R_2}^{r_2} \cdot \dots \cdot x_{R_a}^{r_a}} = K_x \quad (9.6.6)$$

é uma constante. K_x depende de P e T , mas é constante em relação às variáveis x . A situação é parecida com aquela da lei de Ohm. A lei de Ohm afirma que a resistência $R = V/I$ é constante; o que na verdade significa independente de V . Mas R pode depender da temperatura e isto não invalida a lei de Ohm.

Veremos como o resultado (9.6.5) é utilizado: imagine o químico tenha uma mistura das espécies $R_1, R_2, \dots, R_a, P_1, P_2, \dots, P_b$ em equilíbrio (com a reação química desbloqueada com algum catalisador). Ele mede os números de partículas e com isto determina o valor da constante K_x . Agora imagine que se acrescentam partículas de uma ou de mais de uma das espécies, mantendo P e T constantes. Este acréscimo tira o sistema fora do equilíbrio. O sistema logo busca um novo estado de equilíbrio e a equação (9.6.6) permite calcular os valores das frações molares na nova situação de equilíbrio.

Veremos um exemplo, a reação de Haber em fase gasosa:



Numa temperatura de $T = 623\text{K}$, encontramos equilíbrio das espécies envolvidas com as seguintes quantidades:

$$\begin{aligned} N_{\text{N}_2} &= 1,770 \text{ mol} \\ N_{\text{H}_2} &= 1,310 \text{ mol} \\ N_{\text{NH}_3} &= 2,460 \text{ mol} \end{aligned} \quad (9.6.8).$$

Destes dados obtemos que

$$K_x (P = 14,35\text{kPa}, T = 623\text{K}) = 45,92 \quad (9.6.9).$$

Agora vamos imaginar que se acrescenta 1 mol de hidrogênio na mistura sem alterar temperatura e pressão. Quais serão os novos valores $\tilde{N}_{\text{N}_2}, \tilde{N}_{\text{H}_2}, \tilde{N}_{\text{NH}_3}$ de equilíbrio das espécies? Temos a equação

$$\frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = 45,92 \quad (9.6.10)$$

Isto é apenas uma equação e temos três incógnitas. As equações que faltam obtemos a partir da conservação das espécies atômicas. Durante a reação, valem as seguintes leis de conservação (enquanto não há retirada nem acréscimo de matéria):

$$2\tilde{N}_{\text{H}_2} + 3\tilde{N}_{\text{NH}_3} = A = \text{const.} = \# \text{ de H} \quad (9.6.11)$$

$$2\tilde{N}_{\text{N}_2} + \tilde{N}_{\text{NH}_3} = B = \text{const.} = \# \text{ de N} \quad (9.6.12)$$

No caso do nosso exemplo, temos

$$A = 2,620 \text{ mol} + \underbrace{2,000 \text{ mol}}_{\text{acréscimo de 1 mol H}_2} + 7,380 \text{ mol} = 12 \text{ mol} \quad (9.6.13)$$

$$B = 3,540 \text{ mol} + 2,460 \text{ mol} = 6 \text{ mol} \quad (9.6.14)$$

Das equações (9.6.11), (9.6.12), obtemos:

$$\tilde{N}_{\text{N}_2} = \frac{1}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}B - \frac{1}{6}A \quad (9.6.15)$$

e

$$\tilde{N}_{\text{NH}_3} = \frac{1}{3}A - \frac{2}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2} \quad (9.6.16).$$

Inserindo isto na equação de equilíbrio (9.6.6), obtemos uma equação algébrica de quarta ordem para a incógnita \tilde{N}_{H_2} :

$$K_x = \frac{\tilde{N}_{\text{NH}_3}^2 \tilde{N}^2}{\tilde{N}_{\text{N}_2} \tilde{N}_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\frac{1}{3}A - \frac{2}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2}\right)^2 \left(\frac{1}{3}A - \frac{2}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2} + \frac{1}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}B - \frac{1}{6}A + \tilde{N}_{\text{H}_2}\right)^2}{\left(\frac{1}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}B - \frac{1}{6}A\right) \tilde{N}_{\text{H}_2}^3} =$$

$$= \frac{\left(\frac{A}{3} - \frac{2}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2}\right)^2 \left(\frac{A}{6} + \frac{B}{2} + \frac{2}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2}\right)^2}{\left(\frac{1}{3}\tilde{N}_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}B - \frac{1}{6}A\right) \tilde{N}_{\text{H}_2}^3} \equiv \kappa_x \quad (9.6.17)$$

A ordem da equação depende dos coeficientes p_i e r_i da reação química. Se a ordem for maior que dois, uma solução fechada fica desconfortável. Se ela for maior ou igual a 5 ela não existe em forma fechada (teorema de Abel–Ruffini na teoria de Galois). De toda forma, fica mais adequada uma solução numérica com graus acima de dois. A figura 9.8 mostra a solução gráfica da equação (9.6.17) com os valores de A e B do nosso caso.

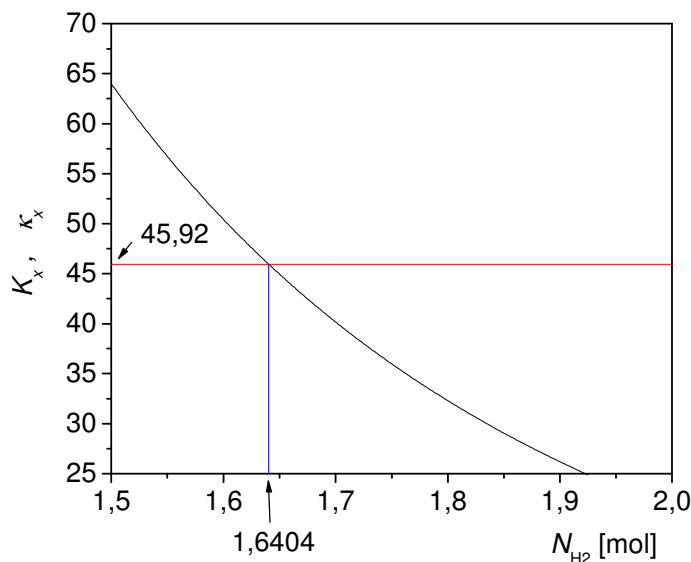


Fig. 9.8 A curva mostra o gráfico da função que está do lado direito da equação (9.6.17). A intercessão com a horizontal na altura 45,92 determina a solução da equação.

A solução é 1,6404 mol.

Com as equações (9.6.15), (9.6.16), obtemos finalmente todos os novos números de partículas de equilíbrio:

$$\begin{aligned}
\tilde{N}_{\text{N}_2} &= 1,640 \text{ mol} \\
\tilde{N}_{\text{H}_2} &= 1,547 \text{ mol} \\
\tilde{N}_{\text{NH}_3} &= 2,906 \text{ mol}
\end{aligned}
\tag{9.6.18}$$

Podemos ainda explorar a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura e com a pressão. Derivando a equação (9.6.5), obtemos

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P &= \frac{\sum_{i=1}^b \mu_{P_i}^\circ(P, T) p_i - \sum_{j=1}^a \mu_{R_j}^\circ(P, T) r_j}{RT^2} + \frac{\sum_{i=1}^b s_{P_i}^\circ(P, T) p_i - \sum_{j=1}^a s_{R_j}^\circ(P, T) r_j}{RT} = \\
&= \frac{\sum_{i=1}^b h_{P_i}^\circ(P, T) p_i - \sum_{j=1}^a h_{R_j}^\circ(P, T) r_j}{RT^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}
\end{aligned}
\tag{9.6.19},$$

onde

$$\Delta H^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{PT}
\tag{9.6.20}.$$

é a entalpia da reação. Este resultado, que foi deduzido por van 't Hoff, significa que numa reação exoterma ($\Delta H^\circ < 0$) o equilíbrio se afasta dos produtos quando aumentarmos a temperatura.

Derivando a (9.6.5) em relação à pressão, obtemos

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\sum_{i=1}^b v_{P_i}^\circ(P, T) p_i - \sum_{j=1}^a v_{R_j}^\circ(P, T) r_j}{RT} = -\frac{\Delta V^\circ}{RT^2}
\tag{9.6.21},$$

onde

$$\Delta V^\circ = \left(\frac{\partial V}{\partial Z}\right)_{PT}
\tag{9.6.22}.$$

Isto significa que, numa reação que aumenta o volume do gás, a elevação da pressão afasta o equilíbrio dos produtos. Estas duas tendências de deslocamento do equilíbrio foram observadas independentemente por Henri Louis Le Chatelier e Karl Ferdinand Braun e este resultado é conhecido como o *princípio de Le Chatelier-Braun*.

Vale mencionar um exemplo importante do deslocamento de equilíbrio. Trata-se de uma invenção que permite usar lâmpadas incandescentes de altíssima temperatura. Lâmpadas incandescentes cujos filamentos atingem temperaturas de apenas 2000 K emitem grande parte da energia térmica no infravermelho e contribuem apenas com uma fração mínima para a iluminação. Para melhorar o rendimento, pode-se tentar operar o filamento numa temperatura mais elevada. Mas neste caso o filamento de tungstênio começa a evaporar. O vapor do metal condensa-se no vidro da lâmpada e torna-o opaco. Para evitar este

fenômeno acrescenta-se uma pequena quantidade de algum alógeno, por exemplo, Br (bromo) no bulbo. Na fase gasosa, pode ocorrer a seguinte reação:



Esta reação é exoterma. Então, perto do filamento quente, o equilíbrio está do lado dos reagentes. As moléculas de brometo de tungstênio decaem e tungstênio metálico é depositado no filamento. Nas regiões mais frias do bulbo, perto do vidro e na interface vidro-gás, o equilíbrio está no lado do produto. Então a reação retira tungstênio destas regiões frias e converte-o em moléculas. Estas se difundem no bulbo até chegar perto do filamento onde o tungstênio é novamente liberado. Desta forma a reação química junto com o gradiente de temperatura funciona como uma bomba ou uma transportadora de tungstênio que limpa o vidro e restabelece o filamento.

Usamos frações molares para a formulação do critério de equilíbrio químico. Os químicos usam também concentrações para esta finalidade. A concentração de uma espécie l é definida como

$$c_l = \frac{N_l}{V} \quad (9.6.24)$$

As concentrações são grandezas dimensionais. A constante de equilíbrio formulada com concentrações

$$K_c \stackrel{def.}{=} \frac{c_{P_1}^{p_1} \cdot c_{P_2}^{p_2} \cdot \dots \cdot c_{R_b}^{r_b}}{c_{R_1}^{r_1} \cdot c_{R_2}^{r_2} \cdot \dots \cdot c_{R_a}^{r_a}} \quad (9.6.25)$$

em geral é também uma grandeza dimensional. Os químicos têm o péssimo hábito de escrever um número para K_c . Eles usam a unidade mol/litro para as concentrações e igualam grandezas dimensionais a números. Eles também escrevem logaritmos de grandezas dimensionais.

Exercício:

- Mostre que K_c também depende somente de P e T .
- Sejam P_* e T_* valores fixos de P e T e seja $K_c^* = K_c(P_*, T_*)$. Deduza uma fórmula análoga da equação (9.6.19) para a derivada

$$\left(\frac{\partial \ln(K_c / K_c^*)}{\partial T} \right)_P$$

9.7 Equilíbrio entre mistura ideal líquida e mistura gasosa

Estudaremos agora o equilíbrio entre uma mistura líquida e uma gasosa de K espécies. Vamos supor que as condições de pressão e temperatura sejam tais que o gás possa ser descrito como gás ideal. Também vamos supor que todas as espécies envolvidas estejam longe do seu ponto crítico. E finalmente vamos supor que o líquido possa ser descrito aproximadamente como uma mistura ideal.

Para uma dada temperatura, temos K equações de equilíbrio:

$$\mu_k^G = \mu_k^L \quad k = 1, \dots, K \quad (9.7.1),$$

onde os sobrescritos indicam fase gasosa e fase líquida. Com a suposição de misturas ideais, podemos usar a equação (9.5.19) para μ_k^G e μ_k^L :

$$\mu_k^{\circ G}(P_{mis}, T) + RT \ln x_k^G = \mu_k^{\circ L}(P_{mis}, T) + RT \ln x_k^L \quad (9.7.2)$$

Nesta equação, P_{mis} é a pressão de equilíbrio das duas fases. P_{mis} é uma função da temperatura e das frações molares. Podemos obter informação interessante a respeito deste equilíbrio expressando estas equações em termos das condições de equilíbrio das duas fases das espécies puras. Se tivéssemos gás e líquido da espécie k pura em equilíbrio, teríamos

$$\mu_k^{\circ G}(P_{LGk}(T), T) = \mu_k^{\circ L}(P_{LGk}(T), T) \quad (9.7.3)$$

Nesta equação, $P_{LGk}(\cdot)$ é a curva de equilíbrio de líquido – gás da espécie pura k . Vamos expressar $\mu_k^{\circ G}(P_{mis}, T)$ e $\mu_k^{\circ L}(P_{mis}, T)$ em termos de $\mu_k^{\circ G}(P_{LGk}(T), T)$ e $\mu_k^{\circ L}(P_{LGk}(T), T)$:

$$\begin{aligned} \mu_k^{\circ G}(P_{mis}, T) &= \mu_k^{\circ G}(P_{LGk}(T), T) + \int_{P_{LGk}(T)}^{P_{mis}} \left(\frac{\partial \mu_k^{\circ G}}{\partial P} \right)_T dP = \\ &= \mu_k^{\circ G}(P_{LGk}(T), T) + \int_{P_{LGk}(T)}^{P_{mis}} v_k^{\circ G} dP \end{aligned} \quad (9.7.4)$$

e analogamente

$$\mu_k^{\circ L}(P_{mis}, T) = \mu_k^{\circ L}(P_{LGk}(T), T) + \int_{P_{LGk}(T)}^{P_{mis}} v_k^{\circ L} dP \quad (9.7.5)$$

Inserindo (9.7.4) e (9.7.5) na (9.7.2) e usando a (9.7.3), obtemos

$$\ln \frac{x_k^L}{x_k^G} = \frac{1}{RT} \int_{P_{LGk}(T)}^{P_{mis}} (v_k^{\circ G} - v_k^{\circ L}) dP \quad (9.7.6)$$

Vamos desprezar o volume específico do líquido e descrever o volume específico do gás com a lei dos gases perfeitos

$$\ln \frac{x_k^L}{x_k^G} \approx \frac{1}{RT} \int_{P_{LGk}(T)}^{P_{mis}} \frac{RT dP}{P} = \ln \frac{P_{mis}}{P_{LGk}(T)} \quad (9.7.7)$$

Temos então

$$\frac{x_k^L}{x_k^G} \approx \frac{P_{mis}}{P_{LGk}(T)} \quad (9.7.8)$$

ou

$$x_k^L P_{LGk}(T) \approx x_k^G P_{mis} \quad (9.7.9)$$

Somando sobre as espécies optemos uma expressão da função P_{mis} :

$$P_{mis}(T, x_1^L, x_2^L, \dots, x_K^L) \approx \sum_{k=1}^K x_k^L P_{LGk}(T) \quad (9.7.10)$$

Em palavras: a curva de equilíbrio da mistura é a média ponderada das curvas de equilíbrio das espécies com pesos dados pelas frações molares na fase líquida.

Podemos determinar as frações molares na fase gasosa em termos da temperatura e das frações molares no líquido:

$$x_k^G(T, x_1^L, \dots, x_k^L) \approx \frac{x_k^L P_{LGk}(T)}{P_{mis}} \quad (9.7.11)$$

Este resultado pode ser usado para avaliar o quanto alguma substância pode ser concentrada num processo de destilação. Mas geralmente não se usa a expressão da fração molar x_k^G na forma dada na equação (9.7.11) para esta finalidade. É mais prático usar uma fórmula que envolve as temperaturas de ebulição T_k das espécies. Estas temperaturas são dadas pelas soluções das equações

$$P_{LGk}(T_k) = P_{mis} \quad k = 1, \dots, K \quad (9.7.12)$$

Geralmente as pressões $P_{LGk}(T)$ não diferem muito da pressão da destilação P_{mis} de tal forma que a diferença $P_{mis} - P_{LGk}(T) = P_{LGk}(T_k) - P_{LGk}(T)$ pode ser estimada com uma linearização da equação de Clausius-Clapeyron

Com esta aproximação, obtemos

$$P_{LGk}(T) \approx P_{mis} + \frac{\ell_k}{T_k (v_k^G - v_k^L)} (T - T_k) \approx P_{mis} + \frac{\ell_k P_{mis}}{T_k^2 R} (T - T_k) \quad (9.7.13).$$

Inserindo isto na (9.7.11), obtemos as frações molares na fase gasosa:

$$x_k^G \approx x_k^L \left(1 + \frac{\ell_k}{T_k^2 R} (T - T_k) \right) \quad (9.7.14)$$

As espécies com mais alta temperatura de ebulição aparecem menos na fase gasosa e as espécies que fervem em temperaturas mais baixas se concentram mais no vapor. Este é o princípio básico usado na destilação. Geralmente tem-se $|\ell_k (T - T_k) / T_k^2| R \ll 1$ e o processo de destilação precisa ser repetido muitas vezes para uma separação razoável das espécies.

9.8 Soluções diluídas não iônicas

Muitas vezes trabalha-se em laboratórios químicos com soluções que têm uma espécie dominante, que vamos chamar de solvente e as demais espécies com frações molares muito pequenos. Vamos chamar estas últimas de solutos. Caso não haja espécies dissociadas, ou seja, espécies iônicas, pode-se adotar um tratamento simples para estas soluções diluídas mesmo que elas não sejam misturas ideais.

Primeiramente vamos escolher uma nomenclatura adequada. Vamos numerar as espécies de tal forma que o solvente receba o número zero e os solutos recebam então os números 1, ..., s. A idéia da descrição termodinâmica de soluções diluídas é de separar da entalpia livre uma parte ideal e expandir a parte não ideal numa série de Taylor nas frações molares dos solutos:

$$G(P, T, N_0, N_1, \dots, N_s) = G^{ideal}(P, T, N_0, N_1, \dots, N_s) + f(P, T, N, x_1, \dots, x_s) \quad (9.8.1).$$

Nesta equação N é naturalmente o número total de partículas incluindo o solvente:

$$N = \sum_{i=0}^s N_i \quad (9.8.2).$$

Numa fase homogênea a entalpia deve ser extensiva e portanto deve valer

$$f(P, T, \lambda N, x_1, \dots, x_s) = \lambda f(P, T, N, x_1, \dots, x_s) \quad (9.8.3)$$

Além disso, tudo deve se reduzir ao caso ideal na ausência dos solutos:

$$f(P, T, N, 0, \dots, 0) = 0 \quad (9.8.4)$$

Vamos supor que uma aproximação linear de f , ou seja, uma série de Taylor até a primeira ordem forneça uma boa aproximação:

$$f(P, T, N, x_1, \dots, x_s) \approx \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{(0,0,\dots,0)} x_i \quad (9.8.5)$$

Com as equações (9.8.1) e (9.8.3), obtemos

$$\mu_k(P, T, x_1, \dots, x_s) = \mu_k^{ideal} + \frac{f}{N} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{(x_1, \dots, x_s)} \left(\frac{\partial x_i}{\partial N_k} \right) \quad (9.8.6)$$

Vale

$$\frac{\partial x_i}{\partial N_k} = \frac{1}{N} (\delta_{ik} - x_i) \quad (9.8.7).$$

Então obtemos

$$\mu_k(P, T, x_1, \dots, x_s) = \mu_k^{ideal} + \frac{f}{N} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{(x_1, \dots, x_s)} \frac{1}{N} (\delta_{ik} - x_i) \quad (9.8.8)$$

Com a (9.8.5) segue

$$\mu_k(P, T, x_1, \dots, x_s) \approx \mu_k^{ideal} + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{(x_1, \dots, x_s)} \delta_{ik} = \quad (9.8.9)$$

$$= \begin{cases} \mu_k^{ideal} & \text{para } k = 0 \\ \mu_k^{ideal} + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{(0,0,\dots,0)} & \text{para } k \neq 0 \end{cases}$$

Isto significa que o potencial químico do solvente pode ser tratado aproximadamente como se a solução fosse ideal.

Como aplicação, estudaremos a pressão osmótica. Imagine um tubo em posição vertical que é fechado no lado inferior por uma membrana. Dentro do tubo há uma solução diluída e a parte inferior do tubo é mergulhada num recipiente que contem apenas o

solvente puro. A membrana é de um material especial que permite a penetração das moléculas do solvente, mas impede a penetração das moléculas dos solutos. Por exemplo, a pele que fica grudada na casca de ovos de galinha funciona como membrana, se usarmos água como solvente e açúcar como soluto. A figura 9.9 mostra a experiência.

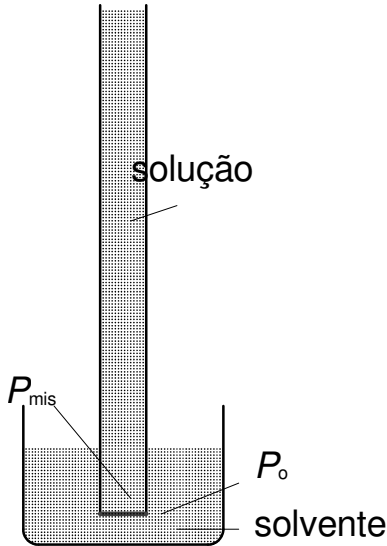


Fig. 9.9 Pressão osmótica.

Com o tempo estabelece-se um equilíbrio entre os fluidos e neste equilíbrio a pressão da mistura P_{mis} será diferente da pressão do solvente puro P_0 .

A condição de equilíbrio para o solvente é

$$\mu_0^\circ(P_{mis}, T) + RT \ln x_0 = \mu_0^\circ(P_0, T) \quad (9.8.10).$$

Podemos aplicar o mesmo procedimento que usamos no estudo do equilíbrio entre misturas ideais líquidas e gasosas (equação (9.7.4))

$$\begin{aligned} -RT \ln x_0 &= \mu_0^\circ(P_{mis}, T) - \mu_0^\circ(P_0, T) = \\ &= \int_{P_0}^{P_{mis}} \left(\frac{\partial \mu_0^\circ(P, T)}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P_0}^{P_{mis}} v_0^\circ dP \approx (P_{mis} - P_0) v_0^\circ \end{aligned} \quad (9.8.11)$$

No último passo, usamos o fato de que o solvente líquido tem baixa compressibilidade de tal forma que o volume específico é praticamente constante. Podemos escrever a fração molar do solvente no tubo em termos da soma das frações molares dos solutos e podemos aproveitar que a solução é diluída:

$$\ln x_0 = \ln \left(1 - \sum_{l=1}^s x_l \right) \approx - \sum_{l=1}^s x_l \quad (9.8.12)$$

Inserindo isto na (9.8.11), obtemos o resultado final

$$(P_{mis} - P_0) v_0^\circ \approx \sum_{l=1}^s x_l RT \quad (9.8.13)$$

A diferença de pressões é chamada de *pressão osmótica*. Este resultado foi deduzido por van 't Hoff. Ele permite uma interpretação curiosa: se multiplicarmos esta equação pelo número total de moléculas, obtemos no lado direito o número total de moléculas dissolvidas multiplicado por RT . No lado esquerdo, podemos igualar $v_0^\circ N$ aproximadamente com o volume total da solução. Desta maneira o resultado adquire a forma de uma lei dos gases perfeitos:

$$P_{osmótico} V \approx N_{solutos} RT \quad (9.8.14)$$

Então a pressão osmótica se comporta como se fosse causado por um gás ideal dos solutos que ocupa o volume da solução. Mas temos que ter em mente que a equação

(9.8.14) envolve várias aproximações. É melhor tomar esta interpretação apenas como uma bela história que ajuda na memorização da fórmula.

A pressão osmótica tem aplicações importantes. A medida da pressão osmótica pode ser usada para determinar a massa molar de um soluto. Ao fazer a solução com um soluto de natureza química ainda desconhecida, determina-se quanta massa do soluto entrou na solução. A medida da pressão osmótica fornece o número de mols do soluto na solução. Consequentemente pode-se calcular a massa molar.

A pressão osmótica tem também um papel importante na biologia. A pressão osmótica pode romper uma célula quando esta for posta na água destilada.

O resultado (9.8.9) que estabelece que o potencial químico do solvente de uma solução diluída não iônica pode ser tratado como se fosse uma solução ideal permite estudar a mudança da temperatura de ebulição provocada por solutos.

Vamos imaginar uma solução diluída em ebulição e vamos supor que os solutos sejam pouco voláteis. Isto significa que a concentração dos solutos no vapor pode ser considerada pequena. Consideramos uma bolha de vapor em equilíbrio com a solução. Se desprezarmos os solutos no vapor completamente, temos $x_0^G \approx 1$ e a condição de equilíbrio é

$$\mu_0^{\circ L}(P_{mis}, T) + RT \ln x_0^L = \mu_0^{\circ G}(P_{mis}, T) \quad (9.8.15).$$

Com o mesmo procedimento da integração sobre a pressão, obtemos

$$\begin{aligned} -RT \ln x_0^L &= \mu_0^{\circ L}(P_{mis}, T) - \mu_0^{\circ G}(P_{mis}, T) = \\ &= \underbrace{\mu_0^{\circ L}(P_{LG0}(T), T) - \mu_0^{\circ G}(P_{LG0}(T), T)}_{=0} + \int_{P_{LG0}(T)}^{P_{mis}} \left\{ \left(\frac{\partial \mu_0^{\circ L}}{\partial P} \right) - \left(\frac{\partial \mu_0^{\circ G}}{\partial P} \right) \right\} dP = \\ &= \int_{P_{LG0}(T)}^{P_{mis}} \{v_0^{\circ L} - v_0^{\circ G}\} dP \approx -RT \ln \frac{P_{mis}}{P_{LG0}(T)} \end{aligned} \quad (9.8.16)$$

Expandindo os dois logaritmos, obtemos

$$\frac{P_{mis} - P_{LG0}(T)}{P_{LG0}(T)} \approx -\sum_{i=1}^s x_i \quad (9.8.17)$$

ou

$$P_{mis} \approx \left(1 - \sum_{i=1}^s x_i \right) P_{LG0}(T) \quad (9.8.18).$$

Esta fórmula foi deduzida por François-Marie Raoult em (1888) e é conhecida como lei de Raoult. A pressão de equilíbrio Líquido – vapor da solução é então reduzida em comparação com a curva do solvente puro pelo fator $x_0 = 1 - \sum_{i=1}^s x_i$. Normalmente não se controla a temperatura na observação da ebulição. Nos experimentos a pressão é controlada naturalmente pela pressão atmosférica. Então o efeito dos solutos é percebido numa alteração da temperatura de ebulição. A figura 9.10 mostra a relação entre estas condições de $T=const.$ ou $P=const.$

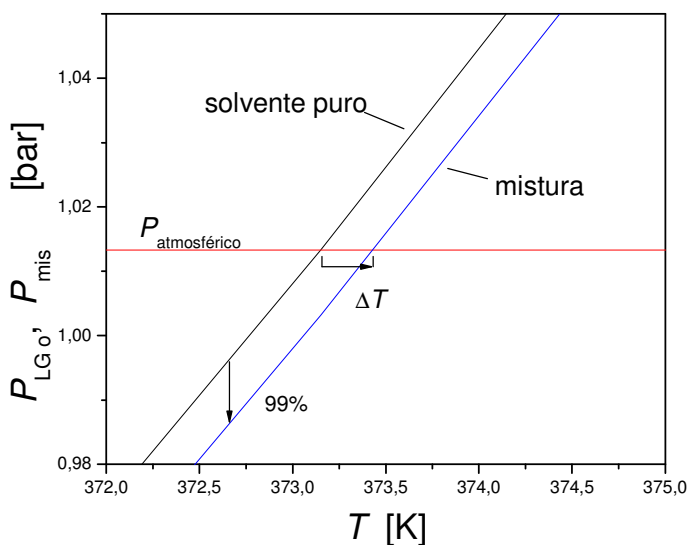


Fig. 9.10 Elevação do ponto de ebulição. O gráfico mostra o exemplo de uma solução aquosa com fração molar dos solutos de 0,01.

Exercício: Use a lei de Raoult e a equação de

Clausius-Clapeyron para deduzir uma fórmula para a elevação do ponto de ebulição.

A elevação do ponto de ebulição pode ser usada também para medir massas molares. Um cálculo parecido pode ser feito para avaliar o abaixamento do ponto de congelamento devido a solutos na água.

9.9 Misturas não ideais

Há três fatores que podem tornar uma mistura não ideal: na junção de duas substâncias puras podem aparecer diferenças energéticas que contribuem no termo da energia interna para a entalpia livre, o volume da mistura pode ser diferente da soma dos volumes separados e a contribuição entrópica pode não ser aquela da entropia de mistura de gases ideais. A parcela entrópica é relacionada com o grau de ordenamento das moléculas. Muitas vezes não há correlação entre as posições das moléculas numa mistura e nestes casos a fórmula da entropia de mistura dos gases perfeitos continua valendo. Vamos investigar este tipo de mistura. Vamos supor também que os volumes sejam aproximadamente aditivos. Neste caso precisamos avaliar somente as alterações energéticas devido à junção das substâncias. Esta alteração é devida às contribuições de energia potencial da interação molécula – molécula. Primeiramente vamos investigar a energia de interação de uma molécula dentro de uma substância líquida pura A . Vamos supor que as forças de interação sejam de curto alcance. Neste caso precisamos considerar apenas os vizinhos próximos da molécula. De forma aproximada podemos considerar uma energia média constante u_{AA} de vizinhos próximos. Se chamarmos o número médio de vizinhos próximos na pura substância A de n_{AA}° , obtemos uma energia potencial de interação de

$$U_A^{\circ} = \frac{1}{2} N_A n_{AA}^{\circ} u_{AA} \quad (9.9.1).$$

O fator $\frac{1}{2}$ garante que não contemos cada par de moléculas que interagem duas vezes. Para um outro líquido puro B , teríamos analogamente

$$U_B^\circ = \frac{1}{2} N_B n_{BB}^\circ u_{BB} \quad (9.9.2).$$

Numa mistura das duas substâncias, uma molécula A estaria rodeada na média de certo número de moléculas A . É de se esperar que este número seja

$$n_{AA} = n_{AA}^\circ x_A \quad (9.9.3).$$

Por outro lado, o número médio de vizinhos do tipo B da molécula A seria proporcional à fração molar de B :

$$n_{AB} = c_{AB} x_B \quad (9.9.4),$$

onde c_{AB} é alguma constante de proporcionalidade que depende da geometria das moléculas. Analogamente podemos escrever os números de vizinhos das moléculas B :

$$n_{BB} = n_{BB}^\circ x_B \quad (9.9.5)$$

e

$$n_{BA} = c_{BA} x_A \quad (9.9.6).$$

Se escrevermos u_{AB} para a energia média de interação entre moléculas diferentes, obtemos para a energia potencial de interação da mistura

$$\begin{aligned} U_{mis}^{interação} &= \frac{1}{2} N_A n_{AA}^\circ x_A u_{AA} + \frac{1}{2} N_B n_{BB}^\circ x_B u_{BB} + N_A c_{AB} x_B u_{AB} + N_B c_{BA} x_A u_{AB} = \\ &= N \left\{ \frac{n_{AA}^\circ u_{AA}}{2} x_A^2 + \frac{n_{BB}^\circ u_{BB}}{2} (1-x_A)^2 + (c_{AB} + c_{BA}) u_{AB} x_A (1-x_A) \right\} = \\ &= N \left\{ \left[\frac{n_{AA}^\circ u_{AA} + n_{BB}^\circ u_{BB}}{2} - (c_{AB} + c_{BA}) u_{AB} \right] x_A^2 + \left[(c_{AB} + c_{BA}) u_{AB} - n_{BB}^\circ u_{BB} \right] x_A + \right. \\ &\quad \left. + \frac{n_{BB}^\circ u_{BB}}{2} \right\} \end{aligned} \quad (9.9.7).$$

Isto é um polinômio de grau 2 da variável x_A . Enquanto os dois líquidos estavam separados, a energia potencial de interação das moléculas era um polinômio de grau 1:

$$U_{l.separados}^{interação} = N \left\{ \frac{1}{2} n_{AA}^\circ u_{AA} x_A + \frac{1}{2} n_{BB}^\circ u_{BB} (1-x_A) \right\} \quad (9.9.8)$$

A parábola descrita pela equação (9.9.7) pode estar aberta para baixo ou para cima, dependendo do sinal do coeficiente do termo quadrático. Geralmente todas as energias de interação são negativas, se contarmos o zero na situação de moléculas infinitamente afastadas. Se o termo “hetero” $(c_{AB} + c_{BA}) u_{AB}$ estiver em módulo menor que o módulo da média das interações “homo” a parábola se abra para baixo. Vamos investigar esta situação um pouco mais, pois ela apresenta um fenômeno interessante. A figura 9.11 mostra as contribuições para a entalpia livre da mistura para um sistema hipotético típico. Mostramos a contribuição da entropia de mistura $-T\Delta S$, a contribuição dos dois

líquidos separados $N_A\mu_A^\circ + N_B\mu_B^\circ$, a diferença de energia potencial de interação ΔU , isto é, a diferença das equações (9.9.7) e (9.9.8), e finalmente a Entalpia resultante G .

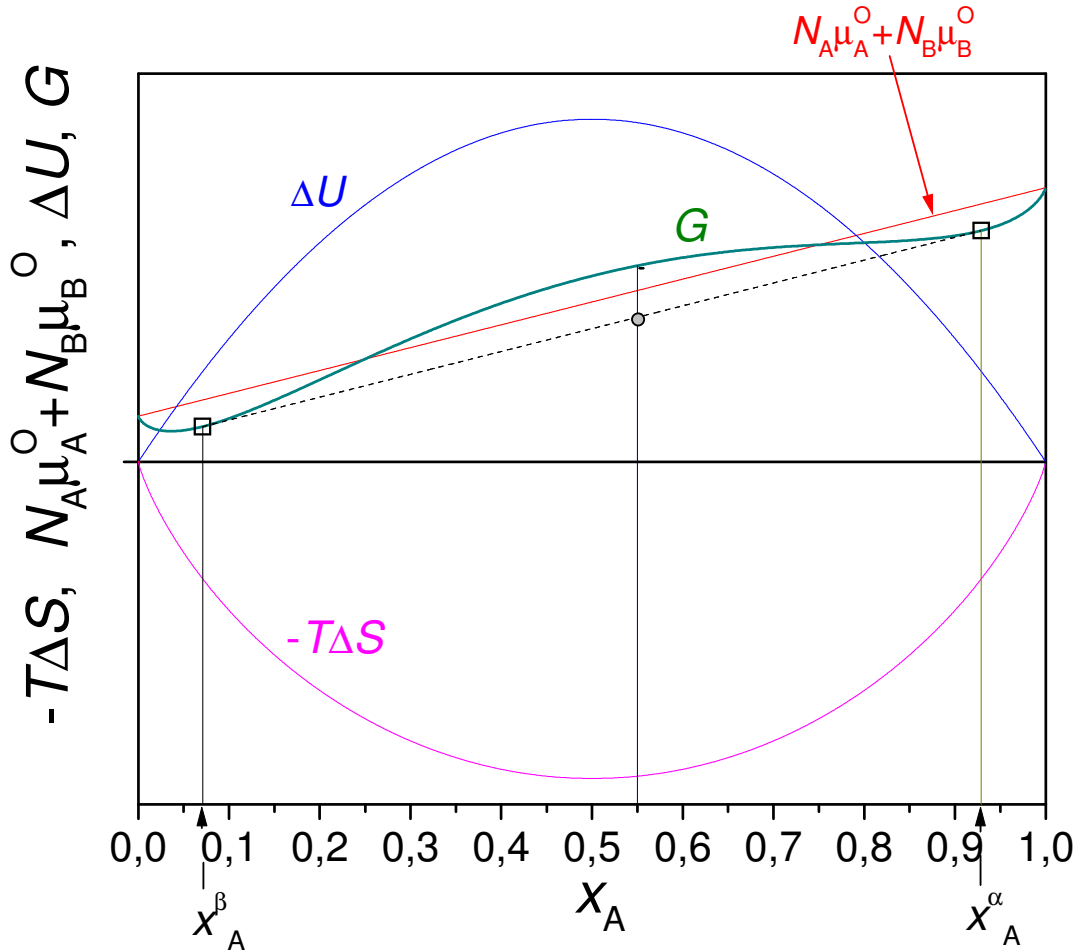


Fig. 9.11 Entalpia livre de uma mistura não ideal.

Nota-se que a competição dos termos ΔU e $-T\Delta S$ provoca mudanças de sinal na segunda derivada da entalpia livre. Esta alteração da segunda derivada tem uma consequência curiosa. Imagine que temos num recipiente uma mistura de A e B com uma fração molar $x_A = 0,55$. O valor da entalpia livre que lemos no gráfico na posição $x_A = 0,55$ não é o menor valor possível que o sistema pode alcançar nas dadas condições de T , P e x_A . A maneira de conseguir um valor menor de G é dividir o volume em duas partes α e β e encher estas partes com misturas com frações molares $x_A^\alpha \approx 0,929$ e $x_A^\beta \approx 0,071$. Isto significa que o sistema deixa de ser homogêneo e se separa em duas fases homogêneas, uma fase α rica em A e outra β rica em B . As frações molares x^α e x^β de cada uma destas fases deve ser tal que a fração molar da espécie A tenha no recipiente todo o antigo valor $x_A = 0,55$. Isto é

$$x_A = x^\alpha x_A^\alpha + x^\beta x_A^\beta \quad (9.9.9)$$

Nesta equação x^α é o número total de moléculas na fase α dividido pelo número total de moléculas no sistema. A equação (9.9.9) afirma que x_A é uma média ponderada das frações molares x_A^α e x_A^β . Como as duas fases são separadas, podemos (desprezando efeitos de superfície) concluir que a entalpia livre do sistema é também uma média ponderada dos valores $G(x_A^\alpha)$ e $G(x_A^\beta)$ com exatamente os mesmos pesos:

$$G^{duas\ fases} = x^\alpha G(x_A^\alpha) + x^\beta G(x_A^\beta) \quad (9.9.10)$$

Na figura 9.11 este valor é indicado com um disquinho cinza. Percebemos que este disco cinza está abaixo do valor $G(x_A)$ e que a escolha dos valores de x_A^α e x_A^β que levam a um mínimo da entalpia livre do sistema é dada pela condição

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_A} \right)_{PTN} \Big|_{x_A=x_A^\alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_A} \right)_{PTN} \Big|_{x_A=x_A^\beta} \quad (9.9.11)$$

Notamos que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial x_A} \right)_N &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{N_B} \left(\frac{\partial N_A}{\partial x_A} \right)_N + \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{N_A} \left(\frac{\partial N_B}{\partial x_A} \right)_N = \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{N_B} - \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{N_A} \right\} N \end{aligned} \quad (9.9.12)$$

Desta forma a condição (9.9.11) que tiramos da geometria da figura 9.11 é equivalente à condição de equilíbrio

$$\mu_A^\alpha - \mu_B^\alpha = \mu_A^\beta - \mu_B^\beta \quad (9.9.13).$$

Esta condição é naturalmente satisfeita, porque no equilíbrio valem $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ e $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$.

A separação de uma mistura em dois líquidos é bem conhecida na vida cotidiana. Basta misturar óleo e água para poder observar este fenômeno. Fala-se que óleo e água não se misturam. De fato isto não é totalmente verdadeiro. Repare que as frações molares nas duas fases não são 0 e 1. Então numa gota de óleo que se encontra junto com água temos uma pequena parcela de água. Inversamente existem moléculas de óleo naquele líquido que chamaríamos ingenuamente de água.

O fenômeno da separação de fases que mostramos com a figura 9.11 ocorre com todas as frações molares x_A entre os valores x_A^β e x_A^α :

$$x_A^\beta < x_A < x_A^\alpha \quad \Rightarrow \quad \text{separação em 2 fases} \quad (9.9.14)$$

Somente para $x_A < x_A^\beta$ ou $x_A > x_A^\alpha$, encontramos o sistema espacialmente homogêneo. Podemos marcar a região de duas fases $[x_A^\beta, x_A^\alpha]$ no eixo x_A . Mas, pela figura 9.11, fica claro que esta região depende da temperatura. Na medida em que a temperatura T aumenta o termo $-T\Delta S$ puxa a curva de G para baixo e os dois valores x_A^β e x_A^α se

aproximam. A partir de uma temperatura crítica não há mais separação de fases. Com a condição (9.9.11), podemos determinar a região num plano $x_A \oplus T$ que corresponde ao aparecimento de duas fases. A figura 9.12 mostra esta região para o nosso exemplo. Exercício: deduza a equação da curva que separa a região de duas fases da região de uma única fase.

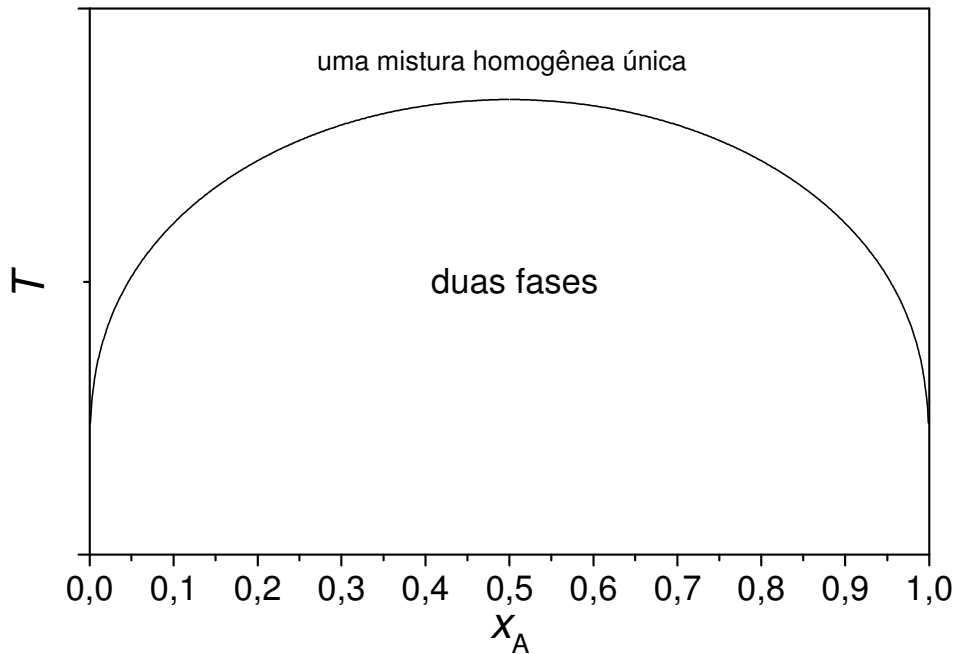
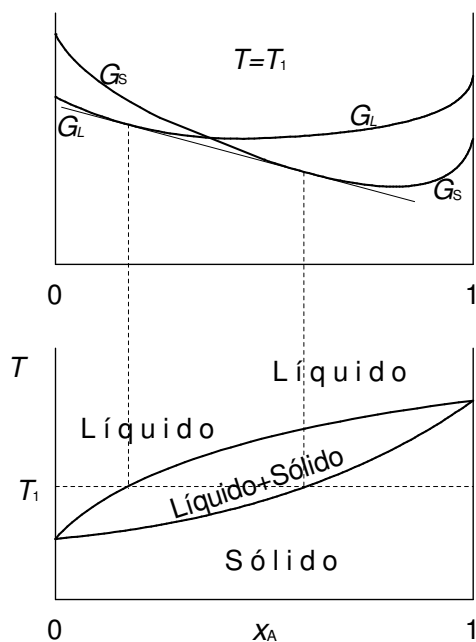


Fig. 9.12 Diagrama de fases de uma mistura de dois componentes líquidos.

Este tipo de diagrama de fases pode-se elaborar também para misturas binárias que podem ter uma ou várias fases sólidas. No caso de uma única fase sólida, temos uma



curva de G para o sólido e uma para o líquido. A figura 9.13 ilustra a construção de um diagrama de fase para este caso.

Fig. 9.13 Construção de um diagrama de fase para uma mistura de duas espécies com fase líquida e fase sólida.

Quando $0 < x_A < 1$ não há mais uma única temperatura de coexistência da fase líquida e da sólida, mas um intervalo de temperaturas que permitem a coexistência. Somente nos extremos $0 = x_A$ e $x_A = 1$, temos temperaturas de coexistência únicas. No caso de misturas que podem cristalizar em redes cristalinas diferentes e permitem mais de um tipo de fase sólida os diagramas de fase podem ser bastante complicados.

Uma aplicação importante da separação de

fase de misturas binárias de líquidos é o método de gerar baixas temperaturas com misturas de ^3He e ^4He . O isótopo comum ^4He possui dois prótons e dois nêutrons. ^3He é um isótopo estável com apenas um nêutron. Em 1956 Walters e Fairbank² descobriram que misturas de ^3He e ^4He se separam em duas fases, uma rica em ^3He e a outra pobre em ^3He . A figura 9.14 mostra o diagrama de fase das misturas.

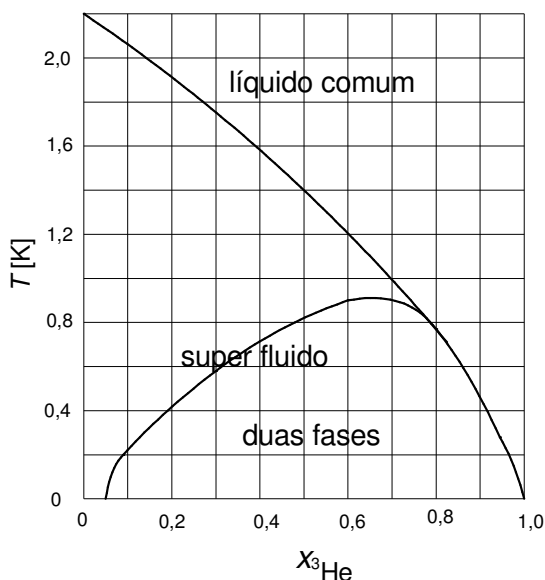


Fig. 9.14 Diagrama de fase de misturas de ^3He e ^4He .

Além de uma divisão da área numa região de duas fases e uma de fase única, existe neste diagrama uma divisão numa região de líquido comum e superfluido. O estado superfluido do hélio é um estado sumamente estranho: o líquido neste estado não possui viscosidade e sua condutividade térmica é mais de 100 vezes maior que a condutividade térmica do cobre. De fato a condução de calor no He superfluido funciona de maneira completamente diferente. O calor se propaga da mesma forma como ondas sonoras, inclusive com a mesma

velocidade.

Voltemos nossa atenção para a separação em dois líquidos. H. London percebeu que o ^3He na fase pobre em ^3He se comporta dentro do líquido como um gás ideal. Isto lembra o caso da osmose. Vimos que açúcar dissolvido na água pode ter manifestações de pressão semelhantes a um gás ideal que ocuparia o volume da solução. Aqui a semelhança com um gás é até maior. Os átomos de ^3He se movem de forma essencialmente livre dentro do ^4He superfluido. A passagem de ^3He da fase rica em ^3He para a fase pobre pode ser comparada com um processo de evaporação de um líquido. Este processo é acompanhado por uma queda de temperatura. As máquinas criogênicas de diluição de ^3He aproveitam este efeito. H. London, G. R. Clarke e E. Mendoza propuseram este mecanismo como método de refrigeração³. Máquinas de refrigeração deste tipo são atualmente disponíveis comercialmente. A figura 9.15 mostra o esquema destas máquinas.

Uma mistura de ^3He e ^4He fica num recipiente chamado câmara de diluição ou câmara de mistura. A mistura se encontra separada em duas fases. A fase rica em ^3He flutua em cima da fase pobre devido à menor densidade. Um tubo capilar que entra na câmara termina numa altura para poder retirar somente líquido pobre em ^3He . Este líquido, que contém apenas 6% de ^3He , é levado para uma câmara de evaporação onde uma resistência eleva a temperatura até 0,6 K para evaporar ^3He . Nesta temperatura a pressão de vapor do ^4He é tão pequena que é praticamente só o ^3He que evapora. Desta forma faz-se efetivamente uma retirada só de ^3He da câmara de diluição. O vapor de ^3He numa pressão de apenas 0,02 Torr é bombeado por uma bomba difusora e é comprimido até

² Phase Separation in ^3He ^4He Solutions, G. K. Walters, W. M. Fairbank Pys Rev. 103 p. 263 (1956)

³ Osmotic Pressure of He^3 in Liquid He^4 , with Proposals for Refrigerator to Work below 1K . H. London, G. R. Clarke e E. Mendoza Phys. Rev. 128 (1962)

uma pressão de 30 Torr. A tubulação que transporta este gás passa por um banho de ^4He numa temperatura de 1,3 K para retirar energia que o gás de ^3He ganhou na compressão. Depois o ^3He é injetado na fase rica em ^3He . Desta forma mantêm-se um fluxo permanente de ^3He através da superfície de separação das duas fases, ou seja, um “fluxo de evaporação”. Para isolar a câmara de mistura termicamente das partes “quentes” (0,6K – 1,3 K), as trocas de matéria são feitas através de um trocador de calor contracorrente com uma área superficial de troca enorme.

Com este tipo de refrigerador pode-se manter temperaturas de poucos mK durante horas. A potência de bombeamento cai naturalmente com a temperatura. Tipicamente estes equipamentos conseguem bombear uma potência térmica de algumas centenas de μW numa temperatura de 100 mK da câmara de mistura, o que pode ser considerada uma potência grande em comparação com outros refrigeradores para esta temperatura.

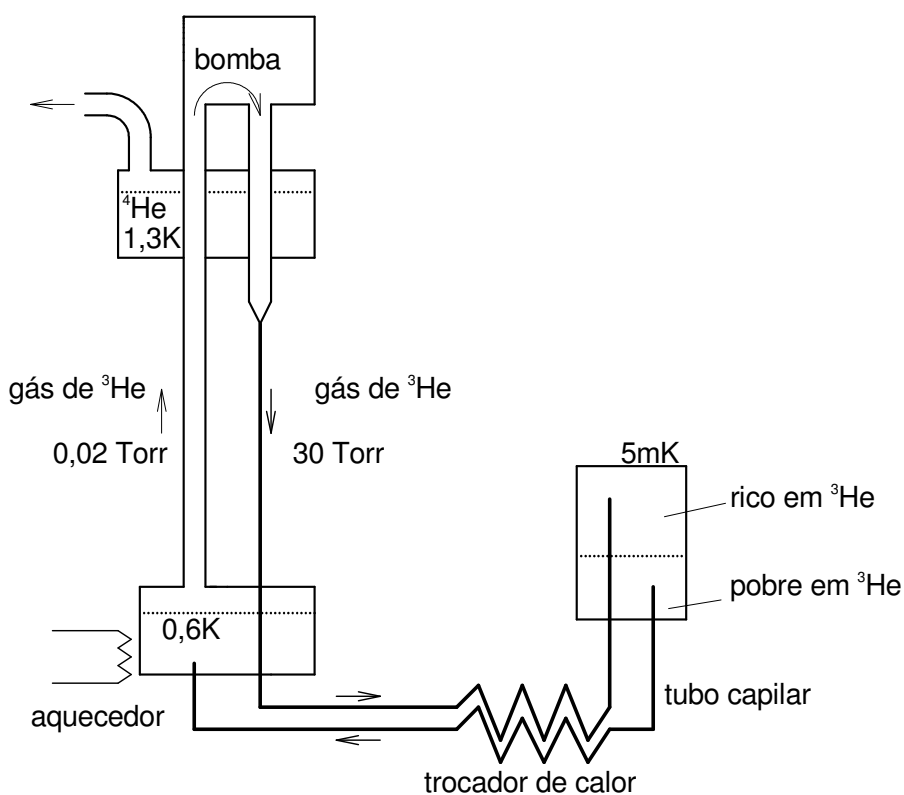


Fig. 915
Esquema de um refrigerador de diluição de ^3He em ^4He .

9.10 Eletrólitos

B. Lesche

Soluções com solutos ionizadas são de suma importância na química. O tratamento que usamos para soluções diluídas não funciona quando as espécies dissolvidas são ionizadas. Os dados experimentais mostram que a entalpia de excesso (a parte não ideal) não pode ser desenvolvida como série de Taylor nas frações dos solutos em torno do ponto zero. A função começa como uma raiz quadrada. O tratamento teórico de soluções iônicas é difícil. As primeiras tentativas desenvolvidas por Milner eram complicadas⁴. Depois Debye e Hückel desenvolveram uma descrição teórica dos

⁴ S.R. Milner, Phil Mag. 23, 551 (1912)

eletrólitos mais simples que funciona razoavelmente para soluções muito diluídas⁵. Apesar de envolver argumentos microscópicos, que fogem da descrição fenomenológica, vamos explicar a teoria de Debye-Hückel pelo menos superficialmente:

Imagine um volume V com um eletrólito com um solvente e espécies iônicas de carga q_j . Os números de partículas satisfazem a relação de neutralidade da solução:

$$\sum_{j=1}^s q_j N_j = 0 \quad (9.10.1)$$

Queremos avaliar como os potenciais químicos das espécies dependem das frações molares. Para esta finalidade, imaginamos primeiramente um estado não real no qual todos os íons estão aleatoriamente distribuídas no volume da solução, independente das forças elétricas. Imagine que fixemos nossa atenção num determinado íon I_k da espécie k e vamos imaginar um volume variável V_{I_k} que contenha o íon I_k . Se V_{I_k} for tão pequeno que somente o íon I_k esteja contido nele ($V_{I_k} \approx 0$ numa escala macroscópica), a carga contida neste volume seria q_k , ou seja, a carga do próprio íon I_k . Quando aumentarmos V_{I_k} , a média temporal da carga contida neste volume se aproxima de zero na medida em que V_{I_k} se aproxima do volume total V , pois o volume total é supostamente eletricamente neutro. Numa distribuição uniforme dos íons, a carga média dentro do volume imaginado seguiria a seguinte lei:

$$\bar{q}(V_{I_k}) = q_k \cdot \left(1 - \frac{V_{I_k}}{V}\right) \quad \text{para solução randômica} \quad (9.10.2)$$

A equação (9.10.2) significa que, na solução randômica imaginada, o espaço em volta do íon I_k estaria na média com uma densidade de carga elétrica uniforme com valor $-q_k/V$. Se o volume for muito grande, esta densidade de carga seria muito pequena. Cada íon estaria rodeado por matéria essencialmente neutra. Nesta situação, podemos supor que os nossos resultados sobre soluções diluídas possam ser aplicados. Para a solução randômica teríamos então

$$\mu_k^{\text{s.randôm.}}(P, T, x_1, \dots, x_s) = \begin{cases} \mu_k^\circ(P, T) + RT \ln x_k & \text{para } k = 0 \\ \mu_k^\circ(P, T) + RT \ln x_k + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{(0,0,\dots,0)} & \text{para } k \neq 0 \end{cases} \quad (9.10.3).$$

Temos que fazer uma ressalva: podemos interpretar $\mu_k^\circ(P, T)$ como potencial químico da espécie pura somente para o solvente ($k=0$). Para os íons isto não faria sentido. Não é possível juntar numa caixa apenas um mol de íons positivos ou negativos. Para os íons, podemos juntar os termos $\mu_k^\circ(P, T)$ e $N^{-1} \partial f / \partial x_k$ formando alguma função de P e T :

$$\mu_k^{\text{s.randôm.}}(P, T, x_1, \dots, x_s) = \begin{cases} \mu_k^\circ(P, T) + RT \ln x_k & \text{para } k = 0 \\ \mu_k^\bullet(P, T) + RT \ln x_k & \text{para } k \neq 0 \end{cases} \quad (9.10.4)$$

⁵ P. Debye and E. Hückel (1923). "The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena". *Physikalische Zeitschrift* **24**: 185–206.

O fato de que as funções $\mu_k^*(P,T)$ não são conhecidas, não importa no momento. O que importa é que este termo não depende das frações molares.

Queremos avaliar o quanto a solução verdadeira difere da solução randômica. Na solução verdadeira a carga média no volume V_{I_k} se aproxima do zero muito mais rapidamente. Para termos uma idéia de ordem de grandeza consideramos aqui um exemplo numérico: com um litro de solução randômica teríamos para $V_{I_k} = 0,5$ litros na média temporal ainda a metade da carga q_k dentro do volume V_{I_k} . Numa solução real de 10^{-3} mol /litro de NaCl em água com $T \approx 300$ K teríamos um volume V_{I_k} de apenas 10^{-18} litros em torno de um íon quase perfeitamente neutro. Para um eletrólito real, temos, na vizinhança de um íon positivo, probabilidades mais elevadas de encontrar íons negativos e na vizinhança de íons negativos a probabilidade de íons positivos é mais elevada. Ou seja, em volta de um íon I_k da espécie k , temos algo como uma “atmosfera” de outros íons principalmente de íons com sinal oposto daquele íon I_k . Isto significa que existe certa ordem na distribuição dos íons. Este ordenamento não é tão perfeito como num cristal por causa da agitação térmica. Esta ordem tem consequências energéticas e entrópicas.

A figura 9.16 mostra uma distribuição aleatória de íons positivos e negativos num espaço bidimensional e uma distribuição com ordenamento de curto alcance parecida com aquela que existe num eletrólito real.

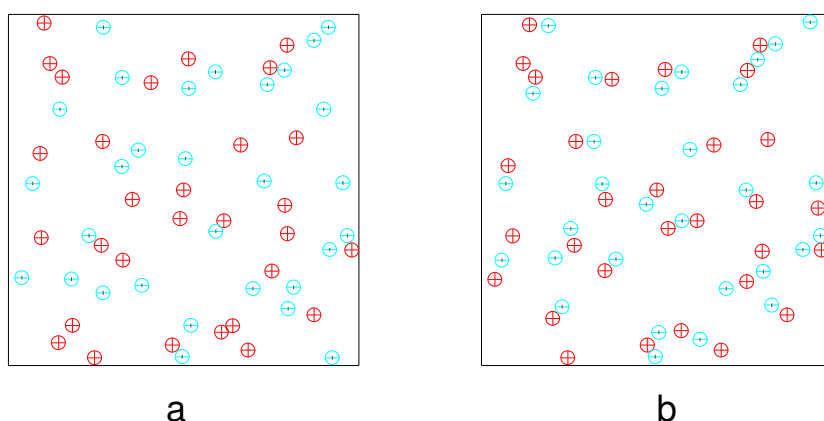


Fig. 9.16 a) Distribuição aleatória de íons positivos e negativos, b) Distribuição com ordenamento de curto alcance. B.Lesche

O fato de que a distribuição de íons em torno de algum íon I_k não tem o ordenamento perfeito de um cristal, mas sofre flutuações térmicas, sugere que a verdadeira distribuição de íons possa ser substituída num modelo teórico simplificado por uma distribuição contínua de carga elétrica

$$\rho(\vec{r}) \tag{9.10.5}$$

que representaria uma média temporal da verdadeira distribuição. Resta saber que distribuição ρ seria adequada. No capítulo 6, mencionamos o fator de Boltzmann que descreve a probabilidade de encontrar um pequeno subsistema de um sistema termodinâmico num determinado estado energético. Debye e Hückel usaram esta

probabilidade para estimar a densidade média de cada espécie de íon e com isto a densidade de carga elétrica. Para a densidade (partícula / volume) da espécie j na posição \vec{r} obtém-se desta forma

$$n_j(\vec{r}) = n_j^0 \cdot \exp\left\{-\frac{q_j\phi(\vec{r})}{kT}\right\} \quad (9.10.6),$$

onde $\phi(\vec{r})$ é o valor do potencial elétrico na posição \vec{r} e n_j^0 é uma constante. Vamos supor o íon I_k , cuja “atmosfera iônica” estamos estudando, na origem de coordenadas ($\vec{r}_i = 0$). Na escala atômica o volume V do sistema é extremamente grande e podemos formular uma condição de contorno dentro dele. Uma distância de um milímetro pode ser considerada como um infinito. Vamos escolher a constante arbitrária do potencial elétrico tal que $\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \phi(\vec{r}) = 0$. Então podemos concluir que a constante n_j^0 é dada pela concentração da espécie j no volume V :

$$n_j^0 = \frac{N_j - \delta_{jk} \cdot (\text{um íon})}{V} \approx \frac{N_j}{V} = c_j \quad (9.10.7)$$

A densidade de carga elétrica em volta do íon I_k é então dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s q_j \hat{c}_j \exp\left\{-\frac{q_j\phi(\vec{r})}{kT}\right\} \quad (\text{fora do íon}) \quad (9.10.8)$$

onde

$$\hat{c}_j = \frac{c_j}{\text{partícula}} \quad (9.10.9)$$

é a densidade numérica da espécie j (número/ volume no lugar de partícula / volume). Temos que somar ainda a carga do próprio íon I_k . Vamos modelar esta contribuição como uma casca esférica uniformemente carregada de raio b_k . Em torno desta esfera, temos ainda uma ou várias camadas de moléculas de solvente grudadas firmemente no íon que impedem que a “atmosfera iônica” se aproxime mais do que certo raio a_k . Desta forma, temos

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s q_j \hat{c}_j \exp\left\{-\frac{q_j\phi(\vec{r})}{k_B T}\right\} \cdot \theta(|\vec{r}| - a_k) + \frac{q_k}{4\pi b^2} \delta(|\vec{r}| - b_k) \quad (9.10.10),$$

onde $k_B = R \times \text{partícula} = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann, δ é a função δ de Dirac e θ a função de Heaviside ($\theta(x) = 0$ para $x < 0$ e $\theta(x) = 1$ para $x > 0$). A figura 9.17 ilustra esta situação.

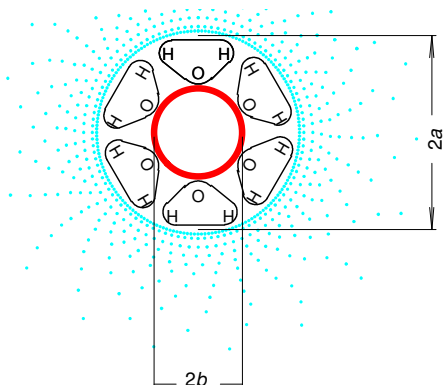


Fig. 9.16 Íon positivo com camada de solvatação e atmosfera iônica negativa. B.Lesche

A densidade de carga e o potencial elétrico devem obedecer às equações da eletrostática ($\vec{E} = -\text{grad}\phi$ e $\text{div}(\epsilon_0\epsilon_r\vec{E}) = \rho$):

$$-\epsilon_0\epsilon_r\nabla^2\phi = \sum_{j=1}^s q_j c_j \exp\left\{-\frac{q_j\phi(\vec{r})}{k_B T}\right\} \cdot \theta(|\vec{r}| - a_k) + \frac{q_k}{4\pi b^2} \delta(|\vec{r}| - b_k) \quad (9.10.11)$$

onde ϵ_0 é a permeabilidade elétrica do vácuo e ϵ_r a constante dielétrica relativa do solvente. Este uso da constante macroscópica da constante dielétrica é uma aproximação duvidosa. Mas ela é consistente e combina com a idéia de substituir a verdadeira distribuição dos íons por uma distribuição contínua de carga. A equação (9.10.11) é uma equação diferencial parcial para a incógnita ϕ . Podemos reduzir o problema supondo simetria esférica da “atmosfera iônica”:

$$\begin{aligned} -\epsilon_0\epsilon_r \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \phi(r) \right) &= \\ &= \sum_{j=1}^s q_j \hat{c}_j \exp\left\{-\frac{q_j\phi(r)}{k_B T}\right\} \cdot \theta(r - a_k) + \frac{q_k}{4\pi a^2} \delta(r - a_k) \end{aligned} \quad (9.10.12)$$

Esta equação diferencial é não-linear e seria difícil de resolvê-la. Se os raios dos íons forem grandes, as energias $|q_j\phi(r)|$ podem ser consideradas pequenas em comparação com a energia térmica kT . Então podemos desenvolver a exponencial numa série de Taylor até o termo linear:

$$\begin{aligned} -\epsilon_0\epsilon_r \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \phi(r) \right) &\approx \\ &\approx \underbrace{\sum_{j=1}^s q_j \hat{c}_j}_{=0(\text{neutralidade})} - \frac{\phi(r)}{k_B T} \sum_{j=1}^s q_j^2 \hat{c}_j \cdot \theta(r - a_k) + \frac{q_k}{4\pi a^2} \delta(r - a_k) \end{aligned} \quad (9.10.13)$$

É relativamente fácil encontrar a solução da (9.10.13) compatível com a condição de contorno $\lim_{r \rightarrow \infty} \phi(\vec{r}) = 0$. A solução é (verifique!):

$$\phi(r) = \begin{cases} A \frac{e^{-r/D}}{r} & \text{para } a_k < r \\ \frac{q_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} + B & \text{para } b_k < r \leq a_k \\ \frac{q_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{b_k} + B & \text{para } r \leq b_k \end{cases} \quad (9.10.14),$$

onde

$$D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}{\sum_{j=1}^s q_j^2 \hat{c}_j}} \quad (9.10.15)$$

é uma constante chamada “raio de Debye” que caracteriza a espessura da atmosfera iônica. A figura 9.17 mostra o raio de Debye em função da concentração de íons de uma

espécie para uma solução aquosa em 25°C de um eletrólito com uma espécie positiva e uma negativa, ambas com uma carga elementar.

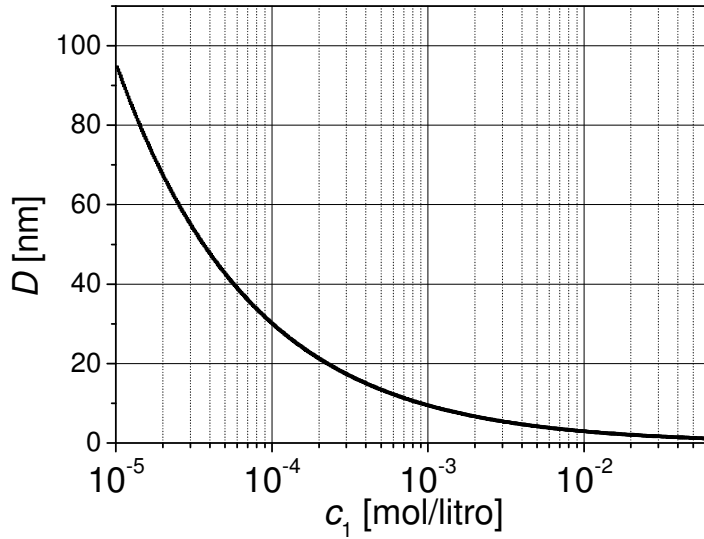


Fig. 9.17 Raio de Debye em função da concentração de um sal como NaCl dissolvido da água à 25°C.

Na equação (9.10.14) A e B são constantes que temos que determinar a partir da continuidade de ϕ e ϕ' em $r = a_k$. (Note que ϕ' não é contínuo em $r = b_k$

devido à singularidade da distribuição de carga na casca carregada.) As condições de continuidade são:

$$A \frac{e^{-a_k/D}}{a_k} = \frac{q_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{a_k} + B \quad (9.10.16).$$

$$-A \left(\frac{1}{a_k^2} + \frac{1}{a_k D} \right) e^{-a_k/D} = -\frac{q_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{a_k^2} \quad (9.10.17)$$

Da (9.10.17) obtemos A :

$$A = \frac{q_k D}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r (D + a_k)} e^{+a_k/D} \quad (9.10.18).$$

E inserindo isto na (9.10.16) obtemos B :

$$B = -\frac{q_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{D + a_k} \quad (9.10.19).$$

Com este valor da constante B , obtemos da equação (9.10.14) uma expressão da energia potencial da casca de carga elétrica do íon I_k :

$$E_{P,I_k} = \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{b_k} - \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{D + a_k} \quad (9.10.20)$$

No limite $V \rightarrow \infty$ a energia potencial deste íon na solução randômica seria

$$E_{P,I_k}^{s.randôm.} = \frac{q_k^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{b_k} \quad (9.10.21)$$

A diferença de (9.10.20) e (9.10.21) contribui para a diferença de energia interna entre o estado da verdadeira solução e da solução randômica. Obtemos esta diferença de energia interna somando sobre todos os íons e dividindo por 2 para evitar contagem dupla, pois cada íon aparece uma vez como íon central e também nas atmosferas iônicas:

$$U^{el} = -\sum_{k=1}^s \frac{q_k^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r (D+a_k)} \frac{N_k}{\text{partícula}} \approx -\sum_{k=1}^s \frac{q_k^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{RN_k}{Dk_B} \quad (9.10.22)$$

onde usamos no último passo $a_k \ll D$. O índice “*el*” se refere à interação elétrica dos íons. U^{el} é a correção da energia interna devido à interação íon-íon: $U = U^{s.randômica} + U^{el}$.

Como o cálculo foi todo feito com o volume fixo, usaremos a energia livre $F = U - TS$ para calcular o potencial químico. A equação (9.10.22) fornece a correção da energia interna provocada pela interação dos íons. Precisamos ainda da correção da entropia; $S = S^{s.randômica} + S^{el}$. O ordenamento parcial dos íons certamente provoca uma diminuição da entropia.

A teoria de Debye-Hückel calcula tudo a partir do estado hipotético, que chamamos de solução randômica. Infelizmente este estado não é real e teremos que inventar manobras imaginárias duvidosas para alcançar este estado imaginado. A manobra duvidosa e tão irreal quanto o próprio estado randômico consiste em desligar a interação entre os íons. Vamos imaginar que tenhamos o poder de desligar a interação entre íons com parâmetros de controle λ_k para cada espécie de íon.. A energia de interação entre dois íons a e b em posições \vec{r}_a e \vec{r}_b seria então

$$\frac{\lambda_a q_a \lambda_b q_b}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (9.10.23)$$

Para $\lambda_k = 1, \forall k$, recuperamos a verdadeira energia de interação e para $\lambda = 0, \forall k$ podemos realizar a solução randômica. Estes parâmetros de controle não existem no mundo real. Já que eles são puramente imaginados, vamos ainda supor que eles não afetem a energia de interação de íons e solvente, pois esta interação é bem-vinda na solução randômica; ela está contida nas expressões (9.10.4). Isto significa que podemos imaginar dentro do nosso sistema um outro sistema termodinâmica Σ^{el} independente com energia interna U^{el} e entropia S^{el} com variáveis de trabalho λ_k . Da expressão (9.10.23), vemos que a energia interna deste subsistema, U^{el} , é uma função homogênea de grau 2 das variáveis λ_k se mantermos a configuração geométrica dos íons constantes. Como a energia interna U^{el} do sistema hipotético Σ^{el} não tem parcelas de energia cinética das partículas, a entropia S^{el} é dada somente pela desordem geométrica, ou seja, pelo número de configurações geométricas das partículas no volume V sem nenhuma contribuição de configurações no espaço de momenta linear. Desta forma, podemos supor que U^{el} seja uma função homogênea de grau 2 dos λ_k também quando mantermos S^{el} constante. Com o teorema de Euler de funções homogêneas, temos então:

$$\sum_{k=1}^s \lambda_k \left(\frac{\partial U^{el}}{\partial \lambda_k} \right)_{S^{el} V N \lambda_{-k}} = 2U^{el} \quad (9.10.24).$$

Agora vale

$$\left(\frac{\partial U^{el}}{\partial \lambda_k}\right)_{S^{el} V N \lambda_{-k}} = \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial \lambda_k}\right)_{T V N \lambda_{-k}} \quad (9.10.25).$$

Então temos

$$\sum_{k=1}^s \lambda_k \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial \lambda_k}\right)_{T V N \lambda_{-k}} = 2U^{el} \quad (9.10.26).$$

Agora mantendo T constante, a energia U^{el} é uma função homogênea de grau 3 nas variáveis λ_k , pois

$$U^{el} = - \sum_{k=1}^s \frac{RN_k \lambda_k^2 q_k^2}{k_B 8\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^s \lambda_j^2 q_j^2 \hat{c}_j}}{\sqrt{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (9.10.27)$$

O teorema de Euler fornece então

$$\sum_{k=1}^s \lambda_k \left(\frac{\partial U^{el}}{\partial \lambda_k}\right)_{T V N \lambda_{-k}} = 3U^{el} \quad (9.10.28).$$

Comparando a (9.10.26) com a (9.10.28), concluímos que

$$F^{el} = \frac{2}{3} U^{el} \quad (9.10.29).$$

Temos tudo para calcular a correção dos potenciais químicos. Mas antes, podemos ainda determinar a alteração da entropia causada pela interação elétrica dos íons:

$$S^{el} = \frac{U^{el} - F^{el}}{T} = \frac{1}{3} \frac{U^{el}}{T} \quad (9.10.30)$$

Para o cálculo dos potenciais químicos, consideramos a energia livre da solução como soma da energia livre da solução randômica e da correção F^{el} .

$$\begin{aligned} \mu_k(P, T, x_1, \dots, x_s) &= \left(\frac{\partial [F^{s.randôm} + F^{el}]}{\partial N_k} \right)_{T V N_{-k}} = \\ &= \begin{cases} \mu_k^\circ(P^{s.randôm}, T) + RT \ln x_k + 0 & \text{para } k = 0 \\ \mu_k^\bullet(P^{s.randôm}, T) + RT \ln x_k - \frac{q_k^2 R}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r k_B} \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^s q_j^2 \hat{c}_j}}{\sqrt{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}} & \text{para } k \neq 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (9.10.31)$$

Nesta equação aparece, no argumento das funções μ_k° e μ_k^\bullet , um valor de pressão $P^{s.randôm}$ diferente da pressão P da solução. Temos que explicar que valor é este. Sabemos que o potencial químico pode ser escrito como função das variáveis intensivas P, T, x_1, \dots, x_s , e é certamente o mais adequado de usar estas variáveis para cálculos com potenciais químico. Mas a energia livre do outro lado direito da equação depende das

suas variáveis naturais V, T, x_1, \dots, x_s . Para dados valores de P, T, x_1, \dots, x_s , podemos calcular o valor de V da solução. Mas esta função $V(P, T, x_1, \dots, x_s)$ é uma para a solução verdadeira e seria outra $V^{s.randôm}(P, T, x_1, \dots, x_s)$ para a solução randômica. Ou inversamente, podemos escrever para um dado valor de V um valor da pressão da solução randômica: $P^{s.randôm}(V, T, x_1, \dots, x_s)$ e outro $P(V, T, x_1, \dots, x_s)$ para a solução verdadeira. A diferença, a alteração de pressão causada pela interação dos íons podemos facilmente calcular:

$$P^{el} \equiv P - P^{s.randôm} = - \left(\frac{\partial F^{el}}{\partial V} \right)_{TN} \quad (9.10.32).$$

Com

$$F^{el} = - \frac{2}{3} \sum_{k=1}^s \frac{N_k q_k^2 R}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B} \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^s q_j^2 N_j R / k_B}}{\sqrt{V k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (9.10.33)$$

obtemos

$$\begin{aligned} P^{el} &= - \frac{1}{3} \sum_{k=1}^s \frac{N_k q_k^2 R}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B V} \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^s q_j^2 N_j R / k_B}}{\sqrt{V k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}} = \\ &= - \frac{1}{3} \sum_{k=1}^s \frac{\hat{c}_k q_k^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^s q_j^2 \hat{c}_j}}{\sqrt{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}} = \frac{U^{el}}{3V} \end{aligned} \quad (9.10.34).$$

Este é um resultado curioso: a pressão P^{el} obedece à mesma relação da pressão de radiação, mas desta vez ela é negativa porque $U^{el} < 0$. Isto é um detalhe que deve interessar aos cosmólogos.

Com o resultado (9.10.34), podemos expressar tudo em termos da pressão P :

$$\begin{aligned} \mu_k^{\circ(\bullet)}(P^{s.randôm}) &= \mu_k^{\circ(\bullet)}(P) + \int_P^{P-P^{el}} \left(\frac{\partial \mu_k^{\circ(\bullet)}}{\partial P'} \right)_{TN} dP' = \\ &= \mu_k^{\circ(\bullet)}(P) + \int_P^{P-P^{el}} \left(\frac{\partial V^{s.randôm}}{\partial N_k} \right)_{P^{s.randôm} T N_{-k}} dP' \approx \\ &\approx \mu_k^{\circ(\bullet)}(P) - P^{el} \cdot \left(\frac{\partial V^{s.randôm}}{\partial N_k} \right)_{P^{s.randôm} T N_{-k}} \end{aligned} \quad (9.10.35)$$

A alteração do volume da solução provocada pelo acréscimo de íons é geralmente pequena. Para a imaginada solução randômica, podemos supor o mesmo. Desta forma podemos desprezar o termo adicional para $k \neq 0$ e igualar $\mu_k^{\bullet}(P^{s.randôm})$ e $\mu_k^{\bullet}(P)$ no resultado (9.10.31). Para o solvente ($k=0$), podemos aproximar a derivada $\partial V^{s.randôm} / \partial N_0$ pelo volume molar do solvente puro:

$$\mu_k(P, T, x_1, \dots, x_s) = \begin{cases} \mu_k^\circ(P, T) + RT \ln x_k + \frac{v_0^\circ R}{24\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B} \frac{\left(\sum_{j=1}^s q_j^2 \hat{c}_j\right)^{3/2}}{\sqrt{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}} & \text{para } k = 0 \\ \mu_k^\bullet(P, T) + RT \ln x_k - \frac{q_k^2 R}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B} \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^s q_j^2 \hat{c}_j}}{\sqrt{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}} & \text{para } k \neq 0 \end{cases}$$

$$(9.10.36)$$

Com este resultado pode-se calcular a depressão do ponto de congelamento ou a elevação do ponto de ebulição ou se pode descrever o equilíbrio de reações químicas que envolvem as espécies iônicas. Apesar dos argumentos bastante duvidosos usados na dedução deste resultado, a fórmula (9.10.36) descreve muito bem os resultados experimentais para baixas concentrações. Enquanto

$$\frac{1}{q_{el}} \sqrt{\sum_{j=1}^s q_j^2 \hat{c}_j} < 0,07 (\text{litró})^{-1/2} \quad \text{com } q_{el} = \text{carga elementar} \quad (9.10.37)$$

pode-se usar o resultado (9.10.36) como uma boa descrição dos eletrólitos. A teoria de eletrólitos para altas concentrações é ainda um desafio da física teórica.