

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Bruno Murillo Roncoleta
Gabrielle Siffoni Galhacas
Juliana S. da C. Silva
Marcelly Santana
Pietro Salomão de Sá

Regra das fases de Gibbs para sistemas com um ou dois componentes

São Paulo, 2018

SUMÁRIO

Diagrama de Fases.....	2
Regra das fases de Gibbs.....	2
Sistema com um componente.....	3
Sistema com dois componentes.....	4

DIAGRAMA DE FASE

Para melhor compreensão dos diagramas de fases, alguns conceitos básicos devem ser entendidos, sendo eles fase, componentes e graus de liberdade ou variância.

Fase: O conceito de fase aborda a composição dos componentes do sistema e como eles se comportam em conjunto, ou seja, se são miscíveis ou imiscíveis, além disso, está diretamente ligado aos estados da matéria sendo eles sólido, líquido e gasoso. Caso o sistema possua apenas água, porém, estando ela na forma líquida e sólida observamos duas fases. Já se temos uma mistura de água e álcool observamos apenas uma fase pois os componentes são totalmente miscíveis, ao contrário da água e óleo que são imiscíveis, portanto observamos duas fases. A representação desse conceito é dada pela letra **P**.

Componentes: Se trata dos constituintes que compõem o sistema. No entanto, se o sistema é formado por componentes que irão sofrer reações químicas há uma complexidade maior, pois o número de componentes pode não ser o mesmo de constituintes. De acordo com Domingues, *et al.*:

Um constituinte é toda espécie química (íon, molécula) existente no sistema, enquanto o componente é uma espécie química independente. Por exemplo, seja um sistema no qual se estuda a decomposição do carbonato de lítio. Como nessa reação teremos como produto o óxido de lítio e o gás carbônico, podemos afirmar que nesse sistema haverá três constituintes, mas apenas dois componentes uma vez que se dois constituintes forem explicitados o terceiro não é independente e pode ser determinado a partir dos outros dois através de cálculos estequiométricos.

A representação desse conceito é dada pela letra **C**.

Graus de liberdade ou variância: é o número mínimo de variáveis que obrigatoriamente deve ser informado para que seja possível definir um sistema em equilíbrio. Essas variáveis são chamadas de variáveis intensivas que são aquelas que não dependem do tamanho do sistema, tais como, temperatura, pressão e volume molar (Domingues, *et al.*). O grau de liberdade é representado pela letra **F**.

Regra das Fases de Gibbs

Dados os conceitos de fase, componentes e graus de liberdade é possível abordar a regra das fases, que diz que **F** é calculado a partir de um sistema composto por **C** componentes e **P** fases em equilíbrio pela relação:

$$F = C - P + 2$$

Sendo o último termo (2), relacionado a pressão e temperatura.

Potencial Químico

O potencial químico é a tendência de uma substância mudar de estado físico. O potencial químico de uma substância pura depende da temperatura e pressão (Domingues, *et al.*). A uma dada temperatura e pressão, quando o potencial químico de uma fase é menor que o das demais fases, essa fase é predominante. O equilíbrio entre duas fases se dá quando ambas as fases possuem o mesmo potencial químico.

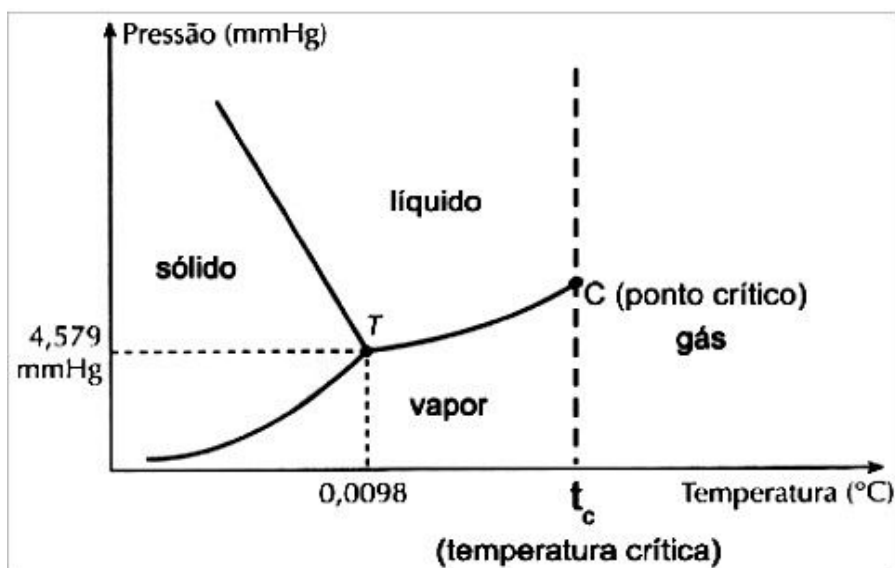
Sistema de um componente

Pela regra das fases, um sistema de um componente ($C=1$), por exemplo água pura, o grau de liberdade será dado por $F = 1 - P + 2$, ou seja, $F = 3 - P$. Logo, observamos que para a descrição de um sistema com $P = 1$ precisaremos de duas variáveis, para $P = 2$ uma variável e para $P = 3$ não é necessário nenhuma variável.

Como mostrado no diagrama da água abaixo, há três áreas correspondendo às fases sólida, líquida e gasosa. Essas áreas são delimitadas por linhas que definem uma sequência de pontos em que a matéria está em equilíbrio entre duas fases. Além disso, o ponto triplo é aquele em que, seguidas as condições de pressão e temperatura, a substância está em equilíbrio com as três fases. O ponto triplo é invariante, ou seja, só encontraremos água nos três estados quando a temperatura for de $0,0098\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a pressão $0,0060\text{ atm}$.

Analisando o diagrama é possível identificar que a fase sólida se dá a partir de baixas temperaturas e altas pressões, a fase gasosa em baixas pressões e altas temperaturas e a líquida em uma região intermediária.

Ilustrando a regra de fases: para encontrarmos qualquer que seja o ponto nas áreas das fases é necessário determinar duas variáveis pressão e temperatura, já se o ponto estiver sobre a linha de equilíbrio só precisamos de uma variável definida.



(manualdaquimica.uol.com.br)

Sistema com dois componentes

Para um diagrama de sistema binário, tem-se que observar as variáveis intensivas como temperatura, pressão e composição da fase. Sendo $C = 2$, temos diversas possibilidades das variáveis representadas na tabela abaixo. Se pensarmos em duas fases em equilíbrio, escolhendo uma temperatura e uma pressão, quais duas fases podem ser mantidas em equilíbrio, haverá dois graus de liberdade, representada pela equação da regra de Gibbs: $2 + F = 2 + 2 \rightarrow F = 2$.

Se considerarmos um sistema com dois componentes disposto entre uma projeção nos eixos (x, y e z), mas não pode ser projetada em um diagrama tridimensional.

Um sistema deste devemos considerar que os componentes devem ter a mesma estrutura cristalina, já um sistema de dois componentes eutéticos é característico da transformação de um líquido em dois sólidos (α e β). Sendo pela leitura de um diagrama de fase de dois componentes, temos que a letra grega α , β e γ para fase sólida.

Número de Componentes, C	Número de fases, P	Graus de liberdade, F
1	1	2 (T, P)
1	2	1 (T ou P)
1	3	0
2	1	3 (T, P, C_{α})
2	2	2 (T, P)
2	3	1 (T ou P)
2	4	0

* Composição das fases

Tabela 1: dados das possibilidades para fases para um sistema unitário e binário
(<http://www.fem.unicamp.br/>)

Um exemplo de diagrama para sistemas de dois componentes:

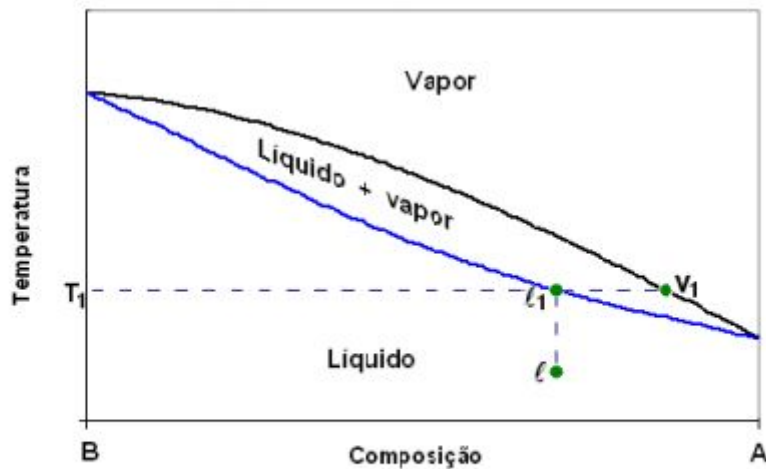


Figura 4. 5 - Diagrama de fases líquido-vapor de um sistema binário, a pressão constante, no qual A é o líquido mais volátil

Podemos obter pela leitura do gráfico, que ao aquecermos a solução l (ponto verde), notamos que o sistema atinge a fase de ebulição quando chega na temperatura T_1 e que nesta temperatura a composição de vapor está em equilíbrio com l_1 , assim podemos notar que o primeiro traço é mais rico no componente A ($Y_a > X_b$). Na região bifásica temos $F=1$ e a medida que a temperatura aumenta mais vapor é gerado e dessa forma tanto a composição do vapor e da solução irão acompanhar as curvas do gráfico; sendo Y valor coluna da fase líquida e X coluna da vapor.

Regra da alavanca: Quando se tem um sistema de dois componentes e sendo eles de composição eutética (formação de duas fases ao mesmo tempo, durante a solidificação de um líquido, líquido se transformando em dois sólidos), ao obter essas duas fases é de extrema importância se ter a quantidade relativa de um deles, logo é necessário o uso da regra da alavanca dada pela concentração da liga do ponto em questão pela diferença da concentração de uma fase X sendo proporcional a diferença entre a concentração de X pela concentração de Y. Fórmula abaixo:

$$\% \alpha = \frac{C_\beta - C_0}{C_\beta - C_\alpha} \cdot 100\% \quad \text{e} \quad \% \beta = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \cdot 100\%$$

onde:

C_0 - Concentração da liga no ponto em questão;

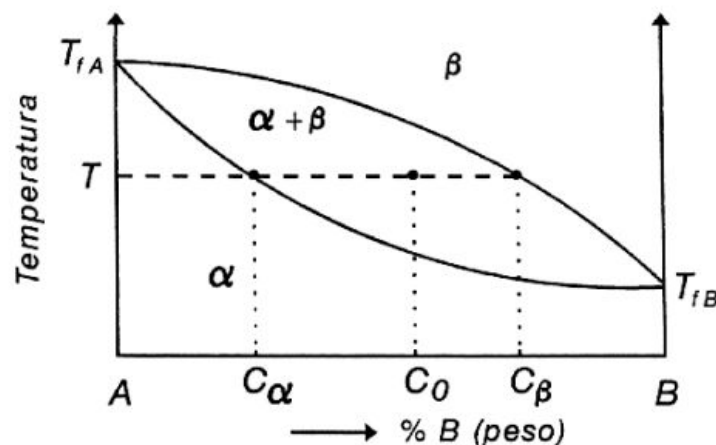
C_α - Concentração da fase α ;

C_β - Concentração da fase β ;

$\% \alpha$ - Percentagem da fase α ;

$\% \beta$ - Percentagem da fase β .

Gráfico: Cálculo de regra da alavanca



(www.unicamp.com.br)

Quando o sistema entra na região de duas fases, não é mais possível para controlar independente a temperatura e a pressão podem ser controladas, ou seja a única maneira de controlar a pressão na linha de duas fases é aumentando a temperatura. De acordo com a citação de Domingues:

Quatro variáveis termodinâmicas que podem descrever o sistema incluem temperatura (T), pressão (p), fração molar do componente 1 na fase líquida (x_{1L}) e fração molar do componente 1 na fase de vapor (x_{1V}). No entanto, como duas fases estão presentes ($P = 2$) em equilíbrio, apenas duas dessas variáveis podem ser independentes ($F = 2$). Isso ocorre porque as quatro variáveis são limitadas por duas relações: a igualdade dos potenciais químicos componente 1 líquido e do vapor de componente 1, e a correspondente igualdade do componente 2.

Conclusão

Portanto, para que se possa observar que a regra de Gibbs nos auxilia na leitura do diagrama de fases, para que possamos encontrar quantidade relativa de uma substância através das variáveis pressão, temperatura e composição, estas 3 são uma dos principais parâmetros para observar o comportamento de uma substância ou mistura através da mudança de fase.

REFERÊNCIA

2005. ATKINS, Peter. et al. **Físico-Química**. 9°. ed. p. 113

CARAM, Rubens. Disponível em:

<<http://www.fem.unicamp.br/~caram/capitulo9.pdf>> Acesso em: 04 de Novembro de 2018

DOMINGUES, MATENCIO. Disponível em:

<http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/09/FQ_II_Diagramasdefase.pdf> Acesso em: 04 de Novembro de 2018

