

SMM0562 – Termodinâmica dos Materiais

**Aula 4 – Equilíbrio em Sistemas
Termodinâmicos**

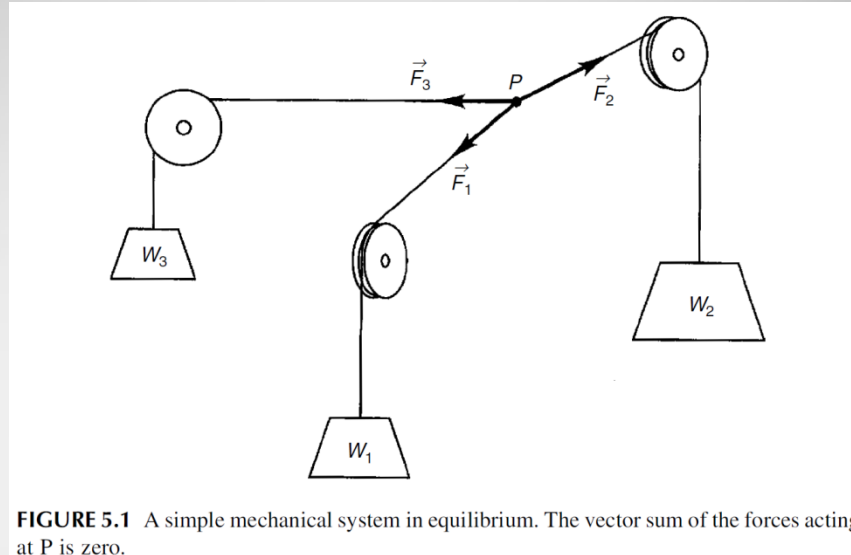
Prof. Eduardo Bellini Ferreira

Departamento de Engenharia de Materiais –
EESC/USP

Noção de equilíbrio

Um sistema entra em equilíbrio em um dado ambiente ou vizinhança.

O estado de equilíbrio do pode ser alterado através da mudança de estado do entorno ou vizinhança.



$$\sum_i \vec{F}_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i F_{ix} = 0 \quad \sum_i F_{iy} = 0 \quad \sum_i F_{iz} = 0$$

1. É um estado de repouso: nenhuma mudança pode ocorrer em um sistema que alcançou o equilíbrio exceto pela ação de influências que se originam no exterior do complexo sistema/vizinhança.
2. É um estado balanceado: se o estado de equilíbrio do sistema é perturbado através de uma influência exterior, ele retornará à mesma condição inicial quando entrar novamente em repouso.

Estado estacionário (não varia com o tempo)

- **Dois tipos:**

- Estado de equilíbrio
- Estado estável (para manter o estado constante, no exemplo ao lado, calor precisa ser fornecido ao sistema continuamente – não é um estado de equilíbrio).

- **Teste:** se o sistema for isolado do seu entorno por um contorno rígido, isolante térmico e impermeável, e então se alterar, então o estado era de estabilidade, e não de equilíbrio.

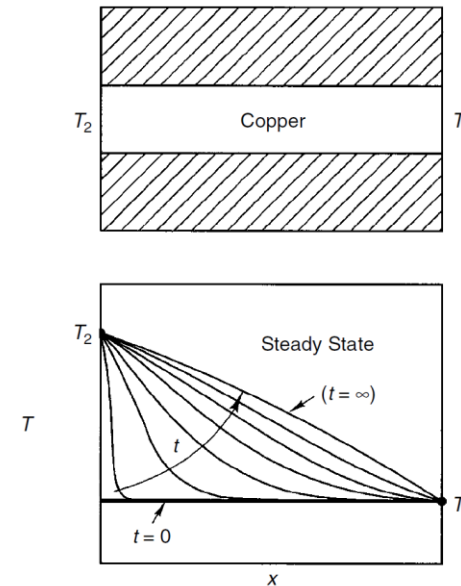


FIGURE 5.2 The thermally insulated copper rod achieves a time invariant (steady state) temperature distribution if and only if the temperatures at the ends are maintained constant with time.

Um sistema em equilíbrio não troca matéria ou energia (na forma de calor ou trabalho) com seu entorno, então isolá-lo não causa nenhum efeito em seu estado.

Estado de equilíbrio

- A condição interna de qualquer sistema que alcançou o equilíbrio com seu entorno será idêntica à condição de qualquer outro sistema que alcançou o mesmo estado de equilíbrio, mas estando isolado de seu entorno durante o processo.
- Se estabelecermos um critério para determinar as **condições características do estado de repouso final, típicas da condição interna de um sistema isolado em equilíbrio**, então o conjunto de relações resultante será geral para qualquer sistema, estando isolado ou não de sua vizinhança enquanto se aproximava do equilíbrio.

(J. Willard Gibbs)

Sistemas isolados são mais simples de serem compreendidos e tratados termodinamicamente!

Mudança de entropia para um sistema isolado

- Como não há nenhuma troca de matéria ou energia com a vizinhança, pois **o sistema é isolado**, independente do processo que ocorre no interior do sistema, nenhuma entropia é transferida através do contorno: $\Delta S_{trans} = 0$.
- A energia interna, o volume e a matéria de um sistema isolado por um contorno isolante térmico, rígido e impermeável não podem mudar.
- Então, a mudança total de entropia para um sistema isolado (não importando que processo espontâneo produziu tal mudança) resulta inteiramente da produção de entropia dentro do sistema.
- A 2ª Lei garante que a produção de entropia é sempre positiva.
- Portanto, **para qualquer processo real que ocorre em um sistema isolado, a entropia total do sistema só pode aumentar.**

Critério para o equilíbrio em um sistema isolado – vale para qualquer sistema em equilíbrio com sua vizinhança!

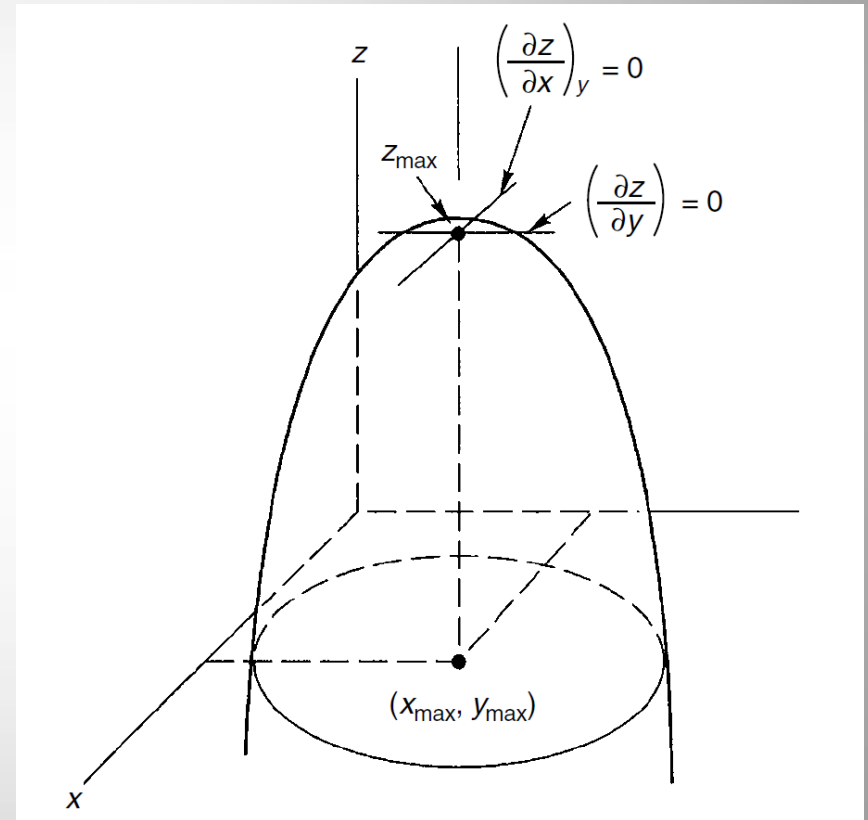
- Em um sistema **isolado**, o estado de equilíbrio é o estado que possui o **máximo valor de entropia que o sistema pode exibir**.
- Isso não significa que o valor de entropia é um máximo absoluto, mas sim o máximo possível considerando as condições de isolamento do sistema (é um máximo local).
- Ou seja, se o sistema fosse aberto e entropia pudesse fluir para dentro do sistema, um valor maior de entropia poderia ser alcançado, mas não seria indicativo do equilíbrio.
- Considere agora um sistema aberto em transformação (trocando calor, trabalho e matéria com sua vizinhança).
- Quando esse sistema aberto (geral) alcança finalmente o equilíbrio com sua vizinhança, a condição interna do sistema é caracterizada por um conjunto de relações (equações) entre suas propriedades, chamadas de **condições para o equilíbrio**.
- Se então isolarmos esse sistema, nenhuma transformação adicional ocorrerá.
- **As equações que definem o estado de equilíbrio de um sistema geral, que alcançou o equilíbrio por um caminho arbitrário, serão idênticas às equações que caracterizam o equilíbrio de um sistema isolado enquanto se transformava.**

**Critério para o equilíbrio em um sistema isolado –
vale para qualquer sistema em equilíbrio com sua vizinhança!**

- Embora o critério que determina o estado de equilíbrio para um sistema isolado não seja válido para qualquer sistema (em geral), as relações entre as propriedades do sistema derivadas segundo esse critério (as condições para o equilíbrio) serão as mesmas para qualquer sistema.
- **As condições para o equilíbrio derivadas para um sistema isolado serão as mesmas para qualquer sistema que tenha alcançado um estado de equilíbrio, não importando a história na qual o sistema alcançou o equilíbrio (isto é, estava aberto ou fechado, ou houve misturas dessas duas situações).**

Formulação matemática das condições gerais para o equilíbrio

- A princípio devemos encontrar o valor das variáveis que correspondem ao valor extremo (no caso da entropia, é o máximo da função).
- Mas há duas complicações:
 - A entropia pode ser uma função de um número muito grande de variáveis
 - As variáveis que descrevem a mudança de entropia não são independentes entre si em um sistema isolado (máximo restrito)



Formulação matemática das condições gerais para o equilíbrio

- Por exemplo, no caso de (x, y) serem variáveis independentes (caso não restrito):

$$z = z(x, y)$$

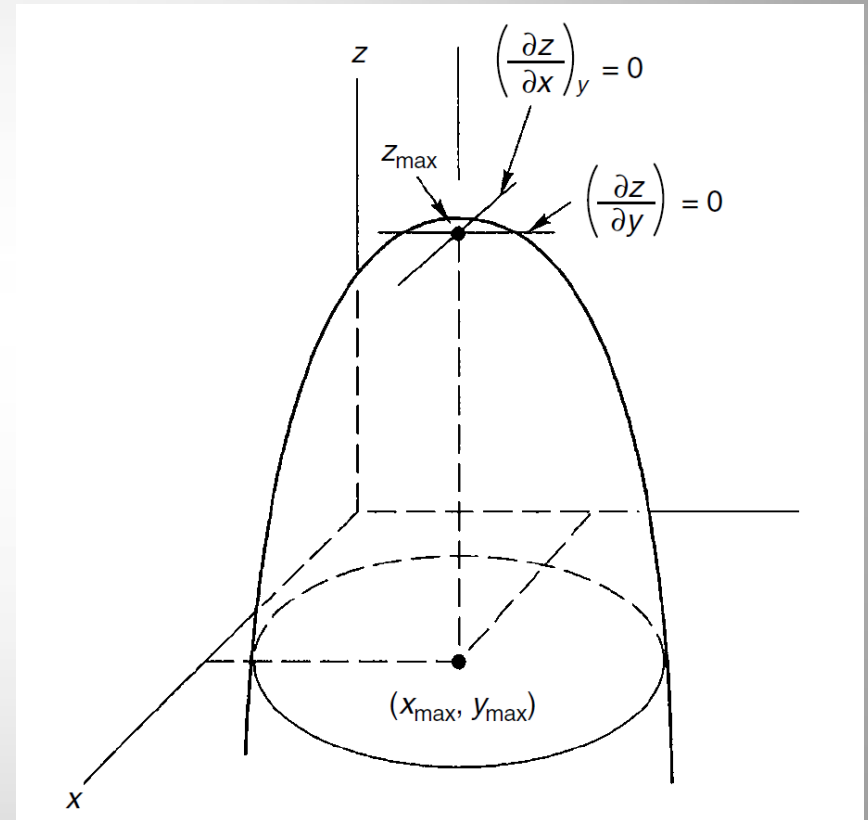
- Escrevendo a forma diferencial:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

- O valor extremo ocorre quando

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0$$

simultaneamente.



Formulação matemática das condições gerais para o equilíbrio

- Generalizando para n variáveis

$$z = z(u, v, x, y, \dots)$$

- Escrevendo a forma diferencial:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{x,y,v,\dots} du + \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_{x,y,u,\dots} dv + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,u,v,\dots} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x,u,v,\dots} dy + \dots$$

- O valor extremo ocorre quando

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{x,y,v,\dots} = 0; \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_{x,y,u,\dots} = 0; \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,u,v,\dots} = 0; \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x,u,v,\dots} = 0; \dots$$

simultaneamente.

Formulação matemática das condições gerais para o equilíbrio

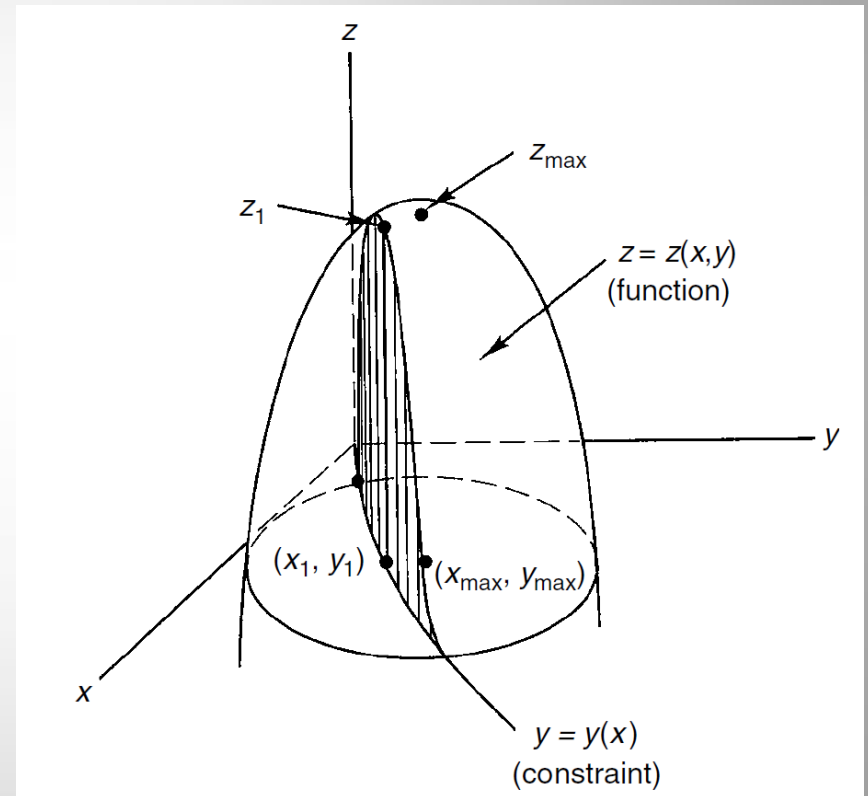
- Mas para sistemas isolados, as variáveis não podem ser consideradas independentes entre si (máximo restrito):

$$z = z(x, y)$$

- Teremos, por exemplo, que

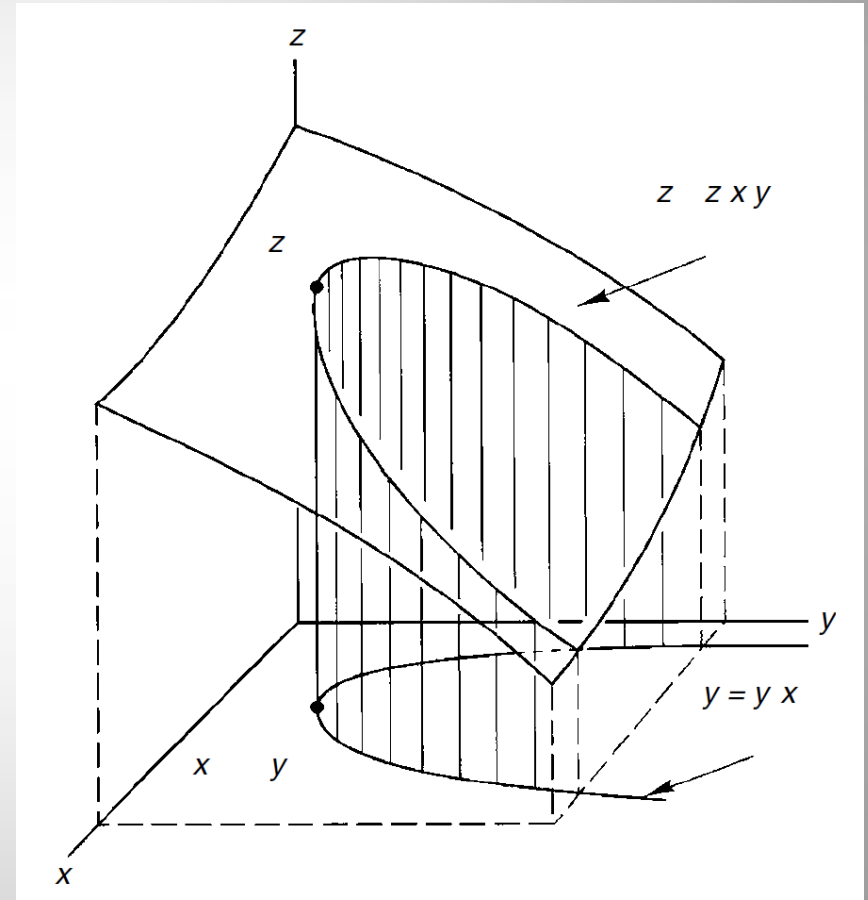
$$y = y(x)$$

- Essa é considerada uma restrição operando sobre o sistema.



Formulação matemática das condições gerais para o equilíbrio

- Também vale para funções monotônicas em x e y .



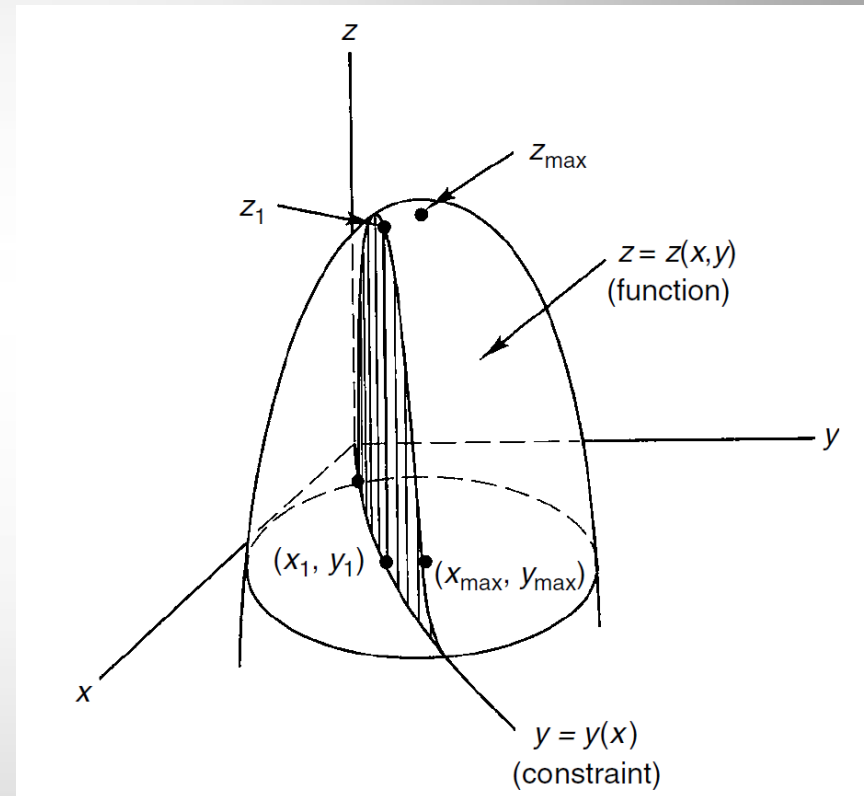
Formulação matemática das condições gerais para o equilíbrio

- Generalizando para uma função de n variáveis:
$$z = z(u, v, x, y, \dots)$$
- E um conjunto adicional de m equações ($n < m$) entre as variáveis

$$u = u(x, y, \dots)$$

$$v = v(x, y, \dots)$$

- Devemos eliminar as variáveis dependentes, o que resulta em uma expressão de z função de $(n - m)$ variáveis independentes, e então resolver da mesma forma anterior.



Exemplo 5.1 – Substituição direta para eliminação das variáveis dependentes:

$$z = xu + yv$$

mas

$$u = x + y + 12$$

$$v = x - y - 8$$

eliminando as variáveis dependentes por substituição:

$$z = x(x + y + 12) - y(x - y - 8)$$

e simplificando:

$$z = x^2 + 12x + 2xy - 8y - y^2$$

encontrando a forma diferencial:

$$dz = (2x + 12 + 2y)dx + (2x - 8 - 2y)dy$$

O máximo ocorre quando $dz = 0$, o que encontramos quando simultaneamente:

$$2x + 12 + 2y = 0$$

$$2x - 8 - 2y = 0$$

O que resulta em $x = -1$ e $y = -5$. O máximo é $z = 14$.

Exemplo 5.2 – Outro método de resolução (**importante quando as equações de restrição não são explícitas**):

$$z = xu + yv$$

mas

$$u = x + y + 12$$

$$v = x - y - 8$$

Encontrando as formas diferenciais:

$$dz = udx + xdu + vdy + ydv$$

$$du = dx + dy$$

$$dv = dx - dy$$

Eliminando a dependência na forma diferencial:

$$dz = udx + x(dx + dy) + vdy + y(dx - dy)$$

Simplificando, coletando termos correspondentes:

$$dz = (u + x + y)dx + (v + x - y)dy$$

O máximo ocorre quando $dz = 0$, o que encontramos resolvendo simultaneamente:

$$u + x + y = 0$$

$$v + x - y = 0$$

Finalmente, substituímos as equações de restrição de u e v :

$$(x + y + 12) + x + y = 0 \rightarrow 2x + 2y + 12 = 0$$

$$(x - y - 8) + x - y = 0 \rightarrow 2x - 2y - 8 = 0$$

Exemplo de equação de restrição não explícita – não pode ser resolvida pelo método do exemplo 5.1

$$x^2 y u \ln u = 12$$

Estratégia geral para encontrar as condições para o equilíbrio

1. Escreva a expressão diferencial para a mudança de entropia de um sistema em um processo arbitrário, incluindo explicitamente os termos para todas as possíveis variações no estado do sistema;
2. Escreva as expressões diferenciais que descrevem as restrições que se aplicam ao sistema devido à consideração de que o mesmo é isolado de sua vizinhança;
3. Use as restrições de isolamento para eliminar variáveis dependentes na expressão diferencial para a mudança de entropia no sistema. O resultado é uma expressão da mudança de entropia em função apenas das variáveis independentes;
4. Iguale a zero os coeficientes da nova expressão. Essas expressões (que denotam um valor extremo para a entropia) são as condições para o equilíbrio para o sistema.

Aplicação – equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

- Cada fase é tratada como um subsistema, de uma única fase (homogêneo), e com seu próprio conjunto de propriedades intensivas e extensivas.
- Todas as propriedades extensivas do sistema será o resultado da soma das propriedades das partes (subsistemas): S' , V' , U' , H' , F' , e G' .
- O apóstrofo marca as propriedades extensivas.
- Mas o contorno entre as fases não é impermeável, e matéria pode fluir entre as fases (cada fase é um subsistema aberto).

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

$$dS'_{sys} = d(S'^{\alpha} + S'^{\beta}) = dS'^{\alpha} + dS'^{\beta}$$

considerando a fase α

$$U'^{\alpha} = U'^{\alpha}(S'^{\alpha}, V'^{\alpha}, n^{\alpha})$$

$$dU'^{\alpha} = T^{\alpha}dS'^{\alpha} - P^{\alpha}dV'^{\alpha} + \mu^{\alpha}dn^{\alpha}$$

Essa expressão introduz o conceito de potencial químico, μ :

$$\mu^{\alpha} = \left(\frac{\partial U'^{\alpha}}{\partial n^{\alpha}} \right)_{S', \alpha, V', \alpha}$$

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Rearranjando a expressão de dU'^α para a entropia

$$dS'^\alpha = \frac{1}{T^\alpha} dU'^\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV'^\alpha - \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} dn^\alpha$$

Agora fazendo o mesmo para a fase β

$$dS'^\beta = \frac{1}{T^\beta} dU'^\beta + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV'^\beta - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} dn^\beta$$

Somando:

$$\begin{aligned} dS'_{sys} &= dS'^\alpha + dS'^\beta \\ &= \left[\frac{1}{T^\alpha} dU'^\alpha + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} dV'^\alpha - \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} dn^\alpha \right] \\ &\quad + \left[\frac{1}{T^\beta} dU'^\beta + \frac{P^\beta}{T^\beta} dV'^\beta - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} dn^\beta \right] \end{aligned}$$

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Considerando as restrições de um **sistema fechado**:

Como **não há trocas através do contorno**
(**$U'_{sys} = constante$**):

$$dU'_{sys} = d(U'^{\alpha} + U'^{\beta}) = dU'^{\alpha} + dU'^{\beta}$$

$$dU'_{sys} = dU'^{\alpha} + dU'^{\beta} = 0$$

$$\mathbf{dU'^{\alpha} = -dU'^{\beta}}$$

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Considerando as restrições de um **sistema fechado**:

Como **o contorno do sistema é rígido**
(**$V'_{sys} = \text{constante}$**):

$$dV'_{sys} = d(V'^{\alpha} + V'^{\beta}) = dV'^{\alpha} + dV'^{\beta}$$

$$dV'_{sys} = dV'^{\alpha} + dV'^{\beta} = 0$$

$$\mathbf{dV'^{\alpha} = -dV'^{\beta}}$$

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Considerando as restrições de um **sistema fechado**:

Como **o contorno do sistema é impermeável**
(**$n_{sys} = constante$**):

$$dn_{sys} = d(n^{\alpha} + n^{\beta}) = dn^{\alpha} + dn^{\beta}$$

$$dn_{sys} = dn^{\alpha} + dn^{\beta} = 0$$

$$\mathbf{dn^{\alpha} = -dn^{\beta}}$$

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Aplicando as restrições de um sistema fechado:

$$dU'^{\alpha} = -dU'^{\beta}$$

$$dV'^{\alpha} = -dV'^{\beta}$$

$$dn^{\alpha} = -dn^{\beta}$$

na expressão para dS'_{sys} :

$$dS'_{sys} = \frac{1}{T^{\alpha}} dU'^{\alpha} + \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dV'^{\alpha} - \frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} dn^{\alpha} -$$
$$\frac{1}{T^{\beta}} dU'^{\alpha} - \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} dV'^{\alpha} + \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} dn^{\alpha}$$

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Coletando os termos semelhantes:

$$dS'_{sys} = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU'^\alpha + \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) dV'^\alpha - \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) dn^\alpha$$

Assim dS'_{sys} é expressa apenas em função de variáveis independentes.

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Igualando a zero:

$$dS'_{sys} = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU'^\alpha + \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) dV'^\alpha - \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) dn^\alpha = 0$$

Encontramos as condições para o equilíbrio:

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \rightarrow \mathbf{T^\alpha = T^\beta} \text{ (equilíbrio térmico)}$$

$$\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} = 0 \rightarrow \mathbf{P^\alpha = P^\beta} \text{ (equilíbrio mecânico)}$$

$$\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0 \rightarrow \mathbf{\mu^\alpha = \mu^\beta} \text{ (equilíbrio químico)}$$

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

- Em outras palavras, um sistema unário de duas fases estará em equilíbrio quando a temperatura, a pressão e o potencial químico das duas fases forem iguais.
- Essas condições para o equilíbrio têm aplicação geral, valem para sistemas fechados ou não.

Formulações alternativas do critério para o equilíbrio

- Por exemplo, considere um sistema mantido à **temperatura e pressão constantes**, e que muda entre dois estados I e II.
- A partir da definição de energia livre de Gibbs, podemos escrever para cada um dos estados:

$$G'^I = U'^I + P^I V'^I - T^I S'^I$$

$$G'^{II} = U'^{II} + P^{II} V'^{II} - T^{II} S'^{II}$$

- Considerando as restrições impostas:

$$P^I = P^{II} = P \text{ (processo isobárico)}$$

$$T^I = T^{II} = T \text{ (processo isotérmico)}$$

- A diferença de energia livre de Gibbs entre os dois estados pode ser escrita assim:

$$G'^{II} - G'^I = (U'^{II} - U'^I) + P (V'^{II} - V'^I) - T (S'^{II} - S'^I)$$

ou
$$\Delta G' = \Delta U' + P \Delta V' - T \Delta S'$$

(continua→)

Formulações alternativas do critério para o equilíbrio

- a mudança de energia interna $\Delta U'$ para qualquer processo real e irreversível, em sua forma mais geral, pode ser avaliada através da 1ª Lei da Termodinâmica:

$$\Delta U' = Q + W + W'$$

- Os outros dois termos da equação para $\Delta G'$ (slide 28) podem ser expressos em termos das variáveis de processo (calor e trabalho) associadas a um processo reversível, isotérmico (T constante) e isobárico (P constante) conectando os estados I e II:

$$W_{rev,T} = - \int_{V',I}^{V',II} P dV' = -P \int_{V',I}^{V',II} dV' = -P (V'^{II} - V'^{I}) = -P\Delta V'$$

$$Q_{rev,P} = \int_{S',I}^{S',II} T dS' = T \int_{S',I}^{S',II} dS' = T (S'^{II} - S'^{I}) = T\Delta S'$$

- Substituindo $\Delta U'$, $\Delta V'$ e $\Delta S'$ na expressão $\Delta G' = \Delta U' + P\Delta V' - T\Delta S'$:

$$\Delta G' = [Q + W + W'] - W_{rev,T} - Q_{rev,P}$$

(continua→)

Formulações alternativas do critério para o equilíbrio

$$\Delta G' = [Q + W + W'] - W_{rev,T} - Q_{rev,P}$$

ou $\Delta G' = [Q - Q_{rev,P}] + [W - W_{rev,T}] + W'$

- De acordo com a 2ª Lei, o calor absorvido durante um processo reversível conectando dois estados é maior que para qualquer processo irreversível conectando os mesmos estados: $Q_{rev} > Q$.
- O trabalho mecânico reversível é também sempre maior que o trabalho realizado através de qualquer processo irreversível: $W_{rev} > W$.
- Qualquer processo espontâneo pode ser arranjado a realizar trabalho não mecânico sobre a vizinhança: $W' < 0$.
- Portanto, **para qualquer mudança espontânea e irreversível em um sistema isotérmico e isobárico: $\Delta G' < 0$; e G' será mínima quando o sistema alcançar o equilíbrio.**

Formulações alternativas do critério para o equilíbrio

- Demonstrações como a dos slides anteriores para $\Delta G'$ podem ser realizadas para as outras formas de energia. Podemos assim afirmar:
 1. Para um sistema restrito a **entropia, volume e quantidade de matéria constantes**, a energia interna U' é mínima no equilíbrio.
 2. Em um sistema restrito à **entropia e pressão constantes**, uma mudança espontânea é acompanhada por uma diminuição da entalpia, e H' é mínima no equilíbrio.
 3. Em um sistema restrito à **temperatura e volume constantes**, uma mudança espontânea é acompanhada por uma diminuição da energia livre de Helmholtz, e F' é mínima no equilíbrio.
 4. E em um sistema restrito à **pressão e temperatura constantes**, a energia livre de Gibbs diminui com qualquer mudança espontânea, e G' é mínima no equilíbrio.

Formulações alternativas do critério para o equilíbrio

- No capítulo 5.5 do DeHoff, você encontra a derivação das condições para o equilíbrio considerando o critério do mínimo de energia interna U' para sistemas onde entropia, volume e quantidade de matéria são constantes.
- Observe que as condições encontradas são as mesmas obtidas considerando o critério do máximo de entropia S' para sistemas fechados.
- No entanto, aplicar o critério do mínimo de energia interna na prática é muito mais complexo: imagine montar um processo onde a entropia deva ser mantida constante...
- Como exemplo, assim como fizemos nos slides 19 a 27, a seguir encontraremos as condições para o equilíbrio considerando o critério do mínimo de energia livre de Gibbs G' para um sistema mantido à pressão, temperatura e quantidade de matéria constantes.

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

- Adotando o critério do mínimo de energia livre de Gibbs G' em um sistema com T , P e n constantes:

$$dG'_{sys} = d(G'^{\alpha} + G'^{\beta}) = dG'^{\alpha} + dG'^{\beta}$$

considerando a fase α , $G'^{\alpha} = G'^{\alpha}(T^{\alpha}, P^{\alpha}, n^{\alpha})$:

$$dG'^{\alpha} = -S'^{\alpha}dT^{\alpha} + V'^{\alpha}dP^{\alpha} + \mu^{\alpha}dn^{\alpha}$$

Essa expressão introduz uma definição diferente para o potencial químico, μ :

$$\mu^{\alpha} = \left(\frac{\partial G'^{\alpha}}{\partial n^{\alpha}} \right)_{T^{\alpha}, P^{\alpha}}$$

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Repetindo:

$$dG'^{\alpha} = -S'^{\alpha}dT^{\alpha} + V'^{\alpha}dP^{\alpha} + \mu^{\alpha}dn^{\alpha}$$

e fazendo o mesmo para a fase β :

$$dG'^{\beta} = -S'^{\beta}dT^{\beta} + V'^{\beta}dP^{\beta} + \mu^{\beta}dn^{\beta}$$

Somando, como G' é uma propriedade extensiva:

$$\begin{aligned}dG'_{sys} &= dG'^{\alpha} + dG'^{\beta} \\&= [-S'^{\alpha}dT^{\alpha} + V'^{\alpha}dP^{\alpha} + \mu^{\alpha}dn^{\alpha}] \\&\quad + [-S'^{\beta}dT^{\beta} + V'^{\beta}dP^{\beta} + \mu^{\beta}dn^{\beta}]\end{aligned}$$

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Considerando as restrições de um **sistema à temperatura constante (isotérmico)**.

$T_{sys} = constante$, mas observe que T é uma propriedade intensiva!

$$T_{sys} = T^{\alpha} = T^{\beta}$$

$$dT_{sys} = dT^{\alpha} = dT^{\beta} = 0$$

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Considerando as restrições de um **sistema à pressão constante (isobárico)**.

$P_{sys} = constante$, mas observe que P também é uma propriedade intensiva!

$$P_{sys} = P^{\alpha} = P^{\beta}$$

$$dP_{sys} = dP^{\alpha} = dP^{\beta} = 0$$

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Considerando as restrições de um **sistema com conteúdo de matéria constante**:

Por exemplo, **o contorno do sistema é impermeável** ($n_{sys} = \text{constante}$):

$$dn_{sys} = d(n^{\alpha} + n^{\beta}) = dn^{\alpha} + dn^{\beta}$$

$$dn_{sys} = dn^{\alpha} + dn^{\beta} = 0$$

$$\mathbf{dn^{\alpha} = -dn^{\beta}}$$

n_{sys} é uma propriedade extensiva, então a soma é possível.

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Aplicando as restrições de um sistema fechado:

$$dT^{\alpha} = dT^{\beta} = 0$$

$$dP^{\alpha} = dP^{\beta} = 0$$

$$dn^{\alpha} = -dn^{\beta}$$

na expressão para dG'_{sys} :

$$dG'_{sys}$$

$$= \left[-S'^{\alpha} \cancel{dT^{\alpha}} + V'^{\alpha} \cancel{dP^{\alpha}} + \mu^{\alpha} dn^{\alpha} \right] \\ + \left[-S'^{\beta} \cancel{dT^{\beta}} + V'^{\beta} \cancel{dP^{\beta}} - \mu^{\beta} dn^{\alpha} \right]$$

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Resultando:

$$dG'_{sys} = \mu^{\alpha} dn^{\alpha} - \mu^{\beta} dn^{\alpha}$$

Coletando os termos semelhantes:

$$dG'_{sys} = (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}) dn^{\alpha}$$

Assim dG'_{sys} é expressa apenas em função de variáveis independentes.

(continua→)

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

Igualando a zero:

$$dG'_{sys} = (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}) dn^{\alpha} = 0$$

Resolvendo: $dG'_{sys} = 0$ quando $(\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}) = 0$

encontramos a condição para o equilíbrio:

$$\mu^{\alpha} - \mu^{\beta} = 0 \rightarrow \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \text{ (equilíbrio químico)}$$

Equilíbrio em sistemas simples unários com duas fases

- Em outras palavras, um sistema unário de duas fases, mantido à temperatura, pressão e quantidade de matéria constantes, estará em equilíbrio quando o potencial químico das duas fases forem iguais.
- Como o sistema é mantido à temperatura e pressão constantes, **não é possível deduzir condições para o equilíbrio térmico e mecânico a partir desse critério para o equilíbrio!**
- **Uma argumentação equivalente pode ser desenvolvida considerando a entalpia e a energia livre de Helmholtz – faça como exercício!**