Sistemas de duas fases condensadas e uma fase gasosa

Num sistema de dois componentes, pela regra das fases, para 3 fases em equilíbrio a variância será:

$$v = n+2-f = 2+2-3 = 1$$

Portanto se escolher-se uma temperatura, a pressão e as composições das fases estarão determinadas para a coexistência das 3 fases em questão, e se escolher-se a pressão, a T e a composição estarão fixas. Existe, portanto, teoricamente uma única relação matemática que correlaciona T, P e composição (ou potencial químico). Esta relação é, em geral, complicada para 3 fases com composição variáveis, por isto se usa particularizar o sistema, por exemplo, considerando alguma fase com composição fixa, baseado na experiência de que realmente em alguns sistemas isto é muito próximo da verdade.
No que segue, se analisará sistemas de 2 componentes em que 2 fases (das três) serão de composição fixa e serão fases condensadas (sólidas ou líquidas) e a terceira será uma fase gasosa.

Considera-se como exemplo de equilíbrio de duas fases condensadas e uma gasosa, existente entre um metal M, seu óxido MO e oxigênio O2. As condições para que exista equilíbrio entre estas três fases podem ser determinadas, para dada temperatura e pressão, se determinar-se a constante de equilíbrio para a seguinte reação:

$$2M(S) + O2(g) \rightarrow 2MO(S) \quad (1)$$

Considere-se que o sistema é tal, que o óxido (de composição fixa) e a fase metálica são insolúveis mutuamente e que o oxigênio é insolúvel em ambas. A rigor isto não é verdade, pois o oxigênio é levemente solúvel no metal e também influi, mesmo que minimamente, na estequiometria dos óxidos metálicos. A constante de equilíbrio será então:

$$Ln\ K = Ln\ (1/pO2) \quad (2)$$

Já que a atividade do metal e a do óxido serão iguais a 1, pois os mesmos continuam no seu estado padrão, deve-se ter, pois:

$$\Delta G = -\ RT\ Ln\ K = +\ RT\ Ln\ pO2 \quad (3)$$

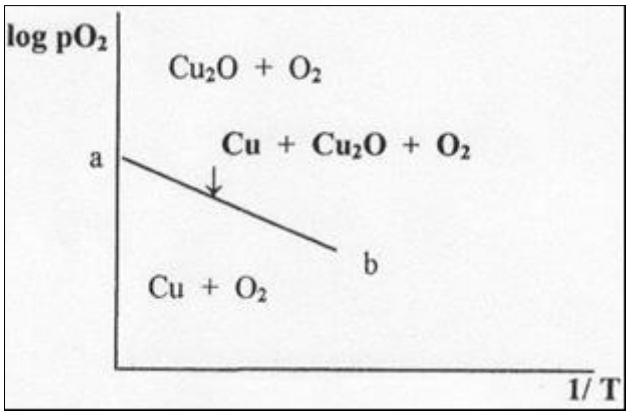
sendo $\Delta G°$, a variação de energia livre padrão que acompanha a reação (1).

Como $\Delta G°$ é função somente de T, vê-se que, para cada temperatura, o equilíbrio da reação se dará para uma única pressão de O2, isto é, o equilíbrio possui um grau de liberdade apenas. Se, para dada T, a pressão real de oxigênio num sistema fechado contendo M, MO e O2, for superior à pressão de equilíbrio, ocorrerá a oxidação do metal com a formação de MO até que a pO2=(pO2)eq quando se estabelecerá o equilíbrio, cessando a reação. Se, ao contrário, a pressão de oxigênio for inferior à pressão de equilíbrio, ocorrerá a redução do óxido até se estabelecer novamente o equilíbrio pela formação de suficiente oxigênio para levar a pO2 até o valor de equilíbrio. Por exemplo, para a reação:

$$4Cu + O2 \rightarrow 2CuO\ , \quad (4)$$

$$\Delta G° = –81.000 – 7,84T.logT + 58,0T \text{ cal para temperatura entre 298 e 1.356K}$$

Desta expressão de ΔG°, e lembrando de (3), pode-se obter log pO2 em função de 1/T e que pode ser representado pela linha ab na Figura 1. Esta linha representa a pressão de oxigênio necessária para manter em equilíbrio Cu, Cu2O e O2, para as diversas temperaturas. Acima da linha ab a fase metálica será instável e abaixo de ab, a fase oxido será instável e o sistema existirá sob a forma de Cu + O2.ΔG



Outro sistema que envolve o equilíbrio entre duas fases condensadas e uma fase gasosa é o de formação de carbonatos, que pode ser estudado de maneira similar. Por exemplo:

$$MgO(s) + CO2(g) \rightarrow MgCO3(s) \; ; \; K= 1/pCO2 \quad (5)$$

Neste caso, consideram-se as fases sólidas como sendo de composição fixa. Dada a relação entre ΔG° e K, tem-se que, para cada temperatura, ter-se-á uma única pressão de CO2 que permitirá o equilíbrio entre o óxido e o carbonato. Para pressões de CO2 maiores do que esta, o sistema existirá sob a forma de MgCO3 + CO2; para pressões menores, ter-se-á apenas MgO + CO2. Para se ter as três fases em equilíbrio, isto só ocorrerá para uma dada pressão de CO2 para cada temperatura.