

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 19
N.º 79

Sala 5
Gab. -
Est. 56
Tab. 19
N.º 79

Universidade de Coimbra
Biblioteca Geral
Coimbra

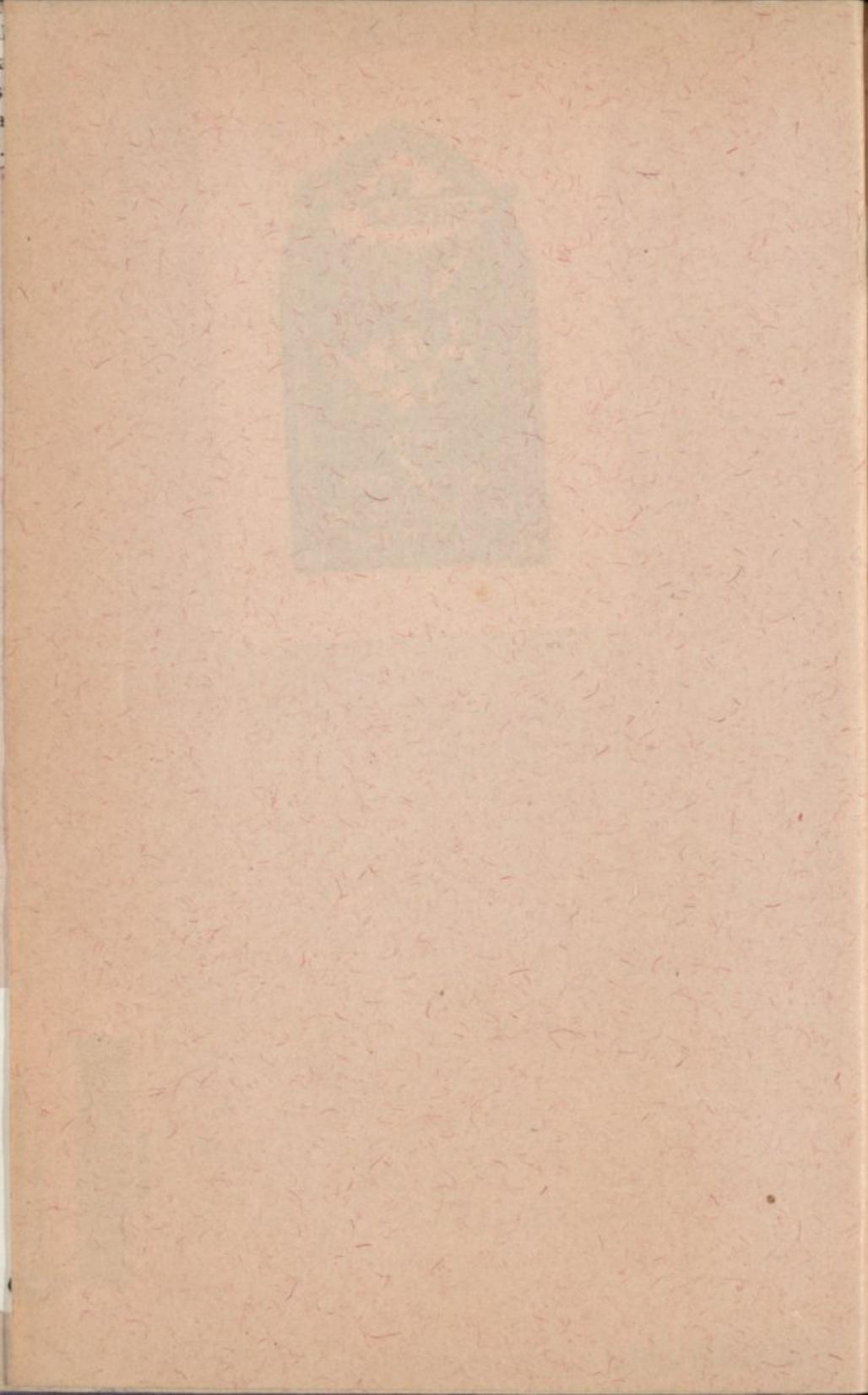


UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Biblioteca Geral

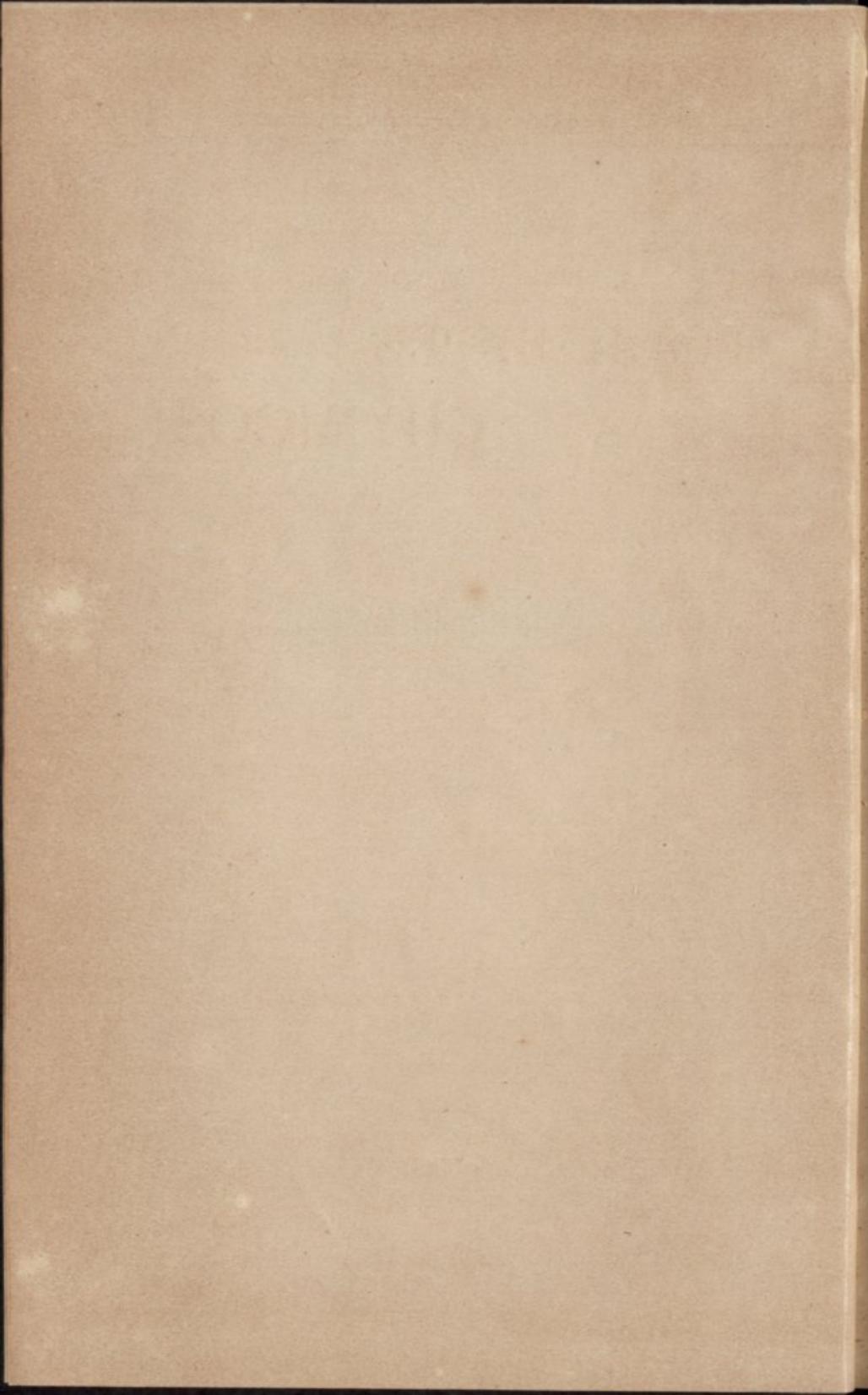


1301500038

b24475130



EQUILIBRIOS CHYMICOS

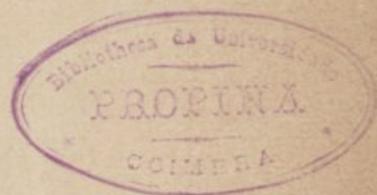


CATALOGALO

3214

ANSELMO FERRAZ DE CARVALHO

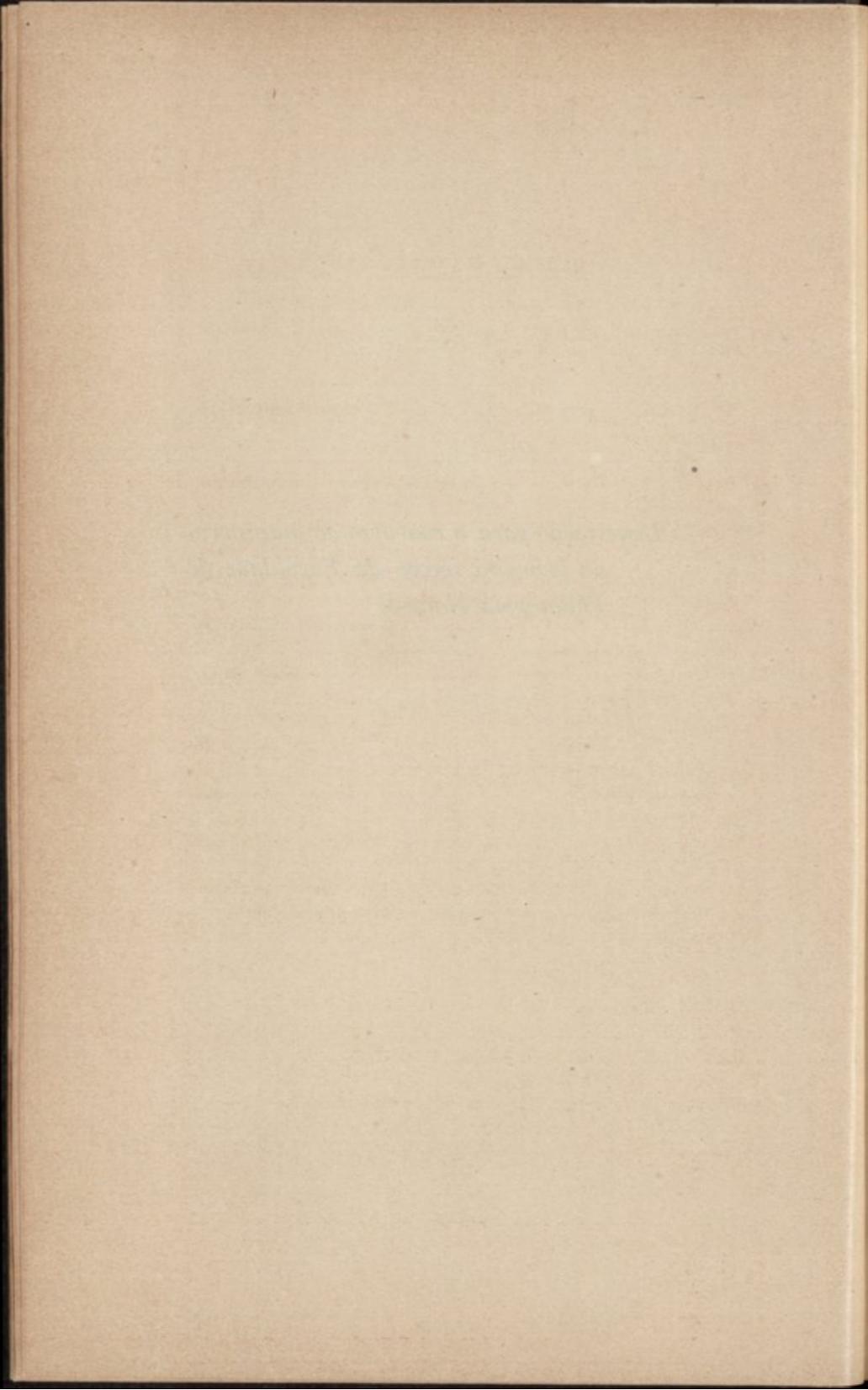
EQUILIBRIOS CHYMICOS



COIMBRA
IMPRESA DA UNIVERSIDADE
1902

FOURTH EDITION
CHYMICS

*Dissertação para o concurso ao magisterio
na primeira secção da Faculdade de
Philosophia Natural.*



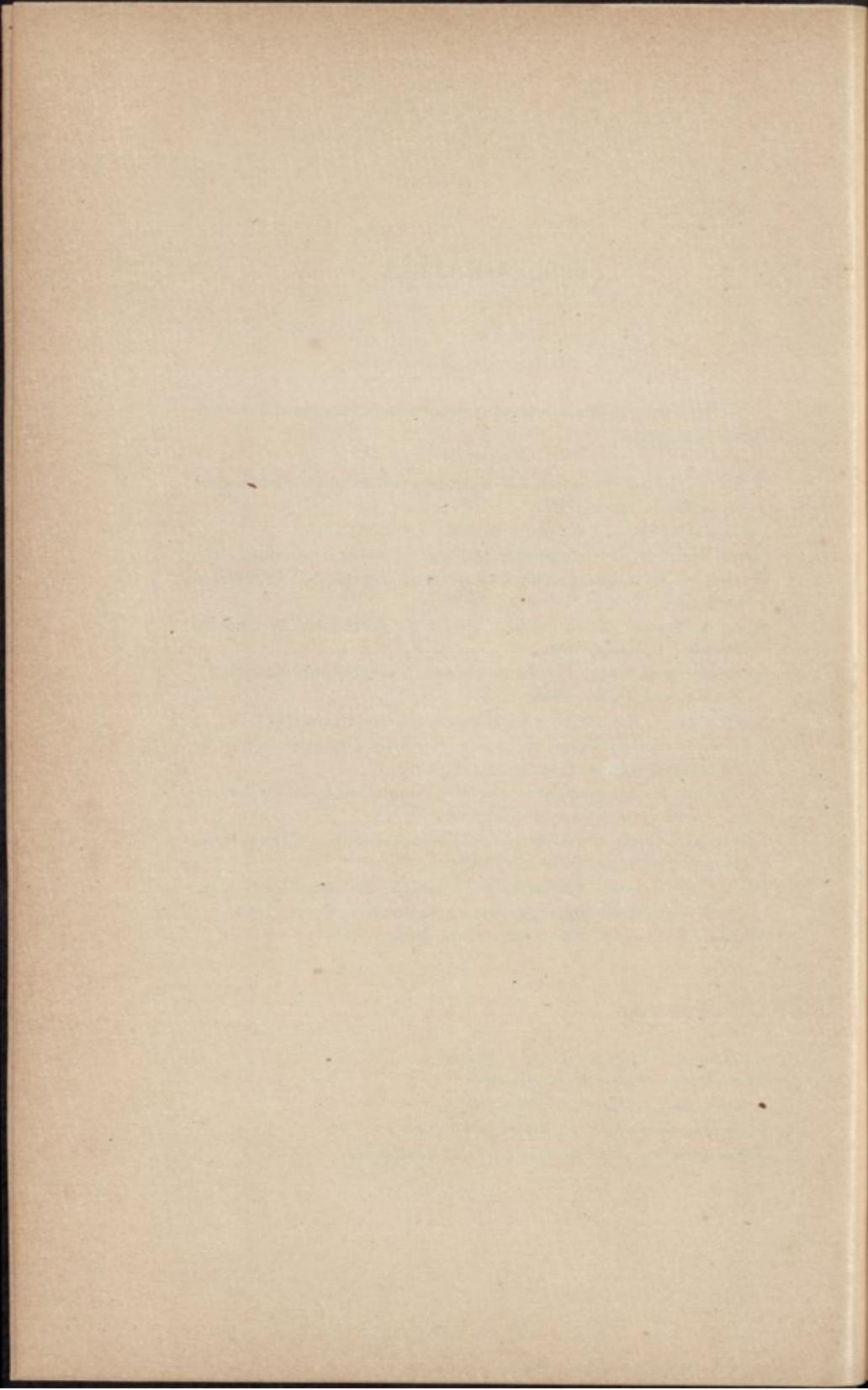
BIBLIOGRAPHIA

Na elaboração deste trabalho recorreremos especialmente aos livros seguintes:

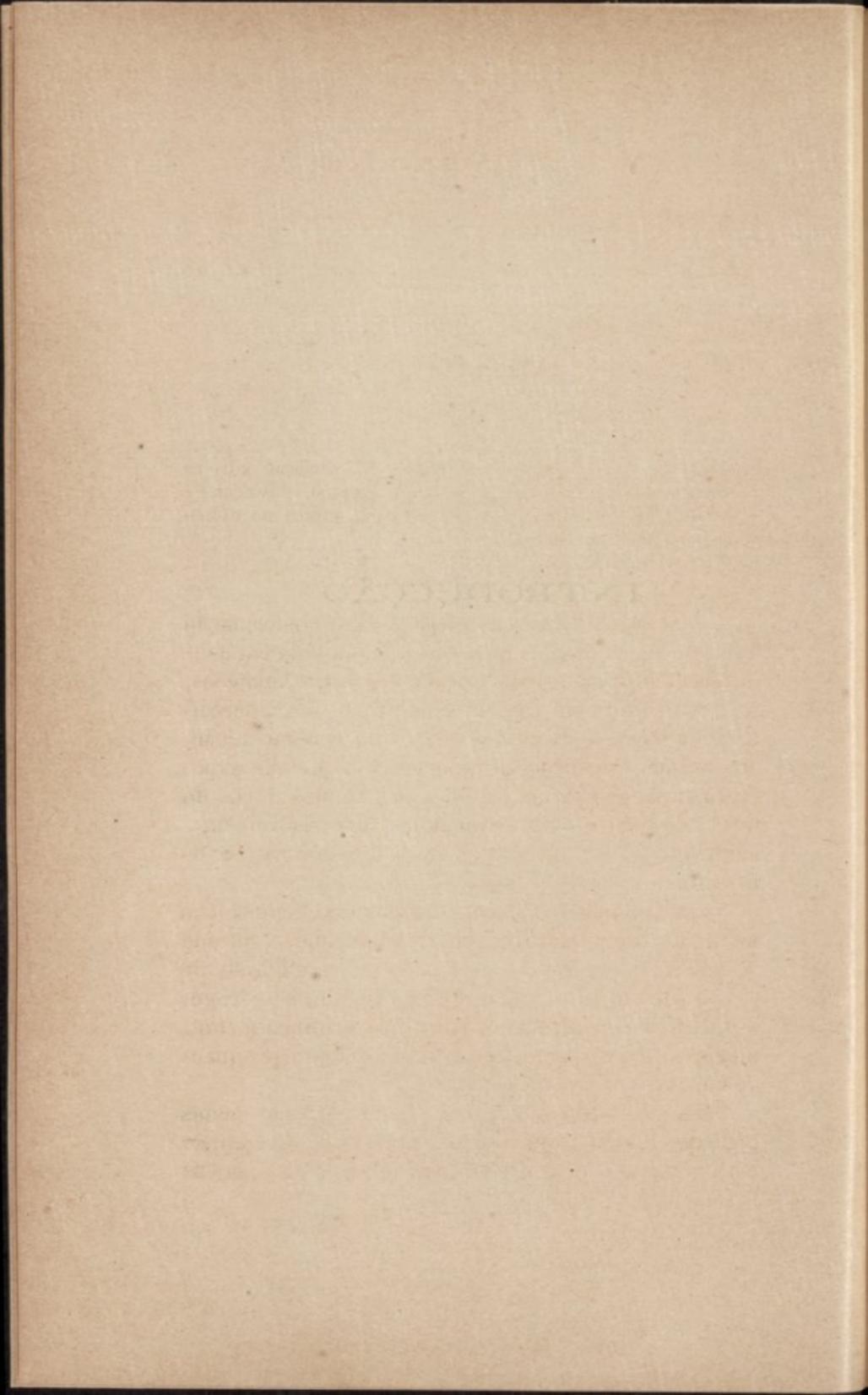
- H. PELLAT, *Thermodynamique*. Leçons professées à la Sorbonne en 1895-96. Paris, 1897.
- THOMAZ PRESTON, *The theory of heat*. London, 1894.
- JAMES WALKER, *Introduction to physical Chemistry*. London, 1899.
- WILHELM OSTWALD, *Outlines of general Chemistry*. Translated by James Walker. London, 1895.
- WALTER NERNST, *Theoretical Chemistry*. Translated by Charles Palmer. London, 1895.
- P. SCHUTZENBERGER, *Leçons de chimie générale*, publiées par O. Boudouard. Paris, 1898.
- A. REYCHLER, *Les théories physico-chimiques*. Paris, 1897.
- J. H. VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*. Ouvrage traduit de l'allemand par M. Corvisy. Paris, 1898.
- P. DUHEM, *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, fondée sur la *Thermodynamique*. Paris, 1897.
- J. WILLARD GIBBS, *Équilibres des systèmes chimiques*. Traduit par Henry Le Chatelier. Paris, 1899.
- PAUL CROUSTCHOFF, *Introduction à l'étude des équilibres chimiques*, traduit du russe par Georges Mouron. Paris, 1894.
- WILDER BANCROFT, *The Phase Rule*. Ithaca, 1897.

E às revistas:

- Zeitschrift für physikalische Chemie.*
The journal of physical Chemistry.
Annales de Chimie et de Physique.
Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.
Revue générale des Sciences pures et appliquées.



INTRODUCCÃO



INTRODUÇÃO

SUMARIO: — 1. Os equilibrios chymicos. — 2. Relação entre as transformações chymicas e as transformações physicas. — 3. As forças chymicas. — 4. Importancia pratica do estudo dos equilibrios chymicos.

1. Os equilibrios chymicos. — A transformação dum systema chymico num outro, começada em condições determinadas e provocada por essas condições, pode proseguir em certos casos até ao desapparecimento apparente do ou dos termos do systema inicial, apesar das modificações progressivas que elle experimenta por effeito da presença dos termos novos do systema final, que augmentam progressivamente, enquanto os termos antigos vão successivamente diminuindo.

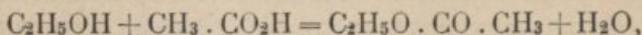
É assim que o chlorato de potassio aquecido e mantido a uma temperatura sufficientemente elevada se converte totalmente em oxygenio e chloreto de potassio; que uma mistura de oxygenio e hydrogenio, nas proporções dum para dois volumes é completamente transformada em agua, quando se aquece ao rubro num dos seus pontos.

Mas não é este o caso mais geral. Ao lado destas podemos citar outras reacções em que o phenomeno pára completamente desde que, no systema final, se

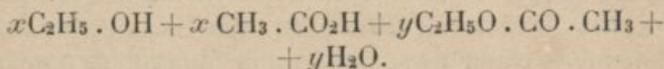
estabeleça uma relação determinada entre os termos do systema inicial e os que provêm da transformação. Diz-se então que o novo systema está em *equilibrio chymico*.

Um dos exemplos mais nitidos deste facto é apresentado pelo trabalho sobre a esterificação de BERTHELOT e PEAN DE SAINT-GILLES.

Tomemos como systema inicial uma mistura de acido acetico crystallisavel e alcool ethylico absoluto nas relações dos seus pesos moleculares; os dois liquidos dissolvem-se mutuamente em todas as proporções, constituindo um systema homogeneo. A reacção entre estes corpos é muito lenta, podendo a sua marcha ser estudada titulando a acidez do systema, depois de intervallos de tempo eguaes.

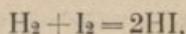


Verifica-se assim que a esterificação continúa a effectuar-se com *velocidades* ⁽¹⁾ decrescentes, até ao momento em que, em numeros redondos, ⁶⁰/₁₀₀ do acido e do alcool empregados estão combinados sob a forma de ester. A partir deste limite o systema mantem-se em equilibrio e fica estacionario: encerra ao mesmo tempo acido acetico, alcool ethylico, ester ethylacetico, agua. Pode dar-se-lhe a representação eschematica

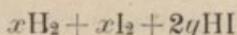


⁽¹⁾ Quantidades de materia transformadas na unidade de tempo (WILHELMY).

Na formação do ácido iodhídrico a temperaturas moderadas



alcançado o equilíbrio, encontram-se misturados o ácido iodhídrico e os dois gases elementares de cuja combinação resulta

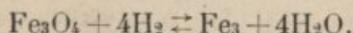


O mesmo estado de equilíbrio se obtém partindo do ácido iodhídrico puro HI, comtanto que a temperatura e a pressão seja a mesma e decorra tempo suficiente.

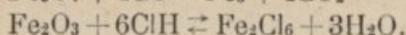
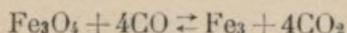
Também no caso de esterificação, se misturarmos uma molécula de ester com uma molécula de água, tem lugar uma reacção que pode ser representada pelo esquema anterior em que simplesmente se trocou o lugar dos membros.

São reacções *reversíveis*; podem representar-se por equações cujos membros se podem inverter.

Fazendo passar uma corrente de hydrogenio sobre oxydo magnetico de ferro aquecido ao rubro, forma-se agua e ferro metallico. Reciprocamente, dirigindo uma corrente de vapor de agua sobre ferro metallico, aquecido ao rubro, regenera-se o oxydo de ferro, pondo hydrogenio em liberdade



Tem-se do mesmo modo



Todas as reacções limitadas conhecidas, conduzindo a equilíbrios, são reacções *reversíveis*, e é permitido dizer-se que a reversibilidade é a condição indispensável da limitação das reacções chymicas e da formação de equilíbrios. Isto deu lugar a que se considerassem os equilíbrios como o resultado do antagonismo de duas acções chymicas inversas que se equilibram mutuamente.

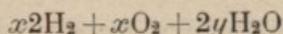
HENRY SAINTE-CLAIRE DEVILLE alargou extraordinariamente o campo das reacções limitadas e mostrou que os equilíbrios chymicos, longe de constituir uma excepção, uma minoria fraca, são pelo contrario a regra. Antes dos seus trabalhos sobre a dissociação, a transformação expressa pela equação $H_2 + O = H_2O$ passava por não reversível. Acontecia o mesmo em relação a $CO + O = CO_2$; $Cl + H = HCl$; $C + O = CO$.

Apparentemente, pelo menos, tem isto lugar até certos limites de temperatura além dos quaes se podem inverter os membros d'aquellas equações e ter $H_2O = H_2 + O_2$; $CO_2 = CO + O$; $ClH = Cl + H$; $CO = C + O$.

Acima destas temperaturas limites produzem-se systemas de equilibrio, contendo ao mesmo tempo H_2O , H, e O; — CO_2 , CO e O; — ClH, Cl e H.

Não é certa a existencia de reacções *irreversíveis*; no caso referido da formação do vapor de agua é possível que fiquem por combinar pequenissimas porções de oxygenio e hydrogenio, mesmo operando ás mais baixas temperaturas, como certamente acontece a temperaturas elevadas. Em todos os casos as reacções apparentemente irreversíveis podem considerar-se e ser tratadas como reacções reversíveis em que nos symbolos, que representam o estado final, alguns dos coefficients são muito maiores do que os

outros. No caso de formação da agua, no systema final



tem y um valor muito maior do que x .

Deste modo podem considerar-se absolutamente geraes as leis das reacções reversiveis, incluindo nellas, como casos particulares, as das reacções praticamente irreversiveis.

2. Relação com as transformações de ordem physica.—Ora o estudo das reacções limitadas tomou, nos ultimos annos, uma importancia theorica extraordinaria.

Segundo o principio do trabalho maximo, de duas reacções inversas das quaes uma absorve calor e a outra o desenvolve, só a ultima seria possivel, não intervindo nenhuma energia extranha. Mas a experiencia mostra que, mesmo nestas condições, podem produzir-se simultaneamente as duas reacções inversas. As suas velocidades tendem para um mesmo valor, de tal modo que a composição da mistura attinge um certo limite. Para fazer entrar estas excepções na lei geral, é preciso admittir que existem dois calores distinctos, um chymico, outro physico, o ultimo dos quaes não obedece ao principio thermochemico (1).

Não é admissivel tal distincção. Além de que o calor, seja qual for a sua origem, obedece ás mesmas leis, é impossivel collocar uma barreira entre os phe-

(1) DUBEM, *Potentiel thermodynamique*.

nomenos physicos e os phenomenos chymicos; confundem-se sob a concepção mais geral de mudanças de estado, de transformações.

Demonstrando que a reversibilidade nas reacções chymicas, em vez de ser excepção, era a regra, HENRY SAINTE-CLAIRE DEVILLE assimilou as transformações chymicas ás transformações physicas, de modo a tornar inseparavel o estudo da combinação e da dissociação do da vaporisação, da fusão, da dissolução dos solidos ou dos gazes.

Antes de proseguirmos na assimilação dos phenomenos physicos aos phenomenos chymicos vamos, segundo LE CHATELIER, fazer uma distincção muito importante entre o *repouso* e o *equilibrio chymico*. Esta distincção é uma noção relativamente recente.

Um primeiro estudo das condições em que se realisam as transformações chymicas parece revelar a impossibilidade de classificar e relacionar aquellas condições.

Não só são variadas as causas dos phenomenos chymicos, como é variavel o seu effeito. Assim o calor que determina a combinação do hydrogenio e do oxygenio, actua tambem para produzir a decomposição da agua.

Ora estas complicações e contradicções desapparecem se houver o cuidado de distinguir as causas directas das transformações chymicas das causas occasionaes ou indirectas. Em mechanica o repouso é devido a que as forças *activas* ou *potencias*, que podem produzir o movimento, são inferiores ás forças passivas, ou *resistencias* que, sem produzirem o movimento por si proprias, o podem modificar. Estas resistencias provêm quer das ligações, quer do attricto, da viscosidade, etc.

Esta distincção entre potencias e resistencias tem applicação em chymica. Muitas vezes ha nos systems chymicos resistencias ou ligações interiores, cuja natureza desconhecemos, mas que se revelam como obstaculos ás transformações. É devido a estas resistencias que o hydrogenio e o carbono, e as materias organicas não se combinam com o oxygenio do ar, a baixas temperaturas, não obstante serem a agua e o acido carbonico os estados estaveis daquelles systems áquellas temperaturas. A maior parte das acções que provocam as reacções — variação de pressão, de temperatura; de estado electrico, as radiações luminosas, calorificas ou chymicas, choques, attritos, etc., têm por effeito romper as ligações internas que se oppoem á transformação chymica. É assim que uma elevação de temperatura de 550° , ou a presença da esponja de platina, provoca a transformação em agua da mistura de hydrogenio e oxygenio; que o acido chlorhydrico se forma sob a influencia dum raio luminoso sobre a mistura do hydrogenio e chloro; que os fermentos desdobram o assucar em alcool e gaz carbonico, etc.

Em todos os casos as acções que exercem são seguidas de transformações e todavia não podem considerar-se como causas dellas, porque, depois de destruir as ligações, cessam de intervir.

O estado final do systema é independente daquellas acções e as energias que deslocam não têm relações determinadas com as energias deslocadas pelo processo chymico; são quasi sempre desprezaveis em relação a estas.

As resistencias chymicas não se oppoem sempre completamente ás transformações; por vezes só as retardam e limitam as suas velocidades. Nos compos-

tos explosivos, a supressão das ligações é brusca e não intervem nenhuma resistencia para retardar a transformação, que se realisa rapidamente. Outras vezes o mesmo systema transforma-se rapidamente a temperatura elevada, muito lentamente a temperatura baixa; no caso referido de esterificação a reacção realisa-se em algumas horas á temperatura de 250°, sendo necessarios annos para que atinja o limite á temperatura ordinaria.

A noção de ligações ou resistencias traz como consequencia a do repouso chymico. Todas as vezes que um systema contem aquellas ligações, só se realisa a transformação quando os factores que a determinam vencem o obstaculo creado por ellas.

Vejamos agora quaes são estes factores, estas potencias, isto é, as causas directas, immediatas das transformações chymicas.

Quando se trata de mudanças de estado, vaporização da agua, fusão do gelo, são estas causas ha muito conhecidas: são as variações de pressão, temperatura e estado electrico. São ainda estas mesmas causas, e só estas, que intervêm nas reacções chymicas.

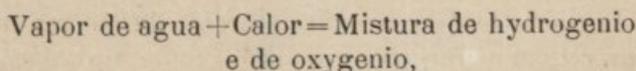
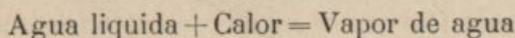
Consideremos um phenomeno de dissociação — a do iodeto de mercurio. Supponhamos este corpo encerrado num recipiente de vidro de volume variavel por meio dum embolo e mantido a pressão constante. Elevando a temperatura gradualmente, o corpo volatilisa-se e o vapor incolor não experimenta primeiro nenhuma alteração chymica; o volume augmenta de harmonia com a lei de dilatação dos gazes, ao mesmo tempo que o calor absorvido segue uma progressão semelhante. Mas a 500° o vapor começa a córar-se de violeta, o que indica um começo de decomposição

e o desenvolvimento de iodo no estado de vapor. Elevando um pouco mais a temperatura, augmenta a proporção de iodeto decomposto; depois a composição chymica fica estacionaria, conservando fixa a temperatura.

Um abaixamento de temperatura produz uma combinação de iodo e de mercurio, diminuindo a proporção de iodeto decomposto. A qualquer variação de temperatura, mesmo fraca, corresponde sempre uma certa quantidade de iodeto decomposto ou reconstituído, quantidade tanto mais pequena quanto mais fraca fôr a variação.

Fazendo variar a pressão, obtêm-se phenomenos analogos.

Os phenomenos produzidos pela acção do calor sobre a agua podem resumir-se nas equações (1)



as quaes mostram, como o exemplo referido acima, que não podem separar-se as mudanças do estado physico das transformações chymicas.

Estes phenomenos geraes da dissociação não se observam sómente nos casos de simples decomposição, mas tambem nos mais complexos de substituição, de dupla decomposição, etc., como o desloca-

(1) P. SCHUTZENBERGER, *Leçons de chimie générale*, pag. 8.

mento pelo chloro do bromo dum brometo metallico, ou a reacção do vapor de agua sobre o oxydo de carbono.

Mostra-nos pois a dissociação que as verdadeiras causas da transformação chymica são as variações de pressão e temperatura. Pelo menos, são com as variações do estado electrico as unicas que conhecemos. Conservando constantes a pressão, a temperatura e a força electro-motriz, não experimentará alteração alguma um systema chymico, mesmo livre de ligações. Mas desde que varie uma daquellas quantidades, tem logar uma transformação chymica, e a quantidade de materia transformada depende unicamente da grandeza da variação.

Quando ha *repouso chymico* é uma variação *infinita* das potencias que determina uma reacção chymica, emquanto no *equilibrio* a *menor* variação da pressão, da temperatura ou da força electro-motriz é sufficiente para produzir uma modificação chymica do systema. (No que se segue consideraremos sempre constante a força electro-motriz).

Portanto leis da mesma natureza, da mesma origem, regem as reacções chymicas, como a oxydação, a neutralisação dos acidos e das bases, e as modificações puramente physicas como a fusão, a vaporisação, a dissolução; a sciencia que reune estas leis é a theoria geral das *mudanças de estado*, quer estas mudanças sejam attribuidas a modificações de agregação physica, quer a modificações de constituição chymica.

É a thermodynamica a base d'aquella theoria. Assim comprehendeu primeiro HENRY SAINTE-CLAIRE DEVILLE, e a sua ideia, «desenvolvida e precisada por HORTSMANN, MOUTIER, GIBBS, HELMHOLTZ e outros,

gerou um campo de doutrina amplo e fecundo, a *mechanica chymica* fundada sobre a *thermodynamica*. (1)

Vamos pois no proximo capitulo expôr summariamente os principios da *thermodynamica* e as deducções desses principios, que mais especialmente nos interessam em relação aos problemas de que tratamos.

3. **As forças chymicas.** — Do livro de PAUL CHROUSTCHOFF, *Introduction à l'étude des équilibres chymiques* (2), extrahimos as considerações seguintes, que dão uma ideia nitida da maneira por que se consideram as forças chymicas.

«Os corpos chymicos são systemas compostos, systemas de ligações, cuja configuração varia constantemente no decorrer do processo chymico. Pode haver um numero muito grande de variaveis independentes, de coordenadas, pois que o estado momentaneo do systema não será por vezes inteiramente determinado senão por uma serie de grandezas podendo variar independentemente. O momento geral do systema em relação a qualquer das variaveis dependerá, neste caso complexo, da velocidade de todas as outras variaveis, isto é, das suas derivadas em relação ao tempo.

«É assim, pelo menos, que o exige a *mechanica*. De modo que, desejando conhecer mais profundamente a propria essencia do phenomeno, teriamos acabado por fazer delle uma questão tão complicada e tão obscura que os primeiros passos tentados para a resolver, só serviriam para mostrar a nossa impossibilidade de o fazer.

«Modificando ligeiramente a questão, vamos encontrar meios poderosos para a resolver. Se convencionarmos, com effeito, assimilar o systema chymico dos corpos a um systema *mechanico*, que não pode ainda reduzir-se ás formas do movimento, vamos ter á nossa disposição, por um lado a concepção tão simples e tão clara do trabalho, que decorre do principio da conservação da energia, e pelo outro o processo de generalisação das coorde-

(1) P. DUHEM, *Traité élémentaire de mécanique chymique*.

(2) Traducção do russo por GEORGES MOURON.

nadas empregado desde LAGRANGE e que em *physica theorica* foi dum tão poderoso auxilio para as investigações mais notaveis dos physicos da nossa epocha.

«Bastará nesta ordem de ideias citar os nomes illustres de MAXWELL e LORD RAYLEIGH. Nas suas obras encontra-se a cada passo a applicação desse processo, como ponto de partida para as suas descobertas. Como se sabe, consiste nisto: substituem-se as coordenadas geometricas ordinarias por outras variaveis independentes quaesquer, que determinam o estado do systema. Entre estas novas variaveis ou parametros e as coordenadas geometricas podem existir relações funcionaes que ignoramos; mas isso não nos impede de escrever a expressão completa das equações do movimento com o auxilio daquellas variaveis e das suas velocidades. Não precisamos de fazer entrar em linha de conta os detalhes do mechanismo que produz o phenomeno. Para variavel podemos tomar uma grandeza independente qualquer que, só ou de commum com outras, determina inteiramente a energia do systema e que por conseguinte caracteriza o phenomeno.

«Se, em virtude duma variação elementar desta variavel, se realisa um trabalho elementar do systema, a força correspondente, que tende a fazer augmentar esta variavel ou esta coordenada, exprime-se pelo quociente da divisão do trabalho elementar pela variação elementar da propria variavel. Noutros termos: o trabalho elementar é igual ao producto da força pelo acrescimo elementar da variavel. Ora, a expressão do trabalho pode sempre ser representada com as variaveis dadas, eschematicamente duma maneira precisa, tanto pelo raciocinio como pela experiencia directa.

«Segue-se que em principio nunca embarça a investigação da força exigida num problema dado. Pode empregar-se umas vezes o proprio trabalho, outras vezes (como em thermodynamica) o seu equivalente, o que se chama a energia livre ou o potencial thermodynamico, outras vezes, emfim, como em dinamica pura, a funcção de LAGRANGE, que lhe é tão intimamente ligada.

«Dum ou outro modo, as derivadas parciaes destas quantidades em relação a uma variavel dada, seja qual fôr, conduzirn-os-hão a uma expressão numerica da força que temos em vista. Teremos entre mãos uma concepção muito larga e muito geral que excederá o quadro limitado duma variação especializada,

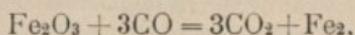
como por exemplo a do espaço, e de que podemos depois servir-nos em todos os generos de problemas.

«Para dar provisoriamente mais corpo a estas ideias, consideremos a dissociação de N_2O_4 . Imaginamol-a como uma decomposição incompleta, em que existe no recipiente fechado uma mistura formada pelo gaz não decomposto e pelos productos de decomposição. Quando esta mistura tem uma composição determinada e as condições se conservam inalteraveis, tambem aquella composição se não altera. Mas as massas totaes do gaz não decomposto e do gaz decomposto devem ter variado, antes de alcançar este estado de equilibrio. A relação entre os trabalhos elementares e as variações elementares correspondentes das massas em questão pode exprimir-se dum modo por assim dizer eschematico, estabelecida duma vez para todos. Tiram-se d'ahi as expressões das forças actuantes, tanto da que tende a augmentar a massa do gaz não decomposto, como da que tende a augmentar a massa dos productos de decomposição (peroxydo de azote). Se o phenomeno pára, é que evidentemente estas duas forças de sentido contrario chegaram a equilibrar-se e que a sua acção se annullou. Podemos portanto egualar as suas expressões analyticas e deduzir a relação que existe entre as mudanças das massas dos dois gazes e as outras grandezas de que se compõem as expressões dos trabalhos e, por consequencia, das forças.

«Em que consistem estas forças; qual o seu mechanismo interno; tudo é para nós uma questão de ordem secundaria, porque não estamos adstrictos ao seu exame detallado. A lei do phenomeno foi encontrada, e se ha accordo completo entre as grandezas calculadas dum estado de equilibrio semelhante, equilibrio de que se alteraram algumas condições (quer a temperatura, quer a pressão), e as grandezas obtidas por observações directas, pode o problema considerar-se inteiramente resolvido».

4. Importancia pratica.—Observemos tambem que o estudo de equilibrios chymicos não tem só, como dissemos, um interesse theorico extraordinario; a sua utilidade sob o ponto de vista pratico é capital, porque fornece a solução dum grande numero de problemas industriaes e analyticos.

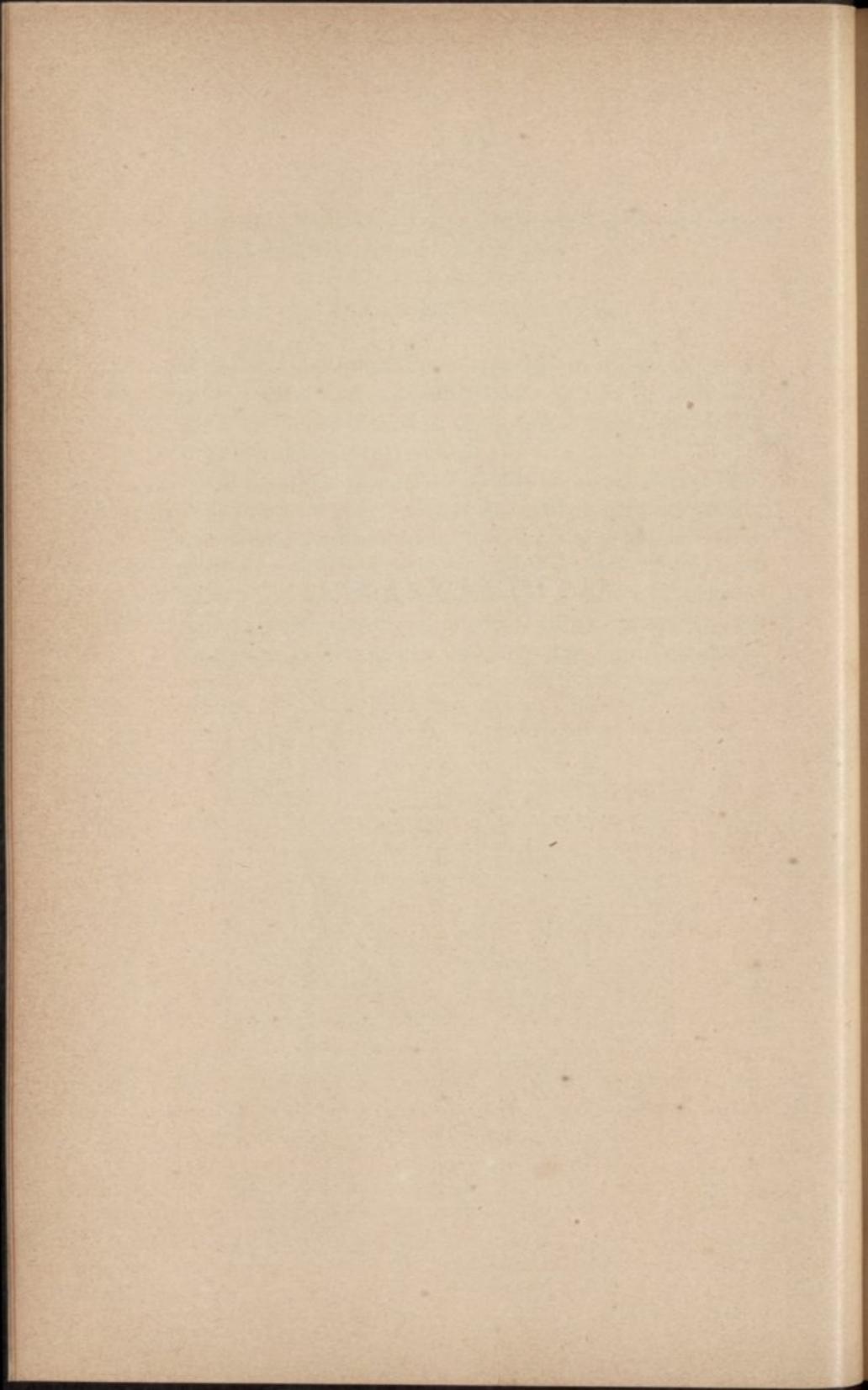
Sendo limitada e apresentando todos os caracteres dum equilibrio chymico a reacção



o estudo do limite teria evitado a construcção de altos fornos muito gigantescos que não dão um augmento de rendimento proporcional á despeza de estabelecimento e conservação.

O estudo dos equilibrios nas soluções deu indicações preciosas para a analyse, e tirou até certo ponto o caracter puramente empirico a esta sciencia. Finalmente os notaveis trabalhos de BERTHELOT e PEAN DE SAINT-GILLES e MENSCHUTKINE, sobre o limite de esterificação, são de applicação vulgar nos laboratorios para determinar a natureza das funcções alcoolicas.

CAPITULO I



CAPITULO I

Thermodynamica

SUMMARIO — 1. Primeira lei. — 2. Transformações reversíveis e transformações não reversíveis. — 3. Segunda lei. — 4. Equação de CLAPEYRON. — 5. A entropia. — 6. Possibilidade duma transformação. A entropia como criterio de equilibrio. — 7. Deducção da lei de acção de massa — 8. Influencia da temperatura sobre o equilibrio homogeneo. — 9. Systemas heterogeneos. Phases. Uma consequencia do principio da entropia. — 10. Numero dos componentes independentes dum systema. — 11. Regra das phases.

A thermodynamica é uma sciencia deductiva. Consiste no desenvolvimento analytico de dois principios, conhecidos como primeira e segunda lei da thermodynamica, os quaes foram estabelecidos por meio da observação directa e todas as razões levam a crer universalmente verdadeiros.

É comparavel á dynamica, mas della differe em que as concepções de massa e energia são consideradas simples, enquanto não acontece o mesmo ás concepções thermodynamicas de quantidade de calor e temperatura. Não obstante isso, a thermodynamica considera como *ultimas* as concepções de quantidade de calor e temperatura, acceita as duas leis estabele-

cidas pela observação e desenvolve todas as suas consequências (1).

As duas leis são enunciadas por MAXWELL da maneira seguinte;

1). Quando o calor se transforma em trabalho ou o trabalho em calor, a quantidade de calor é mecanicamente equivalente á quantidade de trabalho ;

2). Sem auxilio de qualquer agente externo, uma machina thermica não pode fazer passar calor dum corpo a outro mais quente.

A segunda lei exprime que o calor que entra numa transformação não é todo susceptivel de se transformar em trabalho.

Um motor thermico, trabalhando entre duas origens a temperaturas diferentes, toma na mais quente a quantidade de calor Q_1 , cede á mais fria a quantidade Q_2 e só pôde transformar em trabalho a quantidade $Q_1 - Q_2$.

1. A primeira lei. — Esta lei é um caso particular da lei da conservação da energia. Cedendo calor a um corpo, a parte deste que elle não faz passar á origem fria só será inteiramente transformada em trabalho, quando o cyclo de transformações por que passa fôr fechado, isto é, se depois dellas o corpo se achar no mesmo estado do que antes. Nesse caso é

$$W = EC.$$

Mas, em geral, o calor que elle absorve não é

(1) São tantas as maneiras de as expor que é verdadeiramente difficil fazer uma escolha. No que se segue serviu-nos especialmente de guia o livro de PRESTON, *Theory of Heat*.

assim totalmente transformado em trabalho; parte pôde ficar no corpo, augmentando a quantidade de energia que contem, como composto de moléculas em movimento e attrahindo-se reciprocamente (energia interna). De modo que, designando por U a energia interna e por Q o calor expresso em unidades mechanicas (ergs), podemos escrever

$$dQ = dU + dW.$$

Se dW foi executado contra uma pressão uniforme, a equação torna-se em

$$dQ = dU + p dv.$$

Ha em geral para cada substancia uma funcção $f(v, p, t)$ relacionando o volume a pressão e a temperatura. Em razão disso, representando graphicamente os estados duma substancia quando se conhecem v e p , a temperatura correspondente a qualquer ponto é determinada e unico o estado que lhe corresponde. Como a temperatura, tambem a energia correspondente a qualquer ponto é uma simples funcção das coordenadas desse ponto, de modo que é dU uma differencial exacta.

Com effeito, supponhamos que os estados successivos do corpo são representados por uma curva fechada ABCD (coordenadas p e v).

Temos para o cyclo inteiro a relação

$$dQ - dW = 0,$$

visto que, voltando o corpo ao estado inicial, a sua energia interna não mudou.

Para o arco ABC teremos

$$dQ - dW = dU.$$

De modo que, continuando a descrever o cyclo partindo de C

para A por qualquer caminho CDA, CD'A, etc., teremos

$$dQ - dW = -dU,$$

porque a somma das duas expressões deve ser igual a zero. Passando pelo caminho CBA, deve tambem ser $dQ - dW = -dU$. Portanto o valor de $dQ - dW$, ou de dU , é o mesmo seja qual fôr o caminho percorrido entre C e A. dU só depende das coordenadas do ponto de partida e do ponto de chegada, é uma differencial exacta e pôde escrever-se

$$\frac{d_2U}{dcdp} = \frac{d_2U}{dpdc}.$$

2. Transformações reversíveis e transformações não reversíveis. — Diz-se que uma transformação é *reversível*, quando pôde effectuar-se em sentido inverso, passando o corpo exactamente pelos mesmos estados que na transformação directa, em virtude duma modificação infinitamente pequena das propriedades do meio exterior.

Consideremos, por exemplo, uma mistura de gelo e agua a 0^0 , estando o meio igualmente a 0^0 e tendo a pressão o valor da pressão atmospherica normal. Se abaixarmos infinitamente pouco a temperatura, congelar-se-ha uma certa quantidade de agua; se em seguida a elevarmos infinitamente pouco acima de 0^0 , fundir-se-ha a agua congelada. A transformação é portanto reversível, pois que basta fazer variar infinitamente pouco a temperatura exterior, no segundo caso, para produzir a transformação em sentido exactamente inverso. O mesmo resultado se obtinha deixando a temperatura igual a 0^0 e fazendo variar a pressão.

Uma mistura dum liquido e do seu vapor satu-

rante dão-nos tambem exemplo de corpos podendo experimentar uma transformação reversivel. Se, com effeito, se augmenta a pressão exterior dum infinitamente pequeno acima da pressão maxima, provoca-se a condensação do vapor; se, em seguida, se diminue a pressão exterior de modo a tornal-a inferior duma quantidade infinitamente pequena á pressão maxima, far-se-ha vaporisar o liquido proveniente da condensação no caso precedente.

Os phenomenos de dissociação, de transformação isomerica, etc., dão-nos egualmente exemplos de transformações reversiveis.

As modificações dum corpo sem mudar de estado por variação de temperatura e pressão podem tambem effectuar-se duma maneira reversivel.

Mas ha transformações que não são reversiveis. Assim consideremos agua á temperatura de -3° em superfusão sob a pressão atmospherica normal: póde produzir-se uma solidificação parcial, lançando no liquido uma pequena quantidade de gelo. Este phenomeno não é reversivel, porque este gelo não póde ser liquifeito, fazendo variar infinitamente pouco a temperatura ou a pressão.

Do mesmo modo a vaporisação dum liquido sobre aquecido não é um phenomeno reversivel.

A dissociação do carbonato de calcio, sob a pressão de dissociação correspondente á temperatura ambiente, é um phenomeno reversivel. Sendo differente a pressão, deixa de sel-o: o sentido do phenomeno não póde inverter-se por uma variação infinitamente pequena da temperatura ou da pressão.

Vemos, pois, que os phenomenos reversiveis são os que se produzem em condições infinitamente visinhas das condições de equilibrio.

3. **A segunda lei.** — Já fizemos uma applicação do methodo de estudo de muitos problemas physicos, introduzido por WATT, de representar o estado duma substancia por meio dum ponto referido a duas coordenadas — pressão e temperatura. Os estados successivos duma substancia ou dum systema terão por representação uma curva — um *cyclo* — que será fechada, quando, ao cabo das transformações, a substancia adquiere um estado final identico ao estado inicial.

A representação mais vantajosa é obtida tomando por coordenadas o volume e a pressão. Dá, com effeito, uma representação *graphica* muito simples do trabalho das pressões exteriores que actuam sobre o corpo e que são, na maior parte dos casos, as unicas forças exteriores susceptiveis de produzir trabalho. Esse trabalho é, com signal trocado, o valor da área limitada pela curva, quando o *cyclo* é fechado.

Devemos contudo notar que deve a pressão ser a mesma em todos os pontos do corpo para que a representação *graphica* seja applicavel, o que é tambem uma condição de reversibilidade.

Um *cyclo* é *reversivel* quando, invertendo as operações executadas sobre a substancia, ella passa o *cyclo* em sentido inverso.

Entre estes *cyclos* ha um que tem grande importancia — é o *cyclo* de CARNOT. É composto de duas linhas *isothermicas* e de duas linhas *adiabaticas*. Partindo o corpo dum estado inicial representado por um ponto A, experimenta primeiro uma transformação *isothermica* figurada por uma curva AB, depois, a partir dum ponto B, uma transformação *adiabatica* representada por BC; a partir de C experimenta uma nova transformação *isothermica* CD, limitada em D,

onde esta isothermica encontra a linha adiabatica que passa por A; enfim, volta ao estado inicial pela adiabatica AD.

Demonstrou CARNOT que o trabalho executado por uma substancia a que se faça descrever um destes cyclos é independente da natureza dessa substancia, e que a quantidade de calor transformada em trabalho é proporcional á differença das temperaturas absolutas

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T - T'}{T} \dots \dots \dots (1)$$

ou

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'} \dots \dots \dots (2).$$

Exprime (1) que a proporção do calor absorvido que é convertido em trabalho é igual á differença da temperatura entre as duas operações isothermicas dividida pela temperatura de absorpção.

Exprime (2) que o calor absorvido está para o calor dado, como a temperatura absoluta de absorpção está para a temperatura absoluta a que o calor é perdido pelo systema.

Tira-se de (1) que

$$Q - Q' = \frac{T - T'}{T} Q \dots \dots \dots (3).$$

E assim, do calor que entra numa transformação, só uma fracção é convertida em trabalho.

No principio do capitulo enunciámos a lei segundo CLAUSIUS. Demonstra-se a identidade dos dois enunciados.

4. Equação de CLAPEYRON. — Antes de proseguirmos, applique-mos a equação (3) á deducção duma equação de grande utilidade na resolução de muitos problemas chymicos — a equação de Clapeyron. O problema que este physico se propoz foi o seguinte: Achar a relação que existe entre o calor latente de vaporisação e a tensão do vapor saturado dum liquido qualquer, a agua, por exemplo.

A agua é introduzida num cylindro munido dum embolo, occupando uma parte do espaço de que a outra é cheia do vapor saturado á pressão P e á temperatura T . Seja l a quantidade de calor que pôde transformar em vapor saturado, nestas condições a unidade do peso da agua. Vaporisemos um peso muito pequeno dx ; empregar-se-ha para isso a quantidade de calor l, dx . O trabalho exterior de transformação em vapor será $= Pdx$, se é dv o accrescimento do volume do systema (agua e vapor) sob T e P . Procedamos a uma transformação adiabatica de T a $T - dT$, durante a qual passará P para o valor $P - dP$. Designemos por A esse trabalho. Effectuando agora uma compressão isothermica á temperatura $(T - dT)$ e á pressão $(P - dP)$, o trabalho será $(P - dP) dv$. Finalmente, terminemos por uma segunda mudança do vapor isolado, comprimindo-o de modo a voltar a P e T , operação cujo trabalho será A' , evidentemente egual a A .

Effectuou-se portanto uma differença de dois trabalhos:

$$P. dv - (P - dP) dv = dPdv.$$

Mas, segundo (2), o trabalho é

$$\begin{aligned} = Q - Q' &= \frac{T - T'}{T} Q' = \frac{ldx}{T} [T - (T - dT)] \\ &= \frac{ldx}{T} dT. \end{aligned}$$

As duas expressões do trabalho são eguaes

$$dPdv = \frac{ldx}{T} dT,$$

portanto

$$l \frac{dx}{dv} = T \frac{dP}{dT}.$$

Mas a relação $\frac{dx}{dv}$ do peso para o volume não depende da grandeza absoluta do peso. Para a unidade teremos pois $\frac{1}{v_1 - v_2}$, em que v_1 designa o volume da unidade de peso do vapor saturado à temperatura T_1 e v_2 o volume da unidade de peso do liquido a esta mesma temperatura; teremos portanto

$$l = (v_1 - v_2) T \frac{dP}{dT}.$$

Esta equação é de larga applicação no estudo dos equilibrios chymicos e é para VAN'T HOFF a equação thermodynamica fundamental naquelle estudo (1).

Applicada ao caso particular da dissociação, exprime a relação entre o calor de reacção e a tensão de dissociação. É assim estabelecida estreita approximação entre o phenomeno da vaporisação e o da dissociação dum corpo em productos gazosos e solidos, por exemplo, como a do carbonato de calcio.

5. A entropia. Da equação (2) do numero 3 tira-se

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0.$$

Admittindo que as quantidades de calor são infinitamente pequenas, e que cada transformação de calor se realisa a uma temperatura correspondente, que fica constante, podemos escrever :

$$\frac{dQ}{T'} - \frac{dQ'}{T'} = 0$$

ou, enfim, fazendo a somma de todos os termos re-

(1) VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, t. I.

lativos a todas as passagens de calor successivas e infinitamente pequenas no decurso do cyclo fechado de transformações :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Este integral é estendido a todo o cyclo, desde o estado inicial ao estado final, identico ao primeiro por definição.

Devemos observar que CLAUSIUS demonstrou que qualquer cyclo reversivel se póde decompor num numero infinito de cyclos de CARNOT indefinidamente pequenos; de modo que aquella expressão tem logar para qualquer cyclo fechado reversivel.

Com estas condições de reversibilidade, vae o segundo principio, expresso por $\int \frac{dQ}{T} = 0$, servir de ponto de partida a outro raciocinio.

Consideremos uma transformação simples reversivel, fazendo passar o corpo dum estado (A) a outro estado (B), e a expressão $\int \frac{dQ}{T}$ relativa a esta transformação. Esta expressão é, *por definição*, a variação de entropia ΔS do systema :

$$\int \frac{dQ}{T} = \Delta S.$$

Ha, em geral, muitas transformações reversiveis que permitem fazer passar o systema do mesmo estado inicial ao mesmo estado final. Seja qual fór a

transformação simples reversível empregada, a variação de entropia é a mesma.

Faça-se passar o systema de (A) a (B) por uma transformação simples reversível (1). A variação da entropia é

$$\Delta S_1 = \left[\int \frac{dQ}{T} \right]_1.$$

Reconduza-se o systema de (B) a (A), por uma transformação reversível (2):

$$\Delta S_2 = \left[\int \frac{dE}{T} \right]_2.$$

Como o conjuncto das transformações leva o corpo ao estado inicial, é

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta S_1 = - \Delta S_2.$$

Façamos passar o systema do estado (A) a (B) por outra transformação reversível (3):

$$\Delta S_3 = \left[\int \frac{dQ}{T} \right]_3;$$

e, finalmente, de (B) a (A) pela transformação (2); teremos

$$\Delta S_3 + \Delta S_2 = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta S_3 = - \Delta S_2,$$

d'onde

$$\Delta S_1 = \Delta S_3;$$

e portanto a variação da entropia não depende da transformação simples reversível por meio da qual o systema passa dum estado a outro, mas sómente destes dois estados.

É portanto $\frac{dQ}{T}$ uma differencial exacta, de modo que

$$\frac{dQ}{T} = dS,$$

sendo S uma função da pressão e do volume (com as nossas coordenadas) cuja diferencial é uma diferencial exacta, ou

$$\frac{d^2S}{dvdp} = \frac{d^2S}{dpdv},$$

que é a expressão analytica do principio de CARNOT.

Sejam quaes forem as variaveis que definam o estado do systema, a variação da entropia só depende do estado inicial e do estado final, a entropia depende unicamente do estado actual e é portanto uma função das variaveis independentes que o caracterizam:

$$S = F(x, y, z, \dots) \text{ e } \frac{dQ}{T} = dS$$

uma diferencial exacta.

Demonstra-se, o que tem muita importancia no calculo da entropia dum systema, que, numa mistura, a variação da entropia é igual á somma das variações da entropia de cada uma das suas partes, desde que a pressão e a temperatura sejam constantemente uniformes na mistura.

Outra nota a que temos em breve de recorrer: — Todos os pontos duma linha adiabatica correspondem a estados do corpo para os quaes a entropia tem o mesmo valor, pois que, passando dum a outro ponto da linha adiabatica e seguindo esta linha, tem-se uma operação simples reversivel para a qual é nullo o integral $\int \frac{dQ}{T}$, por ser constantemente $dQ=0$. Cada linha adiabatica é caracterizada por um valor da entropia, como cada linha isothermica por um valor da tempe-

ratura; donde o nome de *isentropicas*, tambem dado ás primeiras.

6. Possibilidade duma transformação. A entropia considerada como criterio de equilibrio. — Deve-se a CLAUSIUS a demonstração do theorema seguinte: «Seja um systema que volta ao estado inicial depois duma serie de transformações absolutamente quaesquer, mas nas quaes elle só está em relação com o exterior por trocas de calor e trabalho. Durante essas transformações está em relação com um certo numero de origens que possuem as temperaturas absolutas $T_1, T_2, T_3 \dots T_n$. O systema tomou ou cedeu calor a estas origens. Designemos por $Q_1, Q_2 \dots Q_n$ as quantidades de calor tomadas ou cedidas, quantidades positivas, no primeiro caso, e negativas, no segundo, teremos :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0 \text{ (1).}$$

Consideremos dois estados A e B dum systema, taes que a entropia seja determinada e tenha por valores S_A e S_B , o que exige que se possa passar de A para B por uma ou muitas transformações reversiveis. Em relação a uma destas transformações, será

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A \text{ ou } \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B = 0 \dots \text{(1).}$$

(1) No livro de PELLAT vem uma demonstração deste theorema devida a PEROT.

Consideremos uma transformação qualquer, reversível ou não (transformação ANB), e que fazemos passar o systema de A para B através della e depois por uma transformação reversível qualquer (transformação BMA) o fazemos voltar de B a A. Attendendo ao theorema de CLAUSIUS, é

$$\int_{\text{ANB}} \frac{dQ}{T} + \int_{\text{BMA}} \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Mas, attendendo a (1), podemos escrever

$$\int_{\text{ANB}} \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A \dots\dots (2).$$

E, portanto, concluimos que não é possível nenhuma transformação do estado A ao estado B que dê para o integral $\int \frac{dQ}{T}$ um valor maior do que $S_B - S_A$; é possível, mas não reversível, uma transformação que dê ao mesmo integral um valor menor.

A desigualdade (2) representa portanto a condição de possibilidade duma transformação de qualquer estado A a um estado B.

Para uma transformação infinitamente pequena, temos

$$dQ \leq TdS \dots\dots (3).$$

Quando o systema está *isolado* é $dQ=0$ e as desigualdades (2) e (3) mostram que, para toda a transformação possível, deve ser positiva a variação dS ; ou, por outras palavras, toda a modificação possível produz augmento de entropia.

Daqui se segue, como corollario, que em qualquer systema isolado é attingido o equilibrio estavel, quando a entropia tem alcançado o seu valor maximo.

Toda a transformação espontanea dum systema, que não está em equilibrio e está isolado, isto é, cujo volume não varia, e que não pode tomar nem ceder calor ao exterior, é acompanhada dum augmento de entropia.

HORTSMANN empregava directamente estas relações para descobrir as condições de equilibrio dos systemas chymicos. Foram tambem applicadas depois por outros auctores, principalmente por MAX PLANCK.

Todavia a applicação apresenta muitas difficuldades; é necessario isolar não só os corpos que formam o systema cujas condições de equilibrio se procuram, mas ainda todos aquelles cuja entropia se pode modificar pelas reacções produzidas no seio do systema; ora, a enumeração completa de todos os corpos, que assim se devem juntar ao systema proposto, para formar o conjunto a que se applicam os principios precedentes, pode, em certos casos, apresentar difficuldades, prestar-se a omissões, e, portanto, levar a conclusões erroneas.

Mas, embora a sua applicação directa não leve a resultados faceis e seguros, não constituem meiros pelas suas consequencias, a base de toda a mechanica chymica.

7. Gazes perfeitos. — A fim de tirarmos a estas considerações um certo character vago, vamos applical-as a um systema de gazes perfeitos, cuja equação característica é

$$pe = RT.$$

Em qualquer transformação adiabática dum gaz, tem lugar a relação

$$dQ = dU + pdc = 0.$$

E como num gaz a energia interna é independente do volume (1), designando por c o calor específico sob volume constante, podemos escrever

$$cdT + \frac{RT}{v} dv = 0.$$

Integrando esta expressão, vem

$$c \log T + R \log v = \text{const.}$$

Esta quantidade é pois constante no processo adiabático, de modo que a entropia pode representar-se por meio della augmentando-a duma constante, ou

$$S = c \log T + R \log v + \text{const.}$$

A constante pode ser determinada fixando uma condição em que S seja igual a zero. Esta condição pode referir-se ao ponto de congelação (T_0) e pressão atmospherica (p_0), de modo que, sendo v_0 o volume molecular sob essas condições, a entropia dum gaz perfeito tem por valor

$$S = c \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{v}{v_0}.$$

[Exemplo. Encontrar a entropia do anhydrido carbonico saturado a 20°. — A pressão de saturação á quella temperatura é de 59 atomos. O calor específico a volume constante é de 0,154 por

(1) Deve-se a JOULE a demonstração experimental deste facto, a que, de resto, conduzia a theoria dos gazes perfeitos, nos quaes não ha acção mutua das moleculas.

gramma ou de $0,154 \times 44$ por molecula gramma, e $R = 1,98$ calorías.

Imaginando que o gaz é perfeito, o volume v é egual a $v_0 \times \frac{293}{273} \times \frac{1}{59}$. De modo que

$$S = 0,154 \times 44 \log \frac{293}{273} + 1,98 \log \frac{293}{273 \times 59} = -7,453,$$

tomando a caloria como unidade de energia. É este o valor da entropia *molecular*.]

Vejamus o valor de qualquer variação da entropia. Passando duma condição (v_1, T_1) a outra (v_2, T_2), será

$$S_1 = c \log \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + R \log \left(\frac{v_1}{v_0} \right),$$

$$S_2 = c \log \left(\frac{T_2}{T_0} \right) + R \log \left(\frac{v_2}{v_0} \right),$$

$$S_2 - S_1 = c \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \log \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \dots \dots (1).$$

A quantidade assim definida tem pois um valor definido, quando são dados v e T ou p e T : é portanto uma função das coordenadas. Num processo isentropico reversivel não varia a quantidade de calor communicada ao systema. Num processo isothermico (reversivel) essa quantidade tem por valor⁽¹⁾

$$Q = RT \log \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

(1) Quando um gaz se expande a temperatura constante, é $p = \frac{RT}{v}$, onde $RT = \text{const}$; portanto, para encontrar o calor absorvido numa expansão infinita de v_1 a v_2 , temos

$$\int dQ = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT dv}{v} + \int dU = RT \log \frac{v_2}{v_1} + \int dU;$$

*

e o augmento de entropia é por (1)

$$S_2 - S_1 = R \log \left(\frac{e_2}{e_1} \right), \left[\frac{T_2}{T_1} = 1, \log \frac{T_2}{T_1} = 0 \right],$$

de forma que

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}.$$

E como qualquer transformação se pode decompôr em transformações parciais isentropicas e isothermicas, a variação da entropia é igual á somma dos quocientes de cada quantidade de calor pela temperatura a que é recebida.

Ou, symbolicamente, $dS = \frac{dQ}{T}$. Mas numa transformação reversivel qualquer é $dQ = dU + pdc$, e portanto

$$dS = \frac{dU + pdc}{T},$$

e

$$[S]_1^2 = \int_1^2 \frac{dU + pdc}{T}.$$

Vejamos agora como a entropia serve de criterio de possibilidade duma alteração num systema isolado de gazes perfeitos. Imaginemos dois gazes separados por uma divisão que dê livre passagem ao calor dum para outro, impedindo a uniformisação das pressões; e que, no systema assim formado e isolado, se produz uma *transformação recersivel* em que um gaz se expande,

mas dU é nulla, porque a temperatura não muda e U é, para os gazes, independente do volume. Portanto,

$$Q = RT \log \left(\frac{e_2}{e_1} \right).$$

convertendo em trabalho o calor Q_1 , enquanto o outro se contrahe, desenvolvendo o calor Q_2 . Como o processo é reversível, serão eguaes as quantidades de trabalho, e portanto $Q_1 = Q_2$ é a quantidade de calor que passa do gaz que se contrahe ao que se expande. A entropia perdida pelo primeiro, $\frac{Q_1}{T}$, é egual á ganha pelo segundo, $\frac{Q_1}{T}$, onde T é a temperatura commum. A entropia total não variou.

Consideremos uma transformação irreversível em que um gaz se expande no vacuo; o systema é isolado e a temperatura constante. A variação da entropia pode calcular-se por meio de

$$S = c \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \log \left(\frac{v}{v_0} \right).$$

e, visto como T é constante enquanto v augmenta, é claro que a entropia deve augmentar. Não ha nenhum meio de inverter o processo e reduzir o gaz ao menor volume sem o auxilio dalguma energia externa, isto é, o processo que envolve diminuição de entropia dum systema isolado é impossivel.

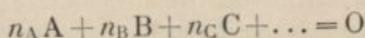
Qualquer modificação num systema isolado de gazes perfectos produz augmento de entropia, excepto no caso limite da modificação reversivel, em que a entropia se conserva constante.

7. Deducção da lei da acção de massa⁽¹⁾. — É a lei fundamental no estudo dos equilibrios dos systemas homogeneos a temperaturas constantes. Foi formulada no que tem de essencial por GULDBERG e WAAGE. A sua deducção thermodynamica só se refere ao caso limite dos gazes perfectos; mas, como veremos, a experiencia tem mostrado que é praticamente

(1) Ver VAN'T HOFF, *Leçons de Chimie physique*, 1 vol., pag. 98 e seg.

verdadeira para os gazes, e por analogia, para as soluções, mesmo dentro de limites de concentração bastante afastados.

Applicada aos gazes, pode exprimir-se da maneira seguinte⁽¹⁾: — Supponhamos uma mistura de gazes entre os quaes tem logar a reacção



($n_A A, + n_B B \dots$ são numeros inteiros cada um com o signal implicito).

Sejam $C_A, C_B \dots$ as concentrações em moleculas por centimetro cubico:

Elevando cada um destes valores a uma potencia igual ao numero de moleculas da especie a que se referem que entram na reacção, e formando o producto, é

$$C_A^{n_A} \times C_B^{n_B} \times \dots = K \quad (K = \text{const.}).$$

Exprimindo a lei sob a fórma logarithmica, vem

$$n_A \log C_A + n_B \log C_B + \dots = \log K,$$

ou

$$\sum n \log C = \text{const.}$$

A constante da reacção póde calcular-se por meio das propriedades thermicas dos gazes do systema;

(1) Ver NERNST, *Theoretical Chemistry*, pag. 358 e seg.

mas determina-se praticamente por experiencias sobre o equilibrio entre os gazes.

Para provar a exactidão da lei, visto que a reacção é, em geral, acompanhada de producção ou absorpção de calor, imaginemos o systema que reage collocado em communicação thermica com um reservatorio de calor (uma massa solida em fusão, por exemplo) capaz de absorver reversivelmente todo o calor gerado sem alterar a sua temperatura T , que é tambem a dos gazes que reagem. Temos assim um systema isolado a que póde applicar-se a condição de maximo de entropia.

Num centimetro cubico ha C_A moleculas do primeiro gaz cujo volume molecular é pois $= \frac{1}{C_A}$. Introduzindo isto na expressão da entropia dum gaz, vem para o valor da entropia molecular

$$s_A = c_A \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{1}{C_A v_0}; \dots (1)$$

$$s_A = c_A \log \frac{T}{T_0} - R \log v_0 - R \log C_A;$$

como a temperatura é constante, podemos juntar os dois primeiros termos numa constante θ e escrever

$$s_A = \theta_A - R \log C_A.$$

Ha C_A moleculas deste gaz, de modo que a sua entropia total é

$$s_A = C_A (\theta_A - R \log C_A);$$

e a entropia total da mistura, por centimetro cubico,

$$S' = \Sigma C(\theta - R \log C) \dots (2)$$

Supponhamos agora que uma pequena quantidade do gaz se transforma segundo a reacção considerada, de modo que sejam produzidas δC_A moleculas de A, δC_B moleculas de B, etc., enquanto o volume total do gaz se conserva sem alteraçãõ. Duas causas podem fazer variar a entropia total do gaz: — 1.^a a quantidade de A e dos outros gazes pôde augmentar ou diminuir segundo a parte que cada um toma na reacção; — 2.^a occupando a nova quantidade de cada um dos gazes o mesmo volume, varia a sua entropia molecular propria. Isto é expresso na differenciação do producto (2), que dá para a variaçãõ da entropia o valor

$$\delta S' = \Sigma(\theta - R \log C) \cdot \delta C + \Sigma C \cdot \delta(\theta - R \log C);$$

e, como θ é constante,

$$\delta S' = \Sigma \theta \cdot \delta C - R \Sigma \log C \cdot \delta C - R \Sigma C \cdot \frac{\delta C}{C}$$

$$= \Sigma(\theta - R) \cdot \delta C - R \Sigma \log C \delta C,$$

estando R fóra do signal sommatorio, porque é o mesmo para todos os gazes.

As quantidades δC_A , δC_B , etc., são proporcionaes aos numeros inteiros n_A , $n_B \dots$, ou são $\delta C_A = n_A \delta \gamma$, $\delta C_B = n_B \delta \gamma \dots$ e portanto

$$\delta S' = \Sigma(\theta - R) n \cdot \delta \gamma - R \Sigma n \log C \cdot \delta \gamma.$$

Devemos juntar a este o augmento de entropia do reservatorio de calor, o qual absorve a quantidade de calor $q \cdot \delta\gamma$ (q é o calor de reacção), sendo por isso aquelle augmento $\delta S'' = \frac{q\delta\gamma}{T}$.

A variação da entropia total do systema é, pois,

$$\delta S = \left[\Sigma (\theta - R) n - R \Sigma n \log C + \frac{q}{T} \right] \delta\gamma.$$

No caso de equilibrio esta variação é nulla, devendo por isso ser

$$\Sigma (\theta - R) n - R \Sigma n \log C + \frac{q}{T} = 0, \dots (3)$$

e, como o primeiro e terceiro termos do primeiro membro são independentes das concentrações, dividindo por R , deve haver entre ellas a relação,

$$\Sigma n \log C = \text{const.}$$

Fica assim estabelecida a lei de GULDBERG e WAAGE para o caso duma mistura de gazes perfeitos.

8. Influencia da temperatura sobre o equilibrio homogeneo.—Vamos agora estabelecer uma equação entre o calor de reacção a volume constante, q , e a constante da reacção. Serve esta equação, quer para calcular q , quando o valor da constante da reacção é conhecida a mais do que uma temperatura, quer para calcular os effeitos das variações de temperatura sobre

aquella constante, quando o calor da reacção é conhecido (4).

Mostra a equação (1) do numero precedente que a quantidade θ , que entra em (3), tem por expressão

$$\theta = c \log \frac{T}{T_0} - R \log v_0.$$

Substituindo em (3) θ por este valor, temos

$$\begin{aligned} \log T \cdot \Sigma n c - \log T_0 \cdot \Sigma n c - R \log v_0 \Sigma n - R \Sigma n \\ - R \cdot \Sigma n \log C + \frac{q}{T} = 0 \dots (4). \end{aligned}$$

Diferenciando em relação a T,

$$\frac{\Sigma n c}{T} - R \frac{d}{dT} \Sigma n \log C - \frac{q}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dq}{dT} = 0,$$

q é o calor de reacção a volume constante, isto é, a variação da energia interna devida á reacção, ou $q = U - U'$, em que U é a energia interna das substancias que desaparecem na reacção, e U' a das substancias formadas. $\frac{dq}{dT}$ representa a differença entre as proporções do augmento com a temperatura de U e U' respectivamente; mas a proporção do augmento da energia interna é a capacidade thermica

(4) VAN'T HOFF, *Leçons de Chimie physique*, t. I, pag. 138 e seg.

a volume constante, expressa para cada substancia por cn . Portanto $\sum cn = \frac{dq}{dT}$, a equação reduz-se a

$$-R \frac{d}{dT} \sum n \log C - \frac{q}{T_2} = 0,$$

e, como é

$$\sum n \log C = \log K = k,$$

podemos escrever

$$-\frac{q}{T_2} = R \frac{dk}{dT}.$$

Este theorema é devido a VAN'T HOFF. Rege o deslocamento do equilibrio nos systemas homogeneos com a variação de temperatura. Devemos notar que a sua generalidade é maior do que a que se deprehe de esta demonstração, referida aos systemas homogeneos gazosos.

9. Systemas heterogeneos. Phases. Uma consequencia do principio da entropia. — «No estudo das diferentes massas homogeneas que podem obter-se com um mesmo grupo de substancias constituintes, é commodo ter um termo que diga respeito sómente á composição e ao estado thermodynamico de cada massa, fazendo abstracção da grandeza e da forma. A semelhantes massas, consideradas sómente sob o ponto de vista de sua differença de composição e estado, dar-se-ha o nome de *phases* diferentes da ma-

teria que se considera, tomando todas as massas que differem apenas pela grandeza e pela forma, como exemplos differentes duma mesma phase (1).

Segundo esta definição, dois cristaes de gelo são exemplos differentes da mesma phase, desde que só diffiram pela grandeza, pela fórma e pela posição no espaço. Vapor de agua e uma mistura de oxygenio e hydrogenio são duas phases differentes formadas pelas mesmas substancias constituintes; do mesmo modo dois polymeros: a benzina, a acetylena, dois isomeros, duas variedades dimorphicas, são duas phases differentes da mesma substancia; o gelo, a agua e o vapor de agua, tres phases physicamente differentes; o vapor de agua a temperaturas e pressões differentes constitue uma serie de phases thermodynamicamente differentes.

Um systema heterogeneo é constituido pela associação intima de varias phases.

A grandeza da massa das differentes partes dum systema não intervem na determinação das condições de equilibrio, o que justifica a consideração das phases, em lugar de corpos homogeneos reaes com a sua massa actual, no estudo dos phenomenos chymicos.

A um pedaço de gelo dum gramma em equilibrio com uma certa quantidade de agua liquida, pôde juntar-se um kilogramma de gelo sem que haja modificação do estado de equilibrio. Pode accrescentar-se a porção de sal em equilibrio com a sua solução saturada, sem que se altere o estado primitivamente existente.

(1) *Équilibre des systèmes chimiques*, por WILLARD GIBBS, traducção franceza de H. LE CHATELIER, pag. 68.

Consideremos um systema chymico constituido por varias phases e reunamos mentalmente não só os corpos que formam esse systema, cujas condições de equilibrio procuramos, mas ainda todos os corpos (meio) cuja entropia pode modificar-se pelas reacções produzidas no seio do systema. Formamos assim um systema total, inteiramente isolado.

A qualquer reacção physica ou chymica que nelle tenha lugar corresponde sempre um augmento de entropia, quer a reacção se produza num sentido, quer se produza no sentido opposto.

Exceptua-se contudo o caso de estar o systema chymico em equilibrio em relação á reacção considerada. Se por uma modificação infinitamente pequena do estado do systema, essa reacção tem lugar num sentido, ou, depois, no sentido inverso, não ha acrescimo nem diminuição de entropia. De modo que as variações de entropia do systema chymico e do meio são eguaes e de signal contrario; e a sua somma dá lugar á equação

$$dS + dS' = 0 \dots (1).$$

Mas as variaveis que definem cada phase são: primeiro a relação para uma dellas⁽¹⁾ das differentes quantidades das substancias que as constituem; depois a grandeza dos differentes parametros que definem o seu estado thermodynamico (pressão e temperatura)⁽²⁾, parametros que devem ter o mesmo valor

(1) A phase é independente da massa total.

(2) Não consideramos as variações de força electromotriz.

em todas as phases para que haja equilibrio thermodynamico.

A equação (1) estabelece, pois, uma relação entre a pressão e a temperatura do systema isolado e as concentrações dalgumas das phases; podendo enunciar-se o principio seguinte:

Se um systema de phases está em equilibrio a uma dada temperatura e sob uma pressão determinada, a cada variação virtual independente que pode ter logar no systema, áquella temperatura e áquella pressão, corresponde uma relação entre as seguintes variáveis: as concentrações das phases, a temperatura e a pressão (1).

10. O numero dos componentes independentes dum systema. — Supponhamos que o systema que se considera é formado por β phases. Consideremos particularmente uma phase qualquer em que entrem N componentes. O estado desta phase é em geral determinado se forem dados p , T , e as relações para uma dellas das differentes massas constituintes. Se estas relações forem independentes, haverá para a definição da phase

$$2 + (N - 1) = N + 1 \dots (1)$$

grandezas distinctas.

Para toda a reacção, que se possa imaginar entre

(1) C. H. WIND, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, xxxi, p. 319.

os componentes, existe, pelo principio anterior, uma relação entre aquellas grandezas; o que nos permite considerar *dependente* um dos componentes da phase. O numero de componentes *independentes* duma phase restringe-se assim duma unidade para cada reacção possivel dentro da mesma phase.

Considerando todas as reacções imaginaveis dentro de cada phase e designando por n_i o numero de cõmpoentes *independentes* da phase i , teremos ao todo

$$n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_\beta \dots (2)$$

componentes *independentes* do systema.

Mas, dentro daquelle numero, alguns pertencerão a mais duma phase. Designemos por A o numero dos componentes indepentens do systema differentes entre si.

Este numero diminue duma unidade a cada reacção possivel entre componentes differentes entre si e que existam em varias phases. Isto em virtude da relação do principio anterior.

Seja ρ o numero destas reacções. Teremos então, finalmente, para as phases o numero

$$n_1 + n_2 + \dots + n_\beta - \rho \dots (3)$$

de componentes independentes e, para o systema, o numero

$$\alpha = A - \rho \dots (4)$$

de componentes differentes entre si.

Para calcular α temos pois a regra seguinte:

Contam-se os componentes diferentes entre si (moleculas, atomos, iões) de todas as phases do systema. Tira-se deste numero o das reacções independentes que podem ter logar entre os componentes duma phase ou de phases diversas (WIND).

Somos levados, como mostrou OSTWALD (*Lehrbuch* 2, II, 477), a concluir que o numero de componentes se pode determinar pela analyse chymica, independentemente de quaesquer theorias sobre a constituição das substancias que entram no systema. Só é preciso analysar as varias phases e achar qual o menor numero de substancias componentes por meio das quaes se pode obter a composição observada.

Por exemplo: Num systema contendo gelo, agua liquida e vapor de agua, mostra a analyse elementar a mesma composição em cada uma das tres phases: não é necessario procurar o peso molecular da agua, etc.; ha claramente um só componente. NO_2 e N_2O_4 formam um systema que, segundo a pressão e a temperatura, contem mais duma ou doutra substancia; mas ha um só componente, porque a analyse elementar dá sempre o mesmo resultado, 14 de N para 32 de O.

Um systema que contenha uma solução de sulfato de magnésio, vapor de agua e qualquer dos hydratos solidos daquelle sal, só tem dois componentes; porque a composição de cada phase pode definir-se pela quantidade de MgSO_4 e de H_2O presente, não é preciso levar mais longe a analyse.

É em certos casos possivel escolher de muitas maneiras os componentes independentes dos systemas de uma certa especie; mas a indeterminação, que pode

afectar a sua natureza, não diz respeito ao seu numero, porque se demonstra o seguinte :

Se fôr possível escolher de duas maneiras diferentes os componentes independentes dos systemas duma dada especie, o numero destes componentes é o mesmo nos dois casos (1).

11. A regra das phases. — Consideremos um systema formado por α componentes independentes, entre os quaes já não são portanto possíveis nenhuma reacções. Estes componentes entram, em geral, em varias phases. Tomemos um delles que entra em p_1 phases. No calculo de α só entram em linha de conta as reacções que têm logar entre componentes diferentes, mas além dèssas pode haver passagens deste componente da primeira para todas as outras p_1 phases. Podem sempre fazer-se entrar neste numero as passagens que tenham logar entre quaesquer das phases p_1 . Áquella destas $(p_1 - 1)$ passagens possíveis, em relação á qual ha de novo equilibrio no systema, corresponde pelo principio estabelecido, uma relação determinada, e ao todo haverá

$$(p_1 - 1) + (p_2 - 1) + \dots + (p_x - 1) = p_1 + p_2 + \dots + p_x - \alpha$$

relações desta especie.

Mas $p_1 + p_2 + \dots + p_x$ é igual ao numero total dos componentes independentes das phases consideradas isoladamente [(3) do numero anterior]. De fórma que

(1) Ver a demonstração deste principio em P. DUHEM, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. IV, pag. 283-284.

este ultimo é igual a α mais o numero de relações anteriores, isto é

$$n_1 + n_2 + \dots + n_\beta - \rho = \alpha + (\rho_1 - 1) + (\rho_2 - 1) + \dots + (\rho_2 - 1) \dots (5).$$

Mas aquellas relações são relações thermodynamicas entre as variaveis que definem o estado do systema; e já são as unicas que podem estabelecer-se entre as variaveis agora consideradas como independentes, pois que todas as outras reacções possiveis, independentes entre si e das passagens acima mencionadas, entraram já no calculo para a limitação das mesmas variaveis independentes.

Tomemos agora, finalmente, para variaveis, ao lado da pressão e da temperatura, communs a todas as phases, as *relações* dos numeros de grupos atomicos dos *componentes independentes* em cada phase. O numero destas variaveis deduz-se de (3) do numero anterior e é

$$(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_\beta - 1) - \rho + 2$$

ou

$$n_1 + n_2 + \dots + n_\beta - \rho - \beta + 2 \dots (6).$$

É portanto (3) igual a este valor mais $\beta - 2$ ou

$$n_1 + n_2 + \dots + n_\beta - \rho = \beta + O \text{ n.}^\circ \text{ de v. indep.} - 2 \dots (7).$$

Comparando os n.^{os} (5) e (7) e designando por (R.Th.) o numero das relações entre as variaveis

independentes e por V o numero destas variaveis, temos

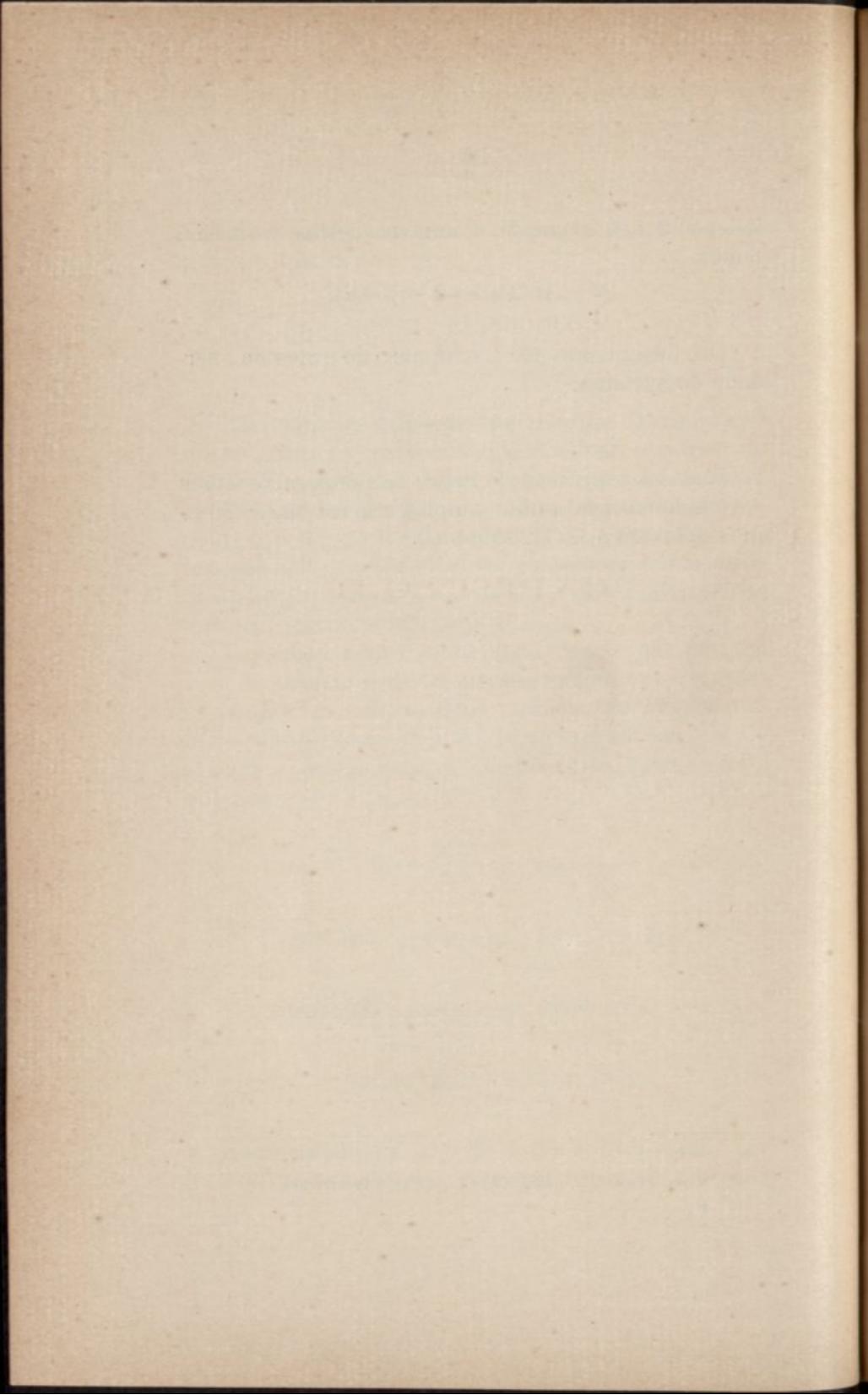
$$V - (\text{R. Th.}) = 2 - (\beta - \alpha).$$

Ou, designando por L o numero de graus da liberdade do systema,

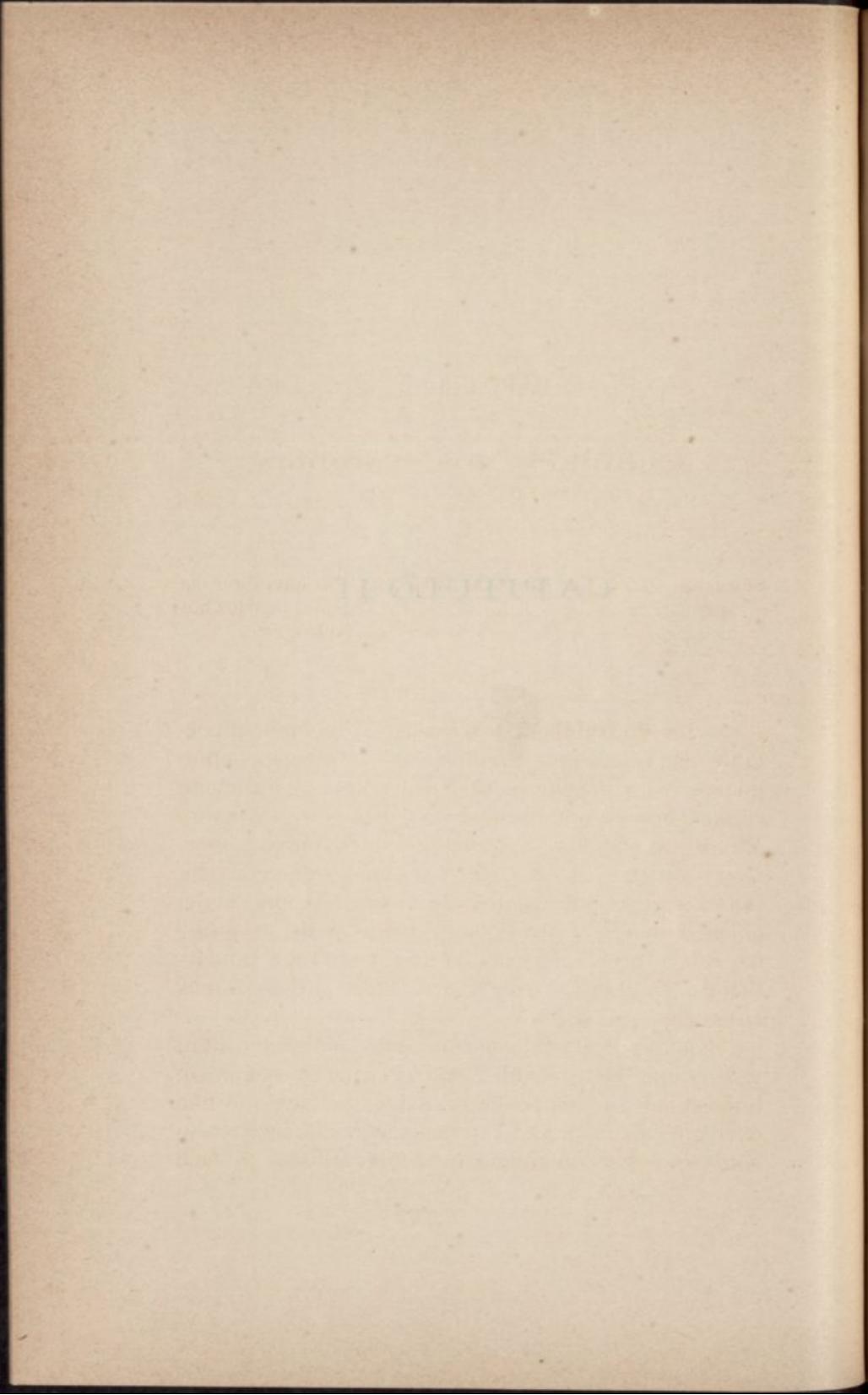
$$L = \alpha + 2 - \beta.$$

É esta a expressão da *regra das phases* de GIBBS e a demonstração muito simples e geral que expoze-mos é devida a C. H. WIND (1).

(1) WIND, *Zeitsch. f. phys. Chemie*, XXXI, pag. 393-395.



CAPITULO II



CAPITULO II

Equilibrio nos systemas homogeneos

SUMMARIO. — 1. Lei de GULDBERG e WAAGE. — 2. Equilibrio em systemas de gazes. — 3. Equilibrio em systemas liquidos homogeneos. — 4. Avidez. — 5. Dissociação hydrolitica.

1. **Lei de Guldberg e Waage.** — A lei mais importante em relação ao equilibrio nos systemas homogeneos é a *lei de acção de massa*, geralmente conhecida pelo nome de lei de GULDBERG e WAAGE. Vimos no capitulo anterior a sua deducção thermodynamica para os gazes perfectos. Póde considerar-se tambem sob o ponto de vista da theoria molecular, obtendo-se um conhecimento mais profundo da causa e significação da lei, visto que aquella theoria se refere á estructura actual dos systemas chymicos.

O ponto essencial na concepção molecular dum gaz é que as particulas moveis que o compõem (moleculas) são suppostas a distancias taes que não exercem entre si acções apreciaveis; estas acções têm sómente logar no momento duma collisão. É facil

seguir agora, dum modo geral, o effeito das mudanças em concentração dos gazes que reagem.

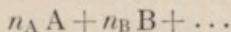
Tomando o caso mais simples, supponhamos que temos uma mistura em volumes eguaes de hydrogenio e chloro. Póde num segundo occorrer um certo numero de choques entre uma molecula de hydrogenio e uma molecula de chloro; e pode ter logar a combinação dos dois gazes nalguns destes choques. Se a concentração do hydrogenio fôr duplicada, de modo que, num dado volume, haja duas vezes mais moleculas desse gaz, um numero duas vezes maior destas moleculas poderá collidir com moleculas de chloro, por segundo, dando logar á formação dum numero duas vezes maior de moleculas de acido chlorhydrico. Pode obter-se o mesmo effeito duplicando o numero de moleculas de chloro, de modo que, se ambas as concentrações forem o dobro das que primeiro se consideraram, ou, o que é o mesmo, se a mistura gazosa fôr comprimida de modo a reduzir o seu volume a metade, o numero de choques será quatro vezes maior por unidade de volume e na unidade de tempo, ou será quadrupla a *velocidade de reacção*, isto é, a quantidade de combinação formada, por segundo.

No caso considerado, a acção não é complicada por qualquer reacção inversa apreciavel, porque o acido chlorhydrico não se dissocia sensivelmente a temperaturas moderadas.

Supponhamos agora que são precisas duas moleculas da mesma especie para que a reacção tenha logar, como no caso da formação da agua. O valor da combinação será proporcional ao numero de choques entre duas moleculas de hydrogenio e uma de oxygenio; e este numero poderá ser quadruplicado

dobrando a concentração do hydrogenio, enquanto uma concentração dupla do oxygenio tornal-o-ha apenas duplo tambem.

Podemos, em geral, dizer que se tivermos uma reacção em que

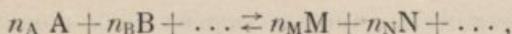


se combinam para formar novas substancias, será a velocidade de reacção expressa por

$$k C_A^{n_A} \times C_B^{n_B} \dots,$$

onde k é constante. $C_A, C_B \dots$ representam as concentrações em moleculas por c. c.; n_A, n_B são numeros inteiros, que representam o numero de moleculas de cada especie.

Consideremos uma reacção reversivel, como a combinação do hydrogenio com o iodo. O encontro duma molecula do iodo com uma molecula de hydrogenio pode, segundo a velocidade das moleculas que se encontram e outras circunstancias, dar logar á combinação dos dois gazes; mas o choque de duas moleculas de acido iodhydrico pode inversamente produzir a decomposição deste composto. Estes dois processos, tomando logar simultaneamente entre grande numero de moleculas, darão logar a um estado de equilibrio, quando a combinação e a decomposição atinjam o mesmo valor. Escrevendo a equação para uma reacção entre gazes



a velocidade de conversão do primeiro systema no segundo é

$$kC_A^{n_A} \times C_B^{n_B} \dots;$$

e a velocidade de conversão do segundo no primeiro

$$k'C_M^{n_M} \times C_N^{n_N} \dots;$$

e no caso de equilibrio

$$kC_A^{n_A} \times C_B^{n_B} \dots = k'C_M^{n_M} \times C_N^{n_N} \dots,$$

ou

$$\frac{C_M^{n_M} \times C_N^{n_N} \times \dots}{C_A^{n_A} \times C_B^{n_B} \times \dots} = \frac{k}{k'} = K.$$

Esta formula exprime a lei de *acção de massa*.

Vemos assim que GULDBERG e WAAGE admittem com VAN'T HOFF que *o equilibrio resulta do antagonismo de duas reacções oppostas tendo a mesma velocidade*.

A relação K chama-se *constante de equilibrio*. O seu valor pode fixar-se segundo os principios da thermodynamica, se forem conhecidas a temperatura absoluta T e a quantidade de calor q (pequenas calorias) absorvida pela conversão integral do primeiro systema no segundo.

Este estudo thermodynamico fez ver como uma pura conjectura e uma concepção relativamente falsa

bastaram, até certo ponto, para conduzir a consequências justas que concordam bem com a observação immediata.

Não esqueçamos que a constante de equilibrio se refere a uma temperatura determinada e que a lei de GULDBERG e WAAGE apenas diz respeito á *variação* da condição de equilibrio com as proporções relativas dos componentes do systema e á *velocidade* com que o equilibrio é atingido.

2. Equilibrio chymico em systemas de gazes. — É pequeno o numero de reacções gazosas estudadas, não só porque as difficuldades experimentaes são consideraveis, mas tambem porque são conhecidas poucas reacções que, sendo reversiveis, se effectuem a temperaturas convenientes.

Podem considerar-se dois grupos de methodos utilisaveis no estudo quantitativo duma reacção chymica (4): analyse chymica; medida dalgumas constantes physicas.

O primeiro destes methodos não é em geral utilisavel. Consistindo essencialmente na remoção dum ou mais componentes da mistura afim de ser pesado, pode dar logar a uma alteração do systema, tendo como consequencia a formação dum novo estado de equilibrio. Supponhamos que se deseja reconhecer em que extensão se combinam o hydrogenio e o iodo a 440°. É impossivel faze-lo separando o acido iodhydrico formado áquella temperatura, porque o estado de equilibrio alcançado seria destruido, e combinar-

(4) Ver VAN'T HOFF, *Leçons de chymie physique*, vol. I, pag. 402.

se-hia nova quantidade da mistura dos dois gazes elementares, até desaparecer completamente, transformada em acido, depois de repetidas remoções deste producto da reacção.

Emprega-se nos casos em que o equilibrio é o resultado de reacções muito lentas; então será muito pequeno e, por isso, desprezavel o deslocamento do equilibrio produzido pela operação analytica.

Em todos os outros deve recorrer-se á medida dalguma constante physica, conservando sem alteração a mistura dos reagentes.

O caso mais simples da reacção reversivel é o da *dissociação*, em que uma simples molecula se desdobra em duas ou mais.

A dissociação do tetroxydo de azote $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ foi estudada detalhadamente por NATANSON, LEMOINE e outros. A baixas temperaturas dá um gaz incolor, com uma densidade quarenta e seis vezes maior do que a do hydrogenio, de accordo com a formula N_2O_4 , mostrando que consiste quasi exclusivamente de moleculas indissociadas; quando a temperatura se eleva, toma côr avermelhada, a côr do bioxido, que se vae accentuando gradualmente até que a dissociação seja completa. Ao mesmo tempo diminue a densidade, primeiro ligeiramente, rapidamente depois, attingindo a 150^0 o seu menor valor. A essa temperatura a dissociação é completa.

Por meio da densidade de vapor pode avaliar-se o grau de dissociação sob condições de pressão e temperatura determinadas, isto é, o numero total das moleculas dissociadas naquellas condições. Assim, se x é o grau de dissociação e v o volume occupado por uma molecula gramma de N_2O_4 , visto que o mesmo peso de NO_2 pode occupar $2v$, temos para o volume

molecular actual

$$(1-x)v + x \times 2v = v(1+x),$$

numero $(1+x)$ vezes maior do que em relação ao gaz por dissociar, sendo, portanto, a densidade $(1+x)$ vezes menor.

Por exemplo, a $49^{\circ},7$ e 498^{mm} a densidade era 31, referida ao hydrogenio nas mesmas condições de temperatura e pressão. Portanto

$$31 = \frac{46}{1+x}, \quad x = 0,483,$$

o que mostra que naquellas circumstancias estava dissociada quasi metade das moleculas.

Como a dissociação é acompanhada de augmento de volume, o grau de dissociação é maior quando o gaz occupa um volume maior: por outras palavras, a diminuição de pressão é seguida dum augmento de dissociação.

Tetroxydo de azote a $21^{\circ},5$

Pressão	D. em relação ao ar	x	log K
59,7	2,144	0,483	1,76
117,6	2,318	0,372	1,78
230,6	2,486	0,279	1,79
327,1	2,589	0,228	1,76
367,1	2,599	0,222	1,79
492,1	2,674	0,189	1,75
617,6	2,709	0,174	1,76

A lei de acção de massa applicada a este caso dá

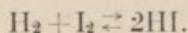
$$\frac{C_{\text{NO}_2}^2}{C_{\text{N}_2\text{O}_4}} = K, \quad \left[\frac{1-x}{v} = C_{\text{N}_2\text{O}_4}, \quad C_{\text{NO}_2} = \frac{x}{v} \right]$$

$$\frac{1-x}{v} \times K = \frac{x}{v} \times \frac{x}{v}, \quad \text{ou} \quad K = \frac{x^2}{v(1-x)}.$$

A tabella antecedente mostra a exactidão da lei. Na segunda columna estão inscriptas as densidades em relação ao ar; calculados, partindo dessas densidades, encontram-se na terceira columna os valores do grau de dissociação que serviram para calcular os valores de K inscriptos na ultima.

A constante de dissociação K depende da temperatura e augmenta com ella.

Consideremos agora o caso typico da reacção entre o hydrogenio e o iodo, estudado por LEMOINE, HAUTEFUILLE e BODENSTEIN (1)



A lei de acção de massa toma a fórma

$$\frac{C_{\text{H}_2} \times C_{\text{I}_2}}{C_{\text{HI}}^2} = K.$$

Foi o seguinte o methodo adoptado por BODENSTEIN: Encheu balões de 15 centímetros com acido iodhydrico puro á temperatura do ar e ás pressões

(1) BODENSTEIN, *Zeitschrift für physicalische Chemie*, 13.56; 22. 1.

de $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, e 2 atmosferas. Sellados os balões, foram aquecidos durante tempo determinado em banhos de temperatura conhecida, variando entre 100° e 518° ; depois disto, arrefecidos rapidamente e abertos os seus orificios capillares dentro duma solução de potassa caustica. Esta solução dissolvia o acido remanescente assim como o iodo produzido, deixando o hydrogenio. O volume de hydrogenio livre dava a conhecer o peso do acido iodhydrico decomposto.

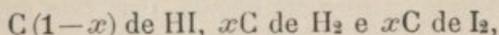
Numa outra serie de experiencias, os balões foram cheios de quantidades determinadas de hydrogenio e de iodo, e levados ás mesmas temperaturas. O estado final obtido foi o mesmo. Segundo a equação $C_{H_2} \times C_{I_2} / C_{HI}^2 = K$, a pressão não tem influencia sobre o equilibrio do acido iodhydrico; porque se for dupla a concentração da mistura gazosa, tornam-se quadruplos o numerador e o denominador do primeiro membro, ficando K inalteravel. Isto é geralmente verdadeiro para as reacções em que o numero total das moleculas formadas é igual ao numero total das moleculas destruidas, como foi verificado directamente por BODENSTEIN, que encontrou a 448°

Pressão original de HI	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2 atmos,
Fracção decomposta...	0,2019	0,2143	0,2225	0,2306.

A concordancia destes numeros é apenas approximada, mas se-lo-hia mais, se podesse obter-se uma certa absorpção de HI pelo vidro dos balões.

Partindo destes numeros, podemos calcular a constante de reacção: Seja C a concentração original do

acido iodhydrico numa experiencia em que só está presente aquelle gaz, x o grau de dissociação; quando o equilibrio é atingido, estão em presença



de modo que

$$\frac{x C \times x C}{[C(1-x)]^2} = \frac{x^2}{(1-x^2)} = K,$$

e, para $x = 0,2198$,

$$K = 0,01984 \text{ (a } 448)^0.$$

Se agora o hydrogenio e o iodo não reagem nas proporções moleculares, por meio do valor de K , a lei de acção de massa dá-nos meio de calcular a quantidade de HI formado. Por exemplo: uma molecula gramma de H reage com a moleculas gr. de I, sendo x a quantidade de hydrogenio livre remanescente. Temos



d'onde

$$\frac{x(a-1+x)}{4(1-x)^2} = 0,01984.$$

Por meio desta formula, calculou BODENSTEIN o valor de x , e comparou a quantidade de $HI = 2(1-x)$ com a que encontrou experimentalmente.

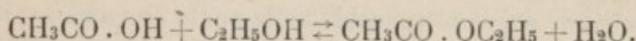
H ₂ c. c.	I ₂ c. c.	$a = \frac{I_2}{H_2}$	HI calc. c. c.	HI obs. c. c.
20,57	5,22	0,254	10,19	10,22
20,53	25,42	1,238	34,96	34,72
19,99	100,98	5,048	39,22	39,62.

Os gazes são medidos a 0° e a 760 mm., e o peso do iodo reduzido ao volume que occuparia se fosse gazoso sob aquellas condições.

3. Equilibrio em systemas liquidos homogeneos.

— As leis que regem o equilibrio nos systemas gazosos podem estender-se sem alteração ás soluções diluidas, visto que, como VAN'T HOFF e outros mostraram, as substancias dissolvidas, quando diluidas, se comportam como se as suas moleculas não exercessem acções mutuas. Contudo, reconheceu-se experimentalmente que a lei de acção de massa não era só verdadeira para as soluções diluidas; mas, em geral, para systemas liquidos sem restricção de concentração.

O melhor exemplo da sua applicação ás misturas liquidas é fornecido pela formação dos esteres, como



Esta reacção effectua-se tão lentamente que o methodo de analyse chymica directa é applicavel ao seu estudo. Os progressos da esterificação medem-se titulando a acidez do systema depois de intervallos de tempo eguaes.

A lei de acção de massa indica que

$$\frac{C_{\text{ester}} \times C_{\text{agua}}}{C_{\text{acido}} \times C_{\text{alcohol}}} = K;$$

e aqui, como no caso antecedente do acido iodhydrico, não é preciso attender-se ao volume occupado pela

mistura; porque K não se altera mudando todas as concentrações na mesma relação.

Quando se misturam quantidades moleculares de acido e alcool, reconhece-se que a esterificação continúa a effectuar-se com velocidades decrescentes, até que, approximadamente, dois terços do acido e do alcool empregados se combinem, dando logar ao ester e á agua.

A partir deste limite, suppondo constante a temperatura, o systema mantem-se em equilibrio e fica estacionario; de modo que, chamando C a concentração de cada um dos corpos empregados, temos

$$K = \frac{\frac{2}{3}C \times \frac{2}{3}C}{\frac{1}{3}C \times \frac{1}{3}C} = 4.$$

Se uma molecula de acido reage com a moleculas de alcool, e é x a quantidade de acido convertido, na condição de equilibrio as concentrações dos reagentes são: $1-x$ para o acido, $a-x$ para o alcool, x para a agua e para o ester; donde

$$\frac{x^2}{(1-x)(x-a)} = k = 4,$$

equação que, resolvida, dá

$$x = \frac{2}{3}(a + 1 - \sqrt{a^2 - a + 1}).$$

Os valores de x assim calculados concordam com

os obtidos experimentalmente, como mostra a seguinte tabella das observações de BERTHELOT e PÉAN DE SAINT-GILLES (1).

<i>a</i>	<i>x</i> (obs.)	<i>x</i> (calc.)	<i>a</i>	<i>x</i> (obs.)	<i>x</i> (calc.)
0,05	0,05	0,049	0,67	0,519	0,528
0,08	0,078	0,078	1	0,665	0,667
0,8	0,171	0,171	1,5	0,819	0,785
0,28	0,226	0,232	2	0,835	0,845
0,33	0,293	0,311	2,24	0,876	0,864
0,5	0,414	0,423	8	0,966	0,945

Neste caso é verdadeira a lei de GULDBERG e WAAGE, não obstante, longe de serem diluidas as soluções, occuparem os reagentes o volume total do liquido.

Quando um dos reagentes está presente em grande excesso, a sua concentração não é praticamente alterada pela reacção. É o que acontece com o dissolvente numa solução diluida que toma parte na reacção. No exemplo precedente, se, em vez do alcool e o acido actuarem no estado puro, forem dissolvidos em muita agua e depois misturados, a pequena quantidade de agua produzida na reacção não tem influencia sensivel sobre a concentração correspondente. Assim na equação

$$\frac{C_{ester} \times C_{agua}}{C_{acido} \times C_{alcool}} = K,$$

(1) *Ann. Chim. et Phys.*, 65, 66, 68. Ver VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, t. I, pag. 109.

pode transferir-se para o segundo membro o factor C_{agua} , visto ser constante, e dar-se á lei de acção de massa a expressão

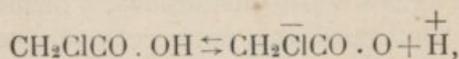
$$\frac{C_{\text{ester}}}{C_{\text{acido}} \times C_{\text{alcohol}}} = K',$$

tratando-se K' como a constante de reacção.

Na maior parte dos casos o dissolvente não toma parte na reacção e, não se attendendo a elle, são as substancias dissolvidas tratadas como se estivessem no estado gazoso.

Em todas as soluções electrolyticas as substancias dissolvidas podem considerar-se como mais ou menos dissociadas em grupos atômicos, chamados *iões*; estes apenas differem dos productos ordinarios de dissociação em estarem associados a cargas electricas positivas e negativas, e portanto é-lhes applicavel a lei de acção de massa (1). A lei é estrictamente verificada e pode medir-se a constante de dissociação no caso dos electrolytos fracos, acidos organicos, e bases fracas, como a ammonia.

Para o acido monochloracetico a reacção é representada por



onde os signaes $-$ e $+$ marcam os iões negativos e positivos. A lei de GULDBERG e WAAGE indica que

$$\frac{C_{\text{CH}_2\text{ClCO} \cdot \text{O}} \times C_{\text{H}}}{C_{\text{CH}_2\text{ClCO} \cdot \text{OH}}} = K,$$

(1) NERNST, *Theoretical Chemistry*, pag. 421 e seg.

resultado que está de accordo com as medidas da conductividade molecular (1). Admitte-se que numa solução a conductibilidade electrica só é devida aos *íões* livres, de sorte que esta conductibilidade, referida a uma quantidade determinada de substancia dissolvida, dá a medida da parte que está dissociada. O mesmo se obtem por meio da conductibilidade molecular μ , que é egual á conductibilidade especifica da solução dividida pela concentração (numero de moleculas grammas do electrolyto existentes num litro) (2). O numero μ augmenta com a diluição, visto que a dissociação cresce, e attinge um valor final μ_{∞} correspondente á dissociação completa. A relação $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ representa portanto a fracção decomposta ou o grau de dissociação que designamos por α . Relacionemos os numeros α e K. Para isso, suppondo que uma molecula gramma está contida em V litros, teremos

$$C_{\text{íões}} = C_H = C_{\text{CH}_2\text{CICOO}} = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} \frac{1}{V} = \frac{\alpha}{V},$$

$$C_{\text{CH}_2\text{CICOOH}} = \frac{1}{V} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\infty}} \right) = \frac{1}{V} (1 - \alpha),$$

por conseguinte,

$$\frac{\mu^2}{\mu_{\infty} (\mu_{\infty} - \mu) V} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V} = K.$$

(1) VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, 1 vol., pag. 112.

(2) Obtem-se praticamente o valor μ , multiplicando a conductibilidade especifica (conductibilidade referida a uma columna de 100 centimetros de comprimento e de 0,0201 de secção) pelo volume do liquido contendo uma molecula-gramma em solução.

Calculando α por meio da formula

$$\alpha = \frac{P - p}{(n - 1)p},$$

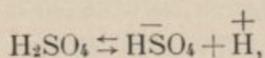
onde P é a pressão osmotica observada e p a que se observaria se não houvesse decomposição, determina-se o valor de K (egual no acido monochloracetico a $1,585 \times 10^{-6}$) por meio do qual se podem calcular os valores de $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$.

Os valores, que assim se determinam, e os observados, são, em numerosos exemplos duma grande concordancia. Os numeros seguintes referem-se ao acido monochloracetico a $14^{\circ}, 1$:

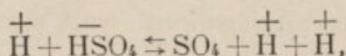
V	μ	$\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ (obs.)	$\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ (calc.).
20	51,5	0,166	0,163
205	132	0,423	0,43
408	170	0,447	0,543
2060	251	0,806	0,801
4080	274	0,881	0,88
10100	295	0,948	0,944
20700	300	0,963	0,971
∞	311	1,000	1,000

Se um electrolyto se desdobra em mais de dois iões, pode considerar-se esse desdobramento como

tendo logar por partes; por exemplo



e



tendo cada reacção a sua condição de equilibrio propria.

Contudo a lei da acção de massa não é applicavel á dissociação dos saes e dos acidos e bases fortes. No caso de KCl, por exemplo, acha-se em vez de

$$\frac{C_K C_{Cl}}{C_{KCl}} = \text{const.},$$

ou

$$C_{\text{ião}}^2 / C_{\text{sal}} = \text{const.},$$

a relação empirica

$$C_{\text{ião}}^3 / C_{\text{sal}}^2 = \text{const.},$$

introduzida por RUDOLPHI e VAN'T HOFF⁽¹⁾.

«Ainda que esta relação se verifique em muitos casos, não é conveniente, na ausencia de toda a base theorica, attribuir-lhe grande generalidade» (VAN'T

⁽¹⁾ VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, 1 vol., pag. 118.

HOFF.). Digamos de passagem que num trabalho de revisão muito interessante sobre a *theoria de dissociação electrolytica*, escripto por L. KAHLBERG (1), considerou o professor americano como um dos mais fortes argumentos contra a theoria o facto de, no caso dos electrolytos por excellencia, estarem as hypotheses da dissociação em desaccordo com a lei da acção de massa.

O grau de dissociação mede-se por varios methodos alem do da conductividade electrica. Podem servir para isso as constantes physicas da solução, como o ponto de congelação e a densidade; e tambem se pode recorrer á sua acção *catalytica* sobre a velocidade de certas reacções, como a inversão do assucar de cana. Conhecido o grau de dissociação, emprega-se na resolução de problemas mais complicados de equilibrio em que toma parte o electrolyto. Vamos referir-nos a alguns exemplos.

Misturando dois electrolytos que tenham um ião commum, o equilibrio entre elles calcula-se por meio do grau de dissociação de cada um tomado separadamente. Consideremos o caso do equilibrio entre o acido acetico e o acetato de sodio, estudado por ARRHENIUS (2).

Adoptou o methodo catalytico: a quantidade de assucar de cana invertido em solução aquosa depende da acidez da solução e mede o numero de iões H livres presentes. A velocidade de inversão do assu-

(1) LUIS KAHLBERG, *The Journal of physical Chemistry*, vol. V, pag. 342.

(2) ARRHENIUS, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 5, 7. VET VAN'T HOFF. *Leçons de chimie physique*, 1 vol., pag. 120.

car a 54,3 para uma solução $\frac{1}{80}$ normal de HCl é

$$k = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ (por minuto),}$$

isto é, num minuto, 4,69 por 1000 do assucar presente é invertida pelo acido chlorhydrico naquella grau de diluição e no qual pode considerar-se completamente dissociado.

A dissociação do acido acetico avalia-se por meio da equação

$$C_{\text{ião}}^2 / C_{\text{sal}} = 1,615 \times 10^{-8}$$

(concentração em moleculas-gramma por c. c.), e para o acido $\frac{1}{4}$ normal é igual a 0,008. Se agora a velocidade de inversão é proporcional á quantidade de iões H presentes, teremos

$$k = 4,69 \cdot 10^3 \times \frac{0,008 \times \frac{1}{4}}{\frac{1}{80}} = 0,75 \times 10^3$$

para a solução de $C_2H_4O_2$ $\frac{1}{4}$ da normal. Foi este precisamente o numero encontrado por ARRHENIUS.

Misturando acido acetico naquella diluição com uma pequena quantidade de acetato de sodio de concentração n , augmenta-se o numero de iões acetylo, em razão da dissociação do acetato, dissociação cujo

valor se calcula aproximadamente por meio da conductividade molecular relativa $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$. Temos então equilibrio entre iões de hydrogenio de concentração C_H , iões acetylo de concentração $C_H + \frac{n\mu}{\mu_{\infty}}$, e acido acetico por dissociar de concentração $\frac{1}{4000} - C_H$, de modo que

$$\frac{C_H \left(\frac{n\mu}{\mu_{\infty}} + C_H \right)}{\frac{1}{4000} - C_H} = 1,615 \times 10^8;$$

por meio desta equação calcula-se o valor de C_H , e, por conseguinte, a velocidade de inversão.

Os resultados das experiencias de ARRHENIUS concordam com os numeros assim calculados, o que é apresentado no quadro seguinte:

	$\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$	K.10 ³ (obs.)	K.10 ³ (calc.)
$C_2H_4O_2 \frac{1}{4}$ norm.		0,75	0,75
» $+ \frac{1}{80}$ norm. $C_2H_3NaO_2$	0,912	0,122	0,128
» $\frac{1}{40}$ »	0,761	0,070	0,079
» $\frac{1}{20}$ »	0,730	0,040	0,040
» $\frac{1}{8}$ »	0,713	0,019	0,017
» $\frac{1}{4}$ »	0,692	0,0105	0,0088

Daqui se conclue que uma pequena quantidade de sal basta para reduzir a dissociação do acido a um sexto do seu valor; explica-se isto por o grau de dissociação do sal ser muito maior do que o do acido.

4. **Avidez** (1). — O calculo feito no caso anterior é duvidoso por o grau de dissociação do acetato de sodio ser calculado por meio da sua conductividade, visto que este sal não segue a lei de OSTWALD. Mas a dissociação assim calculada é a que possui quando está só em solução; misturado com acido acetico, é o seu equilibrio ligeiramente deslocado, e por consequencia, a concentração dos iões acetylo não é dada com rigor pelo methodo empregado. Contudo o problema do equilibrio pode resolver-se mais completamente no caso de dois acidos fracos a que se applique aquella lei, e cujas constantes de dissociação sejam conhecidas.

Supponhamos que são K_1 e K_2 as constantes de dissociação de dois acidos Z_1H e Z_2H que misturamos com uma quantidade de base MOH , insufficiente para os neutralisar completamente. Segundo a lei de acção de massa, teem logar as equações

$$\frac{C_{Z_1} \times C_H}{C_{Z_1H}} = K_1, \quad \frac{C_{Z_2} \times C_H}{C_{Z_2H}} = K_2.$$

Da parte dos acidos fracos que ficou por combinar em presença dos seus saes, podemos desprezar, por

(1) VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, t. 1, pag. 131-134; NERNST, *Theoretical Chemistry*, pag. 431-437.

muito pequena, a porção dissociada, e considerar só a porção dos ácidos que não experimentou a dissociação, como representando as quantidades de ácido não combinadas. Por outro lado, os sais são quasi inteiramente dissociados, de modo que as concentrações das partes por dissociar são desprezáveis em comparação com as das partes dissociadas, sendo pois expressas por C_{Z_1} e C_{Z_2} as quantidades dos dois sais.

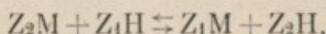
Dividindo a primeira das equações pela segunda,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{Z_1} \times C_{Z_2} H}{C_{Z_1} \times C_{Z_1} H} = \frac{\text{sal } Z_1 M \times \text{ácido } Z_2 H}{\text{sal } Z_2 M \times \text{ácido } Z_1 H}.$$

Se a concentração da base total e de todos os ácidos forem eguaes á unidade, e fôr γ a quantidade do primeiro ácido neutralizada, $(1-\gamma)$ é a quantidade neutralizada do segundo, ficando livres, do primeiro $1-\gamma$, e γ do segundo. Portanto,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma \cdot \gamma}{(1-\gamma)(1-\gamma)}, \text{ ou } \frac{\gamma}{1-\gamma} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}.$$

Vemos assim que o equilibrio é condicionado pela relação entre as constantes de dissociação dos dois ácidos. Escrevendo a reacção



vê-se que é uma reacção reversivel em que *não é preciso fazer medidas especiaes para determinar a constante de reacção*, visto que aquella constante é

egual a $\frac{K_1}{K_2}$.

A relação $\frac{\gamma}{1-\gamma}$ exprime a maneira por que a base se divide entre os dois ácidos e é chamada a sua *avidéz* relativa. A *avidéz relativa de dois ácidos fracos é, pois, igual á raíz quadrada da relação das suas constantes de dissociação.*

A mesma regra tem applicação ás bases que seguem a lei de OSTWALD, quando em presença de ácido insufficiente para as neutralisar completamente.

As medidas da *avidéz* relativa executadas por OSTWALD (1) representam um exemplo excellente do uso dum methodo physico na determinação do equilibrio: consistia o methodo que adoptava em medir a densidade das soluções, a fim de determinar quanto de cada sal se tinha formado. Referem-se ao equilibrio entre os ácidos azotico e dichloracetico, caso em que se não pode applicar o methodo das conductividades electricas, porque o ácido azotico não segue a lei ordinaria da dissociação, e por conseguinte não possui uma constante de dissociação.

1 kg. de solução com uma mol. gram.	
KOH, occupa a 25°	950,668 c. c.
1 kg. de solução com uma mol. gram.	
HNO ₃ occupa a 25°	966,628 »
	<hr/>
Somma	1917,291 »
Volume depois de misturados	1937,337 »
	<hr/>
Expansão	20,046 »

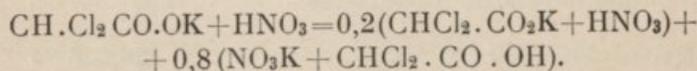
(1) OSTWALD, *Journ. f. prakt. Chem.*, 16, 336. Ver VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, 1 vol., pag. 134-135.

1 kg. de solução com uma mol. gram.	
KOH occupa a 25°	950,668 c. c.
1 kg. de solução com uma mol. gram.	
CHCl ₂ CO . OH occupa a 25°	947,377 »
	Somma 1898,045 »
Volume depois de misturados	1910,991 »
	Expansão 12,946 »

Se portanto juntarmos acido azotico ao dichloracetato de potassio e este sal for totalmente convertido em nitrato, o volume augmenta de 20,046—12,946 = 7,100 c. c. Mas a variação real do volume é dada por:

2 kg. de solução com uma mol. gram.	
CHCl ₂ CO . OK occupam	1910,991 c. c.
1 kg. de solução com uma mol. gram.	
HNO ₃ occupa	966,623 »
	Somma 2877,614 »
Depois da mistura encontrou-se	2833,775 »
	Expansão 5,961 »

Assim é decomposta a fracção $\frac{5,664}{7,100} = 0,80$ do dichloracetato, segundo a reacção

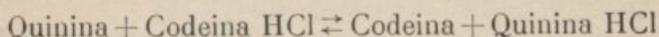


De modo que a avidéz relativa é

Acido azotico : acido dichloracetico = 0,8 : 0,2 = 4 : 1.

As medidas da avidéz effectuam-se de modo semelhante por meio doutras propriedades physicas apropriadas. Vejamos, como exemplo, as determinações de JELLET (1) sobre a distribuição do acido chlorhydrico entre os alcaloides, feitas sem o conhecimento da lei de GULDEBERG e WAAGE e muito antes do desenvolvimento da theoria da dissociação electrolytica.

A quinina, a codeina e a benzina foram os alcaloides empregados e as medidas feitas por meio do angulo de rotação da luz polarisada. A constante de reacção na equação



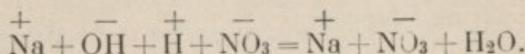
era igual a 2,03, isto é, a codeina e a quinina em proporções equivalentes, distribuíam o acido chlorhydrico entre si na relação $\sqrt{2,03}/1$. Do mesmo modo as constantes da reacção entre codeina e benzina e entre benzina e quinina eram respectivamente 1,58 e 0,32; sendo o producto das tres approximadamente igual á unidade. Este facto está de accordo com a ideia de ser a constante de reacção a relação entre as constantes de dissociação das duas bases, porque, chamando $K_{\text{Qui.}}$, $K_{\text{Cod.}}$, $K_{\text{Br.}}$ as constantes de dissociação é claro que

$$\frac{K_{\text{Qui.}}}{K_{\text{Cod.}}} \times \frac{K_{\text{Cod.}}}{K_{\text{Br.}}} \times \frac{K_{\text{Br.}}}{K_{\text{Qui.}}} = 1.$$

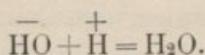
(1) JELLET, *Trans. Irish. Acad.*, 25, p 371. Ver NERNST, *Theoretical Chemistry*, pag. 382.

As duplas decomposições entre ácidos, bases e sais estudam-se também com o auxílio das constantes de dissociação obtendo-se assim resultados importantes.

Já notamos aqui que na teoria da dissociação electrolytica se considera a neutralisação dum ácido por uma base como consistindo essencialmente na formação da água por meio dos seus iões. Nada mais ocorre quando o ácido e a base são fortes. Por exemplo, a reacção do ácido azotico com a soda é

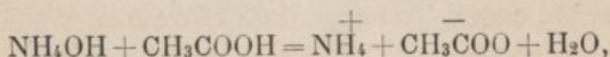


Estando Na e NO₃ no estado iónico antes e depois da reacção, a única mudança real é expressa por



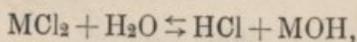
A reacção entre qualquer ácido forte e qualquer base forte é portanto essencialmente o mesmo processo, o que é confirmado pela experiência, visto o calor de neutralisação ser o mesmo para todos os ácidos e bases fortes. Quando o ácido é fraco ou a base fraca, o processo é mais complexo; porque, enquanto o ácido ou a base está pouco dissociada, o sal está-o quasi completamente.

Na neutralisação da ammonia pelo ácido acético

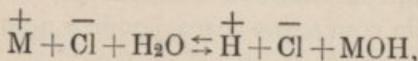


complica-se o processo em virtude da dissociação dos dois reagentes.

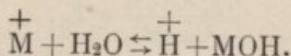
5. **Dissociação hydrolytica.**—A agua pode actuar como um acido fraco ou como uma base fraca. Supponhamos que se neutralisa uma base fraca, como a urêa em solução aquosa, por meio do acido chlorhydrico: o acido divide-se entre a urêa e a agua como o faria entre duas outras bases de força comparavel. Designando por M o radical basico, tem logar uma reacção da forma



ou, segundo a theoria de dissociação electrolytica, visto que o sal é quasi completamente dissociado e a base muito fraca,



ou ainda



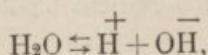
Applicando a este caso a lei de acção de massa, temos

$$\frac{C_H \times C_{MOH}}{C_M} = \text{const.},$$

em que não se toma em consideração o factor C_{H_2O} , visto que a agua é praticamente em quantidade illimitada, podendo considerar-se constante a sua concentração. WALKER verificou experimentalmente esta conclusão, tratando o acido chlorhydrico normal com varias quantidades de urêa e determinando, por meio

da velocidade de inversão do assucar de cana, a quantidade de iões hydrogenio que ficavam em solução.

Podemos, contudo, considerar explicitamente a decomposição da agua,



calculada por meio duma equação

$$\frac{C_{\text{H}} \times C_{\text{OH}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = K.$$

Se, como no numero antecedente, compararmos esta formula com a que corresponde a uma base fraca

$$\frac{C_{\text{M}} \times C_{\text{OH}}}{C_{\text{MOH}}} = K',$$

tiramos

$$\frac{C_{\text{H}} \times C_{\text{MOH}}}{C_{\text{M}} \times C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K}{K'}, \text{ ou } \frac{C_{\text{H}} \times C_{\text{MOH}}}{C_{\text{M}}} = \frac{K}{K'} \times C_{\text{H}_2\text{O}},$$

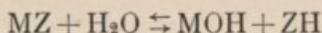
identica á equação anterior, mas que fornece meio de calcular a constante de reacção.

Relações semelhantes têm applicação ao caso dum sal formado por uma base forte e um acido fraco (ZH), dando logar a

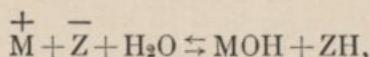
$$\frac{C_{\text{OH}} \times C_{\text{ZH}}}{C_{\text{Z}}} = \frac{K}{K''} \times C_{\text{H}_2\text{O}},$$

em que K'' é a constante de dissociação do ácido. SHIELDS (1) calculou deste modo o valor de K .

O phenomeno da hydrolyse é mais nitido quando o ácido e a base que formaram o sal são fracos; mas nesse caso tem logar uma equação differente. Acido e base são muito pouco dissociados, enquanto o sal o é completamente.



ou



sendo a lei de acção de massa expressa por

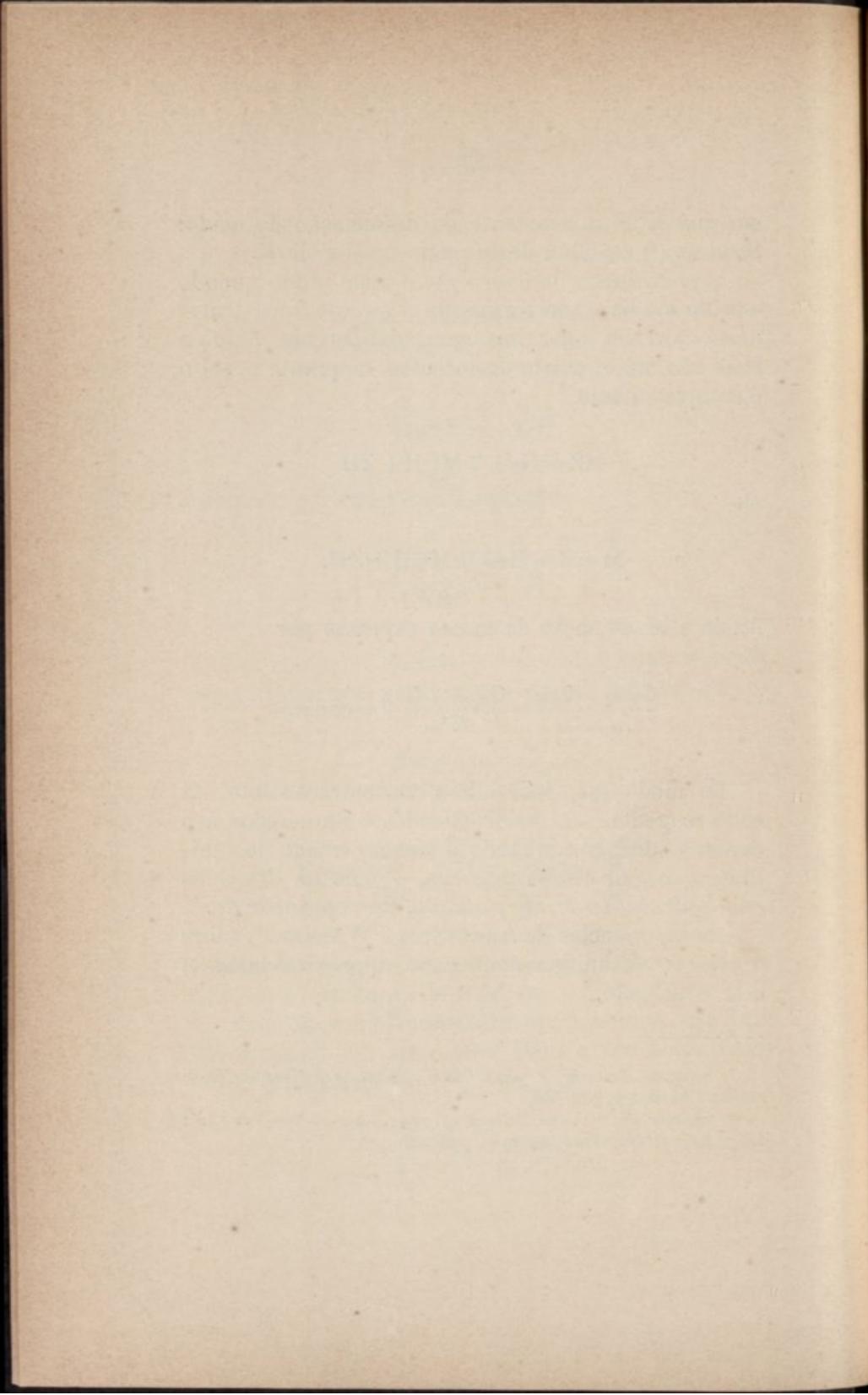
$$\frac{C_{MOH} \times C_{ZH}}{C_M \times C_Z} = \frac{C_{MOH} \times C_{ZH}}{C_{sal}^2} = \text{const.}$$

De modo que, dobrando a concentração total de cada reagente, são quadruplicados o numerador e o denominador, continuando o mesmo estado de equilibrio; ou, por outras palavras, o *grau da dissociação hydrolytica é independente da concentração*.

As experiencias de ARRHENIUS e WALKER (2) sobre o acetato de anilina confirmam approximadamente esta conclusão.

(1) SHIELDS, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 12-167. Ver NERNST, *Theoretical Chemistry*, pag. 660.

(2) ARRHENIUS, WALKER, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 5. 20—Ver VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, pag. 127.



CAPITULO III

CHITTY III

CAPITULO III

O equilibrio dos systemas heterogeneos

SUMMARIO. — 1. Classificação de TREVOR. Theorema de LE CHATELIER. — 2. Pontos de transição. — 3. Um componente. — 4. Dois componentes. — 5. Tres componentes. — 6. Lei de acção da massa.

1. **Classificação de Trevor. Theorema de Le Chatelier.** — Entre o grande numero de theoremas apresentados por GIBBS na sua famosa memoria *On the equilibrium of heterogeneous substances* ⁽¹⁾ é certamente o mais importante o conhecido pelo nome de regra das phases, de que expozemos no primeiro capitulo uma demonstração devida a WIND.

Conduz este theorema á classificação dos systemas heterogeneos baseada no valor do numero $L = \alpha - \beta + 2$, a variabilidade ou *variance* do systema, como o chama o professor americano TREVOR, a quem a classificação é devida. Segundo ella, um systema é *invariante, univariante, divariante, tri-*

(1) *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3, Parte I, 1876; 3, Parte II, 1878. Trad. franceza, *Équilibre des systèmes chimiques*, por H. LE CHATELIER, Paris. 1897.

variante, etc., quando L é igual a zero, um, dois, tres, etc.; sendo L maior do que dois, o systema diz-se *multivariante*.

Contudo o theorema de GIBBS não fornece todas as indicações necessarias para caracterisar o estado de equilibrio duma substancia heterogenea. PAUL DUHEM⁽¹⁾ completou-o, mostrando que o equilibrio dum systema chymico pôde ser completamente discutido, se se attender tambem ao volume do systema e ás equações que ligam as massas das phases ás dos componentes independentes. Os resultados assim obtidos, quando são dadas as massas destes componentes, são os seguintes:

1.º Para valores definidos das concentrações⁽²⁾, um systema *invariante* só está em equilibrio a uma temperatura e sob uma pressão determinadas. Á temperatura de equilibrio e sob a pressão correspondente, o systema admite uma serie contínua de estados de equilibrio em que variam as massas das phases, conservando-se constantes as concentrações. Um estado de equilibrio fica completamente determinado, se forem conhecidos os valores de outras duas variaveis, como as massas de duas phases, ou a massa duma phase e o volume do systema, ou ainda o volume e a entropia do systema.

Em todos os processos de representação geometrica dos equilibrios chymicos, os systemas invariantes são necessariamente representados por pontos, pois que as suas coordenadas são invariaveis.

2.º Um systema *univariante* está em equilibrio a

(1) P. DUHEM, *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, t. IV, pag. 294-351.

(2) Proporções relativas dos componentes em cada phase.

uma infinidade de temperaturas; mas a cada temperatura correspondem uma pressão (tensão de transformação) e uma concentração de equilíbrio⁽¹⁾. A uma dada temperatura e sob a pressão de equilíbrio correspondente, o systema admite uma serie de estados de equilibrio em que variam as massas das phases, enquanto as concentrações se conservam constantes. O estado de equilibrio é completamente determinado, se fôr dado o valor de outra variavel, por exemplo, a massa duma phase, ou o volume do systema.

As propriedades dum systema univariante são geometricamente representados por linhas que partem dos pontos invariantes.

3.º Um systema *bivariante* ou *multivariante* está em equilibrio a uma infinidade de temperaturas e em cada uma destas temperaturas a uma infinidade de pressões.

A uma temperatura e pressão determinadas, são definidas as concentrações e as massas das phases; o estado de equilibrio é completamente determinado.

DUHEM mostrou mais que, escolhendo convenientemente as massas dos componentes independentes, um systema bivariante comporta-se como se fôra univariante, isto é, a uma temperatura dada correspondem uma pressão e concentrações de equilibrio e, áquella temperatura e sob a pressão correspondente, o systema admite uma serie contínua de estados de equilibrio em que variam as massas das phases, enquanto as concentrações se conservam constantes.

(1) Aos equilibrios nos systemas univariantes tem sido dado o nome improprio de *equilibrio heterogeneo completo*; e aos casos de equilibrio nos systemas divariantes o de *equilibrio heterogeneo incompleto*.

DUHEM deu o nome de *ponto indifferente* dum systema bivalente ao estado de equilibrio em que elle possui as propriedades dos systemas univariantes.

PAUL SAUREL⁽¹⁾ estendeu esta noção do ponto indifferente aos systemas multivariantes.

Os theoremas que mencionámos apenas se referem ao equilibrio dum systema; ha outro grupo de theoremas importantes que dizem respeito ao deslocamento do equilibrio. Nos systemas univariantes a equação de CLAPEYRON relaciona as variações simultaneas da temperatura e pressões de equilibrio. GIBBS mostrou que a mesma equação se applica aos pontos indifferentes dos systemas bivalentes, formados por dois componentes; e PAUL SAUREL estendeu esta conclusão aos pontos indifferentes de systemas divariantes ou multivariantes, de qualquer numero de componentes.

Já estabelecemos a equação de CLAPEYRON para o caso dum systema univariante formado por um só componente. A sua fórmula geral é

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V' - V)}$$

em que Q é a quantidade de calor absorvida pelo systema passando de V a V'.

Em relação aos systemas divariantes são tambem devidos a GIBBS os seguintes theoremas:

Considerando a temperatura constante, um sys-

⁽²⁾ PAUL SAUREL, *The Journal of physical Chemistry*, vol. V, pag. 35 e seg.

tema divariante, cuja massa póde ser variada, a pressão do systema no ponto indifferente que corresponde áquella temperatura é, em geral, o maximo ou o minimo das pressões possiveis á mesma temperatura.

Semelhantemente, sendo constante a pressão, a temperatura no ponto indifferente que lhe corresponde é, em geral, um maximo ou minimo das temperaturas possiveis áquella pressão.

Resta mencionar dois theoremas importantes que se applicam aos systemas di e multivariantes: os theoremas de LE CHATELIER e VAN'T HOFF de que a primeira demonstração geral é devida a DUHEM⁽¹⁾. Já vimos a deducção do theorema de VAN'T HOFF para os systemas homogeneos.

Os dois theoremas podem representar-se da maneira seguinte:

$$dT = 0, \quad dP \cdot \partial V < 0 \dots (1)$$

$$dP = 0, \quad dT \cdot Q > 0 \dots (2).$$

As expressões (1) dão-nos o theorema de LE CHATELIER. A temperatura constante, um augmento de pressão provoca uma mudança de estado que, realisada sob pressão constante, daria logar a diminuição de volume; uma diminuição de pressão provoca uma mudança de estado que, realisada sob pressão constante, produziria um augmento de volume.

Exprimem (2) o theorema de VAN'T HOFF. Elevando, a pressão constante, a temperatura dum systema divariante ou multivariante em equilibrio, tem

(1) P. DUHEM, *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, vol. I, pág. 145 e 184.

logar uma mudança de estado que, realisada a temperatura constante, daria logar a absorpção de calor. Um abaixamento de temperatura produz mudança de estado a que corresponde desenvolvimento de calor.

Estes theoremas foram reunidos por LE CHATELIER ⁽¹⁾ na fórmula seguinte: *Qualquer alteração dos factores de equilibrio é seguida por uma mudança inversa dentro do systema. Um systema em equilibrio tende a voltar a esse estado por eliminação do elemento perturbador.*

É a generalisação da lei conhecida em electricidade sob o nome de lei de LENZ, em mechanica sob o de principio da opposição da reacção á acção.

Devemos advertir, como faz BANCROFT ⁽²⁾, que só se discutem estados e alterações de equilibrio devidas á pressão, temperatura e concentrações, pondo de parte as perturbações devidas á gravidade, electricidade, distorsão das massas solidas e tensões capilares.

É enorme a quantidade de trabalhos executados no estudo dos systemas chymicos sob a direcção da regra das phases e do theorema de LE CHATELIER. Dá bello testemunho disso o livro de BANCROFT, repositório inexgotavel de todas as experiencias executadas no dominio da chymica physica até á data da sua publicação. Delle extrahimos os exemplos com que illustramos a exposição resumida do estudo dos varios systemas chymicos.

A utilidade que a regra das phases presta ao

⁽¹⁾ LE CHATELIER e G. MOURET, *Recue générale des Sciences*, t. II (1891), pag. 144.

⁽²⁾ BANCROFT, *The phase rule.*

experimentador provém de que entre todos os sistemas chymicos com o mesmo grau de liberdade as analogias são de tal ordem que permitem abordar o estudo dos casos mais complexos, partindo do conhecimento dos mais simples e, em seguida, agrupar todos os factos conhecidos de maneira a tornar a sua intelligencia geral mais facil.

A obra de WILDER BANCROFT mostra claramente a ordem e clareza admiraveis introduzidos por ella e pelo theorema de LE CHATELIER na classificação e alteração dos estados de equilibrio. É desnecessaria qualquer hypothese sobre a constituição da materia, e, para a resolução dos problemas da dynamica chymica, apenas se attende, por um lado, ao numero de componentes e ao numero de phases, e por outro, aos dados experimentaes sobre os effeitos do calor, densidades e concentrações.

2. Pontos de transição. — Consideremos um sistema com um componente. O numero de graus de liberdade é $3 - \beta$. Se toda a substancia está numa só phase, possui dois graus de liberdade, e é susceptivel de duas variações independentes, dentro de certos limites; e, como não é possível nenhuma mudança de composição, as variações só têm logar na temperatura e na pressão. A agua numa só phase — solida, liquida ou gazosa — póde experimentar alterações *independentes* de pressão e temperatura, dentro de limites determinados, fóra dos quaes a phase escolhida se converte noutra. Do mesmo modo uma mistura de NO_2 e N_2O_4 constituindo uma só phase, tem dois graus de liberdade, porque as variações possíveis na percentagem de NO_2 são uma funcção da

pressão e da temperatura, não havendo alteração na percentagem que não seja acompanhada por outras naquellas duas variáveis.

Quando existem duas phases — agua e vapor de agua — o systema tem um grau de liberdade. No phenomeno da tensão de saturação, a cada temperatura corresponde uma só pressão em que a agua e o vapor estão em equilibrio; augmentando a pressão, desaparece a phase vapor; diminuindo-a, desaparece a phase liquida. Variando a temperatura duma mistura de agua e vapor, a pressão tem de variar dum modo determinado para que as duas phases coexistam; a variação não é independente e só ha um grau de liberdade.

A fim de obter as tres phases, gelo, agua e vapor, em equilibrio é preciso realizar uma condição definida de pressão e temperatura e o systema não possui nenhum grau de liberdade. Não podem existir mais de tres phases num systema com um só componente.

Consideremos um systema de dois componentes. O numero de graus de liberdade é $4 - \beta$. Sejam NaCl e H₂O os dois componentes. Ambos entram numa phase, a solução, que, constituindo por si só o systema, pode experimentar tres variações independentes, em pressão, temperatura e concentração; se apparece uma segunda phase, a variabilidade diminue. Assim em presença de NaCl solido, a concentração tem o valor correspondente á saturação nas condições de temperatura e pressão dadas. Num systema formado por solução e vapor, o valor da pressão é o da tensão de saturação para uma solução sob a temperatura e da concentração que se consideram.

Havendo tres phases, resta um grau de liberdade. Se a temperatura variar, para que o equilibrio conti-

nue, é preciso que se dêem á pressão e á concentração variações correspondentes; de outro modo desapparece uma phase, isto é, todo o vapor se condensa, ou todo o sal se dissolve ou, finalmente, toda a solução se converte em sal liquido e vapor de agua. O systema é univariante. Quando formado por quatro phases em equilibrio, o systema é invariante e corresponde a condições determinadas de concentração, temperatura e pressão.

Destes exemplos pode inferir-se que um systema formado por duas phases se considera como o estado limite de dois systemas duma só phase. A transição dum para outro tem lugar em condições definidas de temperatura e pressão; a um lado destas condições, é mais estavel a phase A; a outro, a phase B; nas condições referidas, A e B possuem o mesmo grau de estabilidade, tendendo qualquer dellas para a conversão na outra. O *estado de transição* entre duas phases pode definir-se como *aquelle em que se inverte a sua estabilidade relativa*.

Entre systemas com maior numero de phases têm lugar relações semelhantes: um systema de tres phases é o limite entre dois systemas de duas. As condições de temperatura e pressão sob que coexistem as tres phases A, B, C, constituem a transição entre os systemas AB e AC, em que se invertem as estabilidades relativas de B e C com respeito a A. Mas pode tambem considerar-se como o limite entre os systemas AC e BC ou entre AB e BC; é pois necessariamente o estado em que são identicos os de transição entre A e B, A e C e B e C. É a lei da mutualidade das phases (1).

(1) NERNST, *Theoretical Chemistry*, pag. 565.

Estas relações tornam-se muito claras exprimindo-as graphicamente. Um systema com um componente tem, quando muito, dois graus de liberdade, o que permite a sua representação por um diagramma plano em que as coordenadas representam a pressão e a temperatura. A fig. 1 representa as relações

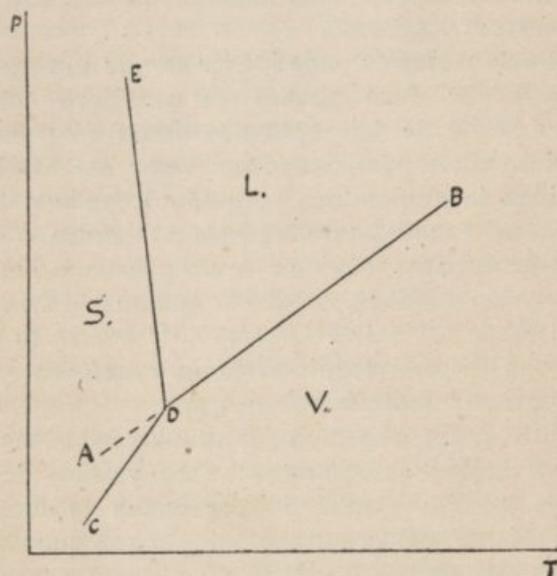


Fig. 1

entre as tres phases da agua — gelo, agua liquida e vapor.

Abstrahindo da inclinação da linha DE, supponhamos que se representam as relações entre os tres estados phisicos da benzina.

A inversão da estabilidade é representada pela linha DC para os systemas solido e vapor, por DB

para o vapor e liquido, por DE para o solido e liquido. A curva pontuada DE mostra a condição de equilibrio entre liquido superfundido e vapor.

O liquido aqui é menos estavel do que o solido; porque, possuindo tensão de vapor mais elevada do que elle, distilla e condensa-se depois em solido. Á direita de D, o solido tem tensão de vapor mais elevada do que o liquido, sendo por isso instavel a phase solida.

Dirigindo a nossa attenção para as phases estaveis, vemos que a fig. 1 apresenta tres areas.

EDC representa a benzina solida, EDB a benzina liquida, DBC o vapor; das tres linhas, DE corresponde ao equilibrio entre solido e liquido; DB, entre liquido e vapor; DC, entre vapor e solido; o ponto D representa o equilibrio entre estas tres phases. É chamado o ponto de transição do systema, e neste, ou noutro qualquer dum só componente, é um ponto triplo.

Estes pontos de transição, que representam os systemas invariantes, têm muita importancia sob o ponto de vista do estudo dos equilibrios chymicos, porque constituem pontos singulares em torno dos quaes se agrupa o conjuncto do phenomeno.

Dum modo geral, constituem nas representações geometricas vertices de superficies polyedricas, e muitas vezes estes vertices são bastante proximos para que a sua determinação baste, sem outras experiencias, para dar uma ideia precisa das faces e arestas da superficie representativa. A determinação experimental dos systemas invariantes faz-se partindo dum systema facil de obter que tenha menos uma phase. Junta-se então progressivamente uma phase nova; esta vae desaparecendo primeiro á medida que se introduz; mas, evitando ao mesmo tempo

qualquer alteração do volume ou troca de calor com o exterior, a pressão e a temperatura mudam ao mesmo tempo que a composição de certas phases, até ao momento em que se constitue o systema invariante.

Tomando á temperatura ordinaria o systema: agua e vapor, e juntando progressivamente gelo, o abaixamento de temperatura devido á fusão do gelo conduz ao systema invariante: gelo, agua e vapor.

Do mesmo modo, juntando sulfato anhydro de sodio ao systema: sal decahydratado, solução e vapor, a temperatura elevar-se-ha pouco a pouco por causa da hydratação do primeiro sal até attingir o ponto invariante de $32^{\circ},4$ em que se fixa.

Considerando um systema invariante e fazendo variar a temperatura a volume constante, o equilibrio restabelece-se sem desapparecer nenhuma phase, por uma simples mudança da pressão.

Aquecendo agua encerrada numa capacidade de volume invariavel, a pressão crescerá com a temperatura; aquecendo egualmente uma dissolução em contacto com o sal solido, restabelecer-se-ha o equilibrio por uma variação da concentração. Por este processo faz-se percorrer ao systema uma serie de estados univariantes, cuja representação geometrica será uma linha, até alcançar o seu ponto terminal, que é o ponto representativo dum systema invariante. Para além deste ponto, passa-se para outra linha, representação de outra serie de estados univariantes; o numero das phases é o mesmo que na primeira, mas não são todas as mesmas, algumas serão substituidas por outras na passagem do ponto de transição. Deste facto resulta um outro processo simples para a determinação experimental dos systemas invariantes.

Seja o systema sulfato de sodio decahydratado, solução e vapor; por aquecimento alcança-se o ponto invariante, excede-se e recae-se num systema univariante differente do primeiro pela substituição do sulfato de sodio anhydrido ao decahydratado. Esta mudança, acompanhada de grande absorpção de calor e de grande variação do volume, produz-se inteiramente á temperatura fixa do ponto invariante. A observação da marcha dum thermometro ou dum dilatometro permite reconhecer a passagem pelo ponto invariante, desde que a massa relativa das duas phases que se substituem seja algum tanto consideravel. Este methodo de observação foi seguido com grande exito por VAN'T HOFF.

Exercendo a pressão pequena influencia sobre solidos e liquidos, os systemas que só contêm estes dois estados physicos costumam considerar-se em separado dos que contêm alguma phase gazosa, dando aos primeiros o nome de *condensados*. As mudanças de concentração produzidas nestes systemas por effeito de variações de pressão são ordinariamente desprezaveis, donde resulta que o estado de transição sob pressão atmospherica pode praticamente considerar-se ponto de transição.

Os problemas do equilibrio nos systemas heterogeneos podem, para facilidade do estudo agrupar-se em duas secções: nos systemas condensados, determinar as temperaturas de transição e marcar numa representação graphica as regiões correspondentes á estabilidade das varias phases; em systemas não condensados, além das temperaturas de transição das phases solidas e liquidas, determinar os estados de transição das phases não condensadas (gaz e soluções diluidas), juntamente com as condições que

governam as alterações dentro de cada uma destas phases. A este respeito, a lei de GULDBERG e WAAGE applica-se a cada phase de composição variavel, como se constituísse um systema homogeneo, fazendo, contudo, uma certa hypothese em relação ás phases condensadas que estão em equilibrio com ella.

3. Representação dum systema com um componente. O enxofre. — As relações entre as varias phases do enxofre foram estabelecidas completamente por REICHER⁽¹⁾ e representam-se graphicamente por meio da fig. 2.

Ha quatro phases a considerar: vapor, liquido e as duas formas crystallinas solidas, rhombica e monosymetrica.

No diagramma, ABC representa a curva das tensões de vapor do enxofre rhombico, CEF a do liquido; estas curvas cortam-se em C ($114^{\circ},5$), que é, por conseguinte, o ponto de fusão da forma rhombica, sob a sua propria tensão de vapor, e, portanto, um ponto triplo. BDE é a curva das tensões de vapor do enxofre monosymetrico, que funde a 120° , sendo outro ponto triplo a intersecção E desta curva com CEF. Mas BDE corta ABC no ponto B, que é ponto de transição, sendo a fórma rhombica mais estavel a temperaturas inferiores a B do que a fórma monosymetrica, e inversamente para as temperaturas superiores; é tambem um ponto triplo, se a transição tiver logar sob a tensão do vapor. Contudo, estes tres

⁽¹⁾ VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*; WALKER, *Introduction to physical Chemistry*.

daquelle ponto. A razão está sem duvida na difficuldade do arranjo molecular na formação do crystal, que torna a conversão lenta, enquanto a passagem ao estado liquido tem logar á proporção que lhe seja fornecido calor. Á transição entre duas phases solidas oppõem-se o attricto interno, sendo facil conservar por muito tempo o enxofre rhombico acima de $95^{\circ},6$ e o monosymetrico abaixo daquela temperatura. Se assim não fosse, o ponto C não poderia determinar-se; porque, estando inteiramente dentro da região do enxofre monosymetrico, seriam instaveis as duas phases; as duas fôrmas rhombica e liquida conservam-se em equilibrio tempo sufficiente para determinar o ponto de fusão, mas ambas se convertem em crystaes monosymetricos.

Os pontos triplos B, C, E, representam tres das quatro combinações possiveis das quatro phases tomadas tres a tres; resta a formada pelo enxofre rhombico, monosymetrico e liquido. O ponto G corresponde á pressão a que o ponto de fusão da fôrma monosymetrica coincide com o de transição da fôrma rhombica. Segundo BAKKHUIS ROOZEBOOM, as coordenadas de G são 131° e 400 atmospheras. A pressões mais elevadas o enxofre rhombico funde directamente. As regiões do diagramma são, pois:

Quatro áreas	ABGH crystaes rhombicos BGE crystaes monosymetricos HGEF liquido FEBA vapor
Seis linhas	AB crystaes rhombicos e vapor BG " " e crystaes monosymetricos GH crystaes rhombicos e liquido

	BE	crystaes monosymetricos e vapor
	EG	" e liquido
	EF	liquido e vapor
Tres pontos	B	crystaes rhombicos e monosymetricos e vapor
	G	crystaes rhombicos e monosymetricos e liquido
	E	crystaes monosymetricos, liquido e vapor.

Todos estes systemas são de equilibrio estavel. Além delles, ha os systemas instaveis, representados por linhas pontuadas, prolongamentos das linhas AB, HG, FE, e pelo ponto C, correspondente a crystaes rhombicos, liquido e vapor.

4. Systema com dois componentes. — Um systema formado por dois componentes tem tres graus possiveis de liberdade: — temperatura, pressão e concentração; a sua representação graphica é feita por uma figura no espaço a tres dimensões. As condições *singulares* sob que podem apresentar-se duas ou mais phases são mostradas por essa figura: as condições de existencia de duas phases por superficies; de tres por linhas, intersecções de duas daquellas superficies; e finalmente os pontos de transição, em que estão em equilibrio quatro phases, pelos pontos da figura em que se intersectam tres superficies.

Como não é pratico empregar modelos solidos, estamos reduzidos ao uso de diagrammas que sejam secções ou traços dos modelos; podemos assim obter diagrammas cujos eixos sejam (p, T) ou (p, C) ou (C, T) , sendo sufficientes dois delles para representar

as relações das varias phases. O primeiro e ultimo formam talvez o par mais util. A concentração pôde exprimir-se de varios modos, por exemplo pelo numero de grammas dum componente em cem grammas da mistura, ou pelo das moleculas em 100 moleculas de mistura.

Para facilidade no estudo, os casos considerados podem reunir-se em dois grupos: 1.º um componente não é praticamente volatil comparado com o outro; 2.º as volatilidades dos dois componentes são comparaveis.

A razão desta distincção resulta das considerações seguintes: como os solidos não são, em geral, misciveis, só ha phases de composição variavel no estado fluido, uma phase gazosa e uma ou mais phases liquidas. Se, contudo, um dos componentes não tem volatilidade apreciavel, a phase gazosa só pôde ser formada pelo outro componente, e a unica phase de composição variavel, se houver, será liquida. Isto torna as investigações experimentaes e as representações graphicas muito mais faceis. Consideraremos em detalhe um exemplo destes dois casos.

Dos systemas estudados incluem-se no primeiro grupo a dissociação do carbonato de calcio, dos compostos do ammoniaco com saes, como $\text{Ag Cl} \cdot 3\text{NH}_3$ e $2 \text{Ag Cl} \cdot 3\text{NH}_3$ ou $\text{Zn Cl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Zn Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Zn Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, e a formação e a dissolução dos saes hydratados; no segundo, a dissociação de NH_5S , NH_4CN , $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ (nestes casos não ha phase liquida, só uma é da composição variavel). Ao ultimo grupo pertencem os systemas formados por CO_2 e H_2O , SO_2 e H_2O , NH_3 e H_2O , e outros em que cada componente apparece nos dois estados — liquido e gazoso.

α) Solubilidade simples e solubilidade mutua. — Quasi todos os liquidos se misturam dois a dois em todas as proporções formando uma só phase. As misturas de liquidos são a muitos respeitois comparaveis ás de gazes; mas as propriedades destas são sempre proximamente a média das que pertencem ás substancias puras, enquanto nos liquidos é variavel a parte que toma cada uma na determinação das propriedades da mistura.

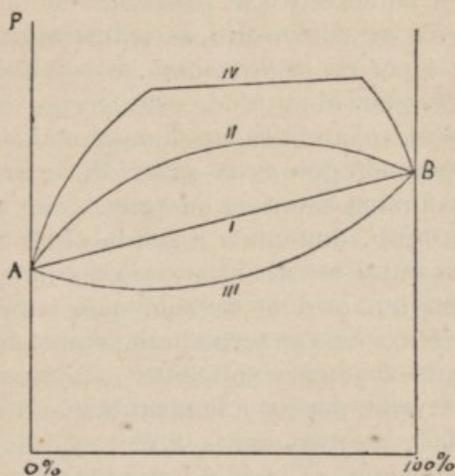


Fig. 3

Algumas propriedades physicas podem calcular-se por meio dos valores correspondentes aos componentes. Estão neste caso o volume especifico e a refringencia. A approximação é sufficiente quando os liquidos não exercem entre si acção chymica apreciavel, benzina e toluena, por exemplo; mas é muito pequena desde que reajam, embora em pequena exten-

são, como o acido sulfurico e a agua. Na tensão do vapor da mistura observam-se variações semelhantes: dois liquidos com tensões de vapor representadas por A e B (fig. 3) podem, segundo a sua natureza, dar logar a soluções cujas tensões de vapor sejam representadas pela recta AB (C Cl₄ e benzina); ou pela curva com um maximo para uma certa composição (alcool propylico e agua, curva II); ou por uma curva com um minimo (acido formico e agua, curva III).

Muitos liquidos só se misturam em proporções limitadas: a agua dissolve ás temperaturas ordinarias 3 ou 4 por cento de anilina, e a anilina quasi o mesmo de agua. Misturando estes corpos em proporções eguaes, separam-se em duas camadas, uma das quaes é formada por agua saturada de anilina, e a outra por anilina saturada de agua. Com a elevação de temperatura, augmenta a solubilidade duma substancia na outra até ser alcançado o *ponto critico de mistura* em que as duas camadas têm a mesma composição e o systema se torna homogeneo. Para a anilina e agua é preciso submeter o systema a uma pressão elevada, porque a temperatura critica é maior do que 100°; noutros casos a elevação de temperatura é sufficiente. O phenol e a agua, por exemplo, formam uma mistura homogenea a 68° ou qualquer temperatura mais elevada; abaixo daquelle ponto, a mistura separa-se em duas camadas.

As misturas assim separadas têm, em geral, tensão de vapor maior do que a de qualquer dos componentes; mas menor do que a somma das duas, o que é representado na figura pela linha IV, de que as partes curvas correspondem á tensão das misturas homogeneas de composição variavel, e a porção ho-

rizontal indica que, existindo duas camadas, a tensão de vapor tem valor fixo.

A immiscibilidade completa existe praticamente entre a agua e a benzina. A tensão de vapor da mistura destes liquidos é sensivelmente egual á somma das tensões dos componentes.

Um dos componentes duma mistura liquida crystallisa, quando a temperatura se abaixa a um grau sufficiente.

Se os liquidos são misciveis em todas as proporções, como a naphthalina e a paratoluidina, só são possiveis, de 79°,3 a 38°,9 misturas contendo menos do que uma certa percentagem de naphthalina; de 38°,9 a 29°,1, misturas em que a percentagem de cada componente se deve conter dentro de certos limites.

De 79°,3 a 38°,9 as misturas podem considerar-se como soluções de naphthalina (proporção limitada pelo phenomeno de saturação) em paratoluidina (que pode juntar-se em quantidade illimitada sem solidificação). Neste caso o dissolvente e o corpo dissolvido têm papeis differentes, é o que se póde chamar *solubidade simples*. O mesmo acontece nas dissoluções salinas ordinarias em que a temperatura está abaixo do ponto de fusão dum componente, o sal; e acima do outro, o gelo.

b) Saes hydratados. — A formação e dissociação dos saes hydratados constitue o conjuncto mais importante de casos em que um só componente é volatil, existindo uma massa enorme de dados com relação á solubibilidade, tensões de vapor e pontos de transição entre os varios hydratos do mesmo sal.

Como exemplo typico tomemos o sulfato de sodio,

de que sob a fôrma de sal de GLAUBER, ha muito se conhecem phenomenos notaveis, quando em soluçãõ. Existem deste sal tres fôrmas crystallinas, como anhydro e hydratado, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sal de GLAUBER). Temos, portanto, ao todo seis phases distinctas.

Sulfato anhydro	Soluçãõ	Gelo
Hydratado com $7\text{H}_2\text{O}$		Vapor de agua
Hydratado com $10\text{H}_2\text{O}$		

Destas parece instavel a phase $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a qual se converte no sal anhydro e no decahydrato.

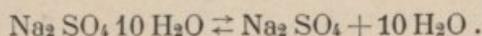
Às temperaturas ordinarias este ultimo sal separa-se da dissoluçãõ saturada, sendo precisa a addicçãõ dum pequeno crystal, porque a soluçãõ facilmente se torna supersaturada. A concentraçãõ da soluçãõ saturada augmenta com a elevaçãõ de temperatura até acima de 30° . Se, contudo, se misturar o sal anhydro com agua, obtem-se uma soluçãõ saturada que contém mais Na_2SO_4 do que a do decahydrato, diferente desta, portanto, e que é muito instavel.

A sua concentraçãõ em relaçãõ ao sal anhydro diminue com a elevaçãõ de temperatura, tornando-se assim menor do que a da outra. As experiencias de LOEWEL⁽¹⁾ deram os valores seguintes (numero de grammas de Na_2SO_4 em 100 gr. de soluçãõ):

(1) *Annales de chimie et de physique*, (33), 49, pag. 50.

Temperatura	Solução actuada de	
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4
31°,84	28,57	33,50
32°,73	33,67	33,20

É pois de 32°,65 a temperatura a que são eguaes as solubilidades dos dois saes e a que, por consequencia, existem em equilibrio com a solução (sob a pressão duma atmosphera); é a temperatura a que a estabilidade relativa do sal anhydro e do hydrato é invertida, isto é, o ponto de transição da reacção



Neste ponto não só são aguaes as solubilidades, mas tambem as tensões de vapor do sal hydratado e da solução saturada do sal anhydro, o que foi directamente verificado por meio dum tensimetro differencial (¹), obtendo-se os resultados seguintes:

Temperatura 29,°; 30,°83; 31,°70; 32,°09; 32,°45; 32,°5; 32,°6 33,°05
 Diff. de tens. 23,8; 10,8; 5,6; 3,6; 1,6; ?; 0; 0.

A differença de tensão mede-se em millimetros duma columna de azeite, pondo dum lado o sal

(¹) VAN'T HOFF, *Leçons de chimie physique*, vol. I, pag. 59.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dissecado (systema $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SO_4) e do outro, o sal humido (systema $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e solução). Abaixo do ponto de transição, a solução tem a pressão maior, diminuindo o excesso á medida que a temperatura se eleva e approxima daquelle ponto.

A fig. 4 mostra estas relações; as duas partes do

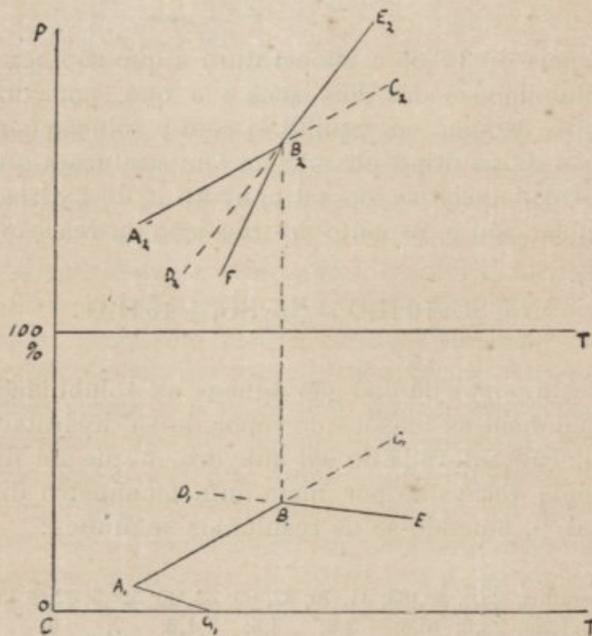


Fig. 4

diagramma podem considerar-se como projecções da superficie que representa as relações entre a pressão, temperatura e composição do sulfato de sodio. Na parte inferior apparecem as concentrações em func-