

Capítulo 4 – Equilíbrio em reações químicas – Equilíbrio químico

- 4.1 – A variação de energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio
- 4.2 Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio
- 4.3 – Avaliação das constantes de equilíbrio
- 4.4 – Relação entre as constantes de equilíbrio e a composição
- 4.5 – Conversões de equilíbrio em reações isoladas

1. EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA ENERGIA DE GIBBS

Para uma substância pura ou para uma mistura de composição fixa, a equação fundamental da energia de Gibbs é:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1)$$

Onde: G energia de Gibbs
S entropia
T temperatura
V volume
P pressão

Consideremos um sistema com uma reação química ocorrendo. À medida que uma reação química prossegue, a composição do sistema muda e as propriedades termodinâmicas do sistema também mudam. As equações termodinâmicas são, então, dependentes da composição.

Para um sistema a temperatura T e pressão p com várias substâncias presentes:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

A diferencial total será:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_j} dn_2 + \dots \quad (2)$$

Onde: n_i todos os números de moles das substâncias presentes são constantes na derivação.
 n_j todos os números de moles das substâncias presentes, exceto aquele em relação ao qual se faz a derivada, são constantes.

Se o sistema não sofre mudança de composição, então $dn_1 = 0$, $dn_2 = 0$ e assim por diante e a equação (2) se reduz a:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp \quad (3)$$

Comparando a equação (3) com a equação (1):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp = V \quad (4)$$

Para simplificar:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (5)$$

Substituindo (4) e (5) em (2):

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (6)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

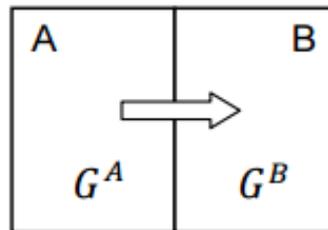
2. AS PROPRIEDADES DE μ_i

Se uma pequena quantidade da substância i , dn_i moles, for adicionada a um sistema, mantendo constantes todos os outros parâmetros (T , p e outros números de moles), o aumento da energia de Gibbs é dado pela equação (5). Portanto, para qualquer substância i na mistura, o valor de μ_i é o aumento da energia de Gibbs que advém da adição de um número infinitesimal de moles dessa substância à mistura, por mol da substância adicionada.

μ_i é uma propriedade intensiva do sistema \rightarrow é o resultado da divisão de uma propriedade extensiva por outra propriedade extensiva (G/n) \rightarrow tem o mesmo valor em todos os pontos de um sistema que esteja em equilíbrio.

Exemplo:

Supondo um sistema com duas regiões A e B, com valores de μ_i diferentes, μ_i^A e μ_i^B .



Mantendo T , p e todos os outros números de moles constantes, se transferirmos dn_i moles de i da região A para a região B, o aumento da energia de Gibbs nas duas regiões será: $dG^A = \mu_i^A(-dn_i)$ e $dG^B = \mu_i^B dn_i$, pois $+dn_i$ moles vão para B e $-dn_i$ moles vão para A.

A variação total da energia de Gibbs é a soma $dG = dG^A + dG^B$, ou $dG = (\mu_i^B - \mu_i^A) \cdot dn_i$.

Se $\mu_i^B < \mu_i^A$, dG será negativo e essa transferência de matéria diminuirá a energia de Gibbs do sistema e a transferência ocorrerá espontaneamente. A substância i escoará espontaneamente da região de μ_i mais alto para a região de μ_i mais baixo. Como μ_i apresenta o mesmo valor em todos os postos do sistema constitui uma importante condição de equilíbrio.

A propriedade μ_i é chamada **potencial químico** da substância i (também denominado **tendência de escape**). A matéria escoa espontaneamente de uma região de potencial químico alto para uma região de potencial químico mais baixo.

3. A ENERGIA DE GIBBS DE UMA MISTURA

Consideremos a seguinte transformação:

	<i>Estado inicial</i>				<i>Estado final</i>			
	<i>T, p</i>				<i>T, p</i>			
Substância:	1	2	3	...	1	2	3	...
Número de moles:	0	0	0	...	n_1	n_2	n_3	
Energia de Gibbs:	$G = 0$				G			

Da equação (7):

$$\int_{G^*}^G dG = \sum_i \mu_i \int_{n_i^*}^{n_i} dn_i$$

$$G - G^* = \sum_i \mu_i (n_i - n_i^*)$$

Se a fronteira inicial do sistema diminuir até que envolva, no limite, um volume nulo, $n_i^* = 0$ e $G^* = 0$:

$$\boxed{G = \sum_i \mu_i n_i} \quad (\text{REGRA DA ADIÇÃO}) \quad (9)$$

Se o sistema contém apenas uma substância, a equação (9) se reduz a $n\mu$ e:

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (10)$$

4. O POTENCIAL QUÍMICO DE UM GÁS IDEAL PURO

O potencial químico de um gás ideal puro é dado por:

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p \quad (11)$$

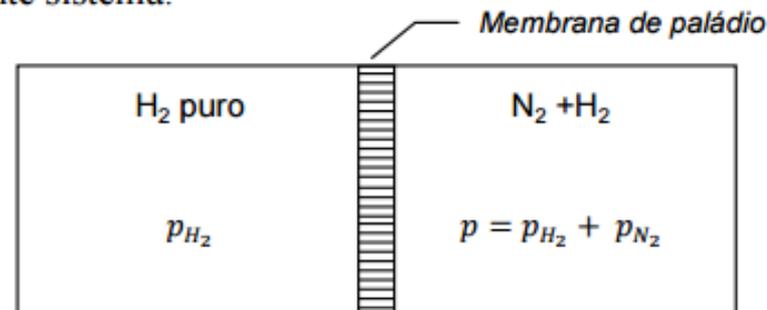
A uma dada temperatura, a pressão é uma medida do potencial químico do gás.

Se existirem diferenças de pressão num recipiente com gás \rightarrow escoará matéria da região de pressão mais elevada (potencial químico mais alto) para a região de pressão mais baixa até que a pressão se iguale em todos os pontos do recipiente.

Equilíbrio \rightarrow igualdade de potencial químico em todos os pontos do sistema requer que a pressão seja igual em \rightarrow pressão uniforme em todos os pontos.

5. O POTENCIAL QUÍMICO NUMA MISTURA DE GASES IDEAIS

Considere o seguinte sistema:



Condição de equilíbrio: $\mu_{H_2}(\text{puro}) = \mu_{H_2}(\text{mistura})$

O potencial químico do hidrogênio puro sob pressão p_{H_2} é: $\mu_{H_2}(\text{puro}) = \mu_{H_2}^{\circ}(T) + RT \ln p_{H_2}$

Portanto, na mistura é preciso que: $\mu_{H_2}(\text{mistura}) = \mu_{H_2}^{\circ}(T) + RT \ln p_{H_2}$

Assim:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i \quad (12)$$

Onde p_i é a pressão parcial da substância i na mistura.

Da Lei das Pressões Parciais: $p_i = x_i p$, onde p é a pressão total. Assim:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p + RT \ln x_i \quad (13)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação (12) nada mais são do que o potencial químico do componente i na pressão p :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, p) + RT \ln x_i \quad (14)$$

Como $x_i < 1$, $\ln x_i < 0$, logo, o potencial químico de um gás numa mistura é sempre menor que o potencial químico do gás puro nas mesmas condições de temperatura e pressão.

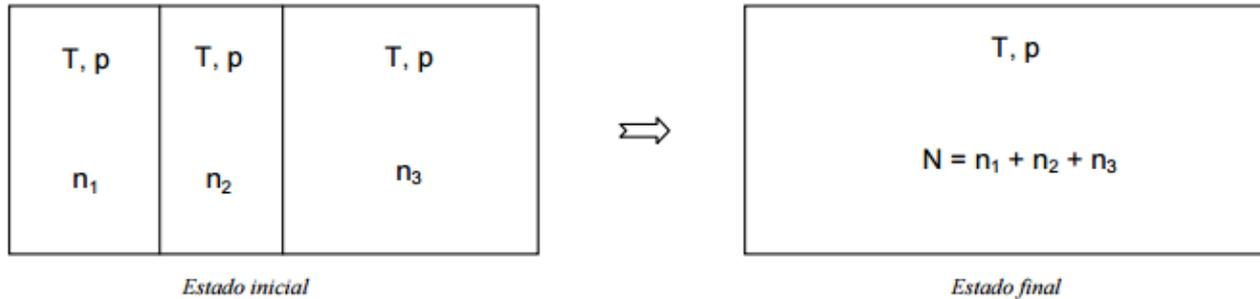
Portanto, se um gás puro sob na pressão p for colocado em contato com uma mistura sob a mesma pressão total, o gás puro escoará para a mistura.

Portanto, esta é a interpretação termodinâmica para o fato de que gases, assim como líquidos e sólidos, difundem-se uns nos outros \rightarrow DIFUSÃO \rightarrow espontaneidade na formação de misturas a partir de substâncias puras.

6. ENERGIA DE GIBBS DO PROCESSO DE MISTURA

Como o processo de formação de misturas é espontâneo, ocorre com diminuição da energia de Gibbs.

Suponha o processo de mistura na figura a seguir:



Para substâncias puras, as energias de Gibbs são: $G_1 = n_1\mu_1^o$, $G_2 = n_2\mu_2^o$, $G_3 = n_3\mu_3^o$

A energia de Gibbs do estado inicial é a soma:

$$G_{inicial} = G_1 + G_2 + G_3 = n_1\mu_1^o + n_2\mu_2^o + n_3\mu_3^o = \sum_i n_i\mu_i^o$$

A energia de Gibbs do estado final, pela regra da adição, é:

$$G_{final} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3 = \sum_i n_i\mu_i$$

No processo de mistura: $\Delta G_{mist} = G_{final} - G_{inicial}$. Substituindo os valores de G_{final} e $G_{inicial}$:

$$\Delta G_{mist} = n_1(\mu_1 - \mu_1^o) + n_2(\mu_2 - \mu_2^o) + n_3(\mu_3 - \mu_3^o) = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^o)$$

Da equação (14), $\mu_i = \mu_i^o(T, p) + RT \ln x_i$ e $(\mu_i - \mu_i^o) = RT \ln x_i$ e:

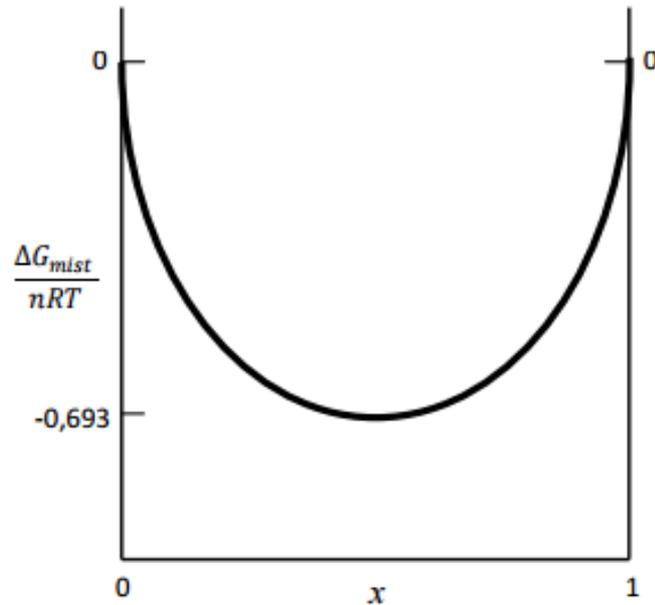
$$\Delta G_{mist} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3) = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

Fazendo $n_i = x_i n$:

$$\Delta G_{mist} = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) \quad (15)$$

A equação (15) é a expressão da energia de Gibbs do processo de mistura em termos das frações molares dos constituintes da mistura.

$$\Delta G_{mist} = nRT \sum_i x_i \ln x_i \quad (16)$$



Se houver duas substâncias na mistura e $x_1 = x$ e $x_2 = 1 - x$:

$$\Delta G_{mist} = nRT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (17)$$

A maior diminuição da energia de Gibbs do processo de mistura: $x = 1/2$ (mistura equimolar)

7. ENTROPIA DO PROCESSO DE MISTURA

Derivando $\Delta G_{mist} = G_{final} - G_{inicial}$ relativamente à temperatura, teremos ΔS_{mist} :

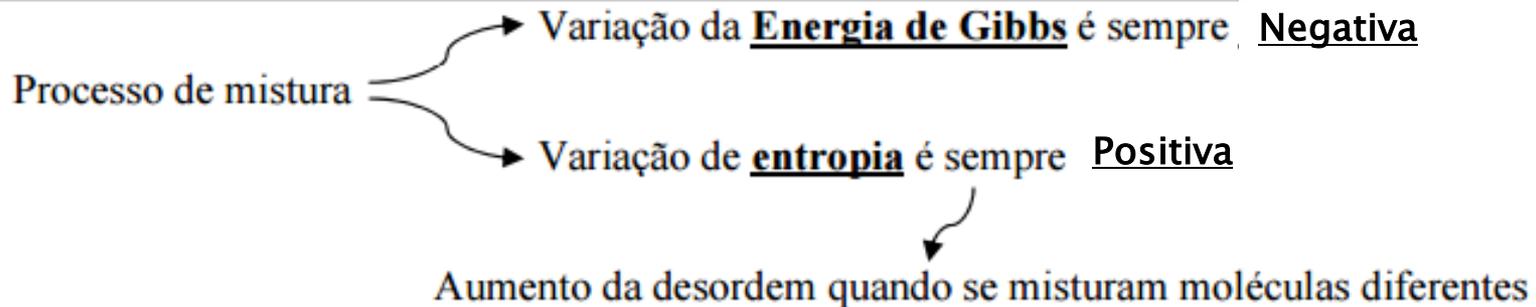
$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mist}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \left(\frac{\partial \Delta G_{final}}{\partial T}\right)_{p,n_i} - \left(\frac{\partial \Delta G_{inicial}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -(S_{final} - S_{inicial}) = -\Delta S_{mist} \quad (18)$$

Derivando ambos os termos da equação (16) relativamente à temperatura:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mist}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = nR \sum_i x_i \ln x_i$$

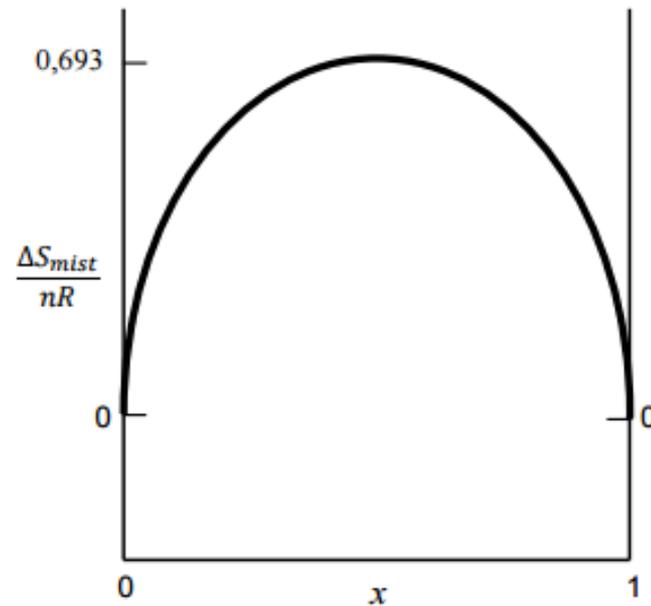
$$\Delta S_{mist} = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad (19)$$

Das equações (18) e (19), observa-se que:



Para uma mistura binária:

$$\Delta S_{mist} = -nR[x \ln x - (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (20)$$



O maior aumento da entropia do processo de mistura: $x = 1/2$ (mistura equimolar)

Como $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$, a variação de entropia do processo de mistura para um mol (mistura equimolar) é $5,76 \text{ J/K.mol}$. Assim, a variação de entropia do processo de mistura por mol varia entre 0 e $5,76 \text{ J/K.mol}$, dependendo da composição x .

8. ENTALPIA DO PROCESSO DE MISTURA

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T\Delta S_{mist} \quad (21)$$

Das equações da variação da energia de Gibbs do processo de mistura (16) e da variação da entropia do processo de mistura (19):

$$nRT \sum_i x_i \ln x_i = \Delta H_{mist} + nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

Portanto:

$$\boxed{\Delta H_{mist} = 0} \quad (22)$$

Não há efeito de calor associado com o processo de mistura de gases ideais.

$$-\Delta G_{mist} = T\Delta S_{mist} \quad (23)$$

A equação (23) mostra que a força responsável pela produção da mistura ($-\Delta G_{mist}$) é entropia.

Para misturas binárias a 300K, como $\Delta S_{mist} = 5,76 \text{ J/K.mol}$ $\Delta G_{mist} = -1730 \text{ J/mol}$. Ou seja, a Energia de Gibbs de misturas binárias varia de 0 a -1730 J/mol .

9. VOLUME DO PROCESSO DE MISTURA

O volume do processo de mistura é obtido derivando-se a energia de Gibbs do processo de mistura relativamente à pressão, mantendo-se a temperatura e composição constantes:

$$\Delta V_{\text{mist}} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mist}}}{\partial p} \right)_{T, n_i}$$

Como, de acordo com a equação (16), a energia de Gibbs do processo de mistura é independente da pressão e a derivada é zero:

$$\Delta V_{\text{mist}} = 0 \quad (24)$$

Conclusão: misturas ideais formam-se sem qualquer variação de volume.

10. EQUILÍBRIO QUÍMICO NUMA MISTURA

Em um sistema fechado, a temperatura e pressão total constantes, consistindo em uma mistura de várias espécies químicas que podem reagir de acordo com a equação:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (25)$$

onde A_i representa a fórmula química de cada substância, enquanto que cada ν_i representa o coeficiente estequiométrico. Os coeficientes estequiométricos ν_i são negativos para reagentes e positivos para produtos.

Considere a mistura: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

Se $\Delta G_{\text{mist}} < 0 \rightarrow$ REAÇÃO ESPONTÂNEA (ocorre até atingir o equilíbrio, ou seja, $-\Delta G_{\text{min}}$)

Se $\Delta G_{\text{mist}} > 0 \rightarrow$ REAÇÃO OCORRE NO SENTIDO INVERSO

Portanto:

$$\text{NO EQUILÍBRIO} \Leftrightarrow -\Delta G = -\Delta G_{\text{min}}$$

11. AVANÇO DE REAÇÃO

Considerando que a reação avança de ξ moles, o número de moles de cada substância presente é dado por:

$$n_i = n_i^o + \nu_i \xi \quad (27)$$

onde n_i^o são os números de moles das substâncias presentes antes da reação avançar de ξ moles.

Como n_i^o é constante, diferenciando a equação (27):

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (28)$$

Combinando as equações (26) e (28):

$$dG = (\sum_i \nu_i \mu_i) d\xi \quad \therefore \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (29)$$

A derivada $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ é a taxa de aumento da energia de Gibbs da mistura com o avanço ξ da reação. Se essa derivada for negativa, a energia de Gibbs da mistura diminuirá à medida que a reação prosseguir na direção indicada pela seta, o que implicará a reação ser espontânea. Se a derivada for positiva, a reação ocorrerá espontaneamente no sentido inverso ao da seta.

A condição de equilíbrio para a reação química é, então:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,eq} = 0 \quad (30)$$

logo:

$$(\sum_i \nu_i \mu_i)_{eq} = 0 \quad (31)$$

Para qualquer que seja a reação química:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{ENERGIA DE GIBBS DA REAÇÃO}) \quad (32)$$

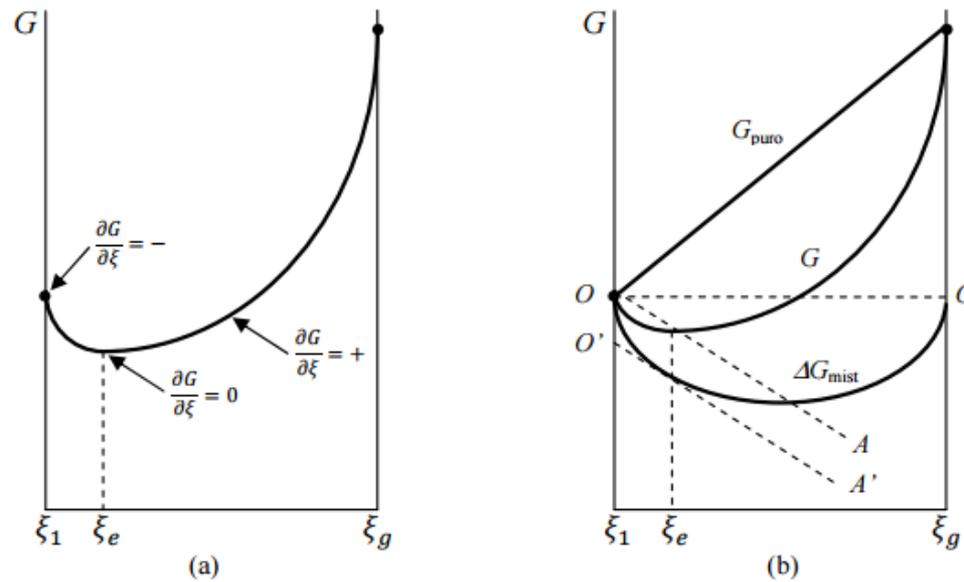
E a condição de equilíbrio para qualquer que seja a reação química é:

$$\Delta G = (\sum_i \nu_i \mu_i)_{eq} = 0 \quad (33)$$

12. O COMPORTAMENTO GERAL DE G COMO UMA FUNÇÃO DE ξ

Em qualquer composição, a energia de Gibbs da mistura tem a forma:

$$\Delta G = \sum_i n_i \mu_i$$



Energia de Gibbs em função do avanço.

$$G = \sum_i n_i (\mu_i^o + \mu_i - \mu_i^o) = \sum_i n_i \mu_i^o(T, p) + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^o)$$

A energia de Gibbs do sistema é dada por:

$$G = G_{\text{puro}} + \Delta G_{\text{mist}} \quad (34)$$

Derivando, temos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_{\text{puro}}}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mist}}}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

No equilíbrio:

$$\left(\frac{\partial G_{\text{puro}}}{\partial \xi}\right)_{\text{eq}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mist}}}{\partial \xi}\right)_{\text{eq}}$$

13. EQUILÍBRIO QUÍMICO NUMA MISTURA DE GASES IDEAIS

Para um gás ideal, conforme equação (12):

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln p_i \quad (35)$$

Considerando a reação química:



onde A, B, C e D são substâncias químicas e α , β , γ e δ são os coeficientes estequiométricos.

$$\Delta G = \gamma \mu_C^o + \gamma RT \ln p_C + \delta \mu_D^o + \delta RT \ln p_D - \alpha \mu_A^o - \alpha RT \ln p_A - \beta \mu_B^o - \beta RT \ln p_B$$

$$\Delta G = \gamma \mu_C^o + \delta \mu_D^o - (\alpha \mu_A^o + \beta \mu_B^o) + RT[\gamma \ln p_C + \delta \ln p_D - (\alpha \ln p_A + \beta \ln p_B)]$$

Seja:

$$\Delta G^o = \gamma \mu_C^o + \delta \mu_D^o - (\alpha \mu_A^o + \beta \mu_B^o) \quad (36)$$

Onde ΔG^o é a energia de Gibbs **padrão** da reação.

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta} \quad (37)$$

O argumento do logaritmo é denominado **quociente próprio das pressões**, Q_p :

$$Q_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta} \quad (38)$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q_p \quad (39)$$

Da equação (33), no equilíbrio $\Delta G = 0$:

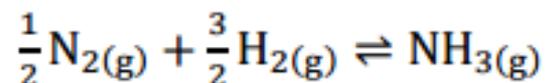
$$0 = \Delta G^o + RT \ln \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta} \quad (40)$$

O quociente das pressões no equilíbrio é denominado **constante de equilíbrio em função das pressões**:

$$K_p = \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta} \quad (41)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p \quad (42)$$

EXEMPLO: Para a reação:



a constante de equilíbrio é $6,59 \times 10^{-3}$ a 450°C . Calcule a energia de Gibbs padrão da reação.

Solução:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -(8,314 \text{ J/K mol})(723 \text{ K}) \ln 6,59 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G^\circ = -(6010 \text{ J/mol})(-5,02) = 30200 \text{ J/mol}$$

Temos que a energia de Gibbs de formação do amoníaco a 450°C é 30200 J/mol .

14. EQUILÍBRIO QUÍMICO NUMA MISTURA DE GASES REAIS

A energia de Gibbs molar para um gás real é:

$$\mu = \mu^o(T) + RT \ln f$$

Onde f é a **fugacidade** do gás

Assim, para uma reação químico envolvendo gases reais, a constante de equilíbrio em função das fugacidades será:

$$K_f = \frac{(f_C)_e^\gamma (f_D)_e^\delta}{(f_A)_e^\alpha (f_B)_e^\beta} \quad (43)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_f \quad (44)$$

Para os gases reais, é o K_f e não K_p que é uma função apenas da temperatura.

15. AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO K_x e K_c

É, algumas vezes, vantajoso exprimir as constantes de equilíbrio para sistemas gasosos em termos das frações molares ou das concentrações molares em vez das pressões parciais. A pressão parcial p_i , a fração molar x_i e a pressão total p são relacionadas por $p_i = x_i p$.

$$K_p = \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta} = \frac{(x_C p)_e^\gamma (x_D p)_e^\delta}{(x_A p)_e^\alpha (x_B p)_e^\beta} = \frac{(x_C)_e^\gamma (x_D)_e^\delta}{(x_A)_e^\alpha (x_B)_e^\beta} p^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)}$$

A constante de equilíbrio em termos das frações molares é dada por:

$$K_x = \frac{(x_C)_e^\gamma (x_D)_e^\delta}{(x_A)_e^\alpha (x_B)_e^\beta} \quad (45)$$

Então:

$$K_p = K_x p^{\Delta v} \quad (46)$$

K_p é independente da pressão, é dependente da temperatura.

K_x é dependente da pressão e da temperatura, a menos que $\Delta v = 0$.

17. A DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA

A constante de equilíbrio pode ser escrita como:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_o}{RT} \quad (49)$$

Derivando:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} \quad (50)$$

Da equação (32), $\Delta G^o = \sum_i \nu_i \mu_i^o$, dividindo por T:

$$\frac{\Delta G^o}{T} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\mu_i^o}{T} \right) \quad (51)$$

Derivando:

$$\frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d(\mu_i^o/T)}{dT} \quad (52)$$

Onde μ_i^o são as energias de Gibbs padrões molares das substâncias puras.

Sendo: $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{-H}{T^2}$. equação de Gibbs-Helmholtz

Usando os valores molares na equação de Gibbs-Helmholtz, obtemos:

$$d(\mu_i^o/T)/dT = -H_i^o/T^2$$

$$\frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \sum_i \nu_i H_i^o = -\frac{\Delta H^o}{T^2} \quad (53)$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{2,303RT^2} \quad (54)$$

A equação (54) também é chamada de equação de Gibbs-Helmholtz.

Se a reação for exotérmica, ΔH^o será negativo e a constante de equilíbrio diminuirá com o aumento da temperatura. Se a reação for endotérmica, ΔH^o será positivo e K_p aumentará com o aumento da temperatura.

Como $d(1/T) = -(1/T^2)dT$, podemos substituir $dT = -T^2 d(1/T)$.

Uma forma conveniente para se colocar num gráfico:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H^o}{R} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H^o}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^o}{R}$$

ou

$$\frac{d \log K_p}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^o}{2,303R}$$

(55)

Um gráfico de $\ln K_p$ contr $1/T$ tem um coeficiente angular igual a $-\Delta H^o/R$

Obtendo-se os valores de ΔG^o a várias temperaturas e um valor de ΔH^o de um gráfico baseado na equação (55), pode-se calcular os valores de ΔS^o a cada temperatura, a partir da equação:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (56)$$

A constante de equilíbrio pode ser escrita como uma função explícita da temperatura.

Suponha que numa certa temperatura T_o o valor da constante de equilíbrio seja $(K_p)_o$ e que em qualquer outra temperatura T o valor seja K_p :

$$\int_{\ln(K_p)_o}^{\ln K_p} d(\ln K_p) = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT \quad (57)$$

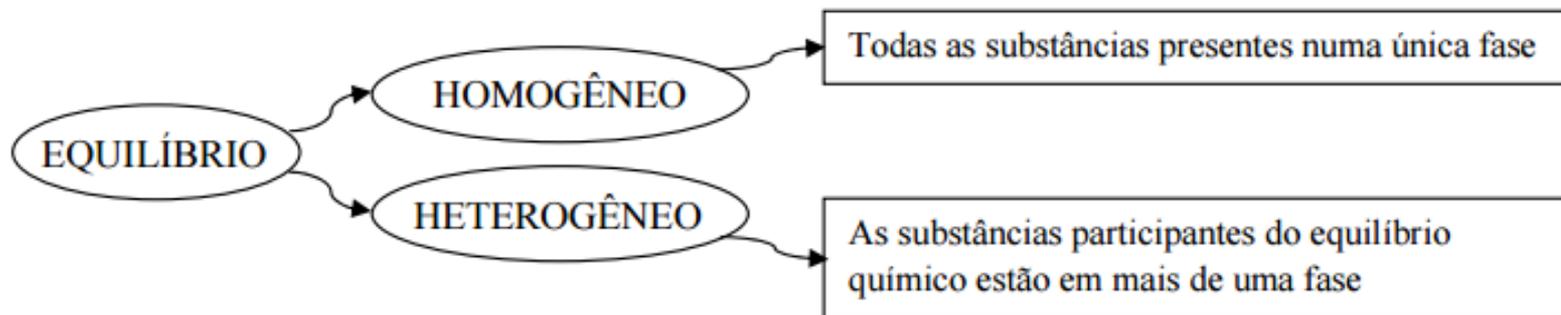
$$\ln K_p - \ln(K_p)_o = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT$$

$$\boxed{\ln K_p = \ln(K_p)_o - \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)} \quad (58)$$

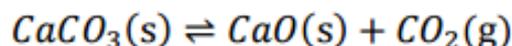
Se na equação (49), $\ln K_p = -\frac{\Delta G_o}{RT}$, fizermos $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} \quad (59)$$

18. EQUILÍBRIO ENTRE GASES IDEAIS E FASES CONDENSADAS PURAS



A decomposição da pedra calcária



Condição de equilíbrio:

$$[\mu(\text{CaO}, s) + \mu(\text{CO}_2, g) - \mu(\text{CaCO}_3, s)]_{eq} = 0 \quad (60)$$

Para cada gás presente no equilíbrio, $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i$ e para cada líquido ou sólido que esteja presente no equilíbrio, $\mu_i = \mu_i^\circ(T)$, uma vez que a energia de Gibbs para fases condensadas é praticamente independente da pressão:

$$\begin{aligned} [\mu(\text{CO}_2, g)]_{eq} &= \mu^\circ(\text{CO}_2, g) + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_e \\ \mu(\text{CaCO}_3, s) &= \mu^\circ(\text{CaCO}_3, s) \quad \mu(\text{CaO}, s) = \mu^\circ(\text{CaO}, s) \end{aligned}$$

Temos:

$$\begin{aligned} \mu^\circ(\text{CaO}, s) + \mu^\circ(\text{CO}_2, g) - \mu^\circ(\text{CaCO}_3, s) + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_e &= 0 \\ \Delta G^\circ + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_e &= 0 \end{aligned} \quad (61)$$

A constante de equilíbrio é simplesmente: $K_p = (p_{\text{CO}_2})_e$

A constante de equilíbrio contém apenas a pressão do gás; entretanto, ΔG° contém as energias de Gibbs padrões de todos os reagentes e produtos.

Valores tabelados a 25°C:

<i>Substância</i>	<i>CaCO₃(s)</i>	<i>CaO(s)</i>	<i>CO₂(g)</i>
$\mu^\circ / (\text{kJ/mol})$	-1128,8	-604,0	-394,36
$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ/mol})$	-1206,9	-635,09	-393,51

Assim, para a reação,

$$\Delta G^\circ = -604,0 - 394,36 - (-1128,8) = 130,4 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = -635,09 - 393,51 - (-1206,9) = 178,3 \text{ KJ/mol}$$

A pressão de equilíbrio é calculada pela equação (61):

$$\ln(p_{\text{CO}_2})_e = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{130.400 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/Kmol})(298,15 \text{ K})} = -52,6$$

$$K_p = (p_{\text{CO}_2})_e = 1,43 \times 10^{-23} \text{ atm}$$

Para calcular a pressão de equilíbrio a uma outra temperatura, por exemplo, 1100 K, usando a equação (58):

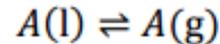
$$\ln(p_{\text{CO}_2})_{1100} = \ln(p_{\text{CO}_2})_{298} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln(p_{\text{CO}_2})_{1100} = -52,6 - \frac{178.400 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/Kmol}} \left(\frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = 0,17$$

$$(p_{\text{CO}_2})_{1100} = 0,84 \text{ atm}$$

Equilíbrio líquido-vapor

Um exemplo importante de equilíbrio entre gases ideais e fases condensadas puras é o equilíbrio entre um líquido puro e seu vapor:



Seja p a pressão de vapor do equilíbrio, então:

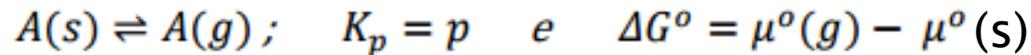
$$K_p = p \quad e \quad \Delta G^o = \mu^o(g) - \mu^o(l)$$

Utilizando a equação de Gibbs-Helmholtz, (55):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^o_{\text{vap}}}{RT^2} \quad (62)$$

Equilíbrio sólido-vapor

Essa é a equação de **Clausius-Clapeyron** e relaciona a dependência da pressão de vapor de um líquido com o calor de vaporização. Uma expressão semelhante vale para a sublimação de um sólido.



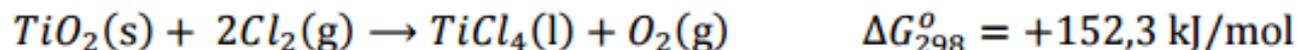
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^o_{\text{sub}}}{RT^2} \quad (63)$$

Em qualquer caso, vaporização ou sublimação, um gráfico de $\ln p$ contra $1/T$ será praticamente linear, com coeficiente angular dado por $-\Delta H^o/R$.

19. REAÇÕES ACOPLADAS

Algumas vezes acontece que uma reação que seria útil para produzir um determinado produto tem um valor de ΔG positivo.

Por exemplo, a reação:

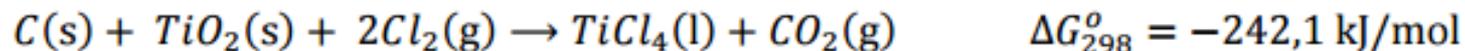


Seria altamente desejável para produção do tetracloreto de titânio a partir do dióxido de titânio. O valor altamente elevado de ΔG° indica que, no equilíbrio, apenas traços de tetracloreto de titânio e oxigênio estarão presentes.

Aumentando-se a temperatura, aumentará o rendimento em tetracloreto de titânio, mas não o suficiente para tornar a reação útil. Mas, se essa reação for acoplada com outra reação envolvendo um ΔG mais negativo que $-152,3 \text{ kJ/mol}$, então a reação composta poderá seguir espontaneamente. Se desejarmos conduzir a primeira reação, a segunda equação deverá consumir um dos produtos. Como o tetracloreto de titânio é o produto desejado, a segunda reação precisa consumir oxigênio. Uma possibilidade razoável para a segunda reação é:



A reação global é:



Como a reação global tem ΔG° altamente negativo, ela é espontânea.

Lista 4 – entregar na aula dia 24 de maio 2018

Capítulo 11 - Castellan

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL / 269

- 11.2 A energia de Gibbs padrão convencional do amoníaco, a 25°C , é $-16,5\text{ kJ/mol}$. Calcule o valor da energia de Gibbs molar a $1/2, 2, 10$ e 100 atm .
- 11.3 Considere dois gases puros A e B cada um a 25°C e 1 atm de pressão. Calcule a energia de Gibbs relativa aos gases não-misturados de
- uma mistura de 10 mol de A e 10 mol de B ;
 - uma mistura de 10 mol de A e 20 mol de B .
 - Calcule a variação da energia de Gibbs no caso de 10 mol de B serem adicionados à mistura de 10 mol de A com 10 mol de B .
- 11.4
- Calcule a entropia correspondente ao processo de mistura de 3 mol de hidrogênio com um mol de nitrogênio.
 - Calcule a energia de Gibbs do processo de mistura a 25°C .
 - A 25°C , calcule a energia de Gibbs da mistura de $1 - \xi$ mol de nitrogênio, $3(1 - \xi)$ mol de hidrogênio e 2ξ mol de amoníaco como uma função de ξ . Lance em gráfico os valores para $\xi = 0$ a $\xi = 1$, em intervalos de $0,2$.
 - Se $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -16,5\text{ kJ/mol}$, a 25°C , calcule a energia de Gibbs da mistura para os valores de $\xi = 0$ a $\xi = 1$ em intervalos de $0,2$. Construa o gráfico de G contra ξ para o caso do estado inicial ser uma mistura de 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2 . Compare o resultado encontrado com a Fig. 11.5.
 - Calcule G para ξ_p a $p = 1\text{ atm}$.
- 11.5 Quatro moles de nitrogênio, n mol de hidrogênio e $(8 - n)$ mol de oxigênio são misturados a $T = 300\text{ K}$ e $p = 1\text{ atm}$.
- Escreva a expressão para $\Delta G_{\text{mist.}}/\text{mol}$ da mistura.
 - Calcule o valor de n para o qual $\Delta G_{\text{mist.}}/\text{mol}$ possui um mínimo.
 - Calcule o valor mínimo de $\Delta G_{\text{mist.}}/\text{mol}$ da mistura.

Exercícios para estudo – P2.

11.8 A 500 K temos os seguintes dados:

<i>Substância</i>	$\Delta H_{500}^{\circ}/(\text{kJ/mol})$	$S_{500}^{\circ}/(\text{J/K mol})$
HI(g)	32,41	221,63
H ₂ (g)	5,88	145,64
I ₂ (g)	69,75	279,94

Um mol de H₂ e um mol de I₂ são colocados em um recipiente a 500 K. A essa temperatura, apenas os gases estão presentes e o equilíbrio



é estabelecido. Calcule K_p , a 500 K, e a fração molar de HI presente a 500 K e 1 atm. Qual deverá ser a fração molar do HI a 500 K e 10 atm?

11.15 A 25°C temos os seguintes dados:

<i>Composto</i>	$\Delta G_f^{\circ}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_f^{\circ}/(\text{kJ/mol})$
C ₂ H ₄ (g)	68,1	52,3
C ₂ H ₂ (g)	209,2	226,7

- Calcule K_p , a 25°C, para a reação: C₂H₄(g) ⇌ C₂H₂(g) + H₂(g).
- Qual deverá ser o valor de K_p , no caso de 25 por cento de C₂H₄ estarem dissociados em C₂H₂ e H₂, a uma pressão total de 1 atm?
- A que temperatura K_p terá o valor determinado em (b)?

11.19 A 800 K, 2 mol de NO são misturados a 1 mol de O₂. A reação



entra em equilíbrio a uma pressão total de 1 atm. A análise do sistema mostra que 0,71 mol de oxigênio estão presentes no equilíbrio.

- Calcule a constante de equilíbrio para a reação.
- Calcule ΔG° para a reação a 800 K.

11.26 O bromo líquido entra em ebulição a 58,2°C; a pressão de vapor, a 9,3°C, é 100 torr. Calcule a energia de Gibbs padrão do Br₂ (g) a 25°C.

11.28 Se a reação



entra em equilíbrio a uma pressão total de 1 atm e a análise do gás mostra que a 700 K e a 800 K $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2} = 2,165$ e 1,083, respectivamente e se apenas o H₂ esteja presente inicialmente juntamente com um excesso de Fe₂N, calcule

- K_p a 700 K e a 800 K.
- ΔH° e ΔS° .
- ΔG° a 298,15 K.

Respostas

- 11.2 $[p/\text{atm}, \mu/(\text{kJ/mol})]$: $(\frac{1}{2}, -18,2)$; $(2, -14,8)$; $(10, -10,8)$; $(100, -5,1)$
- 11.3 (a) $-34,4 \text{ kJ}$ (b) $-47,3 \text{ kJ}$ (c) $-12,9 \text{ kJ}$
- 11.4 (a) $18,7 \text{ J/K}$ (b) $-5,58 \text{ kJ}$
 (c) e (d) $(\xi/\text{mol}, \Delta G_{\text{mis}}/\text{kJ}, G/\text{kJ})$; $(0, -5,58, -5,58)$; $(0,2, -7,57, -14,17)$;
 $(0,4, -7,81, -21,0)$; $(0,6, -6,97, -26,8)$; $(0,8, -4,90, -31,3)$; $(1,0, 0, -33,0)$
 (e) $\xi_e = 0,939 \text{ mol}$; $G = -33,2 \text{ kJ}$
- 11.5 (a) $\Delta G_{\text{mis}} = 12RT \{ \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + [(8-n)/12] \ln [(8-n)/12] + (n/12) \ln (n/12) \}$ (b) $n = 4 \text{ mol}$
 (c) $-2,74 \text{ kJ/mol}$
- 11.7 (a) $G = \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} + \mu_{\text{I}_2(\text{g})}^{\circ} + \xi \Delta G^{\circ} + 2RT [\ln p + (1-\xi) \ln \frac{1}{2}(1-\xi) + \xi \ln \xi]$
 (b) $G = \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^{\circ} + \mu_{\text{I}_2(\text{g})}^{\circ} + \xi \Delta G^{\circ} + RT [(1-\xi) \ln(1-\xi) + 2\xi \ln 2\xi - (1+\xi) \ln(1+\xi) + (1+\xi) \ln p]$
- 11.8 $K_p = 112,9$; $x_{\text{H}_2} = 0,842$; idem a 10 atm.
- 11.9 (a) $1,6 \times 10^{-5}$; $1,6 \times 10^{-4}$ (b) 1 atm: 0,999969; 10 atm: 0,99969
 (c) $K_x = 6,2 \times 10^{-4}$; $K_c = 1,5 \times 10^{-3}$
- 11.10 (a) $6,6 \times 10^{-58}$ (c) $K_x = 3,3 \times 10^{-57}$; $K_c = 1,6 \times 10^{-56}$
- 11.11 $5,09 \times 10^{-3}$; $2,36 \times 10^{-3}$ 11.12 (a) 0,186 (b) 0,378 (c) 0,186 11.13 $1,3 \times 10^{-6}$
- 11.14 (a) $\Delta G^{\circ} = 37 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^{\circ} = 88 \text{ kJ/mol}$ (b) 19 (c) 1 atm: 0,975; 5 atm: 0,890
- 11.15 (a) $1,906 \times 10^{-25}$ (b) 0,06667 (c) 1300 K 11.16 (a) $6,89 \times 10^{-15}$ (b) 1350 K
- 11.17 $-11,1 \text{ kJ/mol}$
- 11.18 (a) 0,982 (b) $\Delta H^{\circ} = 88,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^{\circ} = -2,49 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^{\circ} = 175,7 \text{ J/K mol}$
- 11.19 (a) 0,64 (b) $3,0 \text{ kJ/mol}$ 11.20 (a) 0,14 (b) $2,0 \times 10^{-18}$ (c) 101 kJ/mol
- 11.21 (a) 0,379; 1,28 (b) $\Delta G_{700}^{\circ} = 5,65 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{800}^{\circ} = -1,64 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^{\circ} = 56,7 \text{ kJ/mol}$
- 11.22 (a) 1,40, $-2,80 \text{ kJ/mol}$ (b) $-29,72 \text{ kJ/mol}$ 11.23 $5,7 \text{ kJ/mol}$
- 11.24 (a) $8,6 \times 10^{-4}$ (b) $3,2 \times 10^{-4}$ (c) $(K_x)_{5 \text{ atm}} = 5(K_x)_{1 \text{ atm}}$
- 11.25 $40,888 \text{ kJ/mol}$ 11.26 $3,23 \text{ kJ/mol}$
- 11.27 (a) $-19,0 \text{ kJ/mol}$; $0,765 \text{ kJ/mol}$; $-22,6 \text{ J/K mol}$ (b) 0,474
- 11.28 (a) 3,851; 1,563 (b) $-12,78 \text{ kJ/mol}$; $-21,42 \text{ J/K mol}$ (c) $-6,40 \text{ kJ/mol}$
- 11.29 MgCO_3 : 570 K; CaCO_3 : 1110 K; SrCO_3 : 1400 K; BaCO_3 : 1600 K