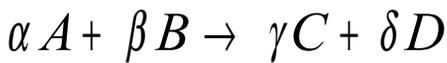


7. Equilíbrio químico em uma mistura

Em um sistema fechado a T e p c^{tes} :

■ **EXEMPLO 1.2** Assuma que 0,80 moles de óxido férrico reagem com 1,20 moles de carbono. Que a quantidade de cada substância estará presente quando a reação terminar?



$$0 = \sum_i v_i A_i$$

$$\Delta G_{reação} = ??$$

$$(< 0; > 0; = 0)$$

Equação:	Fe_2O_3	+	$3C$	\longrightarrow	$2Fe$	+	$3CO$
v_i	-1		-3		+2		+3
n_i^o	0,80		1,20		0		0
$\xi_i^o = n_i^o(-v_i)$	0,80		0,40		0		0
Portanto, $\xi^o = 0,40$							
$n_i = (-v_i)(\xi_i^o - \xi)$	$0,80 - \xi$		$3(0,40 - \xi)$		2ξ		3ξ
Quando $\xi = \xi^o = 0,40$							
n_i (final) = $(-v_i)(\xi_i^o - \xi^o)$	0,40		0		0,80		1,20

Da equação fundamental a T e p c^{tes} :

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

dn_i representa a variação do número de moles que ocorre com o avanço da reação, ξ .

$$n_i = n_i^o + v_i \xi \Rightarrow dn_i = v_i d\xi \Rightarrow dG = \left(\sum_i v_i \mu_i \right) d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i v_i \mu_i$$

< 0 espontânea \longrightarrow

> 0 espontânea \longleftarrow

= 0 equilíbrio

Condição de equilíbrio:

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i = 0$$

8. Comportamento geral de G em função de ξ

A uma dada composição, a T e p c^{tes}:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

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

$$G = G_{puro} + \Delta G_{solução}$$

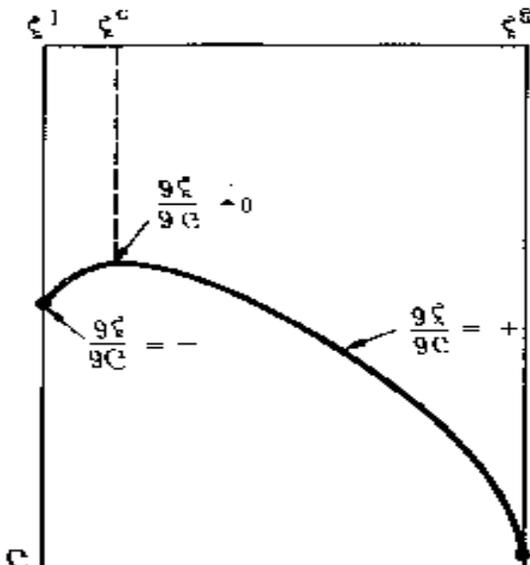
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_{puro}}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \Delta G_{solução}}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

No equilíbrio:

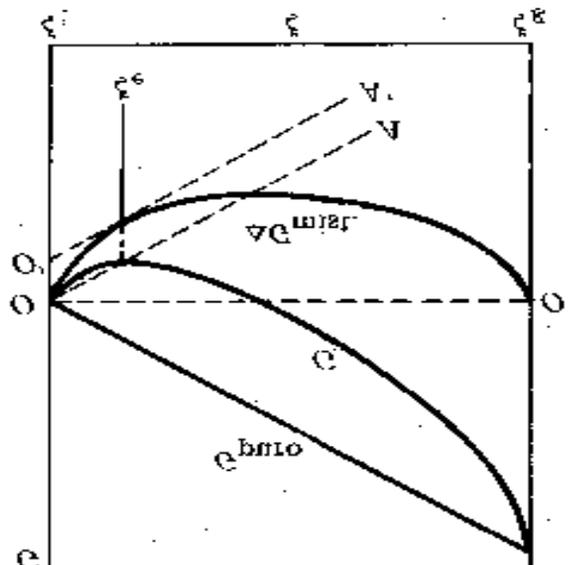
$$\left(\frac{\partial G_{puro}}{\partial \xi} \right)_{eq} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{solução}}{\partial \xi} \right)_{eq}$$

Fig. 11.2. Propriedades de Gibbs em função do avanço.

(a)

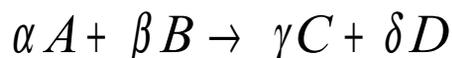


(b)



9. Equilíbrio químico numa solução de gases ideais

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i$$



$$\Delta G = \gamma \mu_C^\circ + \gamma RT \ln p_C + \delta \mu_D^\circ + \delta RT \ln p_D -$$

$$- \alpha \mu_A^\circ - \alpha RT \ln p_A - \beta \mu_B^\circ - \beta RT \ln p_B$$

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

$$- (\alpha \ln p_A + \beta \ln p_B)]$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta} = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$$

No equilíbrio:

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

(Exemplo 11.1)

10. Equilíbrio químico numa mistura de gases reais**11. As constantes de equilíbrio K_x e K_c**

Para gases reais:

$$0 = \Delta G^o + RT \ln \frac{(f_C)_e (f_D)_e^\delta}{(f_A)_e^\alpha (f_B)_e^\beta} \Rightarrow \Delta G^o = -RT \ln K_f$$

A constante de equilíbrio K_{x_c} para gases ideais:

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

$$K_p = K_x p^{\Delta v}$$

A constante de equilíbrio K_c para gases ideais:

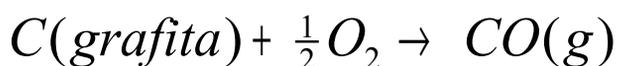
$$K_p = K_c \left(\frac{\tilde{c}^o RT}{p^o} \right)^{\Delta v}$$

12. Energia livre de Gibbs padrão de formação

Como no caso das entalpias padrões das substâncias, atribui-se o valor zero à energia livre de Gibbs dos elementos em seus **estados de agregação mais estável, a 25°C e 1atm de pressão.**

$$\mu^\circ(H_2, g) = 0, \quad \mu^\circ(Br_2, l) = 0, \quad \mu^\circ(C, grafita) = 0,$$

Para a reação de formação do composto CO, temos:



$$\Delta G_f^\circ = \mu^\circ(CO, g) - [\mu^\circ(C, \textit{grafita}) + \frac{1}{2}\mu^\circ(O_2, g)]$$

$$\Delta G_f^\circ = \mu^\circ(CO, g)$$

A energia livre de Gibbs padrão de formação de qualquer composto é igual à energia livre de Gibbs padrão molar convencional deste composto.

12. Energia livre de Gibbs padrão de formação

Tab. AV.1

Substância	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^\circ/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
O(g)	249,17	231,75	160,946	21,91
O ₂ (g)	0	0	205,037	29,35
O ₃ (g)	142,7	163,2	238,82	39,20
H(g)	217,997	203,26	114,604	20,786
H ₂ (g)	0	0	130,570	28,82
OH(g)	38,95	34,23	183,64	29,89
H ₂ O(l)	-285,830	-237,178	69,950	75,291
H ₂ O(g)	-241,814	-228,589	188,724	33,577
H ₂ O ₂ (l)	-187,78	-120,42	109,6	89,1
F(g)	79,39	61,92	158,640	22,74
F ₂ (g)	0	0	202,685	31,30
HF(g)	-273,30	-275,40	173,665	29,13
Cl(g)	121,302	105,70	165,076	21,84
Cl ₂ (g)	0	0	222,965	33,91
HCl(g)	-92,31	-95,299	186,786	29,1
Br(g)	111,86	82,429	174,904	20,79
Br ₂ (l)	0	0	152,210	75,69
Br ₂ (g)	30,91	3,14	245,350	36,02
HBr(g)	-36,38	-53,43	198,585	29,14
I(g)	106,762	70,28	180,673	20,79
I ₂ (c)	0	0	116,139	54,44
I ₂ (g)	62,421	19,36	260,567	36,9
HI(g)	26,36	1,72	206,480	29,16
S(c, rômboico)	0	0	32,054	22,6
S(c, monoclinico)	0,33			
S(g)	276,98	238,27	167,715	23,67
SO ₂ (g)	-296,81	-300,19	248,11	39,9
SO ₃ (g)	-395,7	-371,1	256,6	50,7
H ₂ S(g)	-20,6	-33,6	205,7	34,2
H ₂ SO ₄ (l)	-813,99	-690,10	156,90	138,9
N(g)	472,68	455,57	153,189	20,79
N ₂ (g)	0	0	191,502	29,12
NO(g)	90,25	86,57	210,65	29,84
NO ₂ (g)	33,18	51,30	240,0	37,2
N ₂ O(g)	82,0	104,2	219,7	38,45
N ₂ O ₃ (g)	83,7	139,4	312,2	65,6
N ₂ O ₄ (g)	9,16	97,8	304,2	77,3

12. Energia livre de Gibbs padrão de formação

■ **EXEMPLO 11.2** A dissociação de tetróxido de nitrogênio



Esse equilíbrio pode ser facilmente estudado em laboratório através de medidas da densidade do vapor da mistura em equilíbrio. Na formulação que se segue, as várias quantidades estão listadas em colunas de acordo com as fórmulas dos compostos na equação química balanceada. Seja n° o número inicial de moles do N_2O_4 , ξ_e o avanço no equilíbrio e α_e a fração dissociada no equilíbrio $\alpha_e = \xi_e/n^\circ$.

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}_2(\text{g})$
Coefficiente estequiométrico	-1		+2
Número de moles iniciais, n_i°	n°		0
Número de moles no equilíbrio, n_i	$n^\circ - \xi_e$		$0 + 2\xi_e$
Número total de moles, $n = n^\circ + \xi_e$			
Fração molar, x_i	$\frac{n^\circ - \xi_e}{n^\circ + \xi_e}$		$\frac{2}{n^\circ + \xi_e}$
ou, como $\alpha_e = \xi_e/n^\circ$, x_i igual a	$\frac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e}$		$\frac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e}$
Pressão parcial, $p_i = x_i p$	$\left(\frac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e}\right)p$		$\left(\frac{2}{1 + \alpha_e}\right)p$

Usando esses valores das pressões parciais, obtemos

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left[\frac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e}\right]^2 p^2}{\left(\frac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e}\right)p} = \frac{4\alpha_e^2 p}{1 - \alpha_e^2} \quad (11.52)$$

Pela lei dos gases ideais, $pV = nRT$, onde $n = (1 + \alpha_e)n^\circ$. Assim, $pV = n^\circ(1 + \alpha_e)RT$. No entanto, $n^\circ = w/M$, onde w é a massa do gás no volume V e M é a massa molar do N_2O_4 . Dessa forma, se soubermos p , T , V e w , poderemos calcular α_e e, usando a Eq. (11.52), obter o valor de K_p .

Uma medida de α_e a qualquer pressão p é suficiente para determinar K_p . De K_p , ΔG° pode ser calculado. A dependência de α_e com a pressão pode ser obtida explicitamente resolvendo-se a Eq. (11.52) para α_e :

$$\alpha_e = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}$$

É claro que, quando $p \rightarrow 0$, $\alpha_e \rightarrow 1$, ao passo que, quando $p \rightarrow \infty$, $\alpha_e \rightarrow 0$. Isto era de se esperar, pelo princípio de LeChatelier. A pressão moderadamente alta, $K_p \ll 4p$ e $\alpha_e = \frac{1}{2}K_p^{1/2}/p^{1/2}$, aproximadamente.

■ **EXEMPLO 11.3** A síntese do amoníaco.

Suponha que misturemos um mol de N_2 com 3 moles de H_2 (na razão estequiométrica) e considere o seguinte equilíbrio:

	$N_2(g)$	+ 3 $H_2(g)$	\rightleftharpoons 2 $NH_3(g)$
Coefficiente estequiométrico	-1	-3	2
Número de moles iniciais, n_i^0	1	3	0
Número de moles no equilíbrio, n_i	$1 - \xi$	$3 - 3\xi$	2ξ
Número total de moles, $n = 4 - 2\xi$			
Tração molar, x_i	$\frac{1 - \xi}{2(2 - \xi)}$	$\frac{3(1 - \xi)}{2(2 - \xi)}$	$\frac{2\xi}{2(2 - \xi)}$
Pressão parcial, $p_i = x_i p$	$\frac{1 - \xi}{2(2 - \xi)} p$	$\frac{3(1 - \xi)}{2(2 - \xi)} p$	$\frac{2\xi p}{2(2 - \xi)}$

Notamos imediatamente que $p_{H_2} = 3p_{N_2}$ e que usando esses valores em K_p obtemos

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} (3p_{N_2})^3} = \frac{p_{NH_3}^2}{3^3 p_{N_2}^4}$$

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}} = 3^{3/2} K_p^{1/2}$$

ou, usando os dados correspondentes às pressões parciais da tabela,

$$3^{3/2} K_p^{1/2} = \frac{2\xi p}{\left[\frac{(1 - \xi)p}{2(2 - \xi)} \right]^2} = 2^2 \frac{\xi(2 - \xi)}{(1 - \xi)^2 p}$$

A análise da mistura fornece o valor de x_{NH_3} , a partir do qual podemos obter o valor de ξ no equilíbrio. Do valor experimental de ξ nos é possível calcular K_p e, com esse resultado, calcular ΔG° . Podemos, também, formular a expressão em termos de p_{NH_3} e da pressão total. Uma vez que $p = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}$ e $p_{H_2} = 3p_{N_2}$, temos que $p = 4p_{N_2} + p_{NH_3}$ ou $p_{N_2} = 1/4 (p - p_{NH_3})$. Então,

$$\frac{p_{NH_3}}{(p - p_{NH_3})^2} = \frac{3^{3/2} K_p^{1/2}}{16}$$

Desta relação, a pressão parcial de NH_3 pode ser calculada a qualquer pressão total. Se a conversão em NH_3 for baixa, então $p - p_{NH_3} \approx p$ e $p_{NH_3} = 0,325 K_p^{1/2} p^2$, de tal forma que a pressão parcial do amoníaco será aproximadamente proporcional ao quadrado da pressão. Se os reagentes não forem misturados originalmente em proporções estequiométricas, a expressão será mais complexa.

Uma medida da pressão parcial de equilíbrio do NH_3 , a uma dada temperatura e pressão, fornece o valor de ΔG° para esta reação, que é duas vezes a energia de Gibbs padrão molar convencional do NH_3 nessa temperatura.

Note que suprimimos o índice em ξ_c e em $(p_{NH_3})_c$ e para evitar um incômodo na notação. Normalmente iremos omitir os índices, exceto quando isso for necessário para evitar confusão. Entende-se que *todas* as quantidades na constante de equilíbrio são valores no equilíbrio.