

13. Dependência da constante de equilíbrio com T

tivo a pressões moderadas e, portanto, a fugacidade, pela Eq. (10.51), será menor que a pressão. Para gases acima da temperatura de Boyle, a fugacidade é maior que a pressão.

A energia de Gibbs de gases será usualmente discutida como se o gás fosse ideal e usaremos a Eq. (10.47). A Álgebra será exatamente a mesma para os gases reais; precisamos apenas substituir a pressão da equação final pela fugacidade, lembrando sempre que a fugacidade depende da temperatura bem como da pressão.

10.10 A DEPENDÊNCIA DA ENERGIA DE GIBBS COM A TEMPERATURA

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura é expressa de vários modos diferentes, dependendo da conveniência em diferentes problemas. Reescrevendo a Eq. (10.41) temos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (10.52)$$

Da definição $G = H - TS$, obtemos $-S = (G - H)/T$ e a Eq. (10.52) torna-se

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}, \quad (10.53)$$

uma forma que algumas vezes é útil.

É freqüentemente importante conhecer como a função G/T depende da temperatura. Pelas regras comuns de derivação, obtemos

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2} G.$$

Usando a Eq. (10.52) esta torna-se

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{TS + G}{T^2},$$

que se reduz à equação de Gibbs-Helmholtz,

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}, \quad (10.54)$$

que usaremos freqüentemente.

Como $d(1/T) = -(1/T^2) dT$, podemos substituir ∂T da derivada na Eq. (10.54) por $-T^2 \partial(1/T)$. Assim sendo,

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H, \quad (10.55)$$

que é outra forma freqüentemente usada para essa relação.

13. Dependência da constante de equilíbrio com T

$$\Delta G^o = \sum_i v_i \mu_i^o$$

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

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

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^o}{RT}$$

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

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

$$d(\mu_i^o/T)/dT = - \bar{H}_i^o/T^2$$

$$\frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} = \frac{1}{T^2} \sum_i v_i \bar{H}_i^o = - \frac{\Delta H^o}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

ou

$$\frac{d \log_{10} K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{2,303RT^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

13. Dependência da constante de equilíbrio com T

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

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

ou

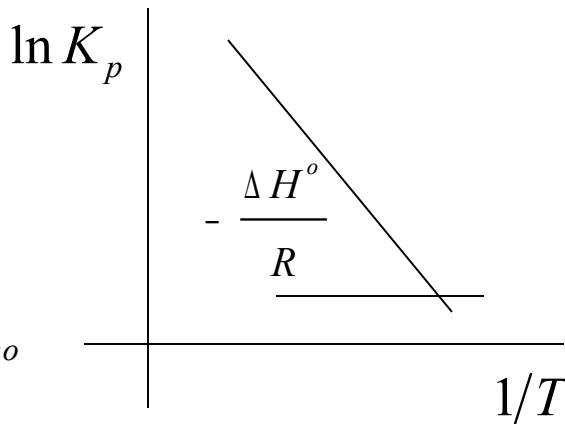
$$\frac{d \log_{10} K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{2,303RT^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta H^o < 0 \quad (\text{exotérmica}) \quad \Rightarrow \quad K_p \downarrow \text{ com } T \uparrow$$

$$\Delta H^o > 0 \quad (\text{endotérmica}) \quad \Rightarrow \quad K_p \uparrow \text{ com } T \uparrow$$

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



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

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

$$\text{para } \Delta H^o = c^{\text{te}} \Rightarrow \ln K_p = \ln(K_p)_o - \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)$$

$$\text{para } \Delta H^o \neq c^{\text{te}} \Rightarrow \ln K_p = \frac{A}{T} + B + C \ln T + DT + ET^2 + \dots$$

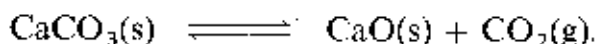
14. Equilíbrio entre gases ideais e fases condensadas puras

Equilíbrio *homogêneo* - componentes em 1 fase

Equilíbrio *heterogêneo* - componentes em + de 1 fase

11.14.1 A Decomposição da Pedra Calcária

Considerando a reação



A condição de equilíbrio é

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

Para cada gás presente, por exemplo para o CO_2 , $[\mu(\text{CO}_2, \text{g})]_{\text{eq}} = \mu^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + RT \ln (p_{\text{CO}_2})_e$. Enquanto que para os sólidos puros (e para os líquidos puros, se aparecerem) em virtude da energia de Gibbs das fases condensadas ser praticamente independente da pressão, temos

$$\mu(\text{CaCO}_3, \text{s}) = \mu^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}), \quad \mu(\text{CaO}, \text{s}) = \mu^\circ(\text{CaO}, \text{s}).$$

A condição de equilíbrio torna-se

$$\begin{aligned} 0 &= \mu^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \mu^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \mu^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) + RT \ln (p_{\text{CO}_2})_e, \\ 0 &= \Delta G^\circ + RT \ln (p_{\text{CO}_2})_e. \end{aligned} \tag{11.64}$$

Neste caso, 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.

14. Equilíbrio entre gases ideais e fases condensadas puras

Dos dados da Tab. A-V, encontramos (a 25°C)

<i>Substância</i>	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
$\mu^\circ/(\text{kJ/mol})$	-1128,8	-604,0	-394,36
$\Delta H_f^\circ/(\text{kJ/mol})$	-1206,9	-635,09	-393,51

Assim, para a reação,

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

e

$$\Delta H^\circ = -635,1 - 393,5 - (-1206,9) = 178,3 \text{ kJ/mol}.$$

A pressão de equilíbrio é calculada a partir da Eq. (11.64).

$$\ln (p_{\text{CO}_2})_e = - \frac{130400 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/K mol})(298,15 \text{ K})} = -52,60;$$

$$(p_{\text{CO}_2})_e = 1,43 \times 10^{-23} \text{ atm} \quad (\text{a } 298 \text{ K}).$$

Suponha que desejamos esse valor a uma outra temperatura, como por exemplo 1100 K. Usando a Eq. (11.61):

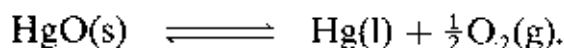
$$\begin{aligned} \ln (p_{\text{CO}_2})_{1100} &= \ln (p_{\text{CO}_2})_{298} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\ &= -52,60 - \frac{178300 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K mol}} \left(\frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right) = 0,17; \end{aligned}$$

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

14. Equilíbrio entre gases ideais e fases condensadas puras

11.14.2 A Decomposição do Óxido Mercúrico

Consideremos a reação



A constante de equilíbrio é $K_p = (p_{\text{O}_2})^{1/2}$. Temos também que

$$\Delta G^\circ = \mu^\circ(\text{Hg, l}) + \frac{1}{2}\mu^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \mu^\circ(\text{HgO, s}) = -\mu^\circ(\text{HgO, s}) = 58,56 \text{ kJ/mol}.$$

Assim,

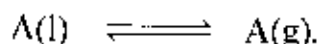
$$\ln (p_{\text{O}_2})_e = - \frac{58\,560 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/K mol})(298,15 \text{ K})} = -23,62;$$

$$(p_{\text{O}_2})_e = 5,50 \times 10^{-11} \text{ atm}.$$

14. Equilíbrio entre gases ideais e fases condensadas puras

11.14.3 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:



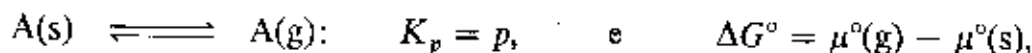
Seja p a pressão de vapor de equilíbrio. Então

$$K_p = p \quad \text{e} \quad \Delta G^\circ = \mu^\circ(g) - \mu^\circ(l).$$

Usando a equação de Gibbs-Helmholtz, Eq. (11.57), temos

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{RT^2}, \quad (11.65)$$

que 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. Consideremos a reação



onde p é a pressão de vapor no equilíbrio do sólido. Pelo mesmo argumento já empregado,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}^\circ}{RT^2}, \quad (11.66)$$

onde $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$ é o calor de sublimação do sólido. Em qualquer caso, um gráfico de $\ln p$ contra $1/T$ será praticamente linear, com coeficiente angular dado por $-\Delta H^\circ/R$.

15. O princípio de Lechatelier

É bastante fácil mostrar como uma mudança de temperatura ou pressão afeta o valor de equilíbrio do avanço ξ_e de uma reação. Precisamos apenas determinar o sinal das derivadas $(\partial \xi_e / \partial T)_p$ e $(\partial \xi_e / \partial p)_T$. Começamos escrevendo a identidade

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G. \quad (11.67)$$

Como $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ é uma função de T , p e ξ , podemos escrever a sua diferencial total pela expressão

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) dT + \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) dp + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) d\xi. \quad (11.68)$$

Usando a Eq. (11.67) e fazendo $(\partial^2 G / \partial \xi^2) = G''$, a Eq. (11.68) torna-se

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial \Delta G}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial p} dp + G'' d\xi.$$

Da equação fundamental, $(\partial \Delta G / \partial T) = -\Delta S$ e $(\partial \Delta G / \partial p) = \Delta V$, na qual ΔS é a variação de entropia da reação e ΔV é a sua variação de volume. Portanto,

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = -\Delta S dT + \Delta V dp + G'' d\xi.$$

Se insistirmos que essas variações em temperatura, pressão e avanço ocorram, mantendo-se o equilíbrio, $\partial G / \partial \xi = 0$ e, portanto, temos também que $d(\partial G / \partial \xi) = 0$. No equilíbrio, $\Delta S = \Delta H / T$ e, dessa forma, a equação torna-se

$$0 = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) (\partial T)_{eq} + \Delta V (\partial p)_{eq} + G''_e (\partial \xi_e). \quad (11.69)$$

No equilíbrio G é mínimo, logo, G''_e é positivo.

A pressão constante, $dp = 0$ e a Eq. (11.69) torna-se

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{T G''_e}. \quad (11.70)$$

A temperatura constante, $dT = 0$ e a Eq. (11.69) torna-se

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{G''_e}. \quad (11.71)$$