

Escola da Engenharia de Lorena

Departamento de Engenharia Química

Termodinâmica Química

Prof. Fabrício Maciel Gomes

Ementa:

- ❑ Sistemas de composição variável e equilíbrio químico;
- ❑ Equilíbrio de fases em sistemas simples – a regra das fases;
- ❑ Solução ideal. Soluções com mais de um componente volátil;
- ❑ Equilíbrio de fases em misturas;
- ❑ Equilíbrio em sistemas não ideais.

Espontaneidade e equilíbrio:

Condições gerais de espontaneidade e equilíbrio:

Ex:



Sendo G a energia livre de Gibbs e v os coeficientes estequiométricos :

$$\Delta G^0 = (\sum v \overline{\Delta G^0_f})_{\text{produtos}} - (\sum v \overline{\Delta G^0_f})_{\text{reagentes}} = \overline{(\gamma \Delta G^0_f)_C} - [\overline{(\alpha \Delta G^0_f)_A} + \overline{(\beta \Delta G^0_f)_B}]$$

Obs: valores de $\overline{\Delta G^0_f}$, $\overline{\Delta H^0_f}$, S^0 e C_p^0 podem ser obtidos no apêndice V do Castellan.

1ª Lei da Termodinâmica: $\Delta U = Q - W$

Entropia: $dS = \delta Q_{rev}/T$

Desigualdade de Clausius: $dS \geq \delta Q/T$ (= reversível, > irreversível)

$TdS \geq \delta Q$; $TdS \geq dU + \delta W$; $-d(U + PV - TS) \geq 0$; $-d(H - TS) \geq 0$; $-d(G) \geq 0$ ou $d(G) \leq 0$

Para uma transformação finita:

$\Delta G \leq 0$ (= sistema em equilíbrio para um valor mínimo de G , < reação espontânea)

Se $\Delta G > 0$ a reação não é espontânea.

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

A equação fundamental:

Sem variação da composição: $G=G(T,P)$

$$dG = (\partial G / \partial T)_p dT + (\partial G / \partial p)_T dp = -SdT + Vdp$$

Considerando que a composição muda: $G=G(T,P,n_1,n_2,\dots)$

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

$n_i \rightarrow$ o número de mols de todos os componentes são constantes.

$n_j \rightarrow$ o número de mols de todos os componentes, excluindo o componente da diferencial são constantes.

Definindo potencial químico como sendo: $\mu_i = \partial G / \partial n_i$

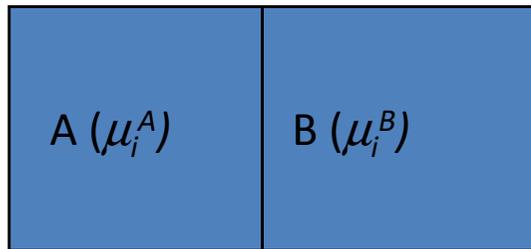
$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

As propriedades de μ_i :

Propriedade intensiva de um sistema (valor constante em qualquer ponto do sistema): $\mu_i = \partial G / \partial n_i$

Suponha que em duas regiões (A e B) de um sistema os potenciais químicos fossem diferentes.



Considerando constantes T , P e n_j .

Transferindo dn_i moles de i da região A para a região B:

$$dG^A = \mu_i^A(-dn_i) \text{ e } dG^B = \mu_i^B(-dn_i).$$

A variação total da energia de Gibbs será:

$$dG = dG^A + dG^B = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i$$

Para o processo ser espontâneo: $dG < 0$, o que só ocorre se $\mu_i^B < \mu_i^A$, ou seja:

“A substância escoar espontaneamente da região de potencial químico mais alto para a região de potencial químico mais baixo”.

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

Energia livre de uma mistura:

Considere o seguinte processo de mistura (T e p constantes):

	Estado inicial	Estado final
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

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i dn_i \quad (\text{T e p constantes})$$

$$\int_0^G dG = \int_0^{n_i} \sum \mu_i dn_i$$

$$G = \sum \mu_i dn_i$$

Para substância pura:

$$G^0 = \mu^0 n$$

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

O potencial químico de um gás ideal puro:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Para T constante:

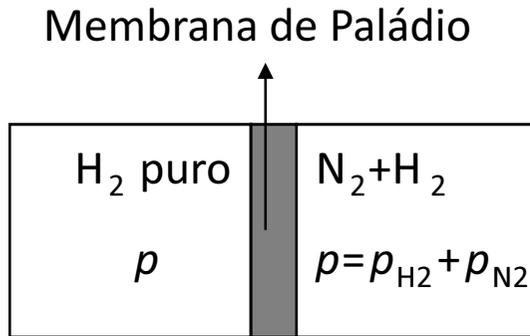
$$\int_0^G dG = \int_{p_0}^p Vdp + \mu^0 n = \int_{p_0}^p \frac{nRT}{p} dp + \mu^0 n = \mu^0 n + nRT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Sendo $p_0 = 1 \text{ atm}$

$G/n = \mu = \mu^0 + RT \ln(p)$ (energia de Gibbs molar de um gás ideal)

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

O potencial químico de um gás ideal em uma mistura de gases ideais:



Para o H₂ puro:

$$\mu_{H_2,puro} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln(p)$$

Para o H₂ na mistura:

$$\mu_{H_2,mist.} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln(p_{H_2})$$

$$p_{H_2} = x_{H_2} p$$

Portanto, para um gás ideal em uma mistura de gases ideais:

$$\mu_{H_2,mist.} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln(x_{H_2} p) = \mu_{H_2}^0 + RT \ln(p) + RT \ln(x_{H_2}) = \mu_{H_2,puro} + RT \ln(x_{H_2})$$

Generalizando para uma mistura ideal em qualquer estado de agregação a uma determinada condição de temperatura e pressão:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$$

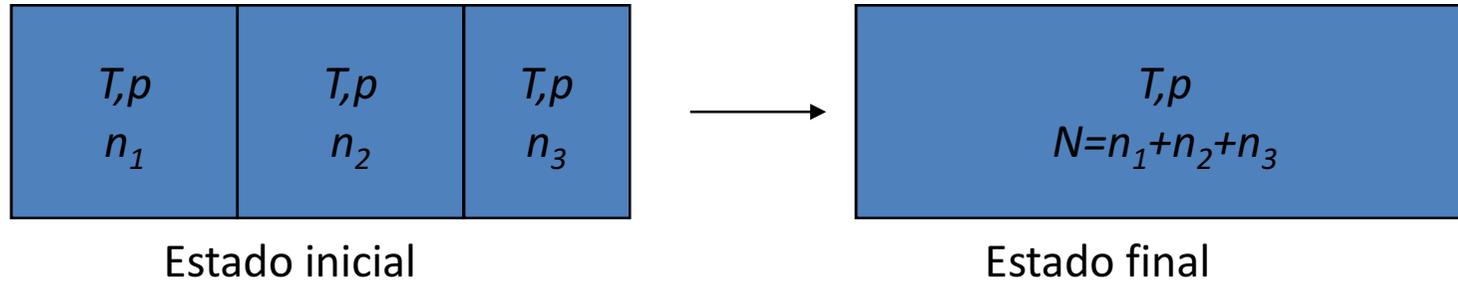
onde μ_i^0 é o potencial químico do componente puro.

Em uma mistura $x_i < 1$, logo μ_i^0 é sempre maior que μ_i , como o componente puro sempre irá escoar da região de maior potencial químico (região de componente puro) para a de menor potencial químico (mistura), sendo o processo de mistura um processo espontâneo. Esta é a interpretação termodinâmica do processo de difusão.

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

Energia de Gibbs do processo de mistura:

Considere o processo de mistura apresentado nas figuras a seguir.



Energia de Gibbs:

$$\Delta G_{mist} = G_{final} - G_{inicial} = n_1(\mu_1 - \mu_1^0) + n_2(\mu_2 - \mu_2^0) + n_3(\mu_3 - \mu_3^0) = \sum n_i(\mu_i - \mu_i^0)$$

Sendo:

$$(\mu_i - \mu_i^0) = RT \ln(x_i)$$

$$n_i = Nx_i$$

Obtem-se:

$$\Delta G_{mist} = NRT \sum x_i \ln(x_i)$$

Observa-se que ΔG_{mist} é sempre negativo, reafirmando a espontaneidade do processo de mistura.

SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

Energia de Gibbs do processo de mistura:

Considere o processo de mistura com apenas dois componentes (mistura binária):

$$x_1=x \text{ e } x_2=1-x$$

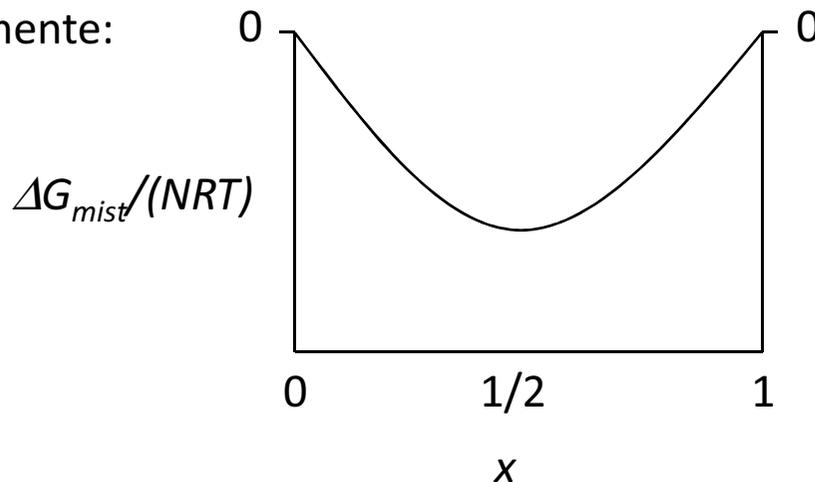
$$\Delta G_{mist} = NRT \sum x_i \ln(x_i) = NRT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$$

O valor mínimo de ΔG_{mist} pode ser calculado graficamente ou derivando-se a equação apresentada e igualando a derivada a zero.

$$d\Delta G_{mist}/dx = NRT [\ln(x) + 1 - \ln(1-x) - 1] = 0$$

$$\ln[x/(1-x)] = 0 \rightarrow x/(1-x) = 1 \rightarrow x = 1/2$$

Ou graficamente:



Obs: Num sistema ternário (3 componentes) o valor mínimo para ΔG_{mist} ocorrerá para $x=1/3$, e assim por diante.

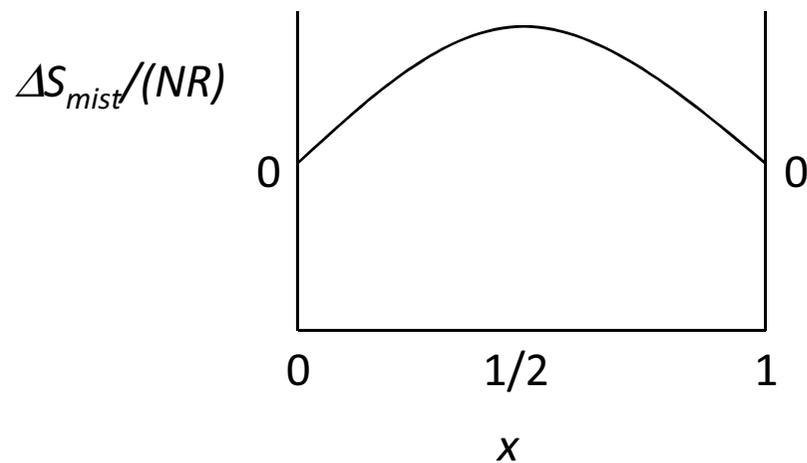
SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

Entropia do processo de mistura:

$$\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_{p,ni}$$

$$\Delta S_{mista} = -NR \sum x_i \ln(x_i)$$

O valor máximo para ΔS_{mista} para uma mistura binária ocorrerá para $x=1/2$, para uma mistura ternária, $x=1/3$...



SISTEMAS DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL

Entalpia do processo de mistura:

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T\Delta S_{mist}$$

$$NRT \sum x_i \ln(x_i) = \Delta H_{mist} + NRT \sum x_i \ln(x_i)$$

Portanto:

$$\Delta H_{mist} = 0$$

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

$$\Delta G_{mist} = - T\Delta S_{mist}$$

A força responsável pelo processo de mistura é um efeito inteiramente da entropia.

O estado misturado é um estado mais caótico e, portanto, mais provável.

Volume do processo de mistura:

$$\Delta V_{mist} = (\partial \Delta G_{mist} / \partial p)_{T,ni} = 0$$

Misturas ideais formam-se sem qualquer variação de volume.

Exercícios propostos: 11.2; 11.3; 11.4; 11.5

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Equilíbrio químico numa mistura:

Considere a seguinte reação: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$

- a) Se $\Delta G_{mist} < 0 \rightarrow$ reação espontânea (ocorre até atingir o equilíbrio ΔG_{min})
- b) Se $\Delta G_{mist} > 0 \rightarrow$ reação ocorre no sentido inverso.

Para T e p constantes:

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Introduzindo o conceito de avanço da reação (ξ)

$$\xi = (n_i - n_i^0) / \nu_i$$

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

Onde:

n^0 é o número de mols no início da reação;

n é número de mols após a reação avançar ξ mols;

ν é o coeficiente estequiométrico (positivo para produtos e negativo para reagentes)

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Equilíbrio químico numa mistura:

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Portanto:

$$dG = \sum \mu_i \nu_i d\xi$$

A reação entrará em equilíbrio quando $dG/d\xi = 0$, logo:

$$(\sum \mu_i \nu_i)_{\text{eq}} = 0$$

A variação da energia de Gibbs na reação química é:

$\Delta G = \sum \mu_i \nu_i$, logo, no equilíbrio:

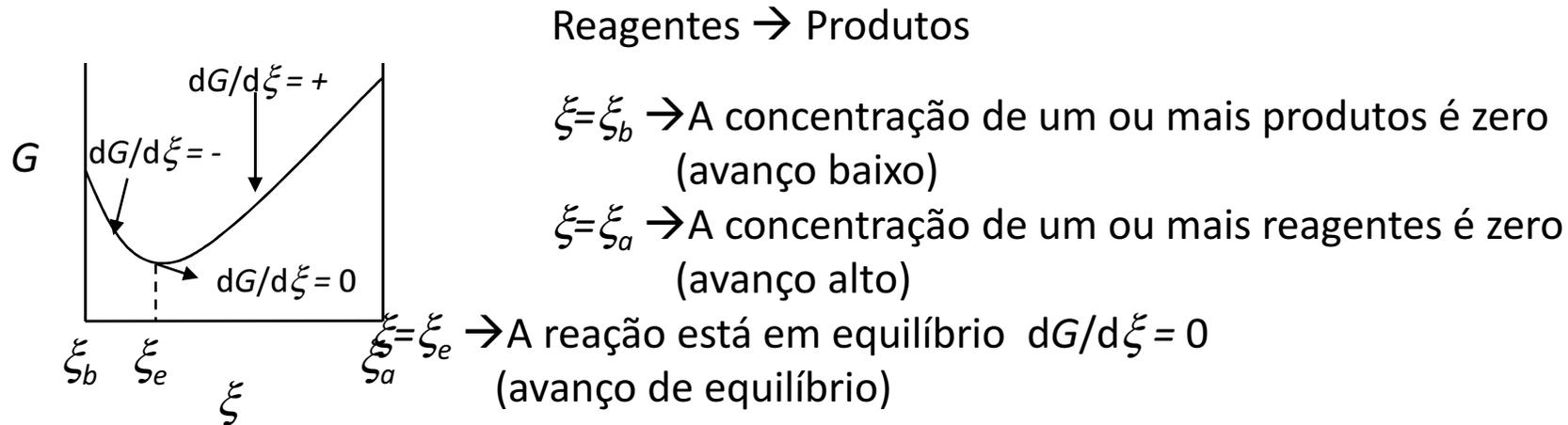
$$\Delta G = (\sum \mu_i \nu_i)_{\text{eq}} = 0$$

EQUILÍBRIO QUÍMICO

O comportamento de G em função de ξ :

Para qualquer composição, a energia de Gibbs na mistura tem a forma:

$$G = \sum n_i \mu_i$$



Se $dG/d\xi = - \rightarrow$ a reação é espontânea no sentido direto da reação.

Se $dG/d\xi = + \rightarrow$ a reação é espontânea no sentido inverso da reação.

Se $dG/d\xi = 0 \rightarrow$ a reação está em equilíbrio químico.

EQUILÍBRIO QUÍMICO

O comportamento de G em função de ξ :

Adicionando e subtraindo μ_i^0 na equação da energia de Gibbs na mistura:

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i (\mu_i^0 + \mu_i - \mu_i^0) = \sum n_i \mu_i^0 + \sum n_i (\mu_i - \mu_i^0) = G_{puro} + \Delta G_{mist.}$$

$$G = G_{puro} + \Delta G_{mist}$$

Diferenciando:

$$dG/d\xi = dG_{puro}/d\xi + d\Delta G_{mist}/d\xi$$

No equilíbrio $dG/d\xi = 0$:

$$(dG_{puro}/d\xi)_{eq} = - (d\Delta G_{mist}/d\xi)_{eq}$$

No equilíbrio, ΔG_{mist} diminui tanto quanto o G_{puro} aumenta.

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Equilíbrio químico em uma mistura de gases ideais:

Para um gás ideal: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i)$

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

$$\Delta G = \sum \mu_i \nu_i = \gamma \mu_C^0 + \gamma RT \ln(p_C) + \delta \mu_D^0 + \delta RT \ln(p_D) - \alpha \mu_A^0 - \alpha RT \ln(p_A) - \beta \mu_B^0 - \beta RT \ln(p_B)$$

Seja: $\Delta G^0 = \gamma \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - \alpha \mu_A^0 - \beta \mu_B^0$ e combinando os logaritmos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln[(p_C^\gamma p_D^\delta) / (p_A^\alpha p_B^\beta)]$$

O argumento do logaritmo é chamado de quociente próprio das pressões (Q_p):

$$Q_p = (p_C^\gamma p_D^\delta) / (p_A^\alpha p_B^\beta)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$$

No equilíbrio $\Delta G = 0$ e o quociente próprio de pressões é a constante de equilíbrio em função das pressões (K_p):

$$K_p = [(p_C)_{eq}^\gamma (p_D)_{eq}^\delta] / [(p_A)_{eq}^\alpha (p_B)_{eq}^\beta]$$

$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \rightarrow$ como μ^0 é apenas função da temperatura, ΔG^0 e K_p também são funções apenas da temperatura.

Exemplo 11.1 Castellan

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Equilíbrio químico em uma mistura de gases reais:

Para gases reais: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(f_i)$

Sendo f , nomeada de fugacidade do gás. A fugacidade mede a energia de Gibbs de um gás real da mesma forma que a pressão mede a energia de Gibbs para um gás ideal.

Considerando a reação: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

$$K_f = \frac{[(f_C)_{eq}]^\gamma [(f_D)_{eq}]^\delta}{[(f_A)_{eq}]^\alpha [(f_B)_{eq}]^\beta}$$

$\Delta G^0 = -RT \ln K_f \rightarrow$ como μ^0 é apenas função da temperatura, ΔG^0 e K_f também são funções apenas da temperatura.

Obs: Para gases reais é o K_f e não o K_p que é função apenas da temperatura.

EQUILÍBRIO QUÍMICO

As constantes de equilíbrio K_x e K_c :

Considerando a reação: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

$$K_p = [(p_C)_{eq}^\gamma (p_D)_{eq}^\delta] / [(p_A)_{eq}^\alpha (p_B)_{eq}^\beta] = [(px_C)_{eq}^\gamma (px_D)_{eq}^\delta] / [(px_A)_{eq}^\alpha (px_B)_{eq}^\beta]$$

$$K_p = [(x_C)_{eq}^\gamma (x_D)_{eq}^\delta p^{\Delta v}] / [(x_A)_{eq}^\alpha (x_B)_{eq}^\beta] = K_x p^{\Delta v}$$

Onde:

$$\Delta v = \gamma + \delta - \alpha - \beta$$

$$K_x = [(x_C)_{eq}^\gamma (x_D)_{eq}^\delta p^{\Delta v}] / [(x_A)_{eq}^\alpha (x_B)_{eq}^\beta] \rightarrow \text{constante de equilíbrio em termos de frações molares}$$

Sendo: $p_i = c_i RT$

$$K_p = [(RTc_C)_{eq}^\gamma (RTc_D)_{eq}^\delta] / [(RTc_A)_{eq}^\alpha (RTc_B)_{eq}^\beta] = [(c_C)_{eq}^\gamma (c_D)_{eq}^\delta (RT)^{\Delta v}] / [(c_A)_{eq}^\alpha (c_B)_{eq}^\beta]$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_c (0,0820568 T)^{\Delta v}$$

Onde:

$$K_c = [(c_C)_{eq}^\gamma (c_D)_{eq}^\delta (RT)^{\Delta v}] / [(c_A)_{eq}^\alpha (c_B)_{eq}^\beta]$$

c_i é em mol/L

T é em K.

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Energia de Gibbs padrão de formação:

A partir de valores de ΔG^0 de medidas experimentais das constantes de equilíbrio, é possível calcular os valores convencionais da energia de Gibbs padrão molar μ^0 dos compostos individuais.

À energia de Gibbs dos elementos em seu estado de agregação mais estável, a 25°C e 1 atm é atribuído o valor zero.

$$\mu^0(\text{H}_2, \text{g})=0, \quad \mu^0(\text{Br}_2, \text{l})=0, \quad \mu^0(\text{S}, \text{rômbico})=0$$

Para a reação de formação de um composto como o CO, temos:



$$\Delta G_f^0 = \mu^0(\text{CO}, \text{g}) - \mu^0(\text{C}, \text{grafita}) - 1/2 \mu^0(\text{O}_2, \text{g})$$

Por convenção, $\mu^0(\text{C}, \text{grafita}) = 0$ e $\mu^0(\text{O}_2, \text{g}) = 0$, portanto:

$$\Delta G_f^0 = \mu^0(\text{CO}, \text{g})$$

É sempre possível relacionar a composição de uma mistura em equilíbrio com o valor de equilíbrio do avanço, ξ_e , com os números de mols iniciais, n_i^0 e com os coeficientes estequiométricos.

Ver exemplos 11.2 e 11.3 do Castellan.

EQUILÍBRIO QUÍMICO

A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura:

Todo o desenvolvimento do equacionamento pode ser encontrado no Castellan.

Resumindo:

$$\ln(K_p) = \ln(K_{p,0}) - (\Delta H_0/R)(1/T - 1/T_0)$$

Do conhecimento de ΔH^0 e de um valor de $K_{p,0}$ a qualquer temperatura T_0 pode-se calcular K_p para qualquer outra temperatura.

Se ΔH^0 não for constante, poderá ser expresso como uma série de potência em função da temperatura.

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + A'T + B'T^2 + C'T^3 + \dots$$

Sendo a variação de K_p em função da temperatura, representada pela seguinte forma:

$$\ln(K_p) = \ln(K_{p,0}) - (\Delta H_0/R)(1/T - 1/T_0) + (A'/R)\ln(T/T_0) + (B'/R)(T - T_0) + (C'/R)(T^2 - T_0^2) + \dots$$

Que tem a seguinte forma funcional:

$$\ln(K_p) = A/T + B + C\ln(T) + DT + ET^2 + \dots$$

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Equilíbrio entre gases ideais e fases condensadas puras:

Fazer exemplos 11.14.1, 11.14.2 e 11.14.3 do Castellan.

Reações Acopladas:

Fazer exemplo 11.18

A Equação de Gibbs-Duhem

Diferenciando-se a equação: $G = \sum \mu_i n_i$ obtem-se:

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

Sendo: $dG = -SdT + Vdp + \sum n_i d\mu_i$, obtem-se:

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \rightarrow \text{Equação de Gibbs-Duhem.}$$

Caso especial – T e p constantes:

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

Logo, se a composição variar, os potenciais químicos não variam de forma independente, mas sim de um modo inter-relacionado dado pela equação.