

Introdução ao equilíbrio químico e de fases

Parte1

Introdução

- Grande parte das leis da termodinâmica se referem a processos em quasiequilíbrio e a estados de equilíbrio
- É importante saber determinar:
 - Se o sistema está em equilíbrio
 - Suas propriedades no equilíbrio
- Equilíbrio termodinâmico
 - Qdo sistema isolado da vizinhança e não há mudanças macroscópicas
 - 4tipos
 - Mecânico: P uniforme
 - Térmico: T uniforme
 - De fases: fases em equilíbrio, i.e., fluxo entre as fases é nulo
 - Químico: a composição química não se altera

Introdução

- Desenvolve-se aqui:
 - Critérios para saber se o sistema está em equilíbrio
 - Formulações para determinar a composição química do sistema no equilíbrio

Propriedades de Misturas

- Sejam 2 sistemas multicomponentes no mesmo estado Termodinâmico
 - Mesmas propr. intensivas.
 - Se multiplicarmos uma prop. extensiva X por um fator α :

$$\alpha X(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j) = X(T, p, \alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_j)$$

$$X = \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

- Que deve valer também para $\alpha = 1$, logo:

$$X = \sum_{i=1}^j n_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_l}$$

- onde índice “l” significa que todos os outros n 's, exceto o n_i em questão, são mantidos constantes

Propriedades de Misturas

- Define-se a propriedade molar da mistura:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_l}$$

- É uma propriedade intensiva
- Propriedade da mistura: depende de T e P na mistura (mesmo se P for parcial)
- Assim, propriedade da mistura é soma ponderada de propriedades parciais molares
 - (a T da mistura e depende de P da mistura)

$$X = \sum_{i=1}^j n_i \bar{X}_i$$

Relações entre P, V e T : Dalton

- Para misturas de gases, segue-se que:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \overline{RT}/V}{n \overline{RT}/V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

$$p_i = y_i p$$

- Cada componente exerce uma pressão parcial P_i . Ainda:

$$\sum_{i=1}^j p_i = \sum_{i=1}^j y_i p = p \sum_{i=1}^j y_i$$

$$p = \sum_{i=1}^j p_i$$

Critérios de estabilidade: Fundamentos

- Baseados na primeira e na segunda leis
- Aplicados para saber se o sistema está em equilíbrio

(A) Sistema Simples Compressível com um único componente

- Seja:
 - $m = \text{cte}$
 - T e P uniformes
 - $\Delta KE = \Delta PE = 0$
 - expansão/compressão como única forma de trabalho

$$\delta W = p dV$$

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Critérios de estabilidade: Fundamentos

$$\delta Q = dU + p dV$$

- Onde

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma$$

- logo

$$T dS - dU - p dV = T \delta\sigma$$

$$\delta\sigma \geq 0$$

$$T dS - dU - p dV \geq 0$$

Critérios de estabilidade: Fundamentos

- Considere a função de Gibbs

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$dG - V dp + S dT = -(T dS - dU - p dV)$$

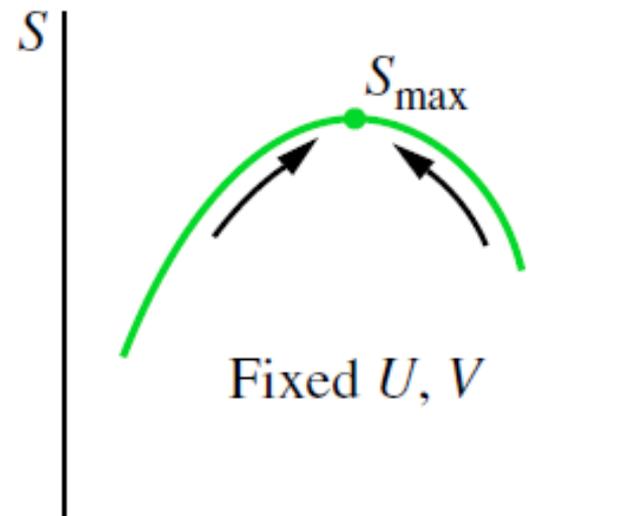
$$dG - V dp + S dT \leq 0$$

Critérios de estabilidade: Fundamentos

- Por exemplo, para U e V ctes:

$$dS]_{U,V} \geq 0$$

- Mudança de estado de um SF com U e V ctes sempre ocorre no sentido do aumento de S
 - S tem um máximo onde $dS=0$
 - Este pto de máximo = Posição de Equilíbrio

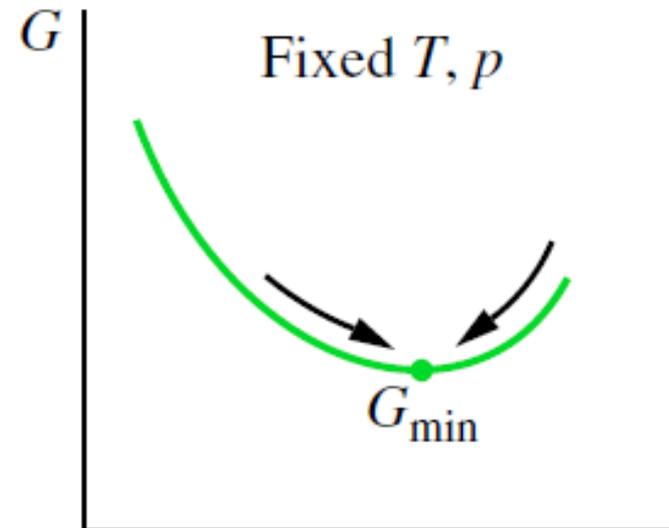


Critérios de estabilidade: Fundamentos

- Por exemplo, para T e P ctes:

$$dG]_{T,p} \leq 0$$

- Mudança de estado de um SF com T e P ctes sempre ocorre no sentido da diminuição de G
 - G tem um mínimo onde $dG=0$
 - Este pto de mínimo = Posição de Equilíbrio



Critérios de estabilidade: Fundamentos

- Nos ptos de equilíbrio, nenhuma mudança espontânea é esperada
- Entretanto, equações anteriores não informam sobre como o equilíbrio será alcançado

Critérios de estabilidade: Fundamentos

(B) Sistemas Multicomponentes

- Como visto em propriedades de misturas, fazendo $X=G$

$$\alpha G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j) = G(T, p, \alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_j)$$

$$G = \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

- Que deve valer também para $\alpha = 1$, logo:

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_l}$$

- Definindo-se o Potencial Químico como

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

Critérios de estabilidade: Fundamentos

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \mu_i$$

- Onde μ_i é uma propriedade intensiva da mistura = potencial químico
- Podemos agora buscar um critério de equilíbrio pegando a derivada total de $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} dn_i$$

- Onde, lembrando-se das relações termodinâmicas obtidas algumas aulas atrás:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n}$$

Critérios de estabilidade: Fundamentos

- O que nos dá:

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i$$

- OBS: se derivarmos diretamente a eq. $G = \sum_{i=1}^j n_i \mu_i$

$$dG = \sum_{i=1}^j n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i$$

- Que, combinada com a eq. anterior nos fornece a eq. de Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^j n_i d\mu_i = V dp - S dT$$

Critérios de estabilidade: Fundamentos

- Por exemplo, para T e P fixos

$$dG]_{T,p} = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i$$

- De forma que, como visto anteriormente, temos para o pto de equilíbrio: $dG]_{T,p} = 0$

- Assim:

$$\sum_{i=1}^j \mu_i dn_i = 0$$

- Esta relação vale para um sistema multicomponentes em equilíbrio
 - Entretanto, não informa sobre como equilíbrio foi alcançado

Potencial químico

- Precisamos estimar potenciais químicos
- 2 casos apresentados aqui:
 - Substância pura, uma única fase e um componente
 - Mistura de gases ideais

(A) Substância pura, uma única fase e um componente

$$G = n\mu$$

$$\mu = \frac{G}{n} = \bar{g}$$

Potencial químico

(B) Mistura de gases ideais

$$H = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T) \quad S = \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i(T, p_i)$$

onde $T = T$ mistura

$$p_i = y_i P$$

$$\begin{aligned} G = H - TS &= \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T) - T \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i(T, p_i) \\ &= \sum_{i=1}^j n_i [\bar{h}_i(T) - T \bar{s}_i(T, p_i)] \end{aligned}$$

• Fazendo

$$\bar{g}_i(T, p_i) = \bar{h}_i(T) - T \bar{s}_i(T, p_i) \quad \Rightarrow \quad G = \sum_{i=1}^j n_i \bar{g}_i(T, p_i)$$

Potencial químico

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \bar{g}_i(T, p_i)$$

- E, comparando com $G = \sum_{i=1}^j n_i \mu_i$

$$\mu_i = \bar{g}_i(T, p_i)$$

onde $T = T$ mistura

$$p_i = y_i P$$

- Ainda, para gás perf.

$$\mu_i = \bar{h}_i(T) - T \bar{s}_i(T, p_i) = \bar{h}_i(T) - T \left(\bar{s}_i^\circ(T) - \bar{R} \ln \frac{y_i P}{P_{\text{ref}}} \right)$$

$$= \bar{h}_i(T) - T \bar{s}_i^\circ(T) + \bar{R} T \ln \frac{y_i P}{P_{\text{ref}}}$$

Potencial químico

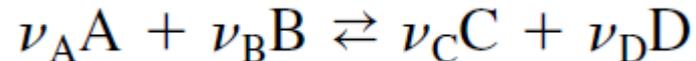
$$\mu_i = \bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i^\circ(T) + \bar{R}T \ln \frac{y_i P}{P_{\text{ref}}}$$

- E, chamando os 2 primeiros termos do RHS de \bar{g}_i°

$$\mu_i = \bar{g}_i^\circ + \bar{R}T \ln \frac{y_i P}{P_{\text{ref}}}$$

Equilíbrio Químico

- Equilíbrio de misturas reagentes dado pelo critério de equilíbrio $dG]_{T,p} = 0$
- Estabelece composição no equilíbrio a dados T e P
- OBS: não informa sobre taxas de reação
- Seja um SF com 5 componentes , A, B, C, D e E, a dadas T e P, sujeito à seguinte reação



- Onde: ν_i é p coeficiente estequiométrico componente i
- Componente E é inerte
- Tendência a formar C e D é balanceada pela tendência a formar A e B

Equilíbrio Químico

- OBS: ν_i não é número de mols do componente i , mas seu coeficiente estequiométrico
- OBS: número de mols do componente $i = n_i =$ quantidade do componente i
- As variações de quantidades dos componentes devem obedecer à equação estequiométrica
 - $dn_i =$ variação da quantidade (n° mols) do componente i .
Neste caso:

$$\frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\varepsilon$$

- O sinal negativo indica “lados opostos” na reação, i.e., A e B devem ser consumidos para formas C e D.
- Onde $d\varepsilon$ é um coeficiente conhecido por Grau de Reação

Equilíbrio Químico

- Combinando a equação anterior com $dG]_{T,p} = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i = 0$

$$dG]_{T,p} = (-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B + \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D) d\varepsilon = 0$$

$$-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B + \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D = 0$$

$$\nu_A\mu_A + \nu_B\mu_B = \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D$$

- Esta equação é conhecida como equação de reação de equilíbrio
 - Ela pode conter mais componentes, basta acrescentá-los
 - De forma compacta, ela é dada por $R \rightleftharpoons P$
 - $\sum_R(\nu\mu) = \sum_P(\nu\mu)$