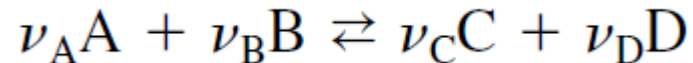


# Introdução ao equilíbrio químico e de fases

Parte2

# 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:  $\nu_i$  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:  $\nu_i$  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 ( $n^\circ$  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  $R \rightleftharpoons P$
  - $\sum_R(\nu\mu) = \sum_P(\nu\mu)$

# Constante de Equilíbrio para gases ideais

- A Eq. anterior pode ser simplificada reorganizando seus termos
- Esta reorganização dá origem à constante de equilíbrio

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

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

$$\begin{aligned} & \nu_A \left( \bar{g}_A^\circ + \bar{R}T \ln \frac{y_A P}{P_{\text{ref}}} \right) + \nu_B \left( \bar{g}_B^\circ + \bar{R}T \ln \frac{y_B P}{P_{\text{ref}}} \right) \\ & = \nu_C \left( \bar{g}_C^\circ + \bar{R}T \ln \frac{y_C P}{P_{\text{ref}}} \right) + \nu_D \left( \bar{g}_D^\circ + \bar{R}T \ln \frac{y_D P}{P_{\text{ref}}} \right) \end{aligned}$$

# Constante de Equilíbrio para gases ideais

- E definindo  $\Delta G^\circ = \nu_C \bar{g}_C^\circ + \nu_D \bar{g}_D^\circ - \nu_A \bar{g}_A^\circ - \nu_B \bar{g}_B^\circ$

(variação da função de Gibbs para a reação)

Obtemos

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln \left[ \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left( \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \right]$$

, ou,

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K(T) \quad K(T) = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left( \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

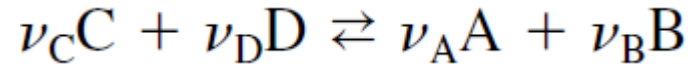
# Constante de Equilíbrio para gases ideais

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K(T) \quad K(T) = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left( \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

- K = constante de equilíbrio
- Observar que:
  - $g^\circ = g^\circ(T)$
  - $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(T)$
  - Logo  $K = K(T)$
  - K pode então facilmente tabelado
    - Normalmente as tabelas são  $\log K$  vs. T ou  $\ln K$  vs. T

# Constante de Equilíbrio para gases ideais

- Se alterarmos a ordem da reação:



então

$$K^* = \frac{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}} \left( \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{\nu_A + \nu_B - \nu_C - \nu_D}$$

e assim:

$$\log_{10} K^* = -\log_{10} K$$

- Tabelas para  $K(T)$  podem ser utilizadas para se obter  $K^*(T)$



# Constante de Equilíbrio para gases ideais

- Ainda, a eq. para  $K$  pode ser escrita explicitamente em termos de  $n$

$$K = \frac{n_C^{\nu_C} n_D^{\nu_D}}{n_A^{\nu_A} n_B^{\nu_B}} \left( \frac{p/p_{\text{ref}}}{n} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

# Equação de Van't Hoff

- Ideia: expressar relações de  $K(T)$  de outra forma
- Para tanto:
  - Utiliza-se  $\bar{g}_i(T, p_i) = \bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i(T, p_i)$

- Que é inserido em

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K(T) \quad K(T) = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left( \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B}$$

- Assim, obtemos:

$$\begin{aligned} \bar{R}T \ln K = & -[(\nu_C \bar{h}_C + \nu_D \bar{h}_D - \nu_A \bar{h}_A - \nu_B \bar{h}_B) \\ & - T(\nu_C \bar{s}_C^\circ + \nu_D \bar{s}_D^\circ - \nu_A \bar{s}_A^\circ - \nu_B \bar{s}_B^\circ)] \end{aligned}$$

# Equação de Van't Hoff

- Derivando-se a equação anterior em relação à temperatura

$$\begin{aligned} \bar{R}T \frac{d \ln K}{dT} + \bar{R} \ln K = & - \left[ \nu_C \left( \frac{d\bar{h}_C}{dT} - T \frac{d\bar{s}_C^\circ}{dT} \right) + \nu_D \left( \frac{d\bar{h}_D}{dT} - T \frac{d\bar{s}_D^\circ}{dT} \right) \right. \\ & \left. - \nu_A \left( \frac{d\bar{h}_A}{dT} - T \frac{d\bar{s}_A^\circ}{dT} \right) - \nu_B \left( \frac{d\bar{h}_B}{dT} - T \frac{d\bar{s}_B^\circ}{dT} \right) \right] \\ & + (\nu_C \bar{s}_C^\circ + \nu_D \bar{s}_D^\circ - \nu_A \bar{s}_A^\circ - \nu_B \bar{s}_B^\circ) \end{aligned}$$

- E observando que para gás perfeito

$$d\bar{s}^\circ/dT = \bar{c}_p/T, \quad d\bar{h}/dT = \bar{c}_p$$

$$\bar{R}T \frac{d \ln K}{dT} + \bar{R} \ln K = (\nu_C \bar{s}_C^\circ + \nu_D \bar{s}_D^\circ - \nu_A \bar{s}_A^\circ - \nu_B \bar{s}_B^\circ)$$

# Equação de Van't Hoff

- Ou ainda:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{(\nu_C \bar{h}_C + \nu_D \bar{h}_D - \nu_A \bar{h}_A - \nu_B \bar{h}_B)}{\bar{R}T^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{\bar{R}T^2}$$