

EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE SOLUÇÕES

META

Apresentar os principais conceitos envolvidos no equilíbrio químico de reações múltiplas e de soluções

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender os princípios básicos que regem os equilíbrios químicos em reações múltiplas e em soluções;

saber aplicar a regra das fases de Duhem;

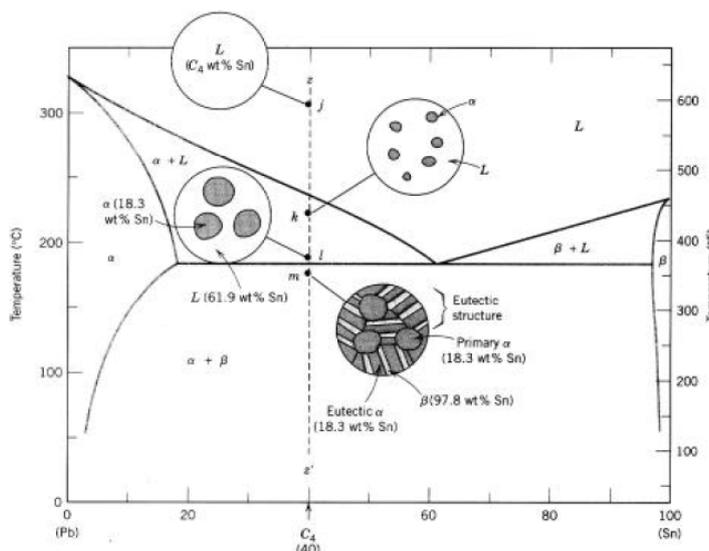
saber estabelecer relações entre as composições no equilíbrio e os respectivos graus de avanço para reações múltiplas;

estabelecer relações termodinâmicas entre a constante de equilíbrio, a energia livre de Gibbs e as composições de equilíbrio em reações múltiplas.

PRÉ-REQUISITOS

Compreensão de equilíbrio químico em reações simples;

ter conhecimentos básicos em cálculo diferencial e integral.



Exemplo de Diagrama de Fases Sistema Pb-Sn.

(Fonte: http://www.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula05_2005%201p.pdf)

INTRODUÇÃO

Nesta aula, estudaremos os principais conceitos acerca do equilíbrio químico em reações múltiplas e o equilíbrio de soluções. Esses equilíbrios estão presentes em reações químicas e representam um grande número de processos comumente encontrados nos processos químicos. Serão abordados os princípios básicos acerca das relações entre as constantes de equilíbrio e a composição de equilíbrio, tanto em fase gasosa, quanto em fase líquida. Será abordada a regra das fases e teorema de Duhem para sistemas reacionais e os equilíbrios envolvendo múltiplas reações.



(Fonte: <http://www.gluon.com.br>)

RELAÇÕES ENTRE AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E A COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO

REAÇÕES EM FASE GASOSA

Para reações químicas em fase gasosa escolheremos a pressão de estado padrão como sendo 1 bar. Como a fugacidade de um gás ideal é igual à sua pressão:

$$f_i^0 = P^0 = 1 \text{ bar}$$

Dessa forma, para reações desse tipo a Eq. (1) torna-se:

$$K = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{1} \right)^{\nu_i} = \prod_i (y_i \hat{\Phi} P [\text{bar}])^{\nu_i} \quad (2)$$

Existem três níveis de rigor na obtenção do coeficiente de fugacidade:

- I) $\hat{\Phi}_i = \tilde{\Phi}_i$
- II) $\tilde{\Phi}_i = \Phi_i$ Aproximação (regra de Lewis da fugacidade);
- III) $\tilde{\Phi}_i = 1$ Aproximação (gás ideal);

O caso (I) é bem rigoroso e necessita de soluções iterativas na sua aplicação. Dessa forma, para o equilíbrio químico é adotado a aproximação do caso (II), e a Eq. (2) pode ser reescrita de forma diferente:

$$\prod_i (y_i \tilde{\Phi})^{\nu_i} = P^{-\nu} K \quad (3)$$

Para um gás ideal (caso (III)), a equação é ainda mais simplificada resultando:

$$\prod_i (y_i)^{\nu_i} = P^{-\nu} K \quad (4)$$

REAÇÕES EM FASE LÍQUIDA

Para uma reação ocorrendo na fase líquida:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = K$$

Tomando a equação:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$$

e sendo f_i^0 a fugacidade do líquido puro i na temperatura do sistema e a 1 bar. A razão da fugacidade pode ser escrita como:

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (5)$$

Com as equações

$$G_i - G_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)$$

e

$$G_i - G_i^0 = \int_{p^0}^p V_i dP$$

e a Equação (5) podemos encontrar uma expressão que relaciona K com (volume) de líquidos (e sólidos).

$$\prod_i (\gamma_i x_i)^{v_i} = K \exp \left[\frac{(p^0 - p)}{RT} \sum_i (v_i V_i) \right] \quad (6)$$

O termo exponencial é próximo de um (com exceção de altas pressões). Assim,

$$K = \prod_i (\gamma_i x_i)^{v_i} \quad (7)$$

E esta equação pode ser ainda mais simplificada, tomando-se a mistura como solução ideal, e os coeficientes de atividade como unitários ($\prod_i \gamma_i = 1$):

$$K = \prod_i (x_i)^{v_i} \quad (8)$$

Para espécies em baixas concentrações em soluções aquosas pode ser utilizado outro método, o qual utiliza a lei de Henry, expressa na forma:

$$\tilde{f}_i = K_i m_i$$

A fugacidade no estado padrão é dada por:

$$\tilde{f}_i = k_i m_i = 1 \times k_i = k_i$$

Para qualquer espécie em uma concentração baixa o suficiente para que a lei de Henry seja válida (como mostra a Figura 1):

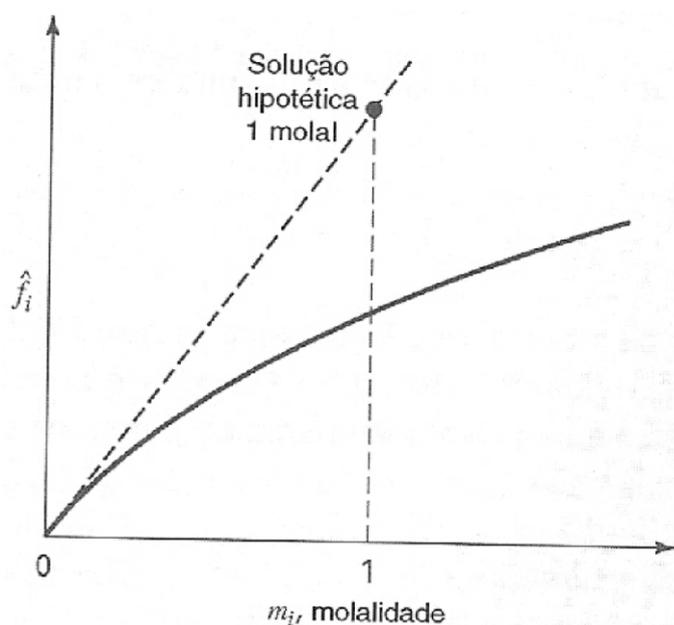


Figura 1. Estado padrão para soluções aquosas diluídas.

$$\hat{f}_i = k_i m_i = \hat{f}_i^0 m_i$$

e

$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} = m_i \quad (9)$$

REGRA DAS FASES E TEOREMA DE DUHEM PARA SISTEMAS REACIONAIS

A regra das fases de Gibbs como escrita:

$$F = 2 - \pi + N$$

Para sistemas sem reações com π fases e N espécies químicas, pode ser modificada para ser aplicável a sistemas nos quais há reações químicas. A regra das fases para sistemas reacionais é obtida contando-se o número total de variáveis no sistema e certificando-se de que ele seja igual ao nu-

mero de equações independentes que dispomos. Assim, obtemos a seguinte expressão:

$$F = 2 - \pi + N - r \quad (10)$$

Onde π é o número de fases no sistema, N é o número de espécies químicas e r são as reações químicas independentes. Para o cálculo do número de equações químicas independentes (r) pode ser feito através do método que segue:

- Escrever equações químicas para a formação, a partir dos elementos constituintes, de cada composto químico considerado presente no sistema;
- Combinar as equações químicas de forma a eliminar todas as espécies químicas não consideradas presentes como elementos no sistema. Um procedimento sistemático é selecionar uma equação e combiná-la com cada uma das outras, tendo como objetivo eliminar um elemento particular. Então o processo é repetido para eliminar o novo elemento do novo conjunto de equações. Isso é feito para cada elemento eliminado e, normalmente, retira-se do conjunto uma equação para cada elemento eliminado.

Em certos casos, restrições especiais podem ser impostas aos sistemas que permitem que equações adicionais sejam escritas acima das consideradas na dedução da Eq (10), pois apenas as equações do equilíbrio de fases e do equilíbrio de reações químicas são consideradas. Dessa forma, a eq (10) deve ser modificada levando em consideração as equações resultantes de restrições especiais, tomando agora a forma:

$$F = 2 - \pi + N + r - s \quad (11)$$

O teorema de Duhem para sistemas sem reações químicas enuncia que para qualquer sistema fechado formado inicialmente a partir de massas conhecidas de espécies químicas especificadas, o estado de equilíbrio é completamente determinado pela especificação de quaisquer duas variáveis independentes. Já para sistemas com reações químicas observa-se que a diferença entre o número de variáveis e o número de equações permanece inalterada e o teorema de Duhem, assim como para sistemas sem reações se torna válido.

Exemplo 1: Determine o número de graus de liberdade em cada um dos sistemas a seguir:

- Um sistema de duas espécies miscíveis que não reagem e que existem como um azeótropo no seu equilíbrio líquido-vapor.
- Um sistema constituído pelos gases: CO , CO_2 , H_2 , H_2O e CH_4 em equilíbrio químico.

Solução:

- O sistema é constituído por duas espécies que não reagem, havendo duas fases.

$$F = 2 - \pi + N - r = 2 - 2 + 2 - 0 = 2$$

b) O sistema tem cinco espécies, todas em uma única fase gás.

$$F = 2 - \pi + N - r = 2 - 1 + 5 - 0 = 4$$

EQUILÍBRIO QUÍMICO ENVOLVENDO MÚLTIPLAS REAÇÕES

Para múltiplas reações determina-se, primeiramente, um conjunto de reações independentes, e a cada reação associa-se uma coordenada de reação. Além disso, uma constante de equilíbrio distinta é calculada para cada reação j , e equação se torna:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_{i,j}} \equiv K_j \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (12)$$

Com: $\ln K_j \equiv -\frac{\Delta G_j^0}{RT}$

Para uma reação na fase gasosa:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{p^0} \right)^{\nu_{i,j}} = K_j$$

E se a mistura em equilíbrio for um gás ideal:

$$\prod_i (y_i)^{\nu_{i,j}} = \left(\frac{p}{p^0} \right)^{-\nu_j} K_j$$

Essas equações são facilmente resolvidas, entretanto podemos utilizar outro método para problemas envolvendo múltiplas reações, e esse método está baseado no fato de que no equilíbrio a energia de Gibbs total do sistema alcança o seu valor mínimo, como ilustrado na Figura 1, e juntamente com o método dos multiplicadores (independentes) de Lagrange esse critério é aplicado para a formulação de um procedimento geral usado como algoritmo para soluções computacionais.

Exemplo 2: Considere o sistema no qual ocorrem as seguintes reações:



Onde os números (1) e (2) indicam o valor de j , índice da reação. Se estiverem presentes inicialmente 2 mols de metano e 3 mols de água, determine as expressões para os y_i como função dos graus de avanço ε_1 e ε_2 .

Solução:

Podemos montar a seguinte tabela de coeficientes estequiométricos ν_{ij} , como segue:

i =	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	
j						ν_j
(1)	-1	-1	1	0	3	2
(2)	-1	-2	0	1	4	2

Logo, expressando as composições em termos dos graus de avanço para as reações (1) e (2), teremos:

$$y_{H_2O} = \frac{3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO} = \frac{\varepsilon_1}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{H_2} = \frac{3\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

CONCLUSÃO

Nesta aula foram vistos os principais conceitos envolvidos no estudo do equilíbrio químico para sistemas reacionais múltiplos e equilíbrio em soluções. Foi possível caracterizar o número de graus de liberdade nesses sistemas através da aplicação da regra das fases e teorema de Duhem para sistemas reacionais. Relações entre as constantes de equilíbrio, grau de avanço, composição de equilíbrio e energia livre de Gibbs foram estabelecidas no intuito de mostrar a interação dessas propriedades para os estados de equilíbrio.

RESUMO

Foram vistos os principais conceitos relativos às relações entre as constantes de equilíbrio e a composição de equilíbrio para reações em fase gasosa e líquida, e o equilíbrio químico envolvendo múltiplas reações.

PRÓXIMA AULA

Faremos atividades sobre as aulas 10 e 11.



REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.

