

2a. Lei da Termodinâmica e Equilíbrio Químico

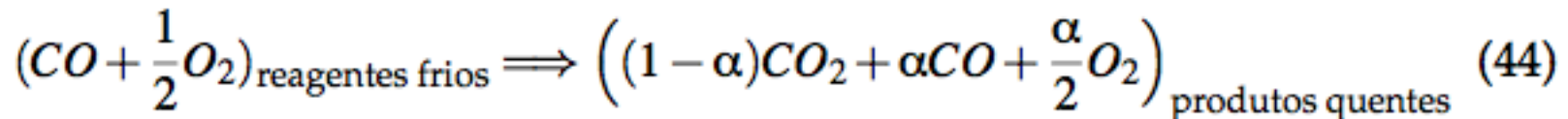
3a Aula

2a. Lei e Equilíbrio Químico

- Reator adiabático, volume cte, massa fixa:



Em temperaturas elevadas, CO_2 pode se dissociar segundo:



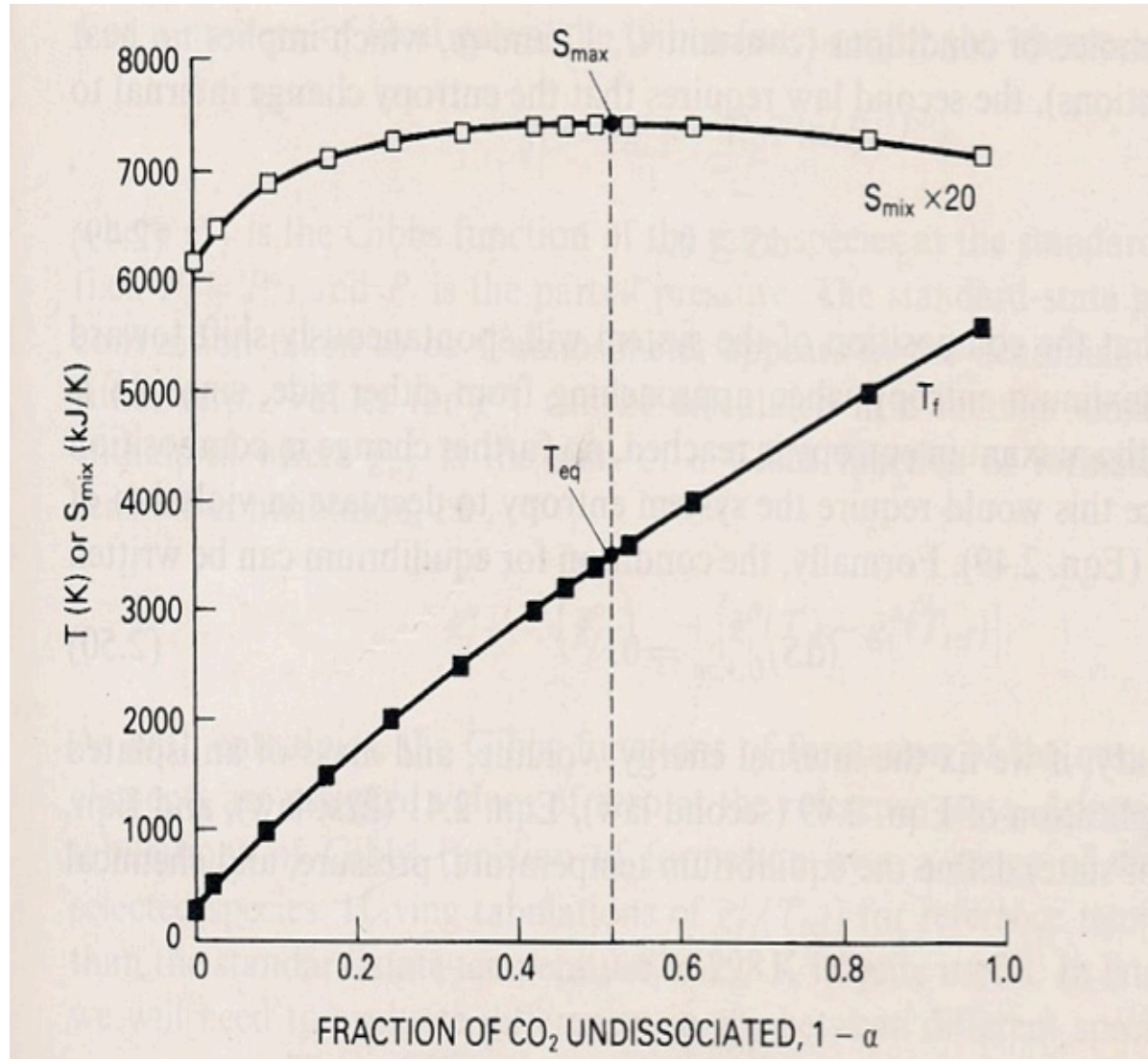
α é fração de CO_2 que se dissocia.

$\alpha = 1 \Rightarrow$ não há liberação de calor e a mistura permanece inalterada

(CO, O_2)

$\alpha = 0 \Rightarrow$ Não há dissociação. A liberação de calor é máxima. P e T são os máximos permitidos pela 1ª lei.

2a. Lei e Equilíbrio Químico



2a. Lei e Equilíbrio Químico

⇒ Como determinar o valor de α ? ⇒ 2ª lei

- Entropia da mistura no reator:

$$S_{mist}(T_f, P) = \sum_{i=1}^3 N_i \bar{s}_i(T_f, P_i) = (1 - \alpha) \bar{s}_{CO_2} + \alpha \bar{s}_{CO} + \frac{\alpha}{2} \bar{s}_{O_2} \quad (45)$$

para espécie "i": (Gás Ideal)

$$\bar{s}_i = \bar{s}_i^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_f} \bar{c}_{p,i} \frac{dT}{T} - R_u \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (46)$$

Plotando-se S_{mist} x $(1 - \alpha)$ vê-se que há um máximo $(1 - \alpha) \approx 0.5$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

Para o reator em análise ($Q = 0, V = cte, m = cte$)

1ª Lei:

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

Assumindo processos reversíveis e portanto P e T uniformes a cada instante no reator;

$$\delta W = pdV$$

e então:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (47)$$

Balanco de entropia:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\delta\sigma}_{\text{Irreversib.}}$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

então:

$$T dS - T \delta\sigma = dU + p dV \quad (48)$$

como para todo processo real $\delta\sigma > 0$:

$$T dS - dU - p dV \geq 0 \quad (49)$$

por (47) $\Rightarrow dU = 0$ e $p dV = 0$

mas $dV = 0$ e $\delta Q = 0$ (para o reator em análise) então

$$T dS \geq 0 \implies (dS)_{U,V,m} \geq 0 \quad (50)$$

ou seja: Para a mistura no reator em análise, um processo só pode ocorrer na direção em que haja um acrécimo na entropia.

Qualquer processo, tanto partindo de $\alpha = 0$ ou de $\alpha = 1$, ao atingir o S_{max} se estabiliza. Caso contrario, haveria decréscimo da entropia.

2a. Lei e Equilíbrio Químico

- Energia livre de Gibbs (G)

Útil para sistemas onde P e T são constantes.

$$G \equiv H - TS \quad (51)$$

Reator massa fixa, P e T uniformes e fixas
1ª Lei:

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

$$\delta W = pdV$$

de (51):

$$G = (U + pV) - TS$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

e

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

ou

$$dG - Vdp + SdT = - \underbrace{(TdS - dU - pdV)}_{\geq 0 \quad \text{eq. (49)}}$$

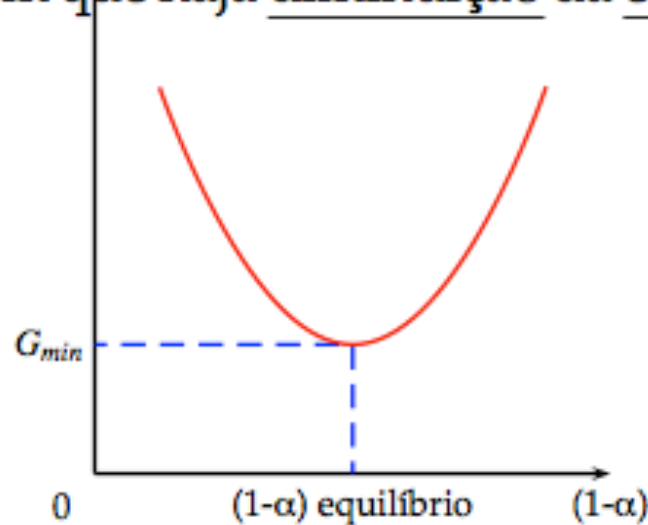
$$dG - Vdp + SdT \leq 0 \quad (52)$$

para o reator

$$(dG)_{P,T,m} \leq 0 \quad (53)$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

ou seja: para o reator, onde P , T e massa são fixos, todo processo só pode ocorrer na direção em G que haja diminuição da energia livre de GIBBS.



⇒ determinar a concentração das espécies (CO_2 , CO , O_2) no estado de equilíbrio significa minimizar G .

2a. Lei e Equilíbrio Químico

A Entalpia de Formação da espécie i é escrita:

$$\bar{h}_{f,i}^{\circ}(T) = \underbrace{\bar{h}_i^{\circ}(T)}_{h_{prod}} - \underbrace{\sum_{j=elementos} \nu'_j \bar{h}_j^{\circ}(T)}_{h_{reag.}} \quad (54)$$

$\nu'_j \Rightarrow$ Coef. estequiom. do elemento j na reação de formação de "i"
 ex: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

Gibbs de formação:

$$\bar{g}_{f,i}^{\circ}(T) = \underbrace{(\bar{h}^{\circ} - T\bar{s}^{\circ})_{prod}}_{\bar{g}_{prod}^{\circ}} - \underbrace{(\bar{h}^{\circ} - T\bar{s}^{\circ})_{reag}}_{\bar{g}_{reag}^{\circ}} \quad (55)$$

ainda:

$$\bar{g}_{f,i}^{\circ}(T) = \underbrace{(\bar{h}_i^{\circ} - T\bar{s}_i^{\circ})}_{\text{produto}} - \underbrace{\left(\sum_{j \text{ elem.}} \nu'_j \bar{h}_j^{\circ} - \sum_{j \text{ elem.}} \nu'_j T\bar{s}_j^{\circ} \right)}_{\text{reag.}}$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

$$\bar{g}_{f,i}^{\circ}(T) = \bar{h}_{f,i}^{\circ} - T\bar{s}_i^{\circ} + \sum_{\text{jelem.}} \nu'_j T\bar{s}_j^{\circ} \quad (56)$$

- Gibbs da espécie "i" a T \forall :

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{h}_i(T) - T[\bar{s}_i(T, P_i) - \bar{s}_i(T, P^{\circ}) + \bar{s}_i(T, P^{\circ})]$$

$$\bar{g}_{i,T} = \underbrace{\bar{h}_i^{\circ}(T) - T\bar{s}_i^{\circ}(T)}_{\bar{g}_i^{\circ}(T)} - T \left[\int_{T_{ref}}^T c_p \frac{dT}{T} - R_u \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right) \right]$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

mas $T = cte$ e então:

$$\underbrace{\bar{g}_i(T)}_I = \underbrace{\bar{g}_i^o(T)}_{II} + TR_u \ln \left(\frac{P_i}{P^o} \right)$$

I \bar{g} da espécie i a P_i e $T \forall$

II \bar{g} da espécie i a $P = P^o$, $T \forall$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

Analogamente à entalpia absoluta:

$$\bar{g}_{i,T}^{\circ} = (\bar{g}_{f,i}^{\circ})_{T_{ref}} + [\bar{g}_i^{\circ}(T) - \bar{g}_i^{\circ}(T_{ref})] \quad (58)$$

Elementos, estado padrão, natural: $\bar{g}_{f,i}^{\circ} = 0$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

- Energia de Gibbs da mistura

$$G_{\text{mist}} = \sum N_i \bar{g}_{i,T} = \sum N_i \left[\bar{g}_{i,T}^{\circ} + R_u T \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right) \right] \quad (59)$$

condição de equilíbrio para dada P e T :

$$dG_{\text{mist}} = 0 \quad (60)$$

ou

$$\underbrace{\sum dN_i \left[\bar{g}_{i,T}^{\circ} + R_u T \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right) \right]}_A + \underbrace{\sum N_i d \left[\bar{g}_{i,T}^{\circ} + R_u T \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right) \right]}_B = 0 \quad (61)$$

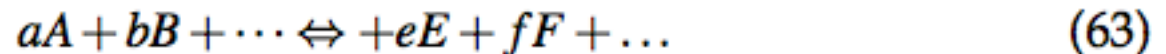
$B = 0$ pois $d(\ln P_i) = dP_i/P_i$ mas $\sum dP_i = 0$, então:

2a. Lei e Equilíbrio Químico

$$dG_{mist} = 0 = \sum dN_i \left[\bar{g}_{i,T}^{\circ} + R_u T \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right) \right] \quad (62)$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

Para um sistema geral:



A alteração no número de moles é proporcional ao coeficiente estequiométrico:

$$\begin{aligned} dN_A &= -ka \\ dN_B &= -kb \\ &\vdots \\ dN_E &= +ke \\ dN_F &= +kf \end{aligned} \quad (64)$$

substituindo (64) em (62) tem-se:

$$\begin{aligned} &-a \left[\bar{g}_{A,T}^\circ + R_u T \ln \left(\frac{P_A}{P^\circ} \right) \right] - b \left[\bar{g}_{B,T}^\circ + R_u T \ln \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right) \right] - \dots \\ &+ e \left[\bar{g}_{E,T}^\circ + R_u T \ln \left(\frac{P_E}{P^\circ} \right) \right] + f \left[\bar{g}_{F,T}^\circ + R_u T \ln \left(\frac{P_F}{P^\circ} \right) \right] + \dots = 0 \end{aligned} \quad (65)$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

re-agrupando tem-se:

$$-\underbrace{\left(e\bar{g}_{E,T}^{\circ} + f\bar{g}_{F,T}^{\circ} + \dots - a\bar{g}_{A,T}^{\circ} - b\bar{g}_{B,T}^{\circ} - \dots\right)}_A = \underbrace{R_u T \ln \frac{(P_E/P^{\circ})^e (P_F/P^{\circ})^f .etc.}{(P_A/P^{\circ})^a (P_B/P^{\circ})^b .etc.}}_B \quad (66)$$

A \Rightarrow variação da energia de Gibbs padrão (ΔG_T°)

$$\Delta G_T^{\circ} \equiv \left(e\bar{g}_{E,T}^{\circ} + f\bar{g}_{F,T}^{\circ} + \dots - a\bar{g}_{A,T}^{\circ} - b\bar{g}_{B,T}^{\circ} - \dots\right) \quad (67)$$

para $T = T_{ref}$: veja eq. (58)

$$\Delta G_T^{\circ} = \left(e\bar{g}_{f,E}^{\circ} + f\bar{g}_{f,F}^{\circ} + \dots - a\bar{g}_{f,A}^{\circ} - b\bar{g}_{f,B}^{\circ} - \dots\right)_{T_{ref}=T} \quad (68)$$

B \Rightarrow constante de equilíbrio (K_p)

$$K_p \equiv \frac{(P_E/P^{\circ})^e . (P_F/P^{\circ})^f .etc.}{(P_A/P^{\circ})^a . (P_B/P^{\circ})^b .etc.} \quad (69)$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

Assim, o estado de Equilíbrio Químico, para uma dada P e T fica definido por:

$$\Delta G_T^\circ = -R_u T \ln(Kp) \quad (70)$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

ou

$$Kp = \exp\left(-\Delta G_T^\circ / R_u T\right)$$

Análise qualitativa de (27) e (28):

ΔG_T° positivo $\Rightarrow \ln(Kp)$ negativo $\Rightarrow Kp < 1 \Rightarrow$ favorece reagente

ΔG_T° negativo $\Rightarrow \ln(Kp)$ positivo $\Rightarrow Kp > 1 \Rightarrow$ favorece produtos

Ainda:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (71)$$

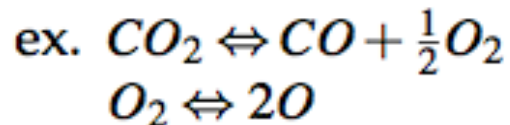
$$Kp = e^{-\Delta H^\circ / R_u T} \cdot e^{\Delta S^\circ / R_u}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S > 0 \quad (\text{sempre}) \\ \Delta H < 0 \quad (\text{reação exotérmica}) \end{array} \right\} Kp > 1 \Rightarrow \text{Favorece Produtos}$$

2a. Lei e Equilíbrio Químico

- Sistemas Complexos

[\Rightarrow] mais de uma reação



- $O \rightarrow$ sai da nova equação de equilíbrio
- Balanço de Elementos:

$$\frac{\text{N}^\circ \text{ átomos de C}}{\text{N}^\circ \text{ átomos de O}} = \frac{x_{CO} + x_{CO_2}}{x_{CO} + 2x_{CO_2} + 2x_{O_2} + x_O}$$

- Conservação de massa (moles):

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{O_2} + x_O = 1$$

\Rightarrow sistema de 4 eq's e 4 incógnitas

2a. Lei e Equilíbrio Químico

- Equações não lineares
- Solvers – Newton Generalizado
- Códigos – CHEMKIN, TURNS, CANTERA

Table 2.2 Equilibrium compositions at various temperatures and pressures for $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

	$P = 0.1 \text{ atm}$	$P = 1 \text{ atm}$	$P = 10 \text{ atm}$	$P = 100 \text{ atm}$
$T = 1500 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 1.5268 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	$7.755 \cdot 10^{-4}$	$3.601 \cdot 10^{-4}$	$1.672 \cdot 10^{-4}$	$7.76 \cdot 10^{-5}$
χ_{CO_2}	0.9988	0.9994	0.9997	0.9999
χ_{O_2}	$3.877 \cdot 10^{-4}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	$8.357 \cdot 10^{-5}$	$3.88 \cdot 10^{-5}$
$T = 2000 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 1.10462 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.0315	0.0149	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$3.243 \cdot 10^{-3}$
χ_{CO_2}	0.9527	0.9777	0.9895	0.9951
χ_{O_2}	0.0158	0.0074	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$1.622 \cdot 10^{-3}$
$T = 2500 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 6.8907 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.2260	0.1210	0.0602	0.0289
χ_{CO_2}	0.6610	0.8185	0.9096	0.9566
χ_{O_2}	0.1130	0.0605	0.0301	0.0145
$T = 3000 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 2.7878 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.5038	0.3581	0.2144	0.1138
χ_{CO_2}	0.2443	0.4629	0.6783	0.8293
χ_{O_2}	0.2519	0.1790	0.1072	0.0569

2a. Lei e Equilíbrio Químico

- Aplicação – C₃H₈/Air

- Sistema P, T constantes $H_{reag} = H_{prod}$
 $\Delta G_i^\circ = -R_u T \ln(K_p)$
- Produtos: $CO_2, CO, H_2O, H_2, H, OH, O_2, O, NO, N_2, N$
- major/menor espécies
- T_{ad} ($\Phi \approx 1.05$) rica
- Dissociação em $\Phi = 1$ (O_2, CO, H_2) comparar com "combustão completa"
- Níveis de $\underbrace{NO}_{\text{formação lenta}} \gg$ combustão "real"

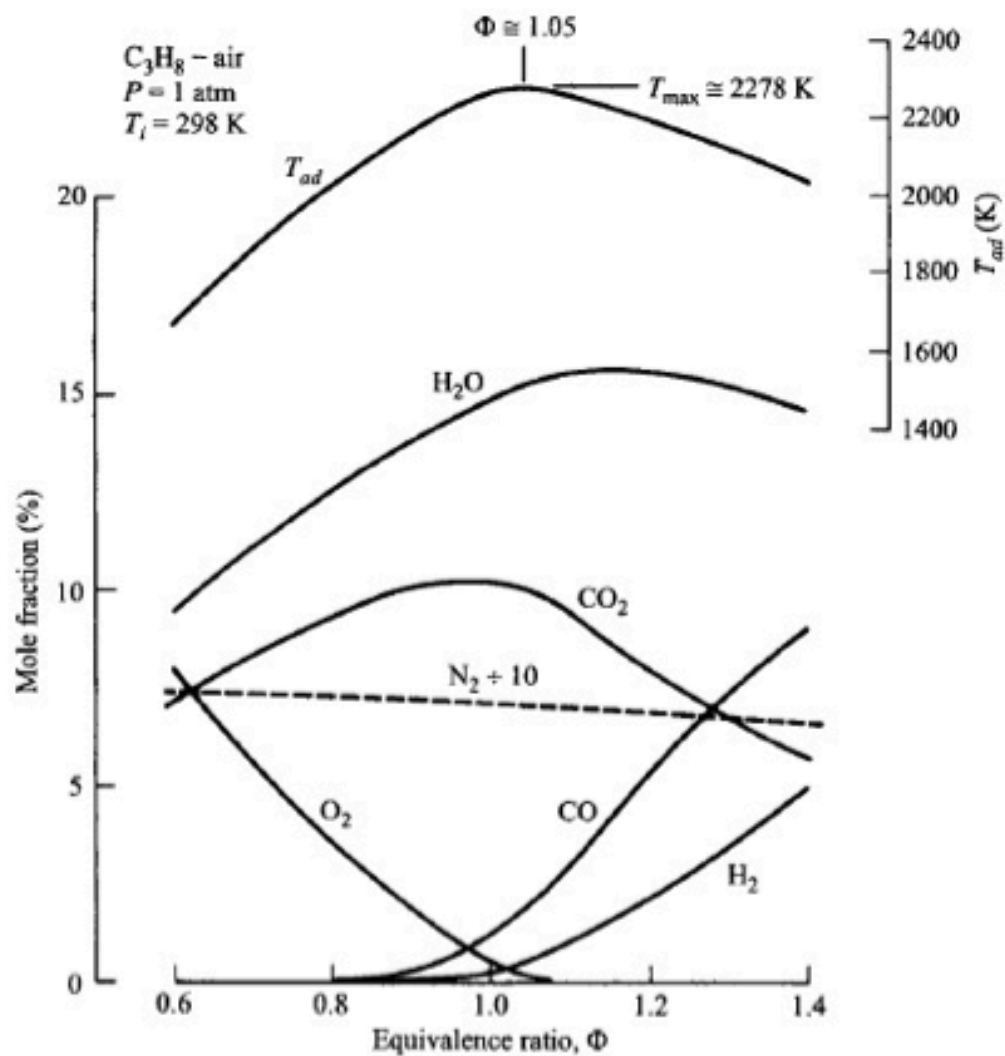


Figure 2.13 Equilibrium adiabatic flame temperatures and major product species for propane-air combustion at 1 atm.

2a. Lei e Equilíbrio Químico

- Comentários finais:
 - Aplicação direta da 2a. Lei;
 - Não tem a variável tempo;
 - Não determina quais espécies aparecem na mistura – só calcula as proporções.
 - Aplicações - Temperatura e Frações Mássicas de sistemas longe de extinção ou ignição.