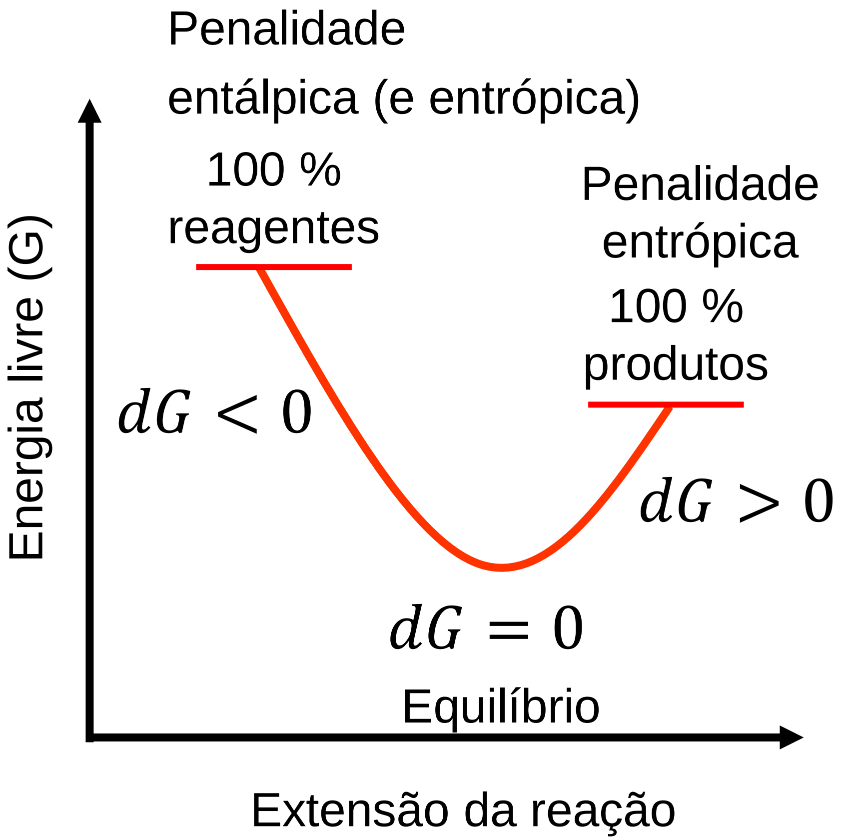
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

Aplicações do equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio químico

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$



Penalidade entálpica (e entrópica)

100 % reagentes

Penalidade entrópica

100 % produtos

$dG < 0$

$dG > 0$

$dG = 0$

Equilíbrio

Energia livre (G)

Extensão da reação

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \bar{G}_i dn_i$$

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

$$Q = \left(\frac{P_C{}^{\upsilon_C} P_D{}^{\upsilon_D}}{P_A{}^{\upsilon_A} P_B{}^{\upsilon_B}} \right)$$

No equilíbrio:

$$\Delta\mu^0 = -RT \ln K_P \,,$$

$$K_P = \left(\frac{P_C{}^{\upsilon_C} P_D{}^{\upsilon_D}}{P_A{}^{\upsilon_A} P_B{}^{\upsilon_B}} \right)_{eq}$$

Variação de K com a temperatura

$$lnK = -\frac{\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta G^0 - T\boxed{\left(\frac{d(\Delta G^0)}{dT}\right)}}{RT^2} \quad \rightarrow \quad -\Delta S^0$$

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta G^0 + T\Delta S^0}{RT^2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dlnK = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2}\, dT$$

Se $T_1 \cong T_2,\ \ \Delta H^0$ pode ser considerado constante :

$$ln\frac{K\,(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Variação de K com a temperatura

$$\int_{T_1}^{T_2} dlnK = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2}\, dT$$

E se ΔH^0 não for considerado constante? $\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P{}^0$

$$\Delta C_P{}^0 = \sum_i \upsilon_i C_{Pi}{}^0 \qquad \Delta C_{Pi}{}^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

⇩

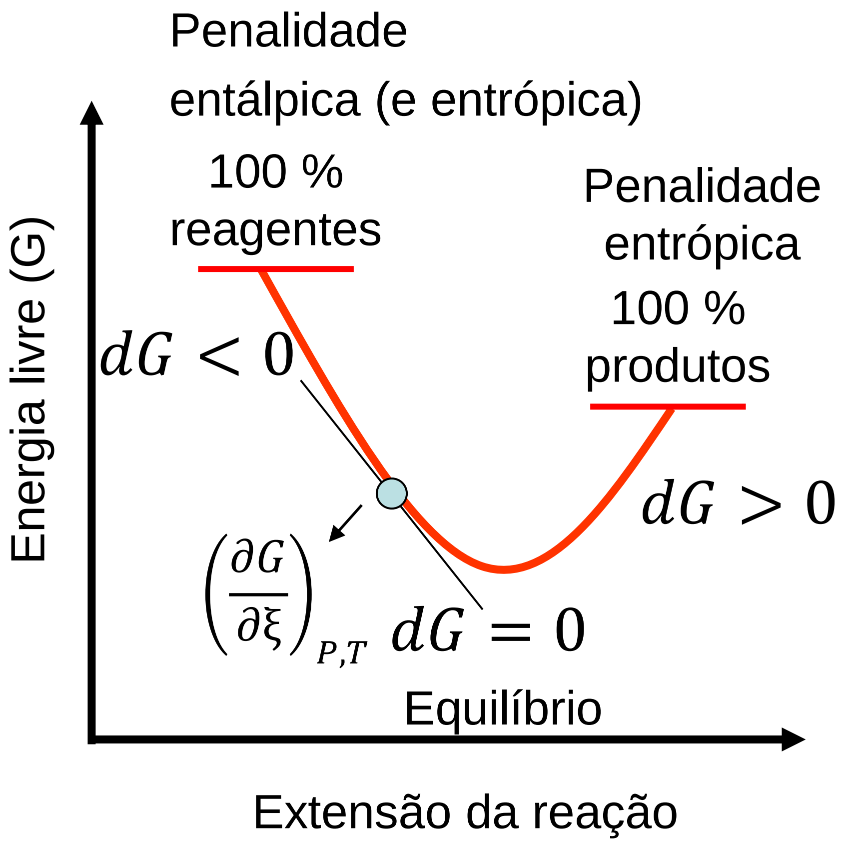
$$\Delta H^0 = \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \Delta'$$

⇩

$$lnK = -\frac{\Delta'}{RT} + \frac{\Delta a}{R} lnT + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \Delta''$$

O equilíbrio químico

$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)}$ $\Delta H_0 = - 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$


Penalidade entálpica (e entrópica)

100 % reagentes

Penalidade entrópica

100 % produtos

$dG < 0$

$dG > 0$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ $dG = 0$

Equilíbrio

Energia livre (G)

Extensão da reação

No equilíbrio:

$$K_P = \left(\frac{x_C}{x_A x_B}\right)\frac{1}{P}_T$$

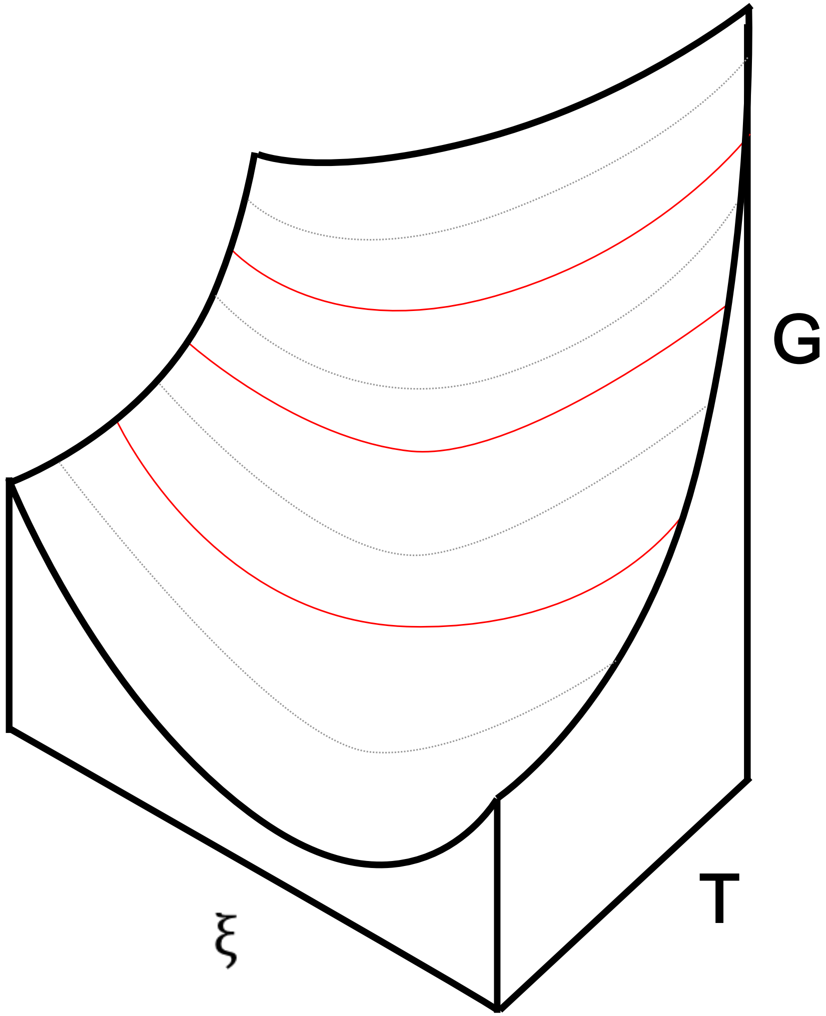
$$ln\frac{K\,(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

⇩

$$K_P(T) = C\ e^{\frac{-\Delta H_0}{RT}}$$

O equilíbrio químico

$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)}$ $\Delta H_0 = -\,25\ \text{kJ mol}^{-1}$ $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$



No equilíbrio:

$$K_P = \left(\frac{x_C}{x_A x_B}\right)\frac{1}{P}_T$$

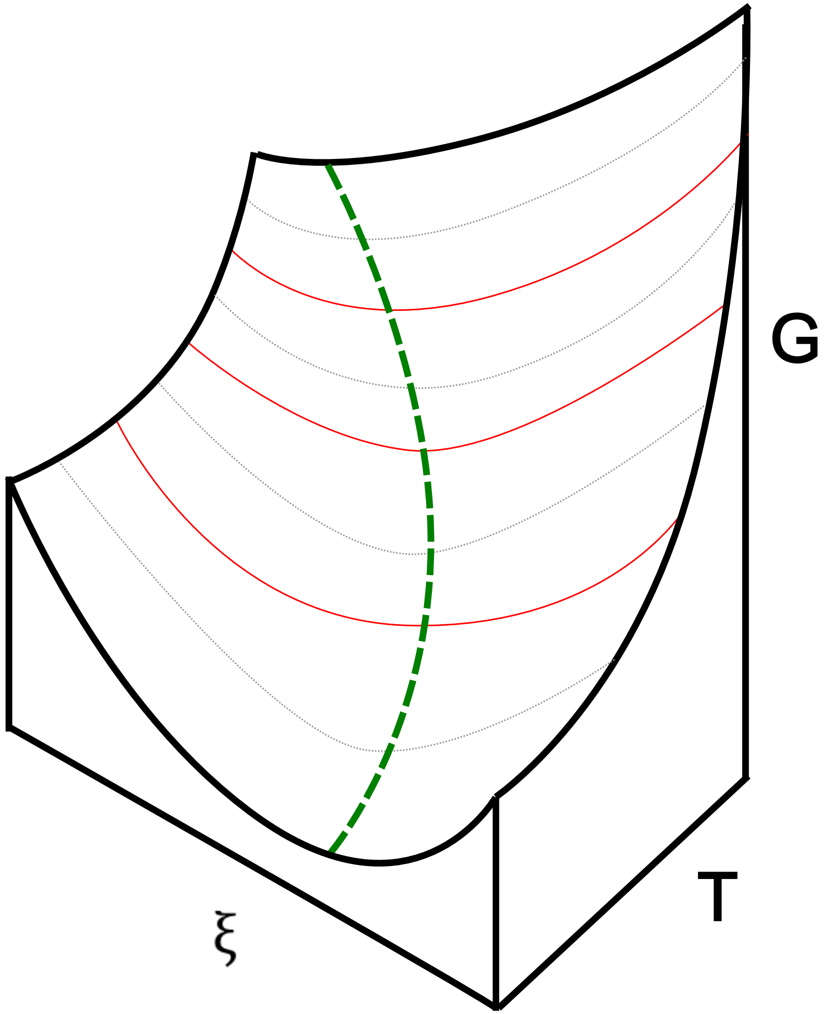
$$ln\frac{K\,(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

⇩

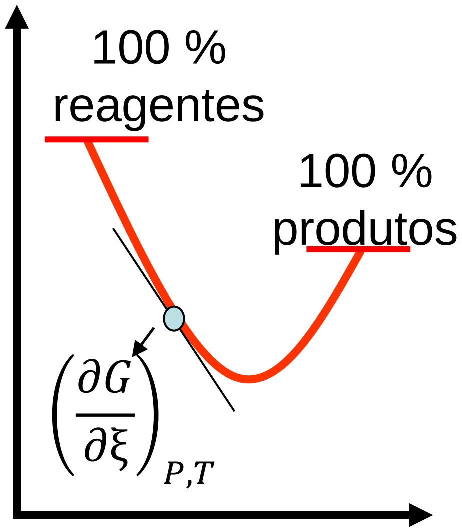
$$K_P(T) = C\ e^{\frac{-\Delta H^0}{RT}}$$

O equilíbrio químico

$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)}$ $\Delta H_0 = -25\ \text{kJ mol}^{-1}$ $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$



O critério para encontrar equilíbrio:



$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

Depende de:

- Temperatura
- Pressão
- Extensão da reação

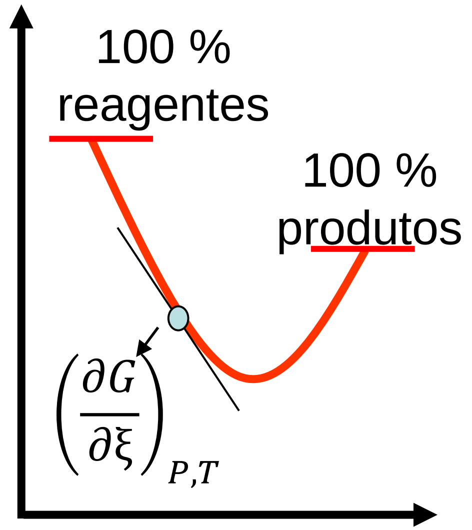
A derivada total:

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = X\,dP + Y\,dT + Z\,d\xi$$

Le Chatelier pela termoquímica

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = X\,dP + Y\,dT + Z\,\mathrm{d}\xi$$

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathrm{P}}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi$$



$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \mathrm{P}}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \mathrm{T}}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi$$

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta V dP - \Delta S dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi$$

Le Chatelier pela termoquímica

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta V dP \ - \Delta S dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi$$

No equilíbrio: $\Delta S = \Delta H / T$ e $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = 0$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi = -\,\Delta V dP + \frac{\Delta H}{T} dT$$

⇒ Derivando em T com P constante:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{P} = \frac{\Delta H}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{P}$$

⇓

Derivando em P com T constante:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T} = -\,\Delta V \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_{T}$$

Le Chatelier pela termoquímica

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T}\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = -\Delta V\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T}}$$

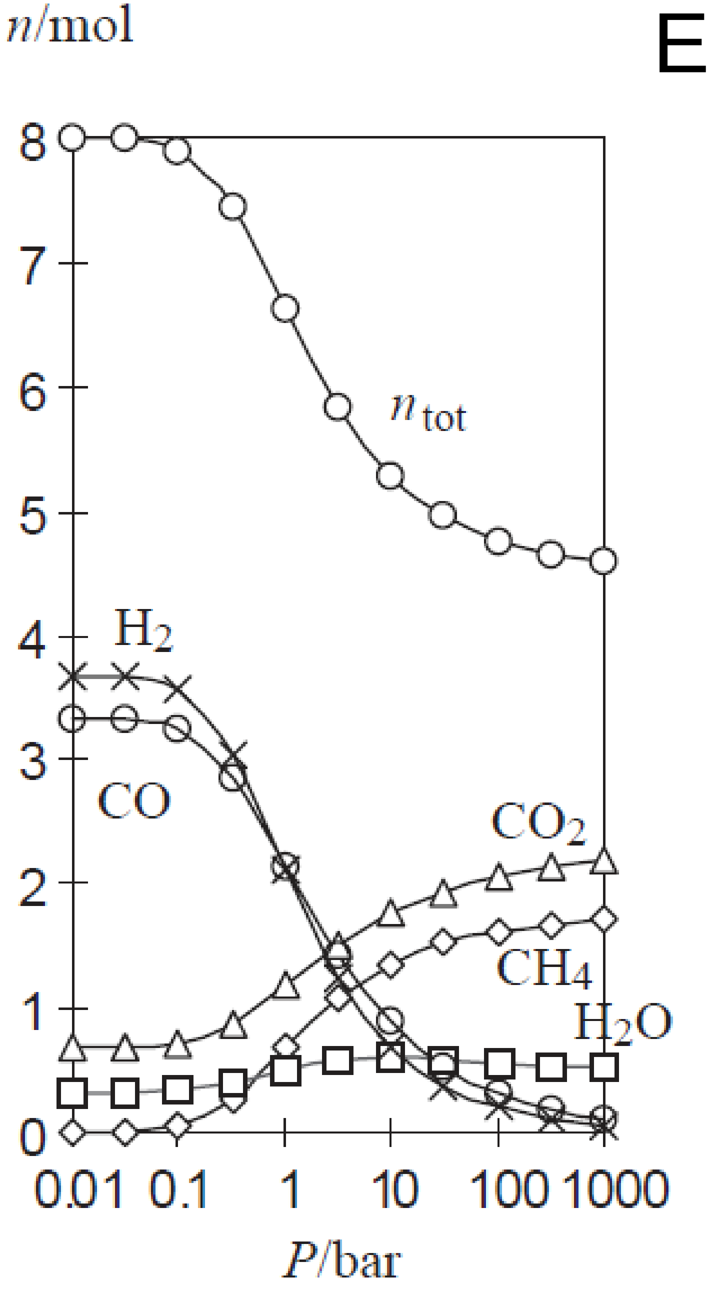
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T}\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T}}$$

Como $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} > 0$ $\quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T \propto -\Delta V, \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P \propto \frac{\Delta H}{T}$

$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)} \qquad \Delta H_0 = -\ 25\ \text{kJ mol}^{-1}$

Equilíbrios simultâneos



$$(1) \quad CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

$$(2) \quad CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$

Equilíbrios simultâneos

Composição de equilíbrio do sistema em função da pressão

	CH4+H2O=CO2+3H2	K1=	1.3	T/K=	900	
	CH4+2H2O=CO2+4H2	K2=	2.99	P/bar=	100	
	CH4	H2O	CO2	H2	CO	
mols in.	1	1	1	1	2	ntot
mols eq.	1.618658394	0.56038194	2.058276458	0.202301	0.323065149	4.762683213
						P/ntot
						20.99656759
	carbono	hidrogênio	oxigênio			
inicial	4	8	5		K1CALC	K2CALC
eq.	4	8	5		1.299999719	2.990001122
erro rel.	-6.5503E-15	2.2204E-16	-8.17124E-15	erro rel.	-2.15848E-07	3.75145E-07

COMPOSIÇÃO NO EQUILÍBRIO (calculado por sucessivas soluções do SOLVER)

pressão/bar	CH4	H2O	CO2	H2	CO	ntot
0.001	0.000610101	0.32480512	0.675804979	3.673975	3.32358492	7.998779798
0.01	0.00061015	0.324801	0.67580915	3.673979	3.3235807	7.998779699
0.1	0.052681828	0.34030736	0.712374472	3.554329	3.2349437	7.89463333
1	0.690141211	0.50910315	1.181038056	2.110614	2.128820733	6.619718372
10	1.355260748	0.59705704	1.758203708	0.692421	0.886535544	5.289478504
100	1.618658375	0.56038198	2.058276394	0.202301	0.323065231	4.762683249
1000	1.707405126	0.52454208	2.18286305	0.060648	0.109731824	4.585189748
10000	1.736385744	0.50848247	2.22790327	0.018746	0.035710986	4.527228512

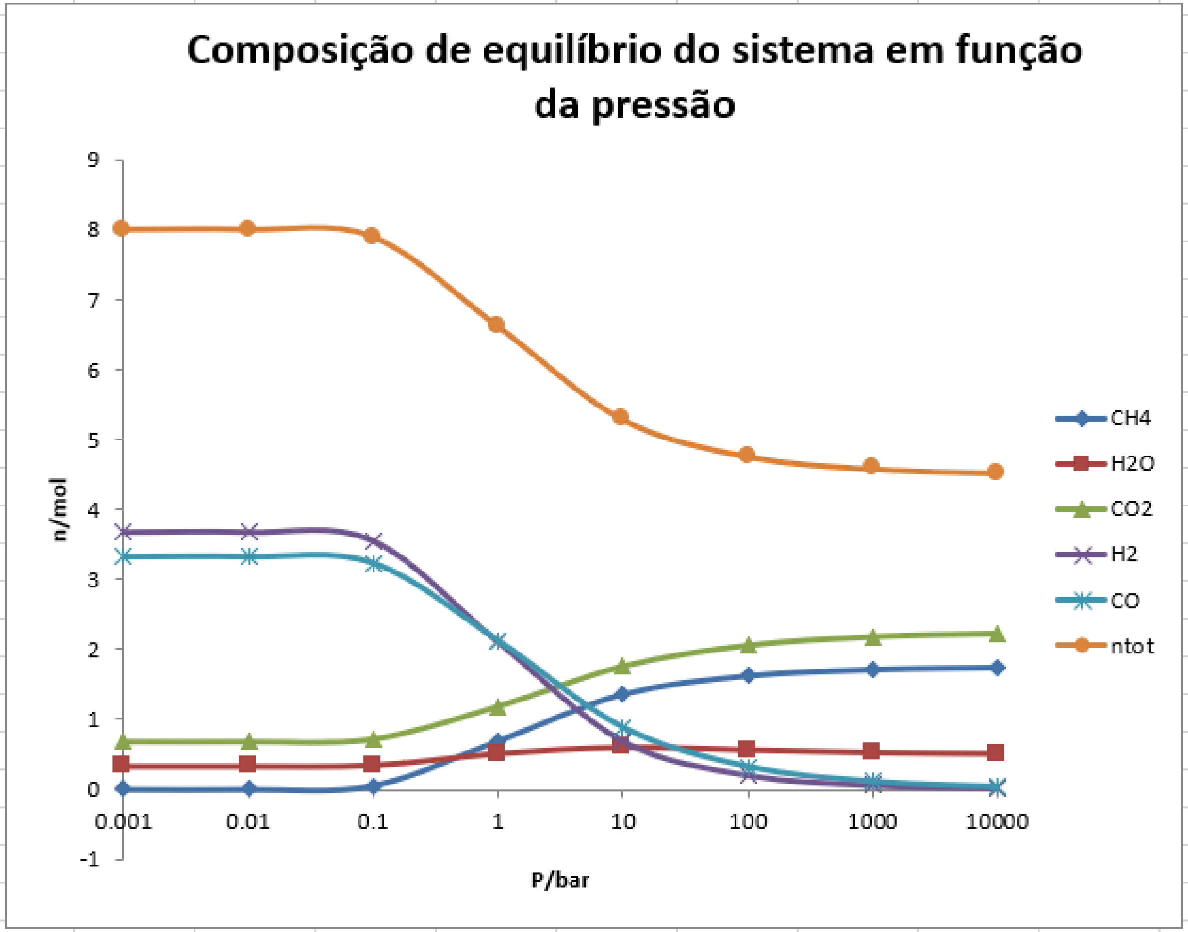
verde - dados do exercício

azul - objetivo - zerar valor do erro relativo

laranja - valores ajustados pelo solver

Por Flávia Adachi - 2014

Habilitar o SOLVER em Arquivo, Opções, Suplementos, selecionar suplementos excel na caixa dropdown e clicar em Ir. Selecionar SOLVER nas opções. Solver deve aparecer no final da faixa superior em "Dados"



Desafio: criar uma série de gráficos como esse para outros 10 valores de temperatura usando os valores de K fornecidos e corrigindo com base nas funções termodinâmicas adequadas e construir uma superfícies de resposta que forneça n em função de P e T!

Para a reação $N_2O_{4\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2\,(g)}$ foram medidos os K_p da composição da mistura no equilíbrio em duas temperaturas distintas. Os resultados foram em K^o_p = 0,144 a 25ºC e K^o_p= 0,321 a 35ºC.

Encontre para essa reação a) ΔH^o b) ΔG^o e c) ΔS^o a 25 ºC. Informe qualquer condição que tenha sido assumida para o cálculo.