

Resolução exercício equilíbrios simultâneos

⇒ Supondo que todo C produzido no primeiro equilíbrio será consumido no segundo, isto é, não há acúmulo de intermediários. Hipótese razoável, se ambos equilíbrios forem alcançados rapidamente.



- As constantes de equilíbrio acima não possuem unidades e não se referem a um estado padrão. Por isso, sabemos que elas são expressas em termos de frações molares.
- A expressão da constante de equilíbrio é dada por $K = K_{a1} \cdot K_{a2} = (z_D z_E^2) / (z_A^2 z_B)$, onde z é a fração molar da espécie. Em geral, as frações molares nas fases líquida e vapor são denotadas respectivamente por x e y . Porém, como o estado de agregação não foi especificado nas reações acima, usa-se z .
- Assumindo que a quantidade inicial de A e B são respectivamente 2 mols e 1 mol, tem-se, de acordo com a estequiometria da reação,

$$K = \frac{\left(\frac{\xi}{3}\right) \left(\frac{2\xi}{3}\right)^2}{\left(\frac{2-2\xi}{3}\right)^2 \left(\frac{1-\xi}{3}\right)} = \frac{\xi^3}{(-1+\xi)^3} \quad (4)$$

- Resolvendo-se a equação cúbica acima, a única raiz provida de sentido físico é $\xi = 0,671439$, donde se obtêm $z_A = 0,219041$, $z_B = 0,10952$, $z_C = 0$, $z_D = 0,223813$ e $z_E = 0,447626$.

⇒ Supondo que todo C produzido no primeiro equilíbrio será parcialmente consumido no segundo, isto é, há acúmulo de intermediários e a reação 1 atinge o equilíbrio primeiro do que a segunda.

- Aqui, deve-se considerar dois avanços de reação: ξ_1 para a primeira e ξ_2 para a segunda reação. Usando as mesmas condições do exemplo acima, segue que $K_{a1} = (z_C z_D) / (z_A z_B)$ e $K_{a2} = (z_E^2) / (z_A z_C)$ e há um sistema de equações que deve ser resolvido para ξ_1 e ξ_2 .

- Para o primeiro equilíbrio, a matriz estequiométrica é:

$$\begin{array}{cccc} 2 & 1 & 0 & 0 \\ -\xi_1 & -\xi_1 & \xi_1 & \xi_1 \\ 2 - \xi_1 & 1 - \xi_1 & \xi_1 & \xi_1 \end{array}$$

- Para o segundo equilíbrio, a matriz estequiométrica é:

$$\begin{array}{ccc} 2 - \xi_1 & \xi_1 & 0 \\ -\xi_2 & -\xi_2 & 2\xi_2 \\ 2 - \xi_1 - \xi_2 & \xi_1 - \xi_2 & 2\xi_2 \end{array}$$

- Então, considerando os equilíbrios 1 e 2, tem-se que a quantidade de matéria total é 3 mols e as frações molares são $z_A = (2 - \xi_1 - \xi_2) / 3$, $z_B = (1 - \xi_1) / 3$, $z_C = (\xi_1 - \xi_2) / 3$, $z_D = \xi_1 / 3$ e $z_E = 2\xi_2 / 3$.
- Resolvendo-se o sistema de equações abaixo permitirá calcular ξ_1 e ξ_2 ,

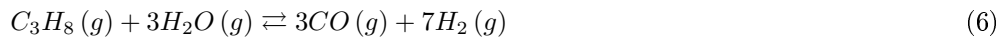
$$2,667 = \frac{\left(\frac{\xi_1 - \xi_2}{3}\right) \left(\frac{\xi_1}{3}\right)}{\left(\frac{2 - \xi_1 - \xi_2}{3}\right) \left(\frac{1 - \xi_1}{3}\right)} \quad 3,200 = \frac{\left(\frac{2\xi_2}{3}\right)^2}{\left(\frac{2 - \xi_1 - \xi_2}{3}\right) \left(\frac{\xi_1 - \xi_2}{3}\right)} \quad (5)$$

- As raízes do sistema de equações acima são $\xi_1 = 0,834163$ e $\xi_2 = 0,45982$, donde se obtêm $z_A = 0,235339$, $z_B = 0,055279$, $z_C = 0,124781$, $z_D = 0,278054$ e $z_E = 0,306548$.

Resolução exercício equilíbrio heterogêneo

⇒ **Parte I** (Não comentei esta parte em sala; discutimos somente a parte II).

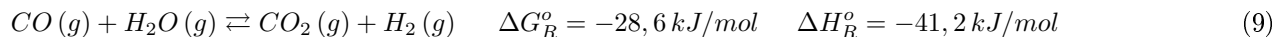
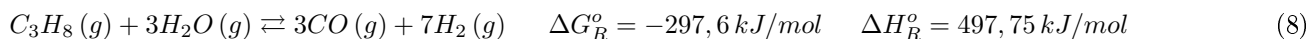
Hidrogênio pode ser produzido pelas seguintes reações na presença de um catalisador de níquel:



Supondo que não há reações secundárias, determine:

- (a) As constantes de equilíbrio a 700 K e 750 K;
- (b) Qual a composição da mistura reativa se a razão molar entre propano e vapor de água é 1,5? Faça os cálculos a 700 K e 750 K.

- Catalisador não influencia o equilíbrio químico. Logo, ele não afeta a constante de equilíbrio, nem a composição de equilíbrio do sistema. Catalisadores são, em geral, sólidos, mas algumas reações orgânicas são catalisadas por íons H^+ (aq). Neste caso, o pH da mistura permanece praticamente constante durante a reação.
- Consultando uma tabela de dados termodinâmicos, tem-se que: $\Delta G_f^\circ(C_3H_8(g)) = -23,4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ(H_2O(g)) = -228,6 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ(CO(g)) = -137,2 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G_f^\circ(CO_2(g)) = -394,4 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta H_f^\circ(C_3H_8(g)) = -103,85 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(CO(g)) = -110,5 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ kJ/mol}$. Os dados referem-se ao estado padrão a 298,15 K. Note que, por definição, a energia de Gibbs e a entalpia padrão de formação de substâncias simples (você lembra do conceito de substância simples?) são iguais a zero em qualquer temperatura. A partir destes valores, segue que as energias de Gibbs e entalpias padrão de reação são:



- Supondo que a entalpia padrão de reação não varia no intervalo de temperatura considerado, os valores das constantes de equilíbrio podem ser calculados facilmente através da equação de van't Hoff. Neste caso, tem-se que, a 700 K, $K_1^\circ = 8,369 \times 10^{-3}$ e $K_2^\circ = 7,361$ e, a 750 K, $K_1^\circ = 2,506 \times 10^{-3}$ e $K_2^\circ = 4,592$.
- A composição da mistura reativa pode ser determinada usando procedimento análogo ao do exercício anterior. Neste caso, a composição aproximada do sistema a 700 K é $y_{\text{propano}} = 0,043043$, $y_{\text{água}} = 0,20376$, $y_{CO} = 0,050359$, $y_{CO_2} = 0,135077$ e $y_{H_2} = 0,567761$ e a 750 K é $y_{\text{propano}} = 0,01661$, $y_{\text{água}} = 0,125135$, $y_{CO} = 0,117113$, $y_{CO_2} = 0,107972$ e $y_{H_2} = 0,63317$.

⇒ **Parte II**

A formação de carbono sólido a partir de monóxido de carbono é possível nas condições de temperatura e composição descritas acima?

- Neste caso, a reação a ser considerada é $2CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$.
- As reações descritas na parte I induzirão uma composição de equilíbrio em relação somente às reações 6 e 7. No entanto, o monóxido de carbono, água e dióxido de carbono resultantes das reações 6 e 7 não precisam estar em equilíbrio químico em relação a $2CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$. O problema pede justamente para verificar se as frações molares obtidas na parte I também satisfazem à condição de equilíbrio da reação $2CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$.
- Como sempre, usa-se uma tabela para determinar a entalpia e a energia de Gibbs padrão da reação a 298,15 K e a partir destes valores determina-se a constante de equilíbrio padrão a 298,15 K. A 700 K e 750 K, a constante de equilíbrio padrão é 4882,6 e 677,21, respectivamente.
- Usando as frações molares obtidas na parte I, tem-se que a 700 K, $Q = y_{CO_2}/y_{CO}^2 = 0,135077/(0,050359)^2 = 53,2632$, e a 750 K, $Q = y_{CO_2}/y_{CO}^2 = 0,107972/(0,117113)^2 = 7,87229$. Em ambos os casos, $Q < K$ e, portanto, a reação evoluirá até que $Q = K$. Em outros termos, a formação de carbono sólido é possível nas condições de temperatura e composição da parte I. Se os resultados obtidos indicassem $Q > K$, então a reação direta não seria espontânea. Além disso, se $Q = K$, então a mistura reativa da parte I também obedeceria ao equilíbrio $2CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$. Pode-se chegar nestas conclusões, usando-se as expressões $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ e $(\partial G/\partial \xi) = \Delta G^\circ + RT \ln Q \leq 0$, donde segue que $(\partial G/\partial \xi) = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q = RT \ln(Q/K^\circ) \leq 0$. A condição de espontaneidade da reação direta requer que $(\partial G/\partial \xi) < 0$ e, portanto, esta condição só poderá ser satisfeita se e somente se $Q < K^\circ$.
- Seria possível obter as mesmas conclusões, se a reação $2CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$ fosse combinada às reações da parte I.