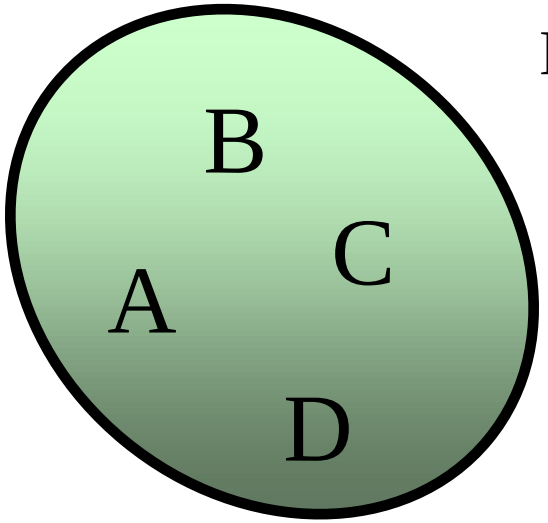
Equilíbrio da Mistura Gasosa Ideal

Equilíbrio da Mistura Gasosa Ideal



A Mistura de Gases A, B, C e D é estável? Está em Equilíbrio?

Se não estiver, alguma reação química ocorre. Por exemplo:

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

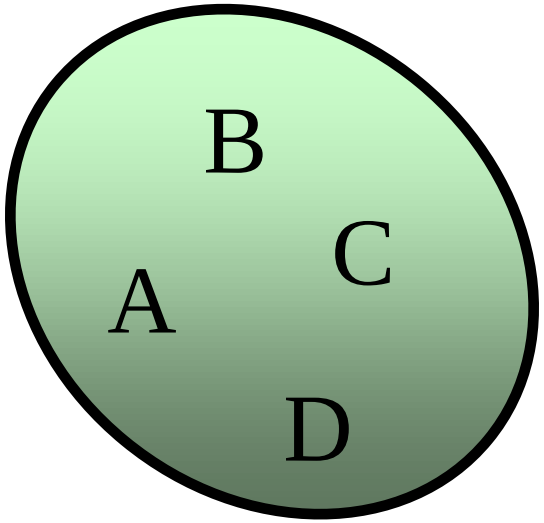
Em **P** e **T** constantes, esta reação ocorrerá enquanto houver

$$\mathbf{dG_{reação} < 0}$$

Equilíbrio da Mistura Gasosa Ideal

$$dG_{P,T} = 0$$

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)}$$



Critério de Equilíbrio para Sistema Aberto a P e T constantes:

$$dG = \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i = 0$$

Lembrete:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

Equilíbrio da Mistura Gasosa Ideal

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D = 0$$

$$\frac{-dn_A}{a} = \frac{-dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = d\Phi$$

$$dG = -\mu_A (a.d\Phi) - \mu_B (b.d\Phi) + \mu_C (c.d\Phi) + \mu_D (d.d\Phi) = 0$$

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

Equilíbrio da Mistura Gasosa Ideal

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0$$

$$c\left(\mu_C^o + RT\,ln P_C\right) + d\left(\mu_D^o + RT\,ln P_D\right) - a\left(\mu_A^o + RT\,ln P_A\right) - b\left(\mu_B^o + RT\,ln P_B\right) = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\,ln P_i$$

Equilíbrio da Mistura Gasosa Ideal

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$$c\left(\mu_C^o + RT ln P_C\right) + d\left(\mu_D^o + RT ln P_D\right) - a\left(\mu_A^o + RT ln P_A\right) - b\left(\mu_B^o + RT ln P_B\right) = 0$$

$$\left(c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o\right) + \left(cRT ln P_C\right) + \left(dRT ln P_D\right) - \left(aRT ln P_A\right) - \left(bRT ln P_B\right) = 0$$

$$\left(c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o\right) + RT\left(ln P_C^c + ln P_D^d - ln P_A^a - ln P_B^b\right) = 0$$

$$\Delta G^o + RT\left(ln \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b}\right) = 0$$

Equilíbrio da Mistura Gasosa Ideal

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$$\Delta G^o + RT\left(ln \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} \right) = 0$$

$$K_P = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b}$$

$$\Delta G^o + RT ln K_P = 0$$

$$\Delta G^o = -RT ln K_P$$

Fazendo para o estado de não-equilíbrio obtém-se:

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT ln \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b}$$

$$K_P = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b}$$

$$P_i = x_i . P_T$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

$$c_i = \frac{n_i}{V_T}$$

$$K_P = \frac{P_C^c . P_D^d}{P_A^a . P_B^b} = \frac{x_C^c . P_T^c . x_D^d . P_T^d}{x_A^a . P_T^a . x_B^b . P_T^b} = \frac{x_C^c . x_D^d}{x_A^a . x_B^b} . (P_T)^{c+d-a-b} = \frac{x_C^c . x_D^d}{x_A^a . x_B^b} . (P_T)^{\Delta n} = K_x . (P_T)^{\Delta n}$$

$$K_P = \frac{x_C^c . x_D^d}{x_A^a . x_B^b} . (P_T)^{\Delta n} = \frac{\left(n_C / n_T\right)^c . \left(n_D / n_T\right)^d}{\left(n_A / n_T\right)^a . \left(n_B / n_T\right)^b} . (P_T)^{\Delta n} = \frac{n_C^c . n_D^d}{n_A^a . n_B^b} . \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{\Delta n} = K_n . \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{\Delta n}$$

$$K_P = \frac{n_C^c . n_D^d}{n_A^a . n_B^b} . \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{\Delta n} = \frac{c_C^c . V_T^c . c_D^d . V_T^d}{c_A^a . V_T^a . c_B^b . V_T^b} = \frac{c_C^c . c_D^d}{c_A^a . c_B^b} . \left(\frac{P_T . V_T}{n_T}\right)^{\Delta n} = \frac{c_C^c . c_D^d}{c_A^a . c_B^b} . (RT)^{\Delta n} = K_c . (RT)^{\Delta n}$$

Procedimento Geral para Determinação da Composição de Equilíbrio de Misturas

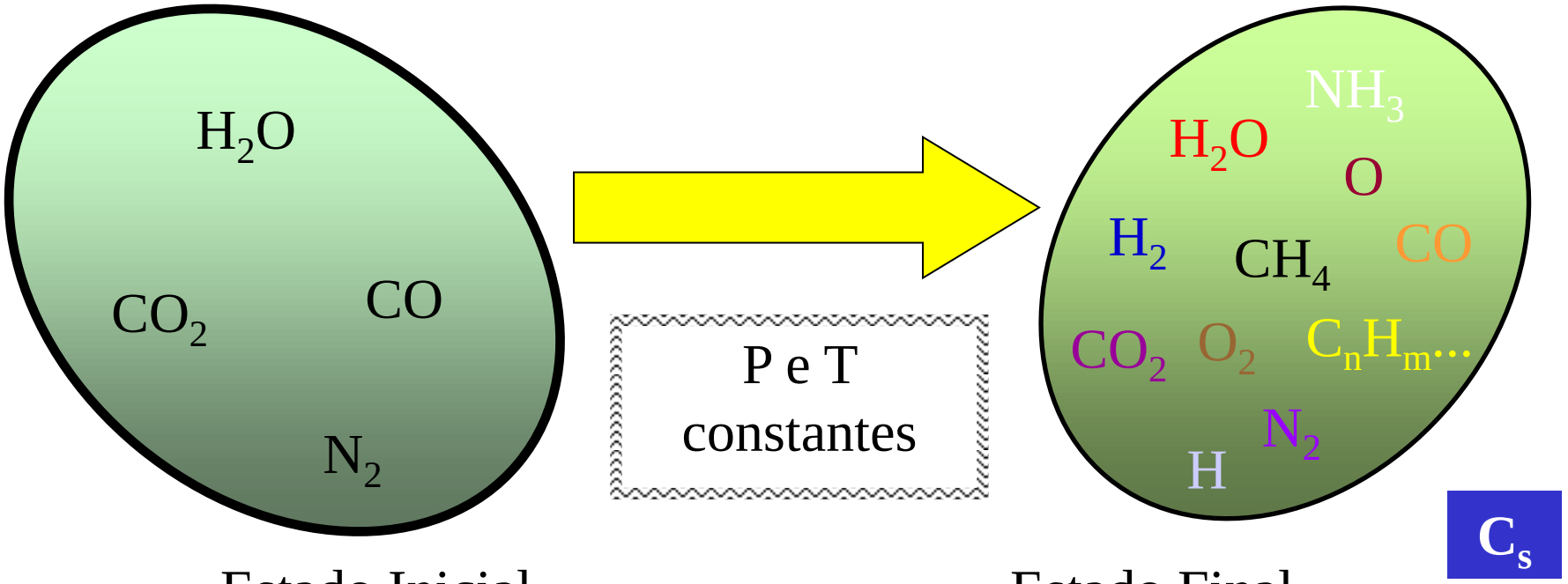
Exemplo: misturas gasosas constituídas de CO, H_2O e/ou H_2 e N_2 em temperaturas altas (600 K - 1400 K) e 1 atm de pressão são comuns em processos de metalurgia.

Tais misturas sofrem reações até atingir a composição de equilíbrio. Em função do número de reações o sistema é dito complexo ou simples (1 reação).

Normalmente, sistemas complexos podem ser tratados como simples devido ao baixo teor de alguns de seus componentes.

Por sua vez, o teor destes componentes não mensuráveis podem ser determinados a partir do equilíbrio das espécies mensuráveis determinadas pela análise do sistema simples.

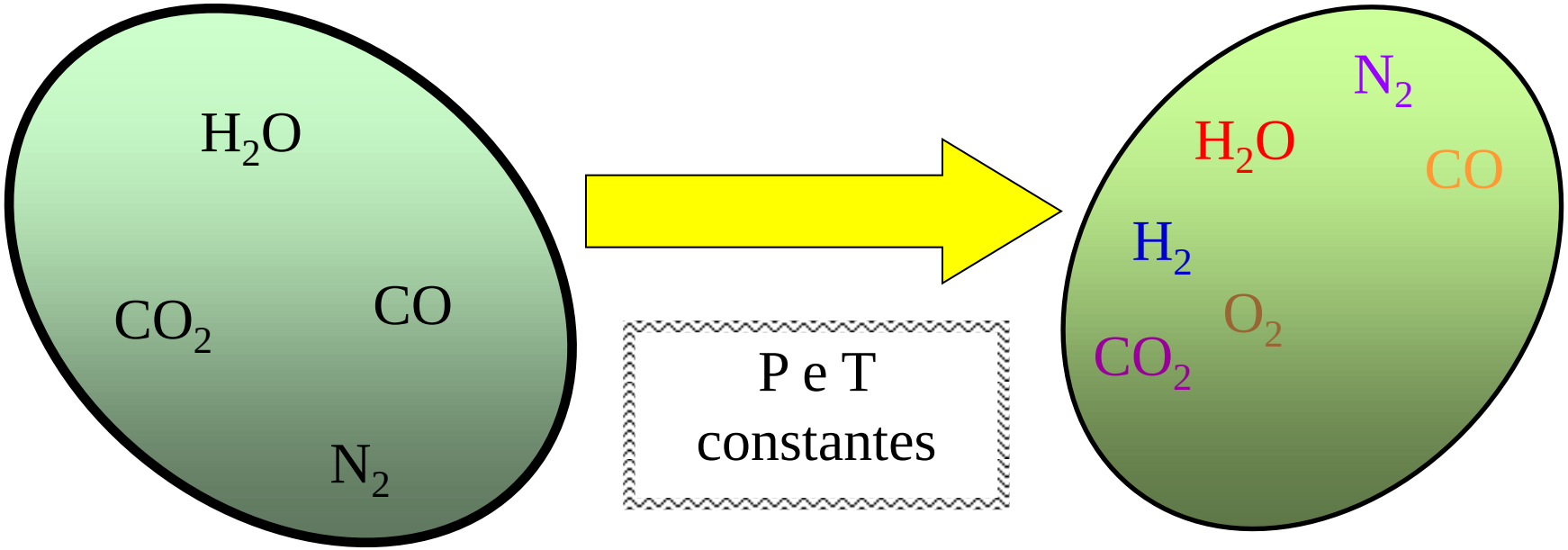
Mistura Gasosa Complexa



Estado Inicial

Estado Final

Mistura Gasosa Complexa



Estado Inicial

Estado Final

Elementos presentes:

C, O, H, N

4 Equações

Compostos no Equilíbrio:

CO, CO_2, H_2O, H_2, N_2, O_2

6 Incógnitas

Mistura Gasosa Complexa

Elementos presentes:

C, O, H, N

4 Equações

Compostos no Equilíbrio:

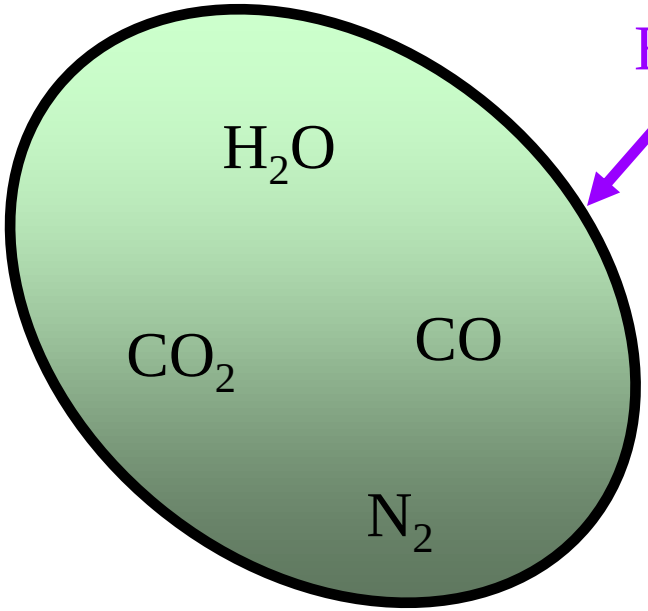
CO, CO_2, H_2O, H_2, N_2, O_2

6 Incógnitas

Regra:

Número de Compostos no Equilíbrio	-	Número de Elementos Químicos	=	Número de Equilíbrios Químicos necessários
6	**–**	**4**	**=**	**2**

Mistura Gasosa Complexa



Elementos presentes: **C, O, H, N**

Conservação do número de Elementos

$$n_C^{in} = n_C^{fin} \Rightarrow \quad n_{CO_2}^{in} + n_{CO}^{in} = n_{CO_2}^{fin} + n_{CO}^{fin}$$

$$n_O^{in} = n_O^{fin} \Rightarrow \quad n_{H_2O}^{in} + n_{CO}^{in} + 2n_{CO_2}^{in} = n_{H_2O}^{fin} + n_{CO}^{fin} + 2n_{CO_2}^{fin} + 2n_{O_2}^{fin}$$

$$n_H^{in} = n_H^{fin} \Rightarrow \quad 2n_{H_2O}^{in} = 2n_{H_2O}^{fin} + 2n_{H_2}^{fin}$$

$$n_N^{in} = n_N^{fin} \Rightarrow \quad 2n_{N_2}^{in} = 2n_{N_2}^{fin}$$

4 Equações

Regra:

Número de Compostos no Equilíbrio	-	Número de Elementos Químicos	=	Número de Equilíbrios Químicos necessários
6	**–**	**4**	**=**	**2**

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \qquad K_{P,CO/CO_2} = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) = \frac{n_{CO}^{fin}.n_{H_2O}^{fin}}{n_{CO_2}^{fin}.n_{H_2}^{fin}}\left(\frac{P_{Tot}}{n_{Tot}}\right)^{\Delta n}$$

$$H_2O = H_2 + ½\ O_2 \qquad K_{P,H_2/H_2O} = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) = \frac{n_{H_2}^{fin}.\left(n_{O_2}^{fin}\right)^{1/2}}{n_{H_2O}^{fin}}\left(\frac{P_{Tot}}{n_{Tot}}\right)^{\Delta n}$$

$$n_{CO_2}^{in} + n_{CO}^{in} = n_{CO_2}^{fin} + n_{CO}^{fin} \quad \text{.....(1)}$$

$$n_{H_2O}^{in} + n_{CO}^{in} + 2n_{CO_2}^{in} = n_{H_2O}^{fin} + n_{CO}^{fin} + 2n_{CO_2}^{fin} \quad \text{.....(2)}$$

$$n_{H_2O}^{in} = 2n_{H_2O}^{fin} + 2n_{H_2}^{fin} \quad \text{.....(3)}$$

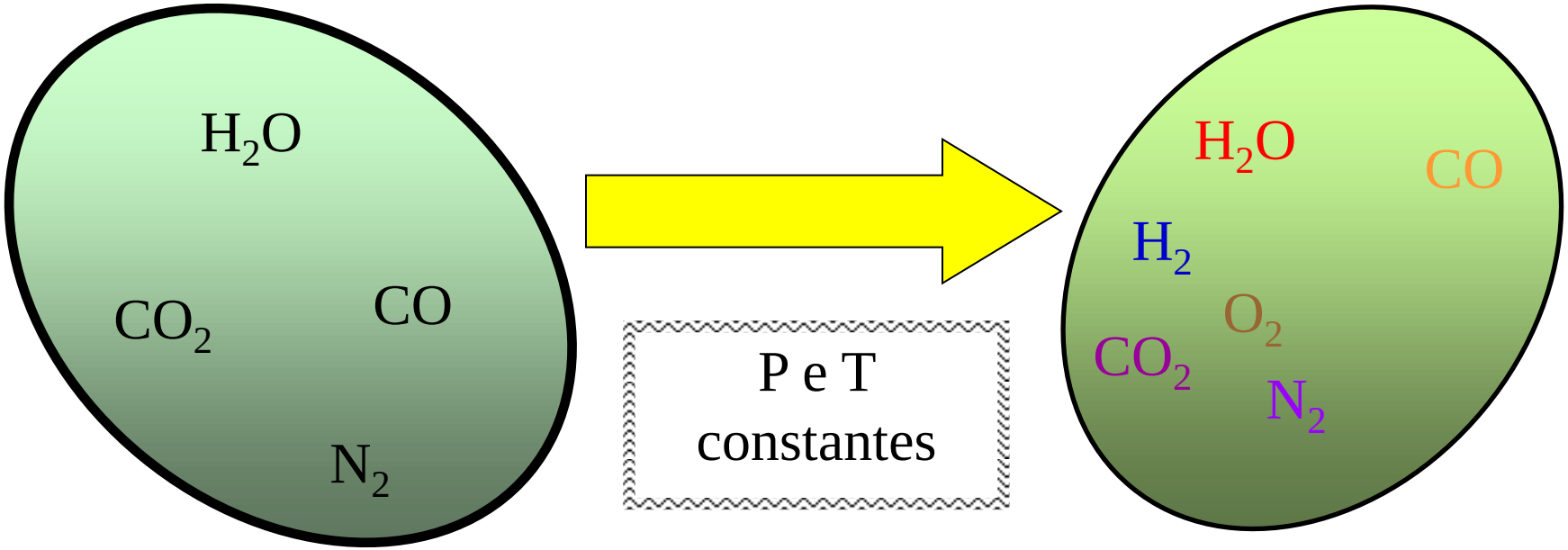
$$2n_{N_2}^{in} = 2n_{N_2}^{fin} \quad \text{.....(4)}$$

$$K_{P,CO/CO_2} = \frac{n_{CO}^{fin}.n_{H_2O}^{fin}}{n_{CO_2}^{fin}.n_{H_2}^{fin}} \left(\frac{P_{Tot}}{n_{Tot}} \right)^{\Delta n} \quad \text{.....(5)}$$

$$K_{P,H_2/H_2O} = \frac{n_{H_2}^{fin}.\left(n_{O_2}^{fin}\right)^{1/2}}{n_{H_2O}^{fin}} \left(\frac{P_{Tot}}{n_{Tot}} \right)^{\Delta n} \quad \text{.....(6)}$$

$$n_{Tot} = n_{CO_2}^{fin} + n_{H_2}^{fin} + n_{CO}^{fin} + n_{H_2O}^{fin} + n_{H_2}^{fin} + n_{O_2}^{fin} \quad \text{.....(7)}$$

Mistura Gasosa Complexa



Estado Inicial

Estado Final

Elementos presentes:

C, O, H, N

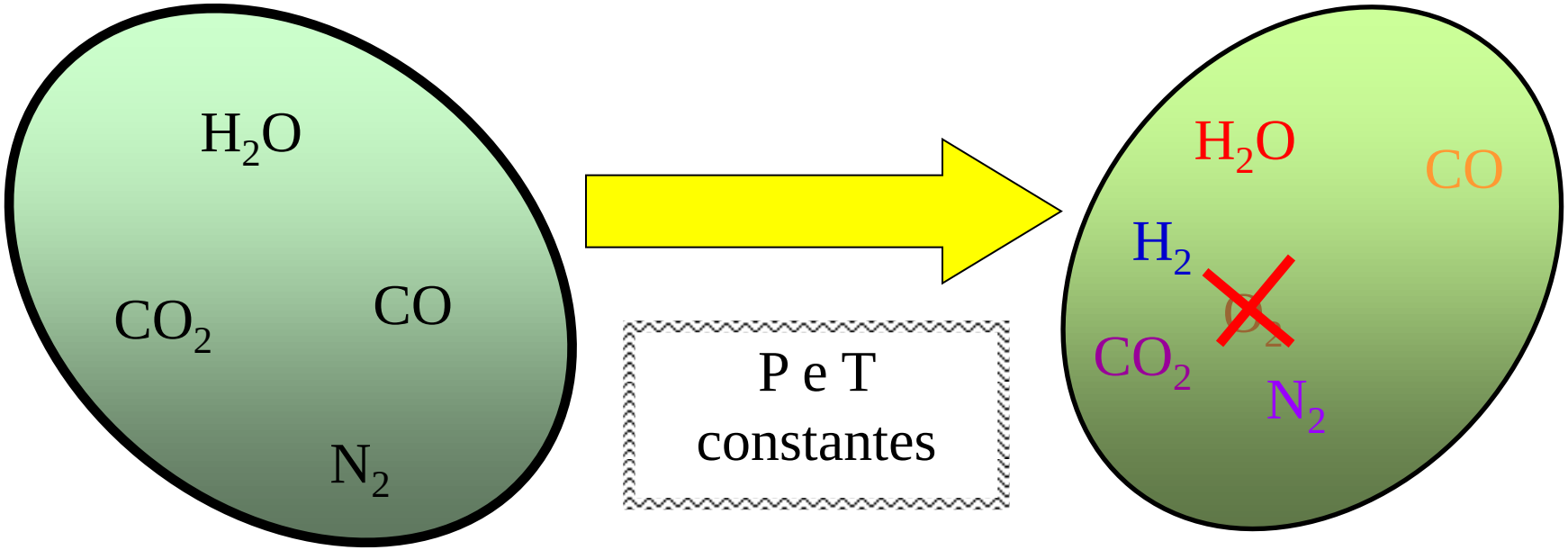
4 Equações

Compostos no Equilíbrio:

CO, CO_2, H_2O, H_2, N_2, O_2

6 Incógnitas

Mistura Gasosa Simples



Estado Inicial

Estado Final

Elementos presentes:

C, O, H, N

Compostos no Equilíbrio:

CO, CO_2, H_2O, H_2, N_2, ~~O_2~~

4 Equações

5 Incógnitas

~~6~~ Incógnitas

Regra:

Número de Compostos no Equilíbrio	-	Número de Elementos Químicos no Início	=	Número de Equilíbrios Químicos necessários
5	**–**	**4**	**=**	**1**

✓Apenas 1 Equilíbrio Químico é necessário para resolver o sistema de equações.

✓As 4 equações de Conservação de Massa podem ser substituídas por uma Equação de Balanço de Massa Estequiométrico.

✓SOLUÇÃO DA MISTURA SIMPLES:

✓Balanço de Massa Estequiométrico + 1 Equação de Equilíbrio determinam a composição do Equilíbrio.

✓As substâncias **não mensuráveis** são determinadas pelo equilíbrio com as substâncias **mensuráveis** já conhecidas.

✓Apenas 1 Equilíbrio Químico é necessário para resolver o sistema de equações.

✓As 4 equações de Conservação de Massa podem ser substituídas por uma Equação de Balanço de Massa Estequiométrico.

Exercício

1. Uma mistura gasosa constituída por 50%CO e 50%H_2O em volume reage a 1000 K e a 1 atm de pressão. Calcular a composição final de equilíbrio da mistura gasosa que é constituída basicamente de CO, H_2O, H_2 e CO_2. Dados:

$C_{gr} + 1/2\ O_{2(g)} = CO_{(g)}$	$\Delta G^o = -26700 - 20{,}95.T$ (cal)
$C_{gr} + O_2 = CO_{2(g)}$	$\Delta G^o = -94200 - 0{,}2.T$ (cal)
$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$	$\Delta G^o = -58400 + 13{,}1.T$ (cal)

[Resposta: 20,5%CO; 20,5%H_2O; 29,5% CO_2; 29,5%H_2]

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2$$

$$\Delta G^o = -9100 + 7{,}65T$$

$$K_{p,1000K} = \exp\left(\frac{+1450}{1{,}987 x 1000}\right) = 2{,}07$$

$$K_P = \frac{x^2}{2500 - 100x + x^2} = 2{,}07 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 5175 - 207x + 1{,}07x^2 = 0$$

$$\sqrt{\Delta} = 143{,}87$$

$$x = \frac{207 \pm 143{,}87}{2x1{,}07};$$

$$x_1 = 163{,}96 \qquad x_2 = 29{,}5$$

Componentes	Início (%)	Final (%)	Pi (atm)
CO	50	20,5	0,205
H_2O	50	20,5	0,205
CO_2	0	29,5	0,295
H_2O	0	29,5	0,295
TOTAL	100	100	1

2. Calcular o potencial de oxigênio da mistura de equilíbrio do problema anterior. *[Resposta: 7,6x10^{-21} atm]*

$$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$$

$$\Delta G^o = -58400 + 13{,}1T$$

$$K_{p,1000K} = \exp\left(\frac{+45300}{1{,}987 x 1000}\right) = 7{,}69x10^9$$

$$K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}.\left(P_{O_2}\right)^{1/2}} \Rightarrow$$

$$7{,}69x10^9 = \frac{0{,}205}{0{,}295.\left(P_{O_2}\right)^{1/2}}$$

$$P_{O_2} = 7{,}62x10^{-21} atm$$

$$CO + 1/2 O_2 = CO_2$$

$$\Delta G^o = -67500 + 20{,}75T$$

$$K_{p,1000K} = 1{,}65x10^{10}$$

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}.\left(P_{O_2}\right)^{1/2}} \Rightarrow$$

$$1{,}65x10^{10} = \frac{0{,}295}{0{,}205.\left(P_{O_2}\right)^{1/2}}$$

$$P_{O_2} = 7{,}61x10^{-21} atm$$

$2Al_{l,puro} + 3/2\ O_2 = Al_2O_{3\ s,puro}$

$P_{O2,1000K} = 10^{-47}$ atm

$2Cu_{s,puro} + 1/2\ O_2 = Cu_2O_{s,puro}$

$P_{O2,1000K} = 10^{-11}$ atm

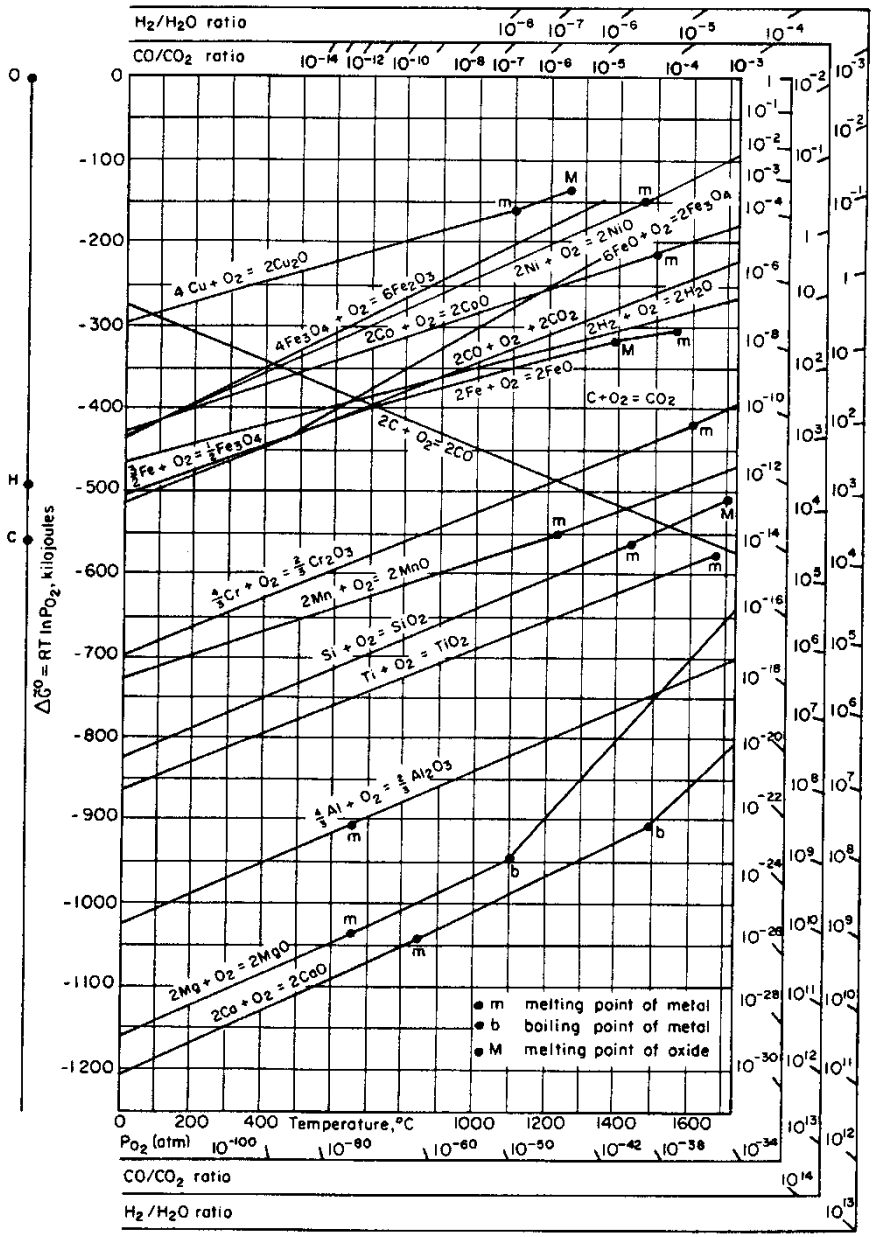


Diagrama de Ellingham para alguns óxidos e escalas de Richardson.

Referência: RAO, Y. K. Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes. p. 375, Fig. 9-3.

Leitura recomendada: GASKELL.

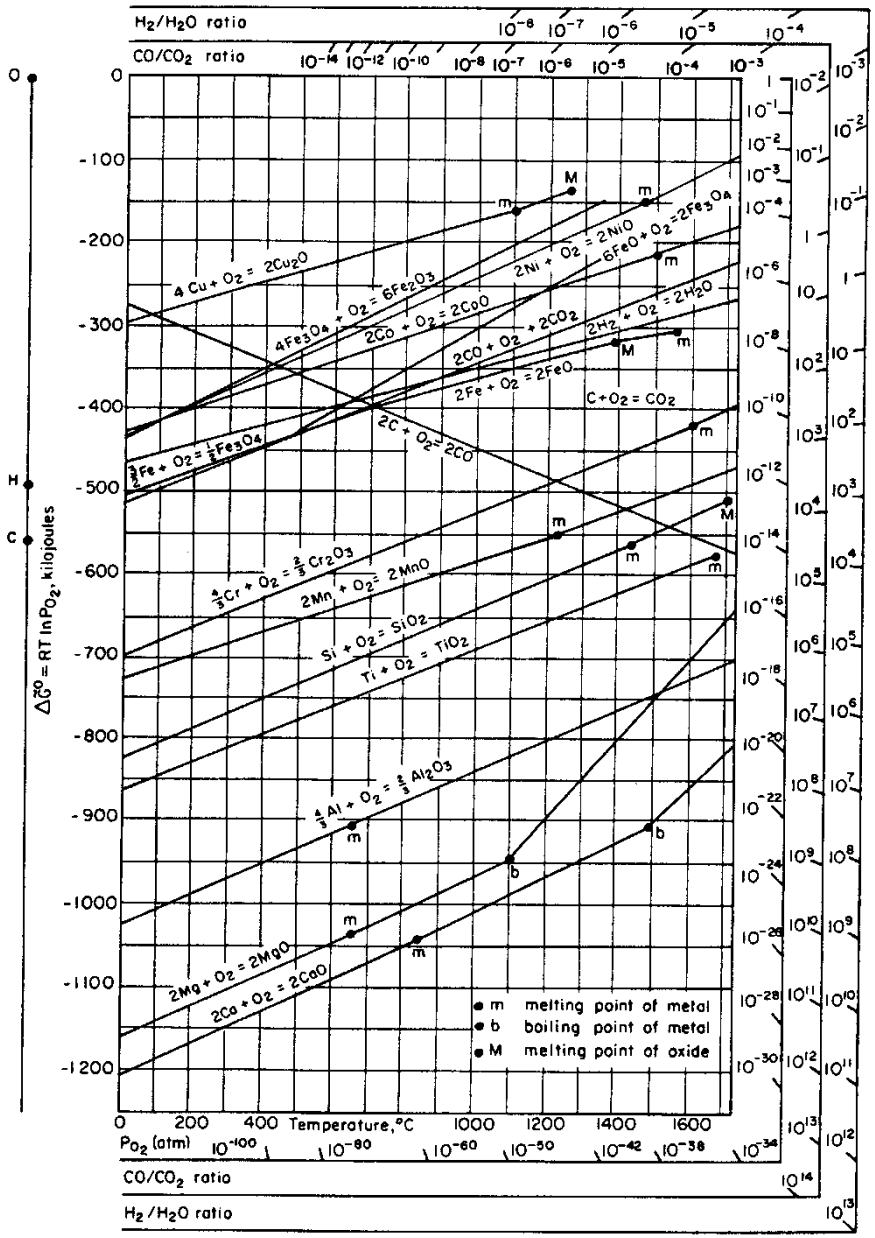


Diagrama de Ellingham para alguns óxidos e escalas de Richardson.

Referência: RAO, Y. K. Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes. p. 375, Fig. 9-3.

$$4/3Al_{l,puro} + O_2 = 2/3Al_2O_{3\ s,puro}$$

$$P_{O2,1000K} = 10^{-47}\ atm$$

$$4Cu_{s,puro} + O_2 = 2Cu_2O_{s,puro}$$

$$P_{O2,1000K} = 10^{-11}\ atm$$

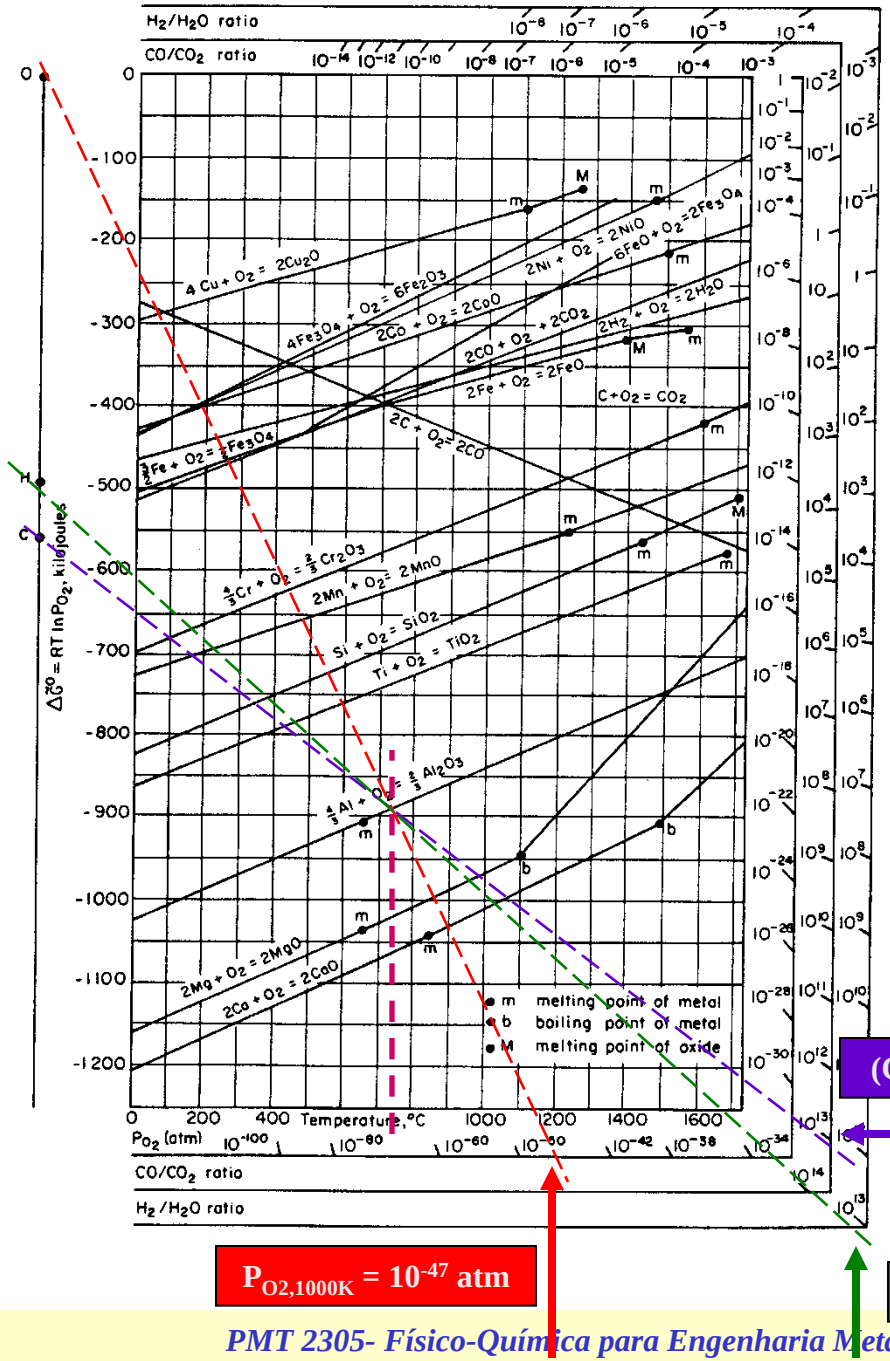


Diagrama de Ellingham para alguns óxidos e escalas de Richardson.

Referência: RAO, Y. K. Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes. p. 375, Fig. 9-3.

$$4/3Al_{l,puro} + O_2 = 2/3Al_2O_{3\ s,puro}$$

$$P_{O2,1000K} = 10^{-47}\ atm$$

1000K = 727°C

$(CO/CO_2)_{,1000K} = 10^{13,2}$

$P_{O2,1000K} = 10^{-47}$ atm

$(H_2/H_2O)_{,1000K} = 10^{13,2}$

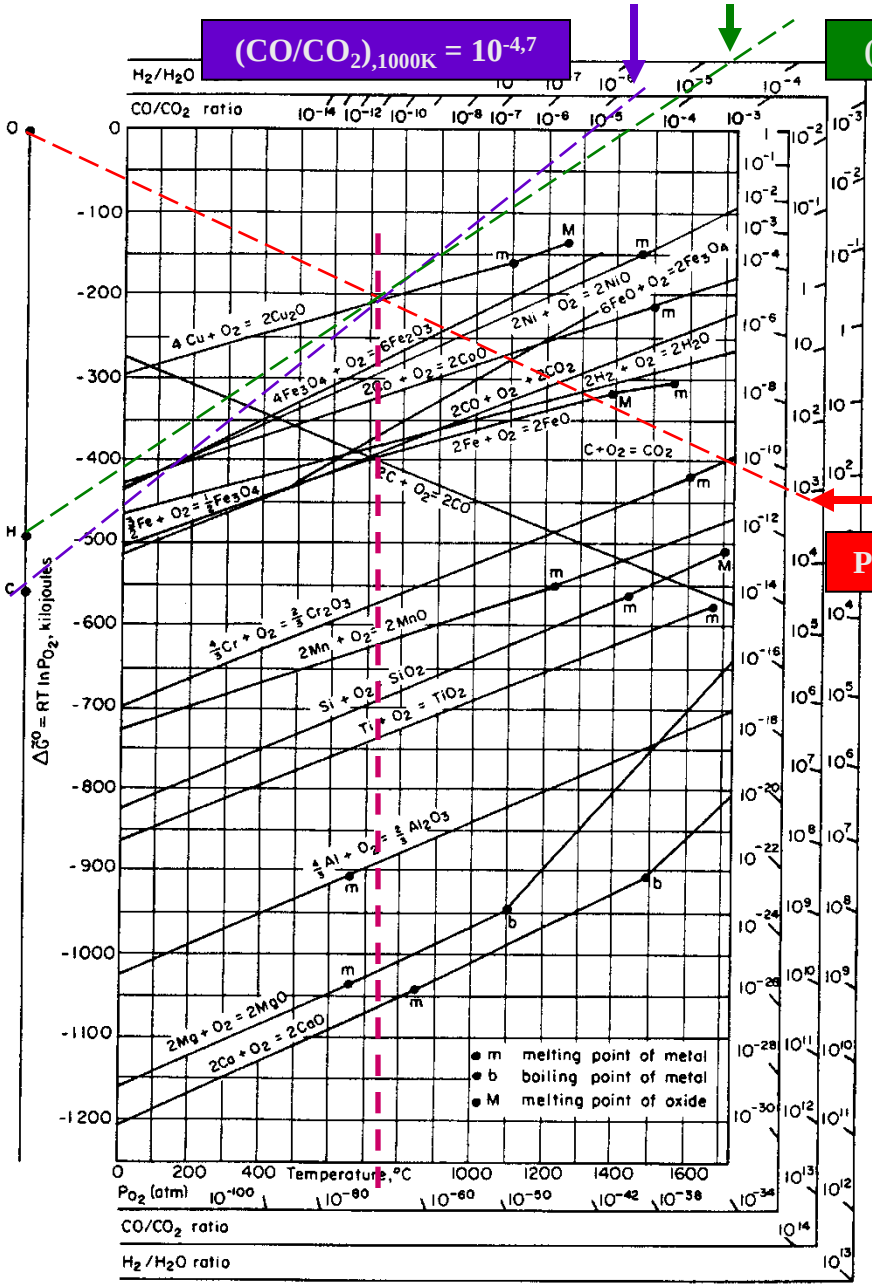


Diagrama de Ellingham para alguns óxidos e escalas de Richardson.

Referência: RAO, Y. K. Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes. p. 375, Fig. 9-3.

$$4Cu_{s,puro} + O_2 = 2Cu_2O_{s,puro}$$

$$P_{O2,1000K} = 10^{-11} \text{ atm}$$

1000K = 727°C

3. Uma mistura gasosa constituída por 20%CO, 20%CO_2, 10%H_2 e 50%N_2 (em volume) é carregada num forno a 900ºC.

Determine a composição de equilíbrio do gás, sabendo-se que a pressão total é de 1 atm.

Discuta sobre: poder oxidante e redutor da mistura.

[Resposta: 16,10% CO_2; 6,10% H_2; 3,90% H_2O; 23,90% CO e 50% N_2; $P_{O2} = 3{,}75x10^{-17}$ atm.]

Palavras-chave:

- Equilíbrio de Misturas Gasosas Ideais
  - Potencial Químico dos Componentes
  - Propriedades
- Misturas Complexas e Simples
  - Composição de Equilíbrio
  - Constante de Equilíbrio: K_p
  - Variação de Energia Livre Padrão: ΔG^o
- Potencial de Oxigênio
- Diagrama de Ellingham – Richardson
- Poder oxidante / redutor de atmosferas

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php

(Teoria do Diagrama de Ellingham e Richardson)

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php

(Diagrama de Ellingham Interativo)