

## Equilíbrio de misturas gasosas

Quando mais de um componente estiver presente em uma fase, o sistema não estará completamente definido a não ser que sejam especificadas as quantidades relativas dos componentes na mistura. A designação mais comum para as quantidades relativas de componentes gasosos em uma mistura é dada em frações molares do componente. Em gases ideais, a fração molar é igual à fração volumétrica.

### Pressão parcial

A pressão parcial de um gás é definida como a fração molar de um gás multiplicada pela pressão total do sistema. Desta forma tem-se a lei de Dalton:

$$p_A = X_A \times P$$

onde  $p_A$  é a pressão parcial de um gás A,  $X_A$  é a fração molar deste gás na mistura gasosa e  $P$  é a pressão total do sistema. Nota-se que a somatória das pressões parciais de gases de um determinado sistema é a pressão total do sistema:

$$p_A + p_B + \dots + p_n = (X_A + X_B + \dots + X_n) \times P = (1) \times P = P$$

## Equilíbrio de misturas gasosas

### Introdução

Definindo-se um sistema de uma caixa fechada contendo uma mistura gasosa e uma membrana semipermeável a somente um gás A, tem-se inicialmente a configuração indicada na Figura 1

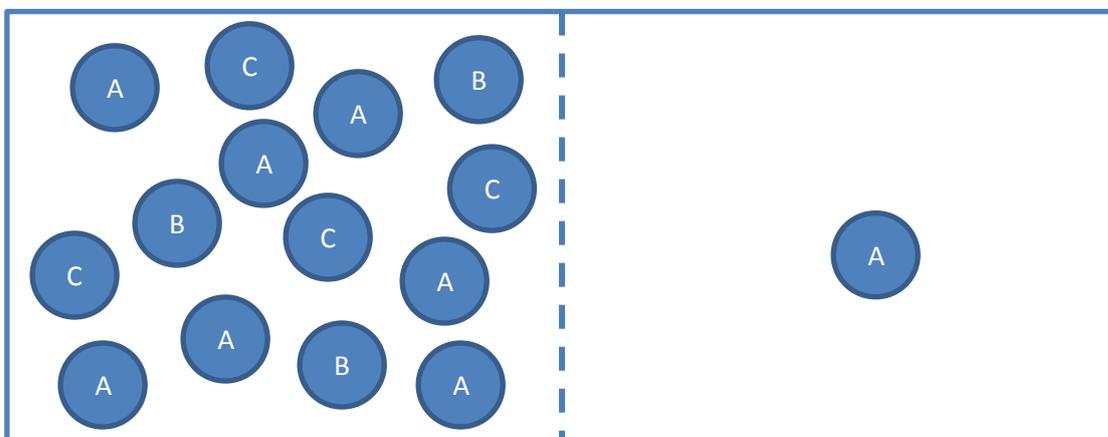


Figura 1. Compartimento contendo uma mistura gasosa ideal separada de outra fase gasosa contendo menor pressão parcial de A por uma membrana permeável apenas ao gás A.

Eventualmente, a mistura gasosa atingirá equilíbrio (parcial, relativo ao componente A) quando as pressões parciais de A nos dois lados da caixa forem iguais, assumindo a conformação representada na Figura 2.

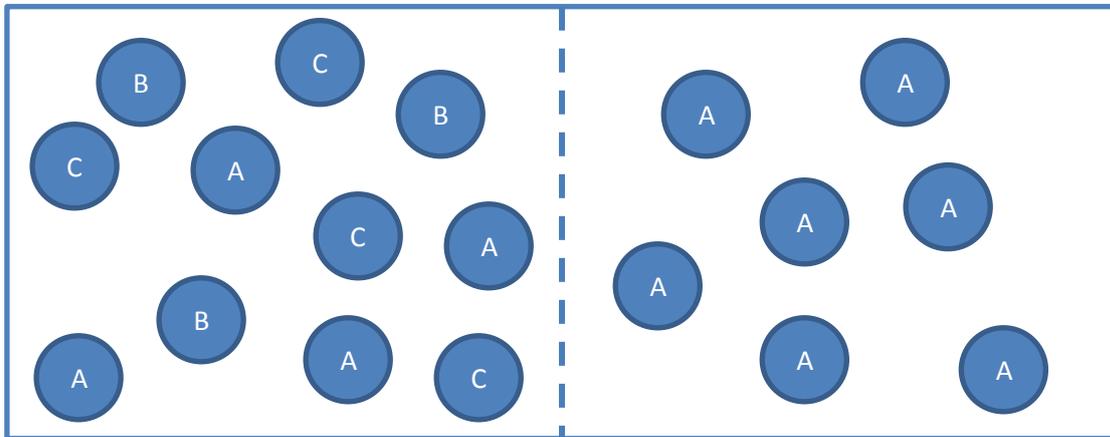


Figura 2. Configuração de equilíbrio entre duas fases gasosas separadas por membrana permeável apenas ao gás A. A pressão parcial do gás A é igual nos dois compartimentos.

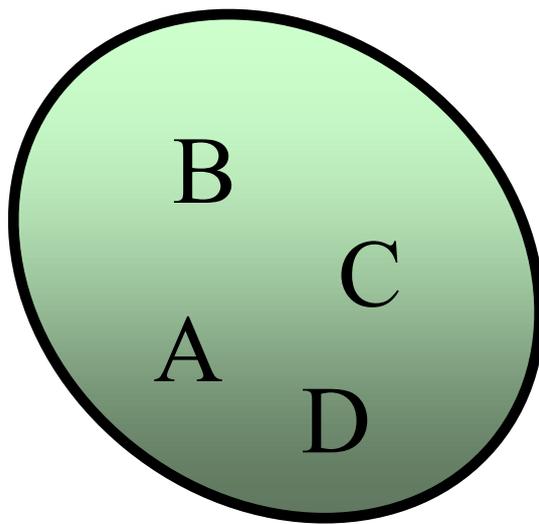
No equilíbrio pode ocorrer transferência do gás A da esquerda para a direita e vice-versa. No entanto, a taxa com que esta transferência ocorre nos dois sentidos é a mesma, não causando qualquer alteração no sistema.

### Propriedades da mistura gasosa ideal

Para uma mistura gasosa ideal valem as seguintes propriedades:

- Os gases da mistura e a mistura se comportam de acordo com a lei dos gases ideal:  
 $PV = nRT$ ;
- O potencial químico de cada componente gasoso  $i$  é definido por:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ ;
- A variação de entalpia na conformação da mistura é zero:  $\Delta H_m = 0$ ;
- A variação de entropia na conformação da mistura é:  $\Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$ ;
- A variação de energia livre de Gibbs na conformação da mistura é dada por:  
 $\Delta G_m = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$ .

Supondo um sistema com quatro gases e com possíveis reações químicas tem-se a configuração da Figura 3.



Reação química:  $aA + bB = cC + dD$

Figura 3. Mistura de gases ideais apresentando uma reação química.

Em pressão e temperatura constantes, a reação ocorrerá enquanto a variação de energia livre de Gibbs do sistema for menor que zero. Em outras palavras, enquanto não se atingir o equilíbrio, existirá uma configuração do sistema que será mais estável do que a existente. Desta forma, procura-se a configuração em que a variação de energia livre seja zero, ou seja, não exista uma configuração do sistema que seja mais estável para pressão e temperatura constantes do sistema. Pode-se equacionar isto como  $dG_{P,T} = 0$ , que significa que a variação da energia livre com pressão e temperatura constantes é zero no equilíbrio. Da definição da variação de energia livre em sistema multicomponente vem:

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

Como pressão e temperatura são constantes, então  $dP = dT = 0$ . Logo, no equilíbrio:

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

Voltando-se agora para o sistema de quatro componentes, o equilíbrio ocorrerá – neste caso em particular – quando:

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

Este exemplo pode ser generalizado para um sistema com infinitos componentes, utilizando-se o mesmo método. Pela estequiometria da reação (balanço de massa estequiométrico) pode-se

estabelecer a relação entre as diferenciais das quantidades dos componentes do sistema, definindo-se uma diferencial  $d\omega$  para simplificar o cálculo:

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

Substituindo:

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

Logo:

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

Substituindo as equações dos potenciais químicos de cada componente:

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

Rearranjando a equação, tem-se:

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

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

No equilíbrio deste sistema define-se uma constante de equilíbrio  $K_p$  como:

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

A definição da constante de equilíbrio só pode ser feita porque o sistema está em equilíbrio. Desta forma, no equilíbrio, a relação entre as pressões parciais dos componentes do sistema é sempre constante em uma mesma temperatura e pressão.

Utilizando  $K_p$  tem-se, no equilíbrio:

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

Ou, em sua forma mais conhecida:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

Pode-se estender esta relação para outras constantes de equilíbrio que não a da pressão.

Assim, de forma mais geral ainda, pode-se utilizar:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

## Misturas Ideais em Fases Condensadas

Em misturas ideais em fases condensadas, algumas propriedades descritas para misturas gasosas também se aplicam. Neste caso, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem adotar a mesma formulação adotada para as misturas gasosas. A exceção está na formulação do potencial químico,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ , que utiliza outra forma de definição da composição química do sistema que não a pressão.

Por exemplo, para misturas homogêneas em solução aquosa utiliza-se tipicamente a constante de equilíbrio  $K_C$ , que é a relação entre as concentrações molares dos componentes no sistema. A diferença está na formulação do potencial químico, que é feita assumindo-se  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$ , onde  $C_i$  é a concentração molar do componente em solução. Deve-se lembrar que foi adotada a hipótese de solução ideal, em que a nova formulação do potencial químico é conceitualmente correta. No entanto, em misturas reais a substituição mais correta da pressão parcial de um componente é a sua atividade ( $a_i$ ), conceito que será detalhado na seção sobre fases condensadas.

Outros tipos de constante de equilíbrio podem ser utilizados, casos de  $K_w$ , que é função da concentração de  $H_3O^+$  e  $(OH)^-$  na água; ou  $K_x$ , que é função da fração molar dos componentes. A ideia será sempre a mesma: utilizar a informação sobre a composição química para o cálculo do potencial químico e, conseqüentemente, do equilíbrio termodinâmico.

As relações entre as constantes de equilíbrio  $K_p$ ,  $K_x$ ,  $K_n$  e  $K_C$  são demonstradas a partir das seguintes definições:

- A constante de equilíbrio em uma reação genérica do tipo  $aA + bB = cC + dD$ , num sistema gasoso ideal, é  $K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ ;
- $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ ;
- A pressão parcial de um componente é  $P_i = X_i \times P_T$ , onde  $X_i$  é a fração molar do componente e  $P_T$  é a pressão total do sistema;
- A fração molar de um componente é dada por  $X_i = \frac{n_i}{n_T}$ , onde  $n_i$  é o número de mols do componente  $i$  e  $n_T$  é o número de mols total da fase em questão;
- A concentração molar de um componente é dada por  $C_i = \frac{n_i}{V_T}$ , onde  $V_T$  é o volume total da fase em questão.

Substituindo as pressões parciais pelas frações molares multiplicadas pela pressão total do sistema, tem-se  $K_X$ :

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{(X_C^c P_T^c)(X_D^d P_T^d)}{(X_A^a P_T^a)(X_B^b P_T^b)} = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} (P_T)^{c+d-(a+b)} = K_X (P_T)^{\Delta n}$$

Substituindo as frações molares por sua definição, tem-se  $K_n$ :

$$K_P = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} (P_T)^{\Delta n} = \frac{(n_C/n_T)^c (n_D/n_T)^d}{(n_A/n_T)^a (n_B/n_T)^b} (P_T)^{\Delta n} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{\Delta n}$$

Substituindo o número de mols pela concentração molar vezes o volume, tem-se  $K_C$ :

$$K_P = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{\Delta n} = \frac{(C_C^c V_T^c)(C_D^d V_T^d)}{(C_A^a V_T^a)(C_B^b V_T^b)} \left(\frac{P_T}{n_T}\right)^{\Delta n} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \left(\frac{P_T V_T}{n_T}\right)^{\Delta n} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{\Delta n} \\ = K_C (RT)^{\Delta n}$$

Nota-se que as constantes são todas iguais quando  $\Delta n = 0$ . Isto ocorre, por exemplo, no equilíbrio  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ; já em reações como:  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , tem-se  $\Delta n = -\frac{1}{2}$ .

## Potencial de oxigênio

Em processos metalúrgicos há um interesse particular em reações de oxirredução dos metais, seja para a sua obtenção a partir dos minérios oxidados ou para a oxidação de elementos não desejáveis, como o ferro contaminando o cobre que irá para a redução eletrolítica. Esta classe de reações pode ser generalizada pela reação da forma  $2x \text{Me} + \text{O}_2 = 2 \text{Me}_x\text{O}$ , onde Me é um metal.

O equilíbrio  $2x \text{Me} + \text{O}_2 = 2 \text{Me}_x\text{O}$  possui constante de equilíbrio  $K = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}}^2}{a_{\text{Me}}^{2x} p_{\text{O}_2}}$ . Assumindo que a comparação será feita a partir dos componentes puros, ambas as atividades do óxido e do metal serão unitárias. Logo, tem-se  $K = \frac{1}{p_{\text{O}_2}}$ . À pressão parcial de oxigênio desta reação genérica de oxidação dá-se o nome de potencial de oxigênio.

Como visto no equilíbrio de misturas gasosas, a relação entre a energia livre de Gibbs no estado padrão e a constante de equilíbrio é dada por  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ . Substituindo K pelo potencial de oxigênio tem-se então:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = RT \ln p_{\text{O}_2}$$

Desta forma, pode-se listar várias reações de metais com oxigênio e medir/calcular a variação da energia livre de Gibbs que ocorre para cada reação em diversas temperaturas. Como o oxigênio é o componente em comum para todas estas reações, é conveniente fixar em 1 o número de mols de  $O_2$  para possibilitar a comparação da energia livre de Gibbs de todas as reações em uma mesma base. Com os dados disponíveis pode-se montar um gráfico, conhecido por diagrama de Ellingham (Figura 4), assumindo-se atividades unitárias dos componentes em fase condensada e pressão do sistema constante e igual a 1 atmosfera.

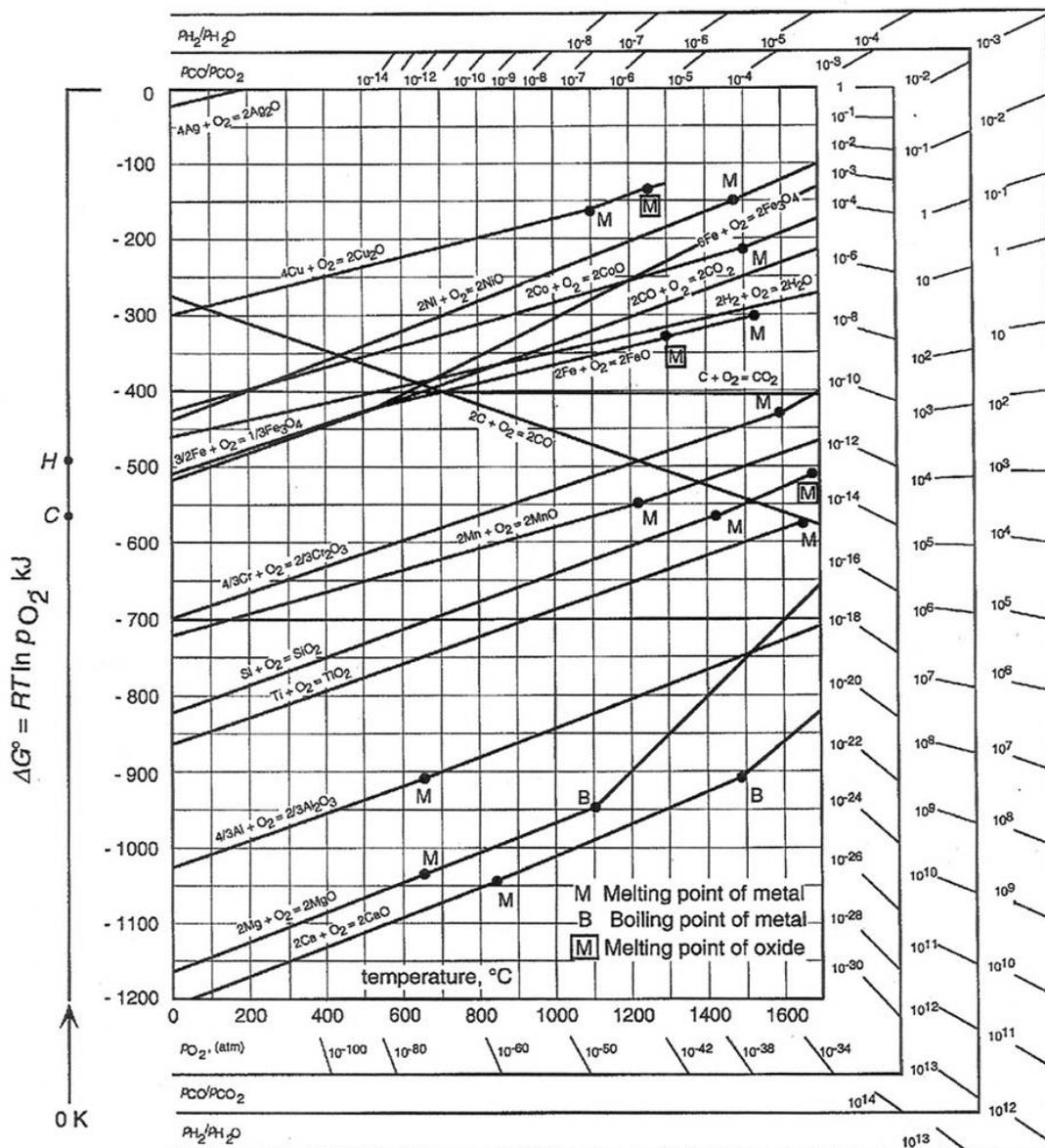


Figura 4. Diagrama de Ellingham-Richardson para alguns óxidos selecionados<sup>1</sup>.

### Utilização do diagrama de Ellingham-Richardson em condições padrão

O diagrama de Ellingham-Richardson nada mais é do que a representação gráfica das equações de variação de energia livre com a temperatura em pressão constante de 1 atmosfera e atividades unitárias dos componentes em fase condensada. Toda a utilização do diagrama se baseia fundamentalmente nisto. O diagrama pode ser utilizado para as seguintes aplicações:

- Verificação do sentido espontâneo de uma reação química EM CONDIÇÕES PADRÃO;

<sup>1</sup> <http://oregonstate.edu/instruct/me581/Homework/Overheads/Ellingham.jpg>, acesso em 26/03/12.

- Cálculo da constante de equilíbrio da reação química;
- Estimativa da variação de entalpia de reação padrão ( $\Delta H^0$ ) e da variação de entropia de reação padrão ( $\Delta S^0$ );
- Obtenção do potencial de oxigênio EM CONDIÇÕES PADRÃO;
- Obtenção da composição de equilíbrio de misturas gasosas CO/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

### Sentido espontâneo de uma reação química em condições padrão

Uma reação pode acontecer espontaneamente na natureza, em pressão e temperatura constantes, quando a variação de energia livre do sistema é menor que zero decorrente desta reação. Desta forma, nas condições padrão, uma reação possuirá potencial termodinâmico suficiente para ocorrer quando a variação de energia livre de Gibbs padrão for menor que zero.

A Figura 5 mostra três situações distintas a serem analisadas:

- O círculo em vermelho demonstra a região em que a curva de energia livre de Gibbs da reação  $4 \text{ Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{O}$  atinge o valor de zero, em temperatura próxima a 200 °C. Isto significa que, nas condições padrão, a partir de 200 °C a reação irá tomar o caminho inverso, ou seja, haverá decomposição do óxido de prata segundo  $2 \text{ Ag}_2\text{O} = 4 \text{ Ag} + \text{O}_2$ ;
- O círculo em verde demonstra a região em que a curva de energia livre da reação  $2 \text{ C} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}$  ("Reação 1") cruza com a da reação  $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$  ("Reação 2"), aproximadamente a 1520 °C. Pode-se montar então a equação  $\text{SiO}_2 + 2 \text{ C} = \text{Si} + 2 \text{ CO}$  com Reação 1 – Reação 2. Neste caso, em temperaturas maiores que 1520 °C, a reação será espontânea para a direita, no sentido da redução de sílica. Em temperaturas menores, o sentido espontâneo será no sentido da oxidação de silício. Isto ocorre porque, em temperaturas maiores que 1520 °C, a curva de variação de energia livre  $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$  está acima da curva  $2 \text{ C} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}$ . Desta forma, a "subtração" Reação 1 – Reação 2 retorna um valor negativo de variação de energia livre de Gibbs padrão a partir de 1520 °C, sendo portanto espontânea em valores acima desta temperatura;
- A elipse em azul mostra, por exemplo, que alumínio pode ser utilizado para reduzir óxido de cromo nas condições padrão. Isto porque a curva de oxidação do alumínio se encontra abaixo da curva de oxidação do cromo. Pela mesma lógica do exemplo acima, a variação de energia livre de Gibbs é menor que zero em todas as

temperaturas mostradas no diagrama. Logo, a redução  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} = 2 \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$  é espontânea em quaisquer das temperaturas de análise.

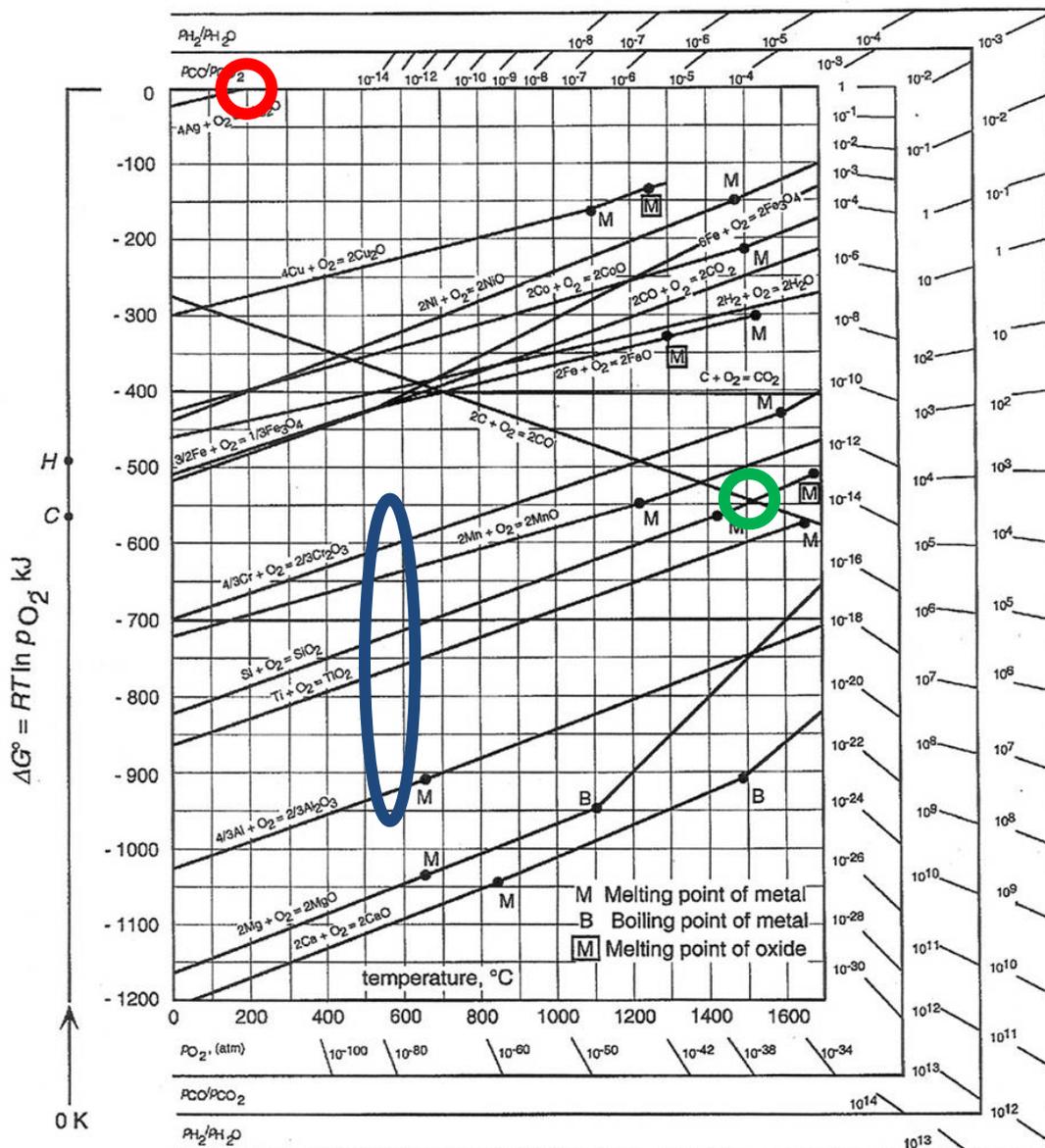


Figura 5. Sentido espontâneo de uma reação química no diagrama de Ellingham-Richardson.

### Cálculo da constante de equilíbrio da reação química

Como o diagrama de Ellingham é uma representação gráfica das equações de variação de energia livre de Gibbs no estado padrão, a obtenção da constante de equilíbrio pode ser obtida com um simples cálculo após obtenção de valores do gráfico.

Como exemplo, na Figura 6, se deseja calcular o valor da constante de equilíbrio da reação  $\text{Fe} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{FeO}$  a 1200 °C. A energia livre de Gibbs de oxidação do ferro (círculo verde) é aproximadamente -340 kJ/mol  $\text{O}_2$ , enquanto a oxidação de níquel (círculo vermelho) possui energia livre de Gibbs de -200 kJ/mol  $\text{O}_2$ . A reação  $\text{Fe} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{FeO}$  possui então variação de energia livre de Gibbs<sup>2</sup> de  $-140/2 = -70$  kJ/mol.

No equilíbrio, tem-se que  $K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{+70\,000\frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31\frac{\text{J}}{\text{mol}\times\text{K}}1473\text{K}}\right) = 304,5$ .

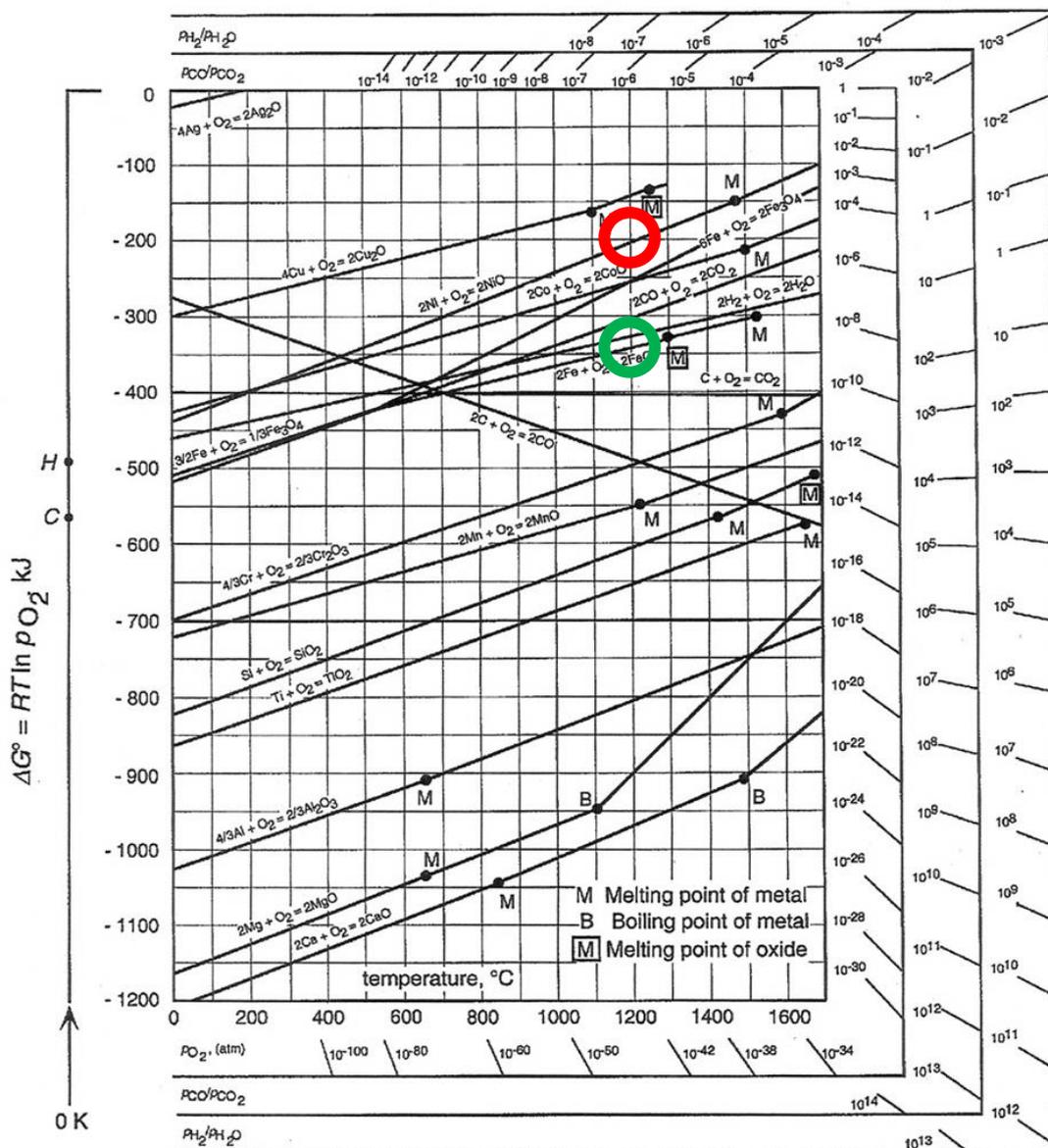


Figura 6. Obtenção da constante de equilíbrio.

<sup>2</sup> 2 mols de Fe reagem com 1 mol de  $\text{O}_2$  e 2 mols de Ni reagem com mais 1 mol de  $\text{O}_2$ .

### Estimativa das variações de entalpia e entropia padrão

Como  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  em temperatura constante, pode-se fazer uma estimativa dos valores de variação de entalpia e variação de entropia padrão a partir do diagrama. Quando  $T = 0 \text{ K}$ ,  $\Delta G^0 = \Delta H^0$ , e o coeficiente angular da “reta” de energia livre de Gibbs é a variação de entropia padrão. Exemplo é dado na Figura 7 para obtenção destes valores da reação de oxidação do cobre (curva azul). Em  $T = 0 \text{ K}$ ,  $\Delta H^0 = -330 \text{ kJ/mol}$ , pelo diagrama. O coeficiente angular da reta,  $\Delta S^0$ , é  $\frac{-200 - (-300)}{800 - 0} = 0,125 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\times\text{K}}$ . Esta estimativa é só uma aproximação, uma vez que a curva de variação de energia livre de Gibbs nas condições padrão não segue necessariamente uma reta, embora a aproximação seja bem válida para a maior parte dos casos.

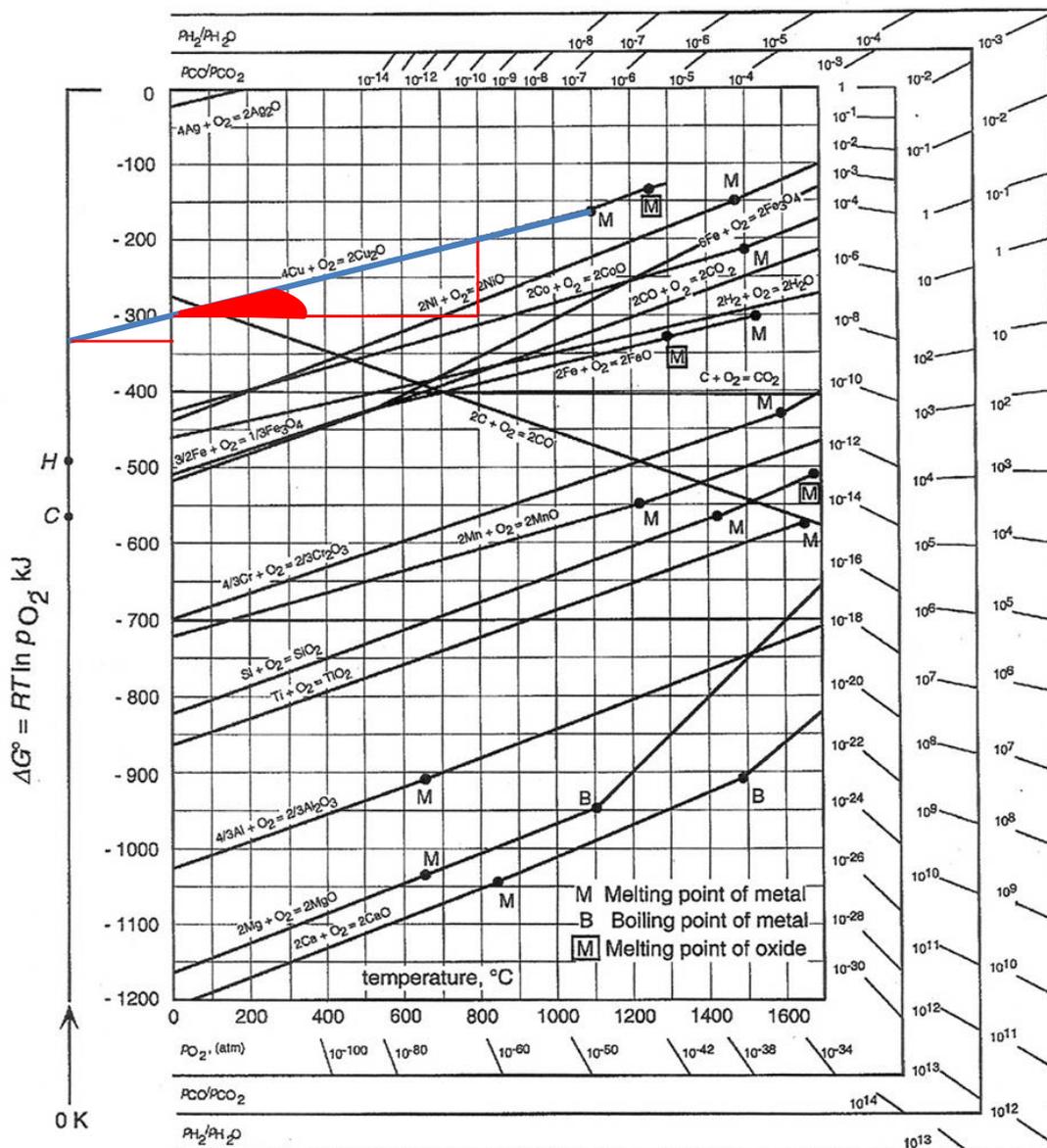


Figura 7. Obtenção de variação de entalpia e entropia padrão.

### Obtenção do potencial de oxigênio em condições padrão

A obtenção do potencial é feita ligando-se uma reta que passe por dois pontos: reação de interesse na temperatura escolhida (a qual fornece do valor de  $\Delta G^0$  para a reação) e a origem (zero Kelvin,  $\Delta G^0 = 0$ ). A leitura do potencial é feita na escala do potencial de oxigênio, como mostrado na Figura 8. Ressalta-se novamente que este é o potencial de oxigênio de equilíbrio da reação nas condições padrão.

A obtenção do potencial pode ser feita de forma não gráfica ao se calcular  $p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$ .

Para facilitar a obtenção deste valor, Richardson criou um adendo ao diagrama de Ellingham,

que mostrava somente a variação de energia livre de Gibbs, ao introduzir a escala para uma leitura mais rápida do potencial de oxigênio.

A escala do diagrama pode ser criada ao se observar que  $\Delta G^0 = RT \ln(p_{O_2})$  forma uma reta de  $\Delta G^0$  em função de T quando o potencial de oxigênio é constante, com inclinação da reta  $R \ln(p_{O_2})$  e passando pela origem  $\Delta G^0 = 0, T = 0$ .

A Figura 8 mostra a obtenção do potencial de oxigênio no equilíbrio da reação de oxidação de cobre a 1000 °C, que é cerca de  $10^{-7}$  atm, e da oxidação do níquel a 600 °C, que é cerca de  $10^{-19}$  atm.

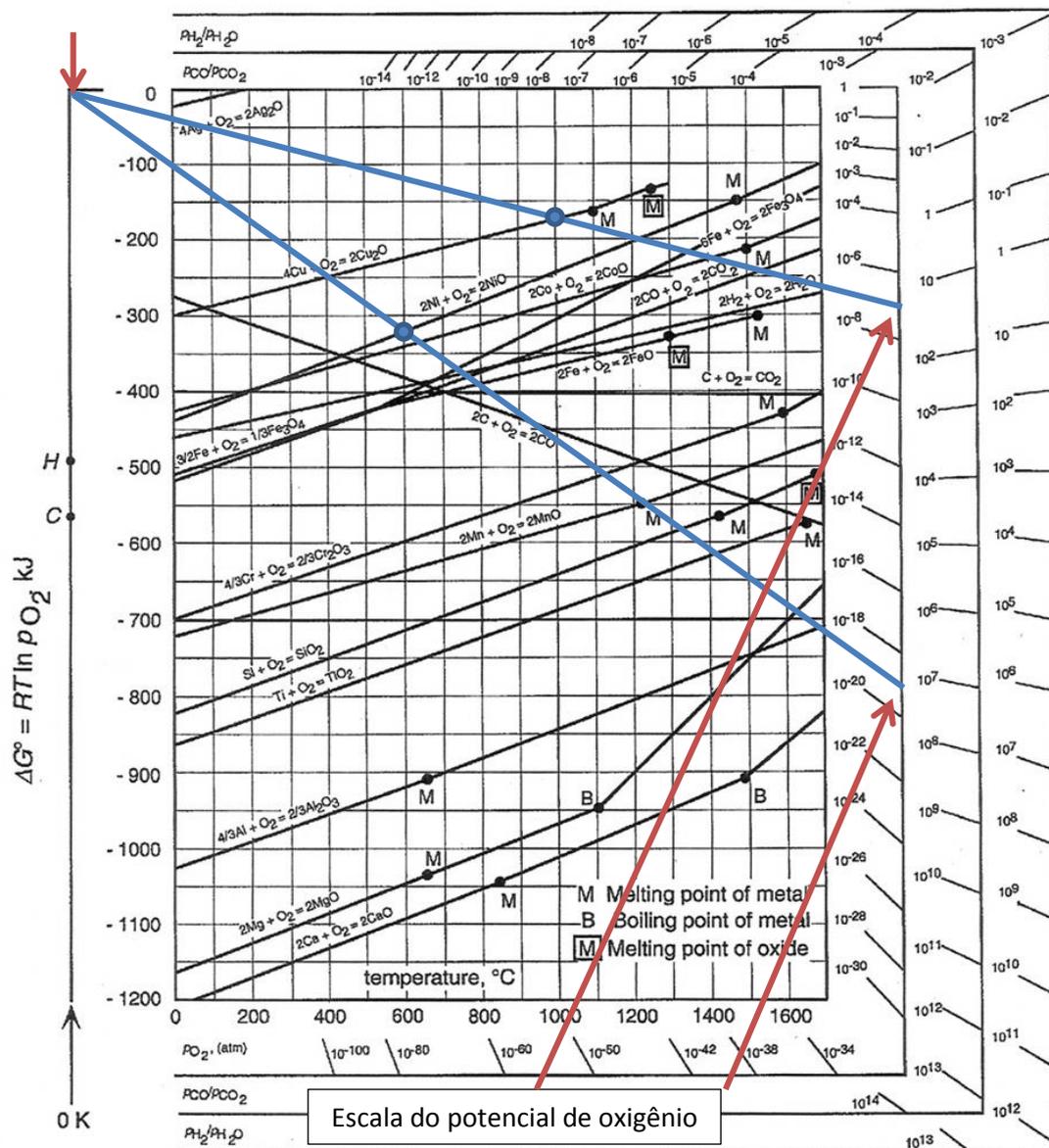


Figura 8. Obtenção do potencial de oxigênio em condições padrão.

### Obtenção da composição de equilíbrio de misturas gasosas CO/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

A leitura das composições de equilíbrio das misturas CO/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O é semelhante à leitura do potencial de oxigênio. O procedimento de obtenção também é semelhante. Para as reações

$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  e  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , as constantes de equilíbrio são dadas por  $K = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \times p_{\text{O}_2}}$  e

$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}}$ . Sabendo-se então os valores de  $K$  para várias temperaturas e o respectivo

potencial de oxigênio, pode-se calcular as razões CO/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O como  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = \sqrt{K \times p_{O_2}}$  e

$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \sqrt{K \times p_{O_2}}$ . Com isto, constrói-se a escala mostrada na [Figura 9](#).

Para se utilizar o gráfico, basta seguir procedimento semelhante ao utilizado para a obtenção do potencial de oxigênio. A reta passando pelo ponto C e pelo ponto da curva de energia livre de uma reação em certa temperatura irá fornecer a composição da mistura de equilíbrio CO/CO<sub>2</sub> nas condições padrão. Analogamente, a reta passando pelo ponto H e pelo ponto da curva de energia livre da reação em uma dada temperatura fornece a composição de equilíbrio H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

Como exemplo, mostra-se a obtenção da composição da mistura CO/CO<sub>2</sub> para redução de cobre a 200 °C (10<sup>-12</sup> atm) e da mistura H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O para redução de silício a 700 °C (10<sup>8</sup> atm).

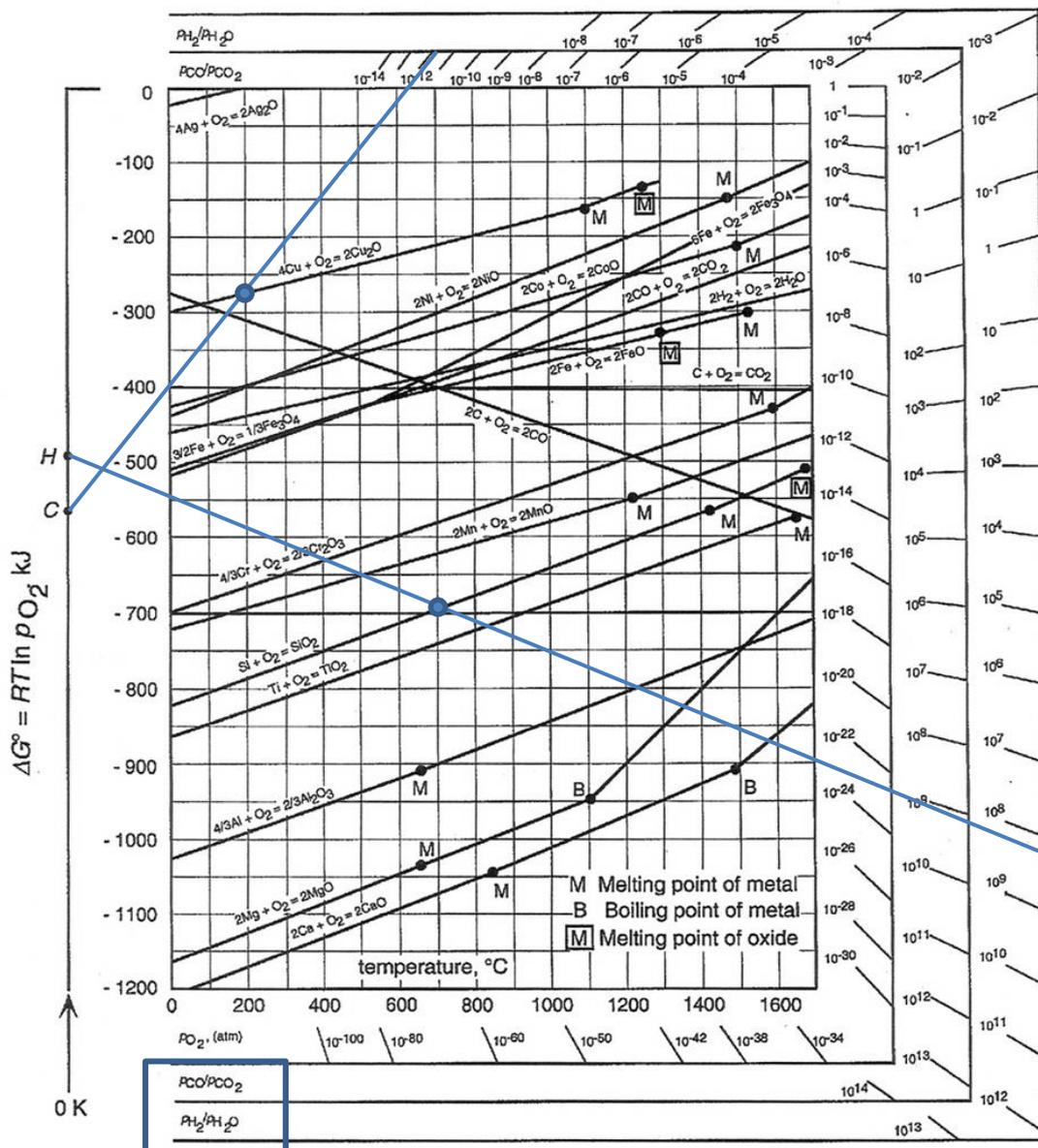


Figura 9. Obtenção da composição de equilíbrio  $CO/CO_2$  e  $H_2/H_2O$  nas condições padrão.

## Referências

Darken, L. S., & Gurry, R. W. (1953). *Physical chemistry of metals*. Nova Iorque: McGraw-Hill Book Co.

DeHoff, R. T. (1993). *Thermodynamics in materials science*. Nova Iorque: McGraw-Hill Book Co.

Gaskell, D. R. (1981). *Introduction to metallurgical thermodynamics* (2ª ed.). Nova Iorque: McGraw-Hill Book Co.