

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

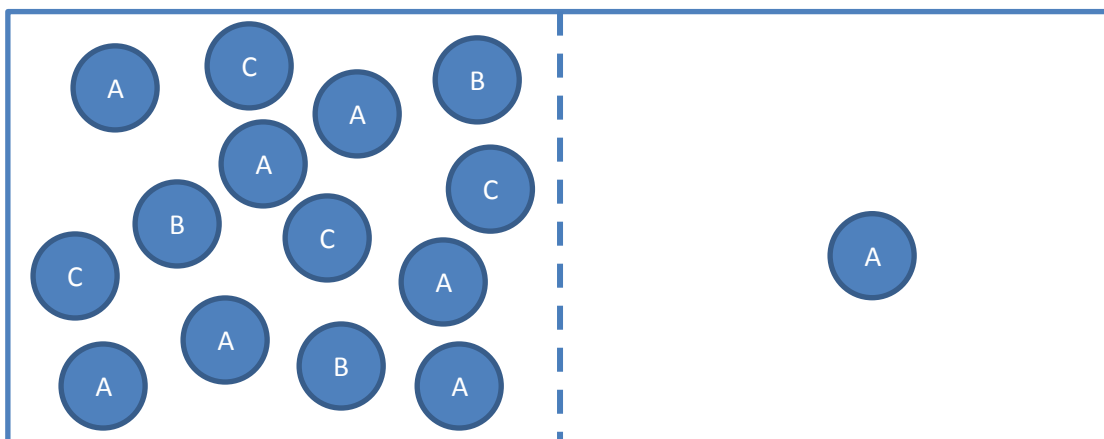


Figura 1. Compartimento contendo uma mistura gasosa ideal separada de outra fase gasosa contendo menor pressão parcial de A por uma membrana permeável apenas ao gás A.

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.

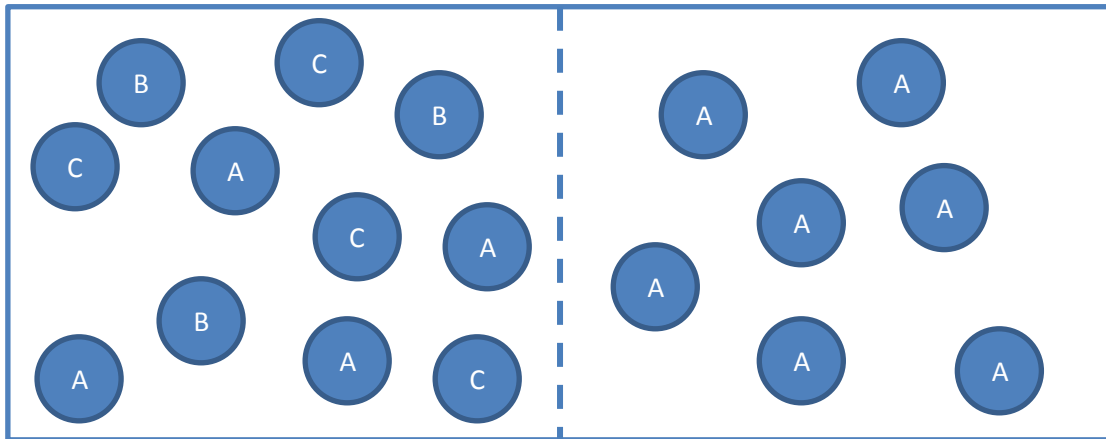


Figura 2. Configuração de equilíbrio entre duas fases gasosas separadas por membrana permeável apenas ao gás A. A pressão parcial do gás A é igual nos dois compartimentos.

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.

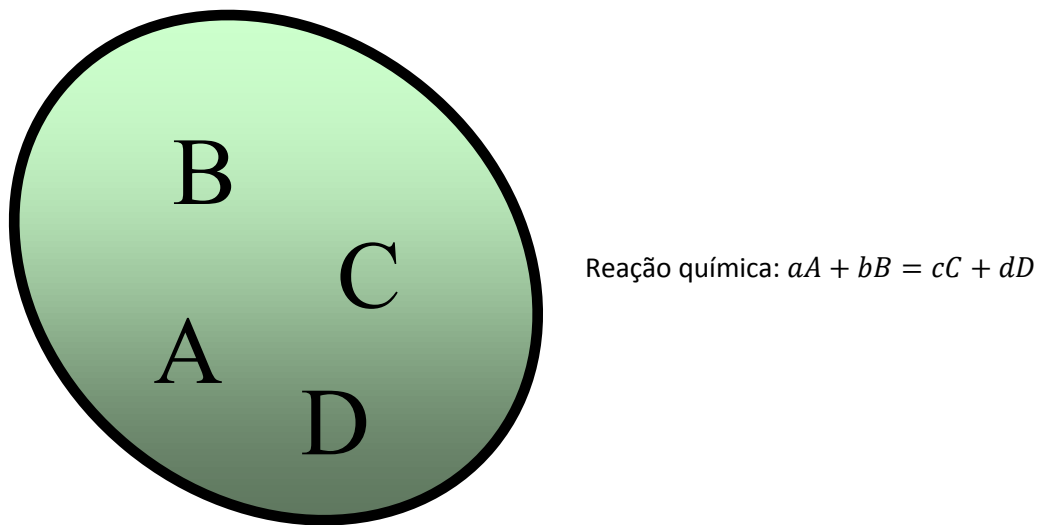


Figura 3. Mistura de gases ideais apresentando uma reação química.

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.

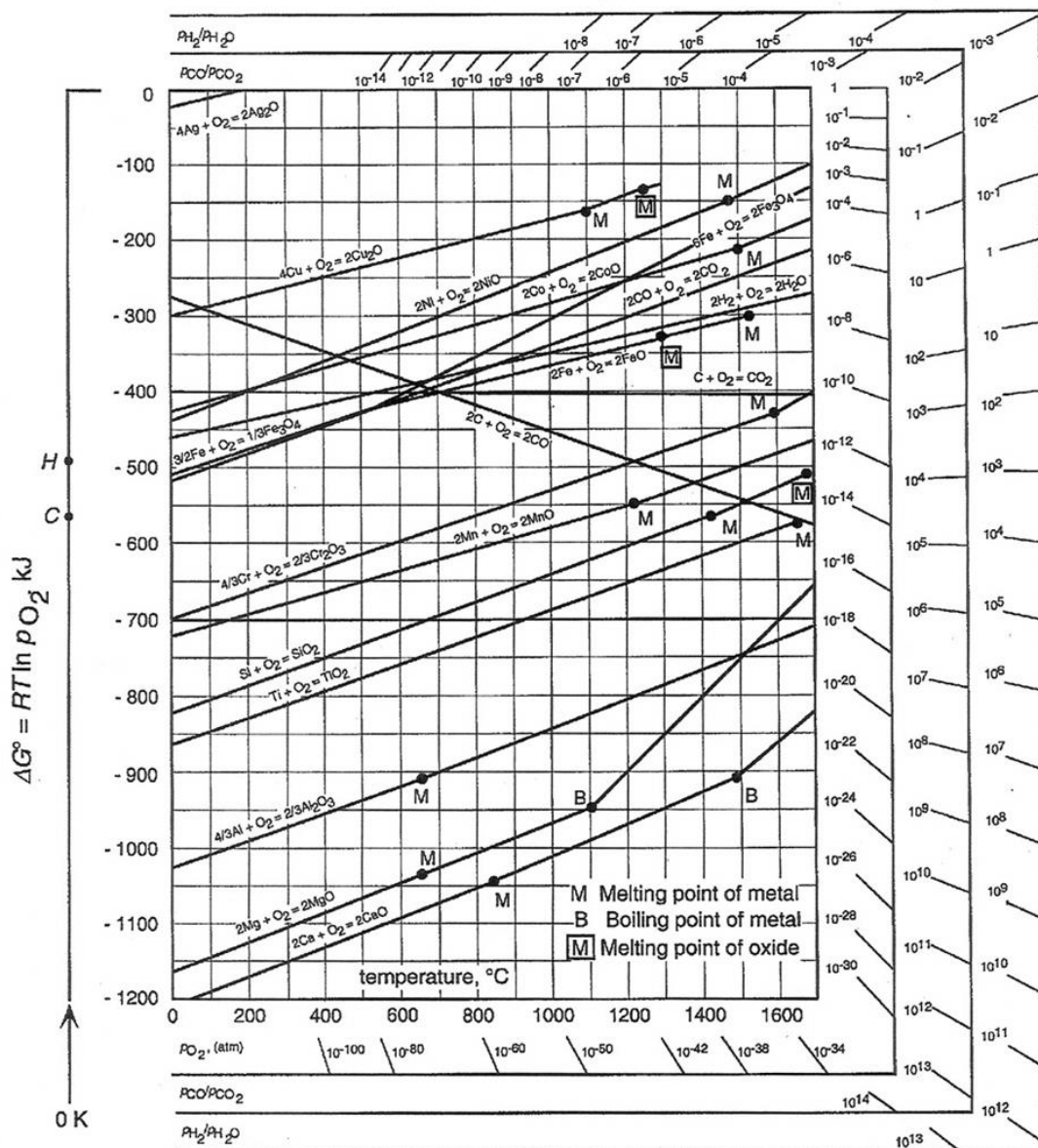


Figura 4. Diagrama de Ellingham-Richardson para alguns óxidos selecionados¹.

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;

¹ <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 (ΔH^0) e da variação de entropia de reação padrão (ΔS^0);
- Obtenção do potencial de oxigênio EM CONDIÇÕES PADRÃO;
- Obtenção da composição de equilíbrio de misturas gasosas CO/CO₂ e H₂/H₂O.

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.

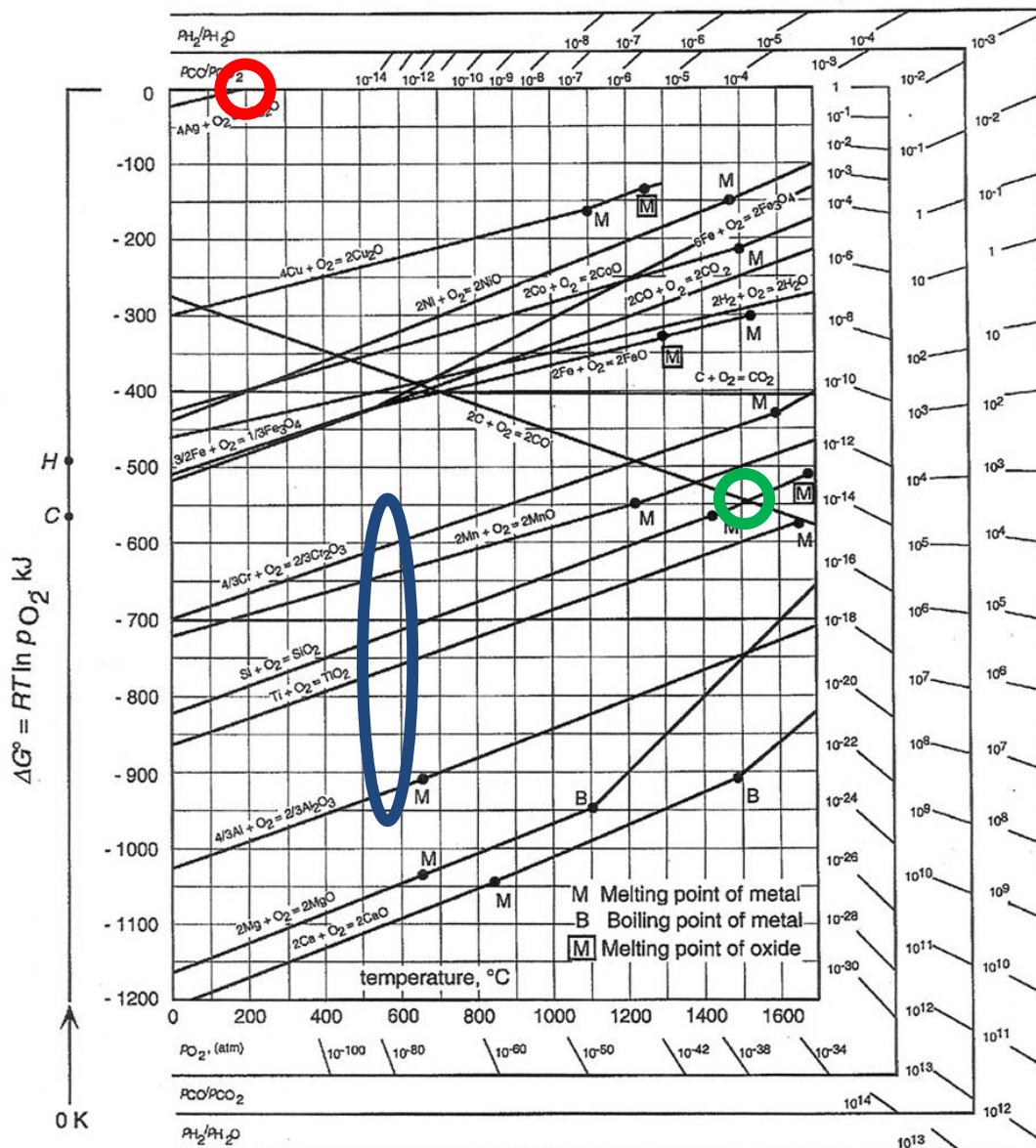


Figura 5. Sentido espontâneo de uma reação química no diagrama de Ellingham-Richardson.

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 O_2 , enquanto a oxidação de níquel (círculo vermelho) possui energia livre de Gibbs de -200 kJ/mol O_2 . A reação $\text{Fe} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{FeO}$ possui então variação de energia livre de Gibbs² de $-140/2 = -70$ kJ/mol.

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

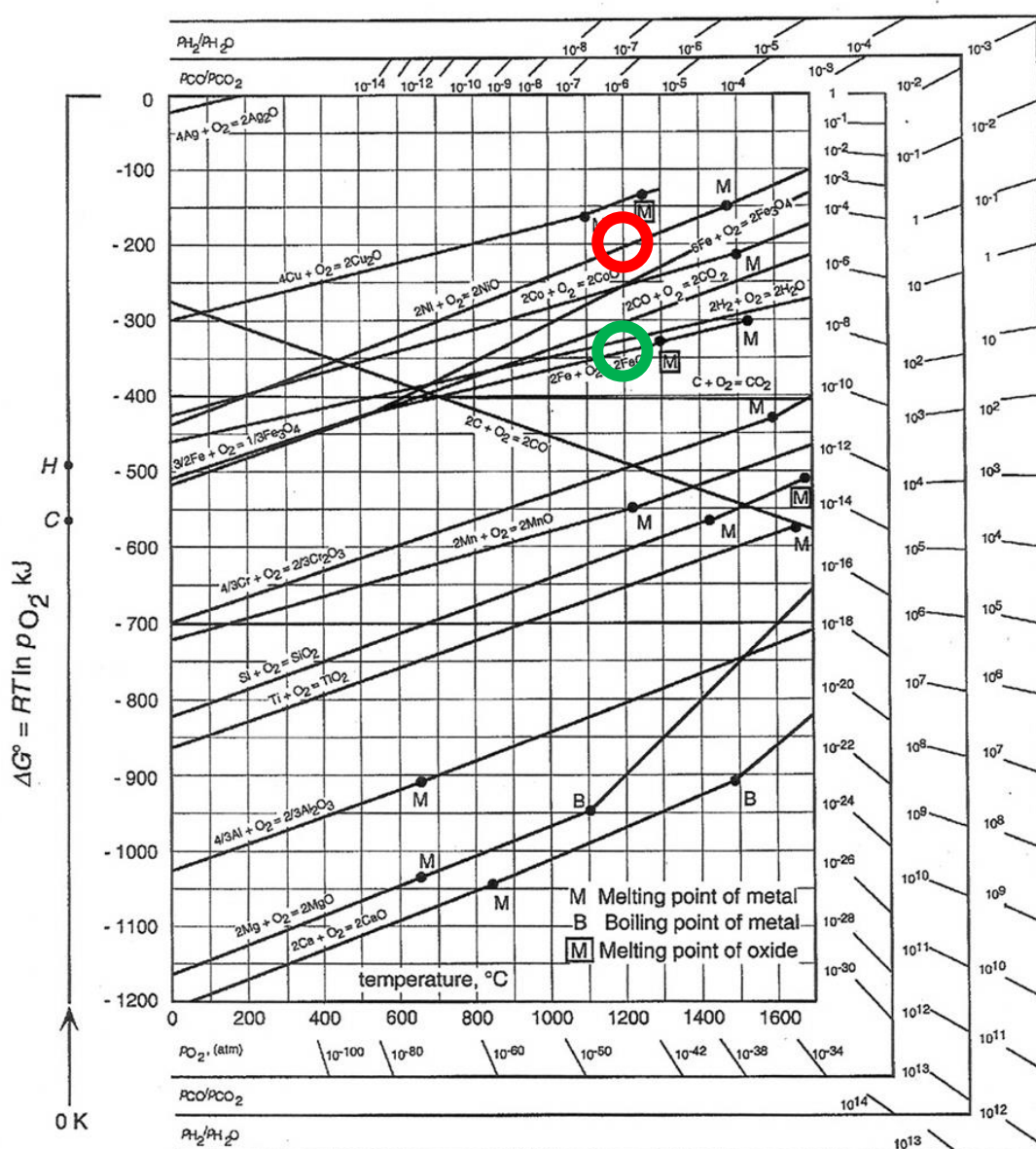


Figura 6. Obtenção da constante de equilíbrio.

² 2 mols de Fe reagem com 1 mol de O_2 e 2 mols de Ni reagem com mais 1 mol de 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, ΔS^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.

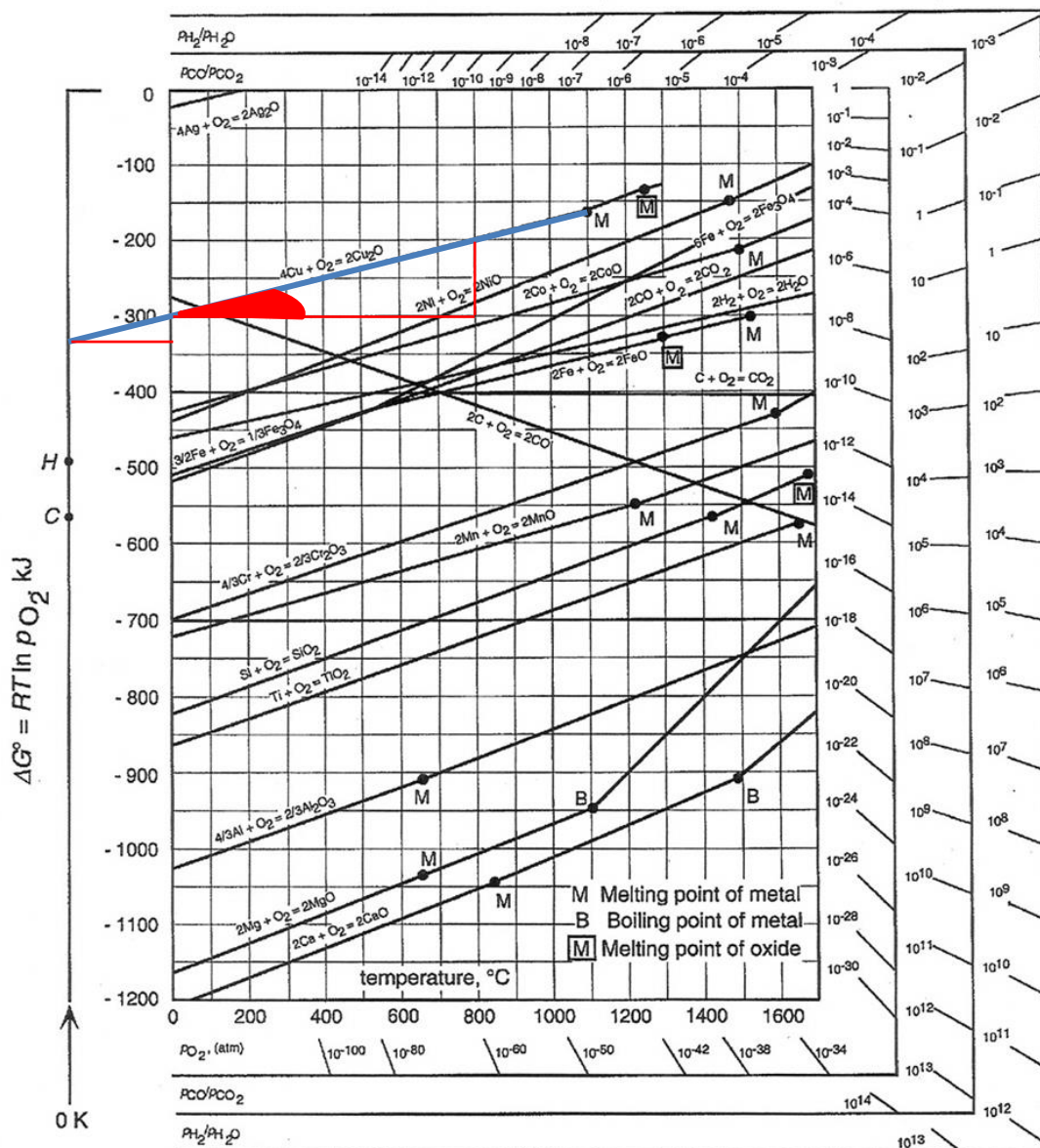


Figura 7. Obtenção de variação de entalpia e entropia padrão.

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 ΔG^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 ΔG^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.

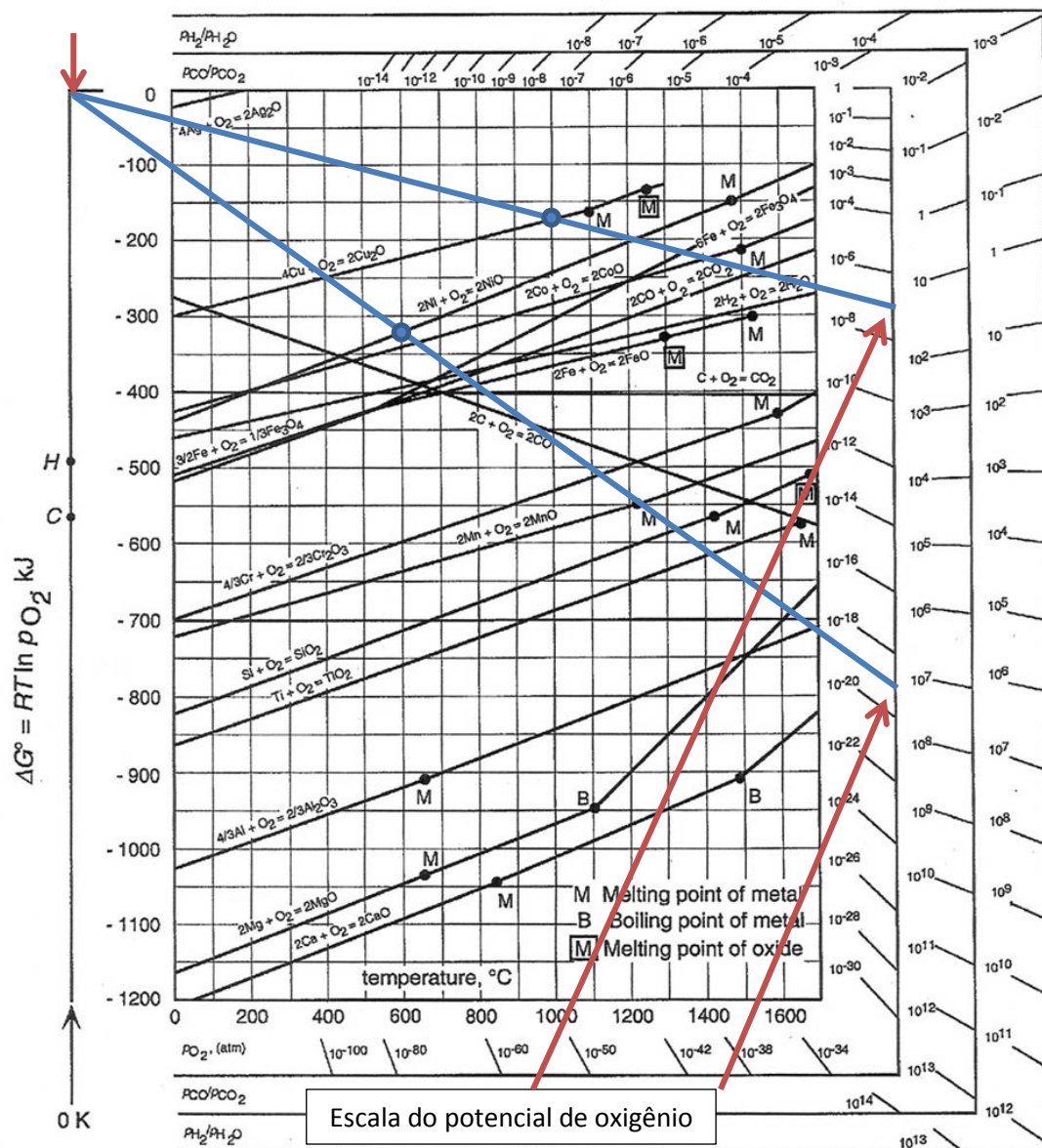


Figura 8. Obtenção do potencial de oxigênio em condições padrão.

Obtenção da composição de equilíbrio de misturas gasosas CO/CO₂ e H₂/H₂O.

A leitura das composições de equilíbrio das misturas CO/CO₂ e H₂/H₂O 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/CO₂ e H₂/H₂O 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/CO₂ 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 H₂/H₂O.

Como exemplo, mostra-se a obtenção da composição da mistura CO/CO₂ para redução de cobre a 200 °C (10⁻¹² atm) e da mistura H₂/H₂O para redução de silício a 700 °C (10⁸ atm).

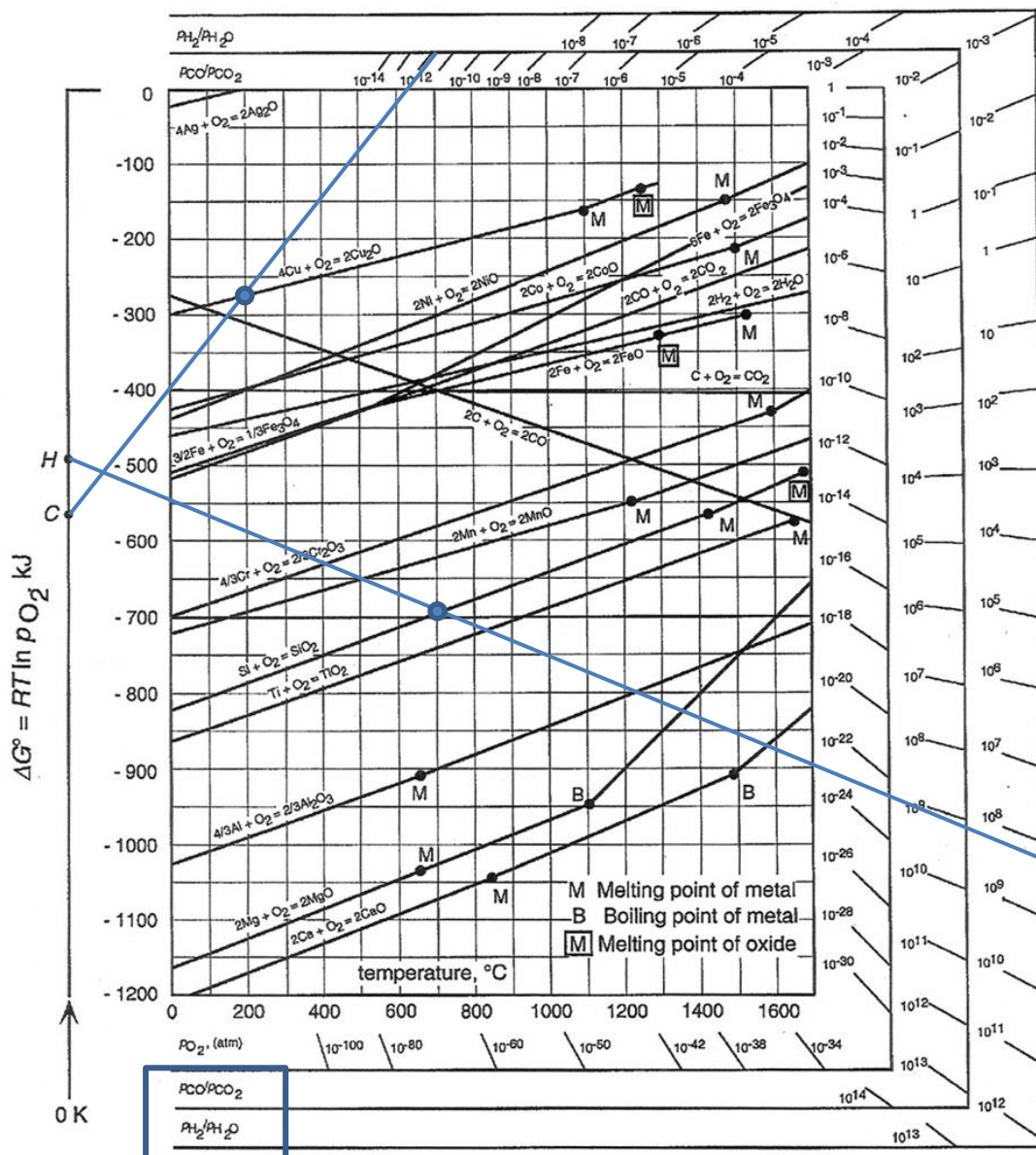


Figura 9. Obtenção da composição de equilíbrio CO/CO_2 e H_2/H_2O nas condições padrão.

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.