

PQI 3222 – Química Ambiental e Fundamentos de Termodinâmica



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Engenharia Ambiental

Na aula de hoje:

- O cálculo de equilíbrio químico.

Mas antes...

- Potencial químico de composto na mistura.
- Balanço de massa em meios reacionais.

Potencial químico de composto em mistura

- O potencial químico não é definido a menos de uma constante dependente da temperatura.
- Ele é relacionado a um *estado de referência* na mesma temperatura.
- A relação entre o potencial químico em um determinado estado e o potencial químico no estado de referência é dada por meio da *atividade*.

$$\mu_i(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^{ref}(T, P^{ref}, \mathbf{x}^{ref}) + RT \ln a_i$$

Definições de estado de referência

- Misturas em fase líquida: **composto puro em fase líquida**, na temperatura do sistema e pressão igual a 1,0 bar:

$$\mu_i^L(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^L(T, P^{ref} = 1,0 \text{ bar}, x_i^{ref} = 1,0) + RT \ln a_i$$

- Em algumas situações, a atividade pode ser aproximada pela fração molar:

$$\mu_i^L(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^L(T, P^{ref} = 1,0 \text{ bar}, x_i^{ref} = 1,0) + RT \ln x_i$$

Definições de estado de referência

- Misturas em fase vapor: **composto puro em estado de gás ideal**, na temperatura do sistema e pressão igual a 1,0 bar:

$$\mu_i^V(T, P, \mathbf{y}) = \mu_i^V(T, P^{ref} = 1,0 \text{ bar}, y_i^{ref} = 1,0) + RT \ln a_i$$

- Em pressões baixas, a atividade pode ser aproximada pela pressão parcial em bar:

$$\mu_i^V(T, P, \mathbf{y}) = \mu_i^V(T, P^{ref} = 1,0 \text{ bar}, y_i^{ref} = 1,0) + RT \ln \left(\frac{y_i P}{1,0 \text{ bar}} \right)$$

Definições de estado de referência

- Sistema em solução aquosa: **composto diluído em solução aquosa ideal e concentração unitária**, na temperatura do sistema e pressão igual a 1,0 bar:

$$\mu_i^{aq}(T, P, \mathbf{c}) = \mu_i^{aq}(T, P^{ref} = 1,0 \text{ bar}, c_i^{ref} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + RT \ln a_i$$

- Em concentrações baixas, a atividade pode ser aproximada pela própria concentração:

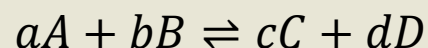
$$\begin{aligned} \mu_i^{aq}(T, P, \mathbf{c}) \\ = \mu_i^{aq}(T, P^{ref} = 1,0 \text{ bar}, c_i^{ref} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + RT \ln \left(\frac{c_i}{1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) \end{aligned}$$

Portanto

- Existem estados de referência apropriados para cada tipo de sistema.
- O estado de referência sempre deve estar *na mesma temperatura* do sistema.
- O estado de referência tem *pressão e composição* fixas e especificadas.
- Em muitos casos, a relação entre o sistema e a referência, feita pela atividade, resulta em uma equação simples.

Reação química

- Uma reação química “genérica” pode ser escrita como:



em que:

- ✓ A, B, C e D são as substâncias
- ✓ a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos.
- ✓ Convencionamos que os coeficientes estequiométricos dos reagentes são negativos, e dos produtos, positivos.

Grau de avanço de uma reação química

- Define-se *grau de avanço* de uma reação como:

$$\chi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

em que ν_i é o coeficiente estequiométrico correspondente, e n_i^0 é a quantidade inicial do composto.

- O grau de avanço **não depende** do composto escolhido;
- O grau de avanço **pode ser negativo!**

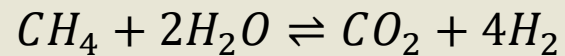
Grau de avanço de uma reação química

- A quantidade de cada composto é função:
 - ✓ de sua quantidade inicial, e
 - ✓ do grau de avanço da reação:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \chi$$

Exercício

- Seja a reação de reforma do metano para produção de hidrogênio, que ocorre em fase vapor:



Um reator é alimentado com metano e água em proporção 1:5. Caso 75% do metano se converta em dióxido de carbono, qual a composição final?

Estado de equilíbrio

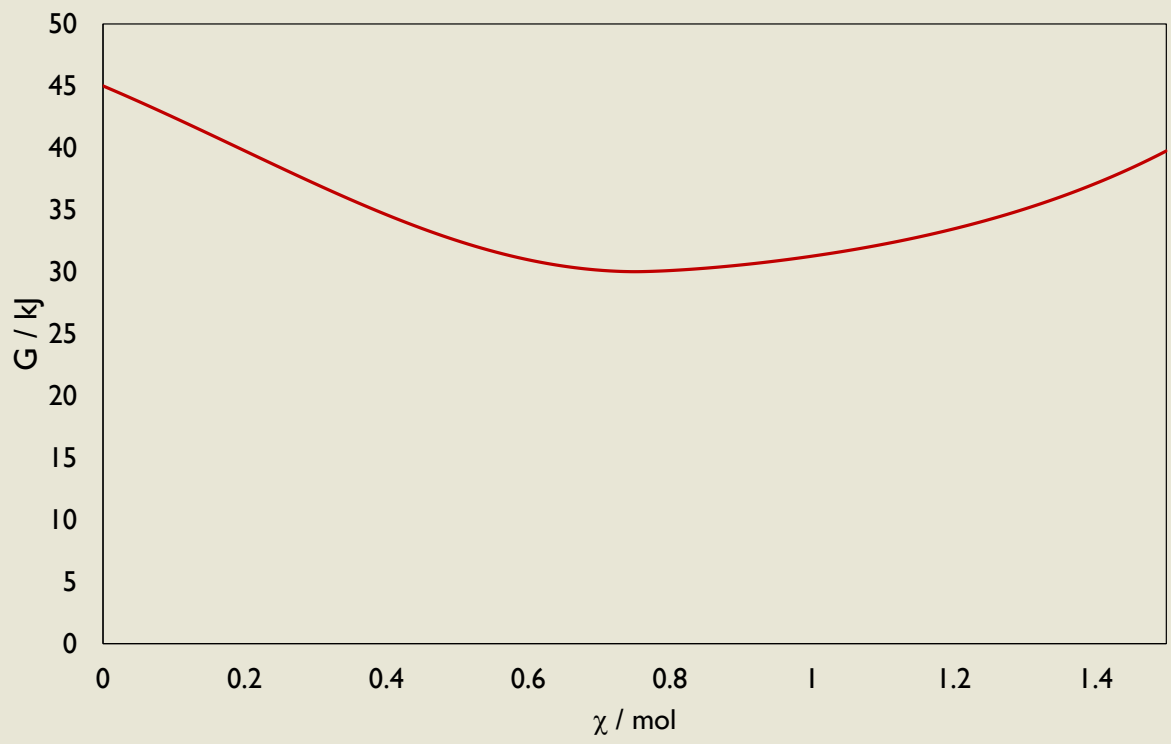
- A pergunta fundamental:

Dada uma certa mistura reacional, mantida a uma temperatura T e pressão P constantes, qual o estado de equilíbrio correspondente?

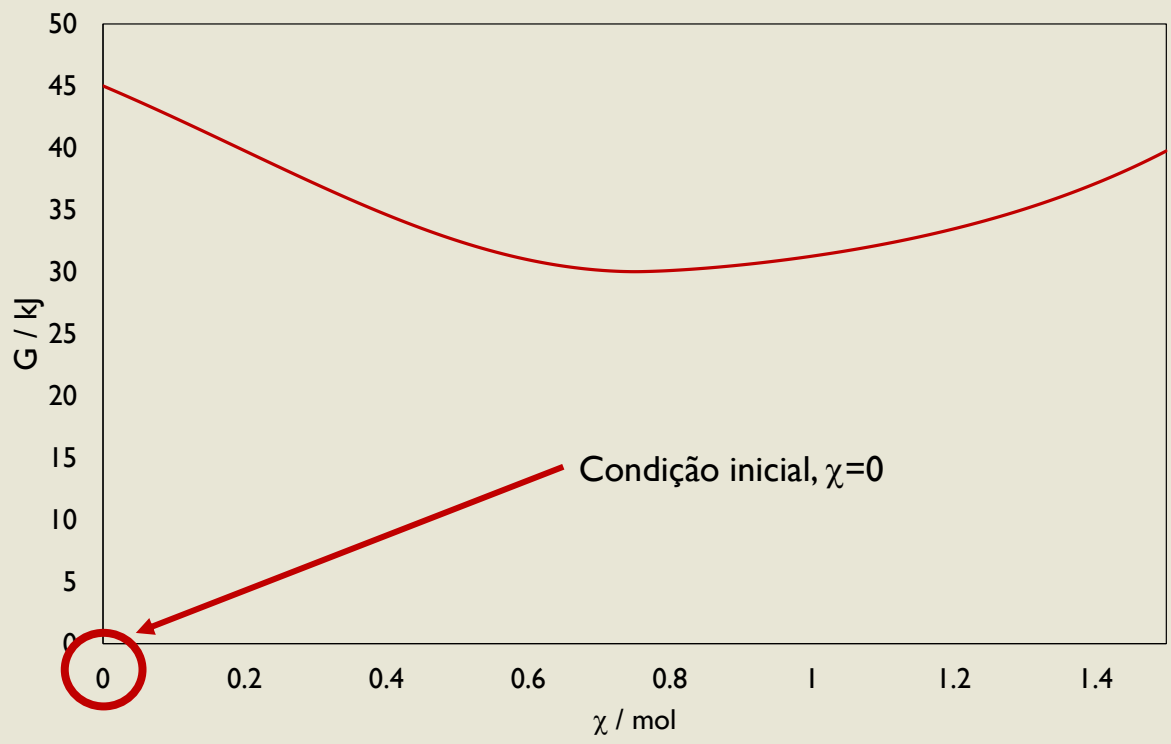
- A resposta: o estado de equilíbrio é dado pelo ponto de mínimo da energia de Gibbs.

$$G = G(T, P, \mathbf{n}) = G(T, P, \mathbf{n}^0, \chi)$$

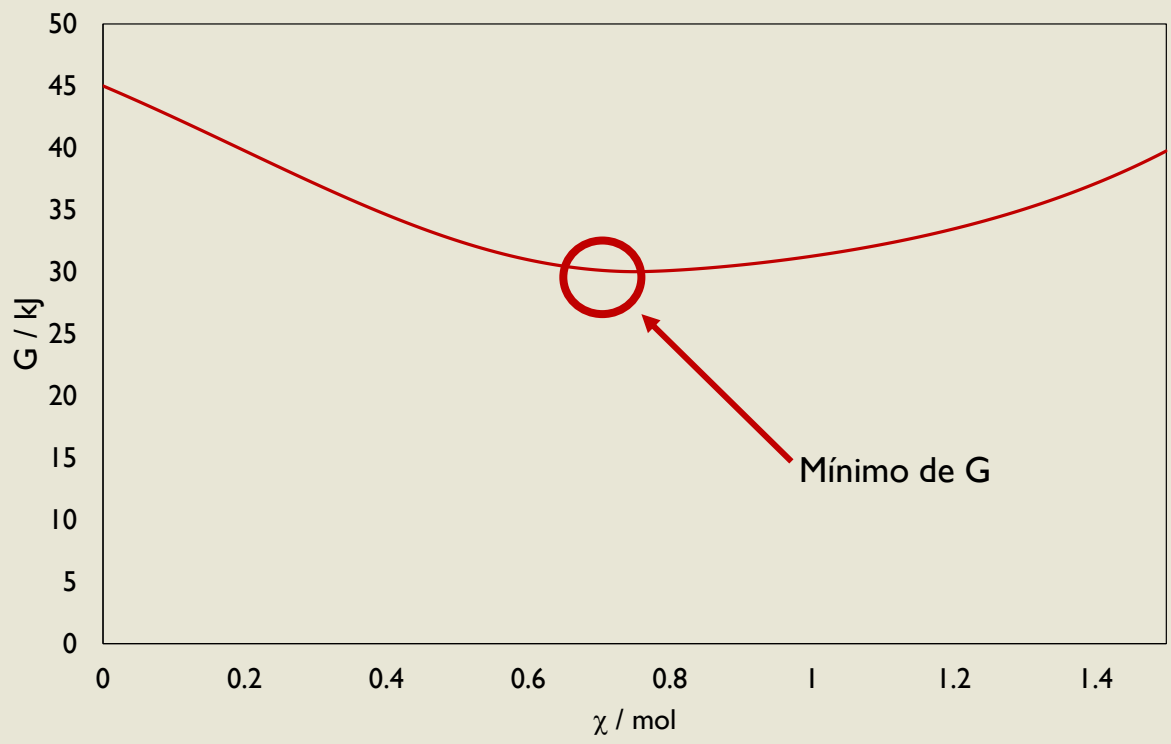
PQI 3222 – Equilíbrio químico



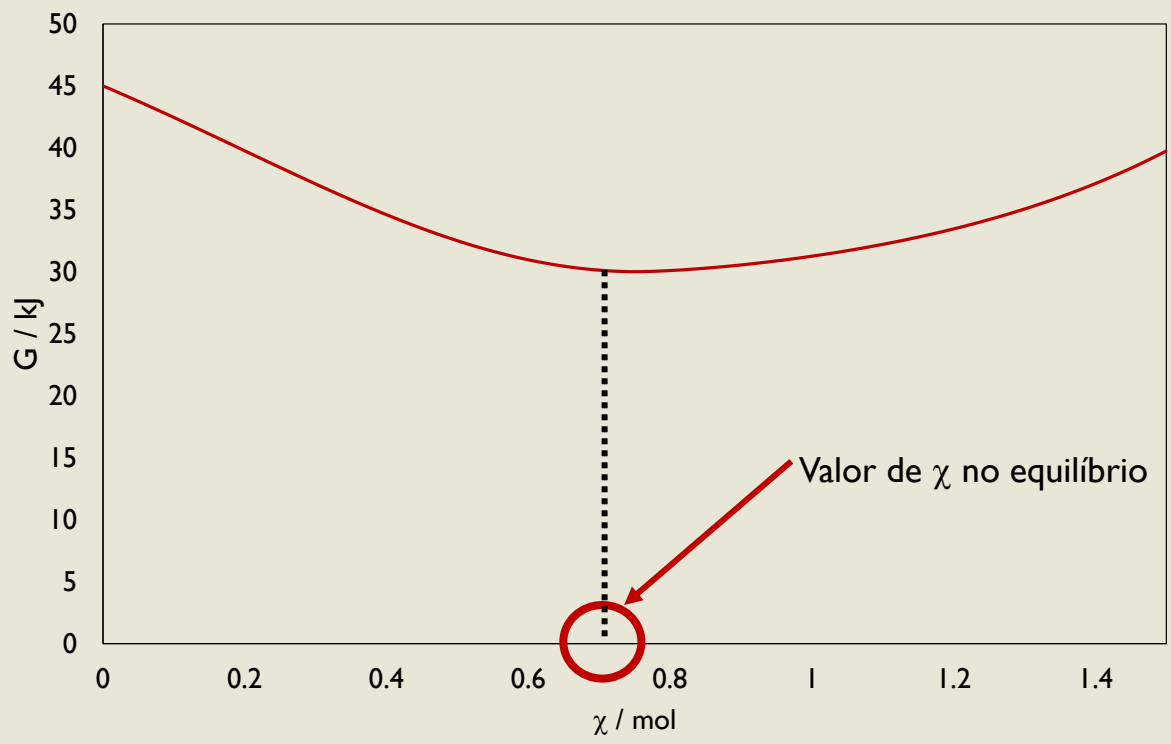
PQI 3222 – Equilíbrio químico



PQI 3222 – Equilíbrio químico



PQI 3222 – Equilíbrio químico



Calculando o equilíbrio

- Escrevemos a forma geral de G , e explicitamos χ e as atividades:

$$G = \sum_j n_j \mu_j = \sum_j (n_j^0 + \nu_j \chi) (\mu_j^{ref} + RT \ln a_j)$$

que resulta em:

$$G = \sum_j n_j^0 \mu_j^{ref} + \chi \sum_j \nu_j \mu_j^{ref} + \sum_j (n_j^0 + \nu_j \chi) (RT \ln a_j)$$

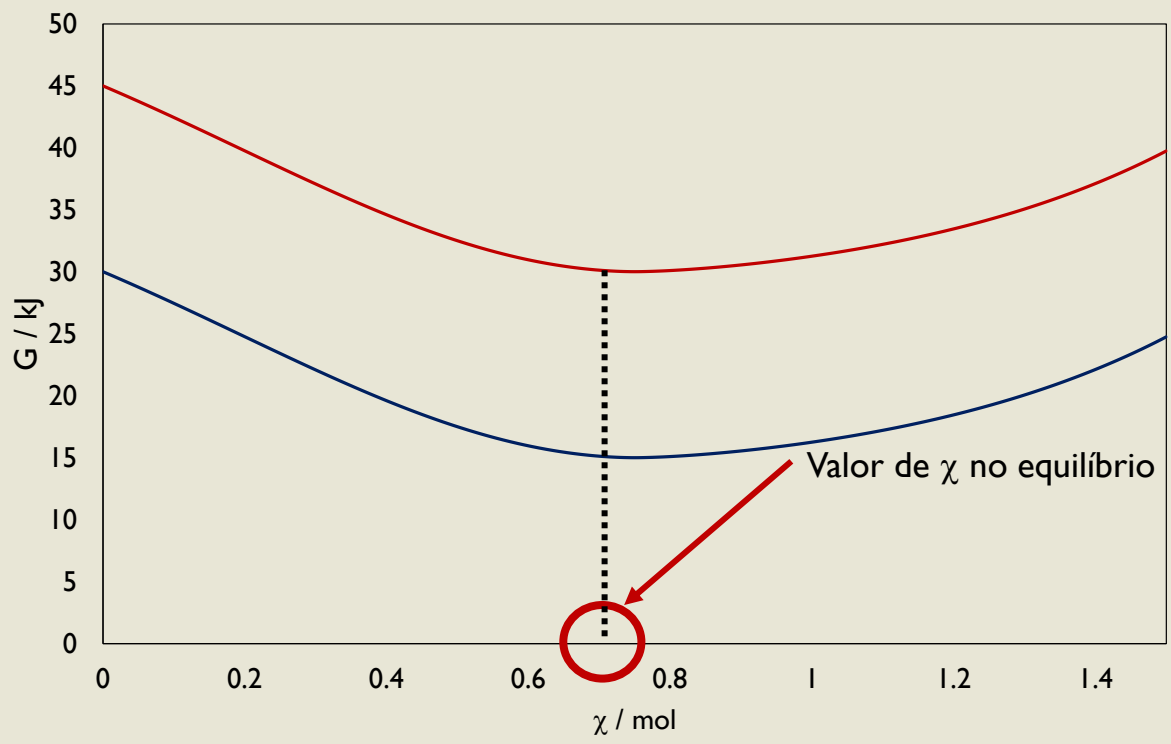
Calculando o equilíbrio

- Primeiro termo:

$$\sum_j n_j^0 \mu_j^{ref}$$

- Esse termo é constante, e *não altera o valor de χ no ponto mínimo!* Pode ser desconsiderado no cálculo.

PQI 3222 – Equilíbrio químico



Calculando o equilíbrio

- Segundo termo:

$$\chi \sum_j \nu_j \mu_j^{ref}$$

- O somatório depende somente dos estados de referência. Ele é função *somente da temperatura*, portanto. Pode-se escrever, simplesmente:

$$\ln K(T) = -\frac{1}{RT} \sum_j \nu_j \mu_j^{ref} = -\frac{\Delta_r G^{ref}(T)}{RT}$$

Calculando o equilíbrio

- Constante de equilíbrio:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r G^{ref}(T)}{RT} = \ln K(T_0) - \frac{\Delta_r H^{ref}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

- Reações endotérmicas: $K(T)$ aumenta com a temperatura
- Reações exotérmicas: $K(T)$ diminui com a temperatura

Calculando o equilíbrio

- Terceiro termo:

$$\sum_j (n_j^0 + v_j \chi)(RT \ln a_j)$$

- A atividade também é função do grau de avanço (por meio da composição).
- Para uma dada condição inicial (\mathbf{n}_0), cada grau de avanço fornece uma composição determinada e, portanto, um conjunto de atividades determinadas.

Calculando o equilíbrio

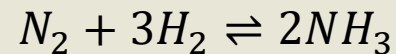
- Desse modo, a função que deve ser minimizada é:

$$g(\chi) = -\chi \ln K(T) + \sum_j n_j \ln a_j$$

- Vamos fazer um exemplo em conjunto.

Exemplo

- Seja o equilíbrio na formação da amônia em fase vapor:



- A constante de equilíbrio dessa reação, *tal como escrita*, considerando o estado de referência de gás ideal a 1,0 bar e temperatura T, é dada por:

$$\ln K(T) = 13,236 + 11051 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right)$$

Exemplo

- Considere que um reator catalítico tem uma alimentação estequiométrica ($N_2:H_2 = 1:3$). Considere que o reator opera a 700,0 K e 200,0 bar. Estime qual será a composição de equilíbrio.
- Na resolução, considere que a mistura em fase vapor se comporta como gás ideal, mesmo nessas altas pressões.

Resolução

- Inicialmente, precisamos estabelecer o que se chama de *base de cálculo*.
- Podemos usar como base um valor de 1,0 mol de N₂.
- Construimos o balanço de massa a partir da relação geral:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \chi$$

Resolução

- Desse modo:

$$n_{N_2} = 1 - \chi$$

$$n_{H_2} = 3 - 3\chi$$

$$n_{NH_3} = 2\chi$$

e (o que é também importante):

$$n_T = 4 - 2\chi$$

Resolução

- A fração molar de cada componente é função do grau de avanço, e é calculada por:

$$y_i(\chi) = \frac{n_i}{n_T}$$

- Finalmente, a atividade também é calculada por:

$$a_i(\chi) = y_i(\chi) \left(\frac{P}{1,0 \text{ bar}} \right)$$

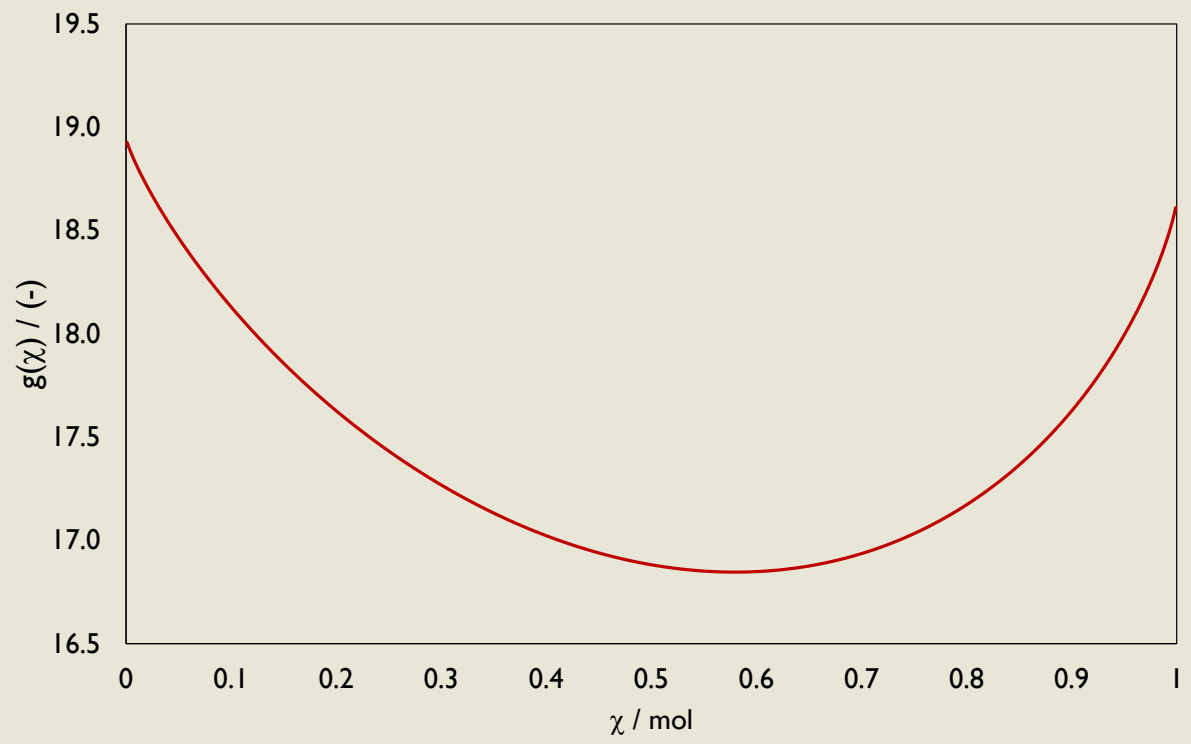
Resolução

- Para resolver o problema, vamos fazer o diagrama da função de χ :

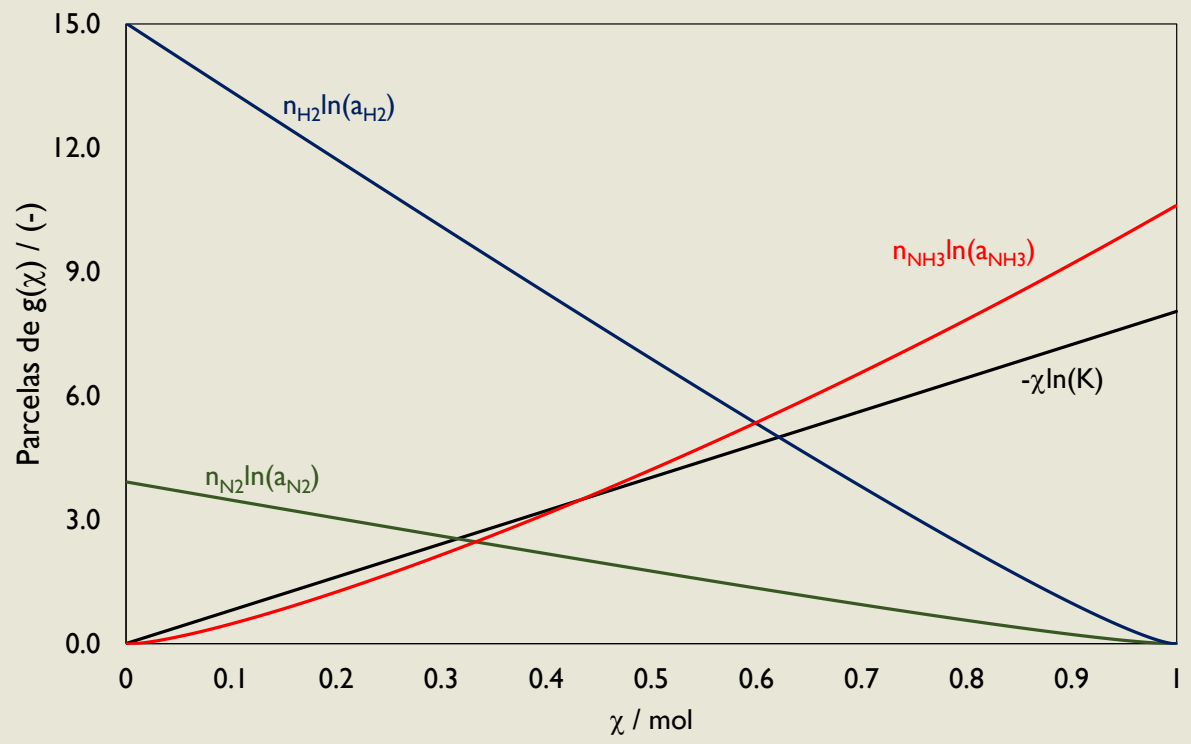
$$g(\chi) = -\chi \ln K(T) + \sum_j n_j \ln a_j$$

usando as expressões correspondentes.

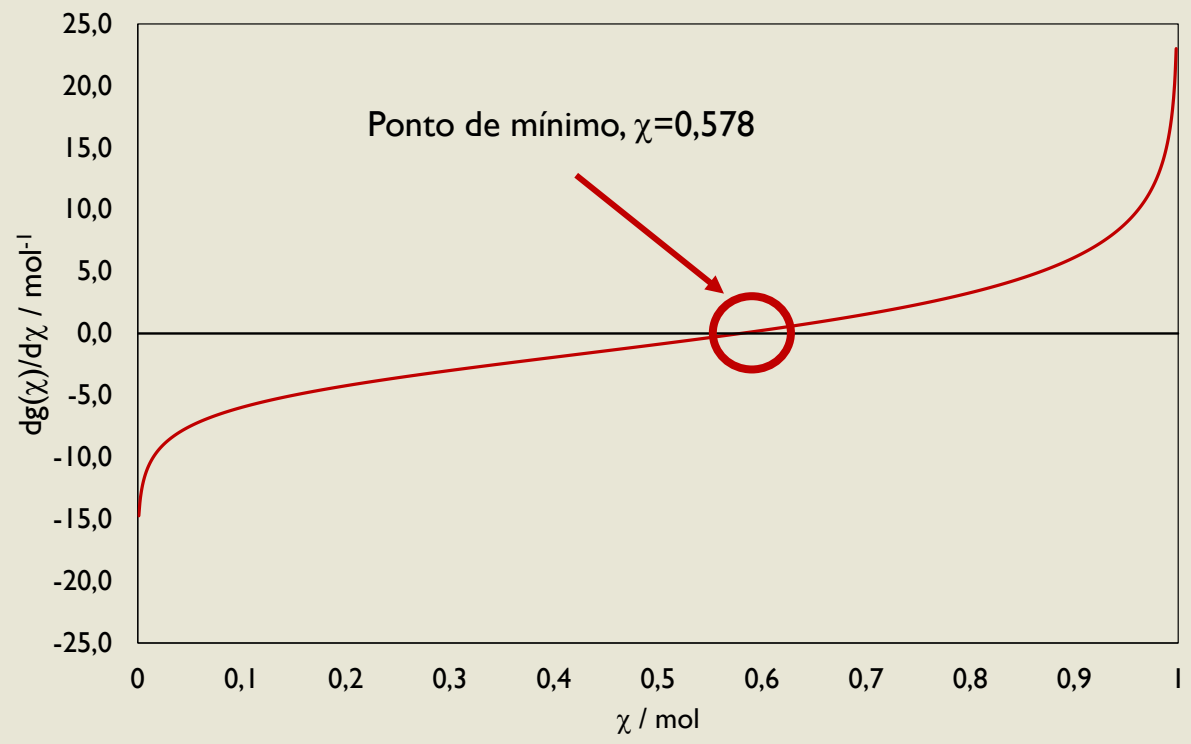
PQI 3222 – Equilíbrio químico



PQI 3222 – Equilíbrio químico



PQI 3222 – Equilíbrio químico



Resolução

- Resultado do cálculo para $\chi = 0,589$:

$$y_{N_2} = 0,148$$

$$y_{H_2} = 0,444$$

$$y_{NH_3} = 0,408$$

Para fechar...

- É possível demonstrar que a condição de equilíbrio é dada pela igualdade:

$$K(T) = \prod_j (a_j)^{\nu_j}$$

que é a relação de equilíbrio que todos conhecemos (chamada de *lei de ação de massas*). Pode-se usar os resultados do exercício para verificar a igualdade.