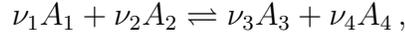


Reações de gás ideal

1 Lei de ação das massas

Vimos que, quando quatro substâncias podem participar da reação,



e constituem uma fase homogênea a temperatura e pressão constantes, chegam no equilíbrio, a equação de reação de equilíbrio,

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4,$$

deve ser satisfeita. Se os constituintes são gases ideais, os potenciais químicos podem ser expressos como,

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln p + \ln x_k),$$

em que os ϕ 's são funções apenas da temperatura. Substituindo na equação de reação de equilíbrio,

$$\begin{aligned} \nu_1(\phi_1 + \ln p + \ln x_1) + \nu_2(\phi_2 + \ln p + \ln x_2) \\ = \nu_3(\phi_3 + \ln p + \ln x_3) + \nu_4(\phi_4 + \ln p + \ln x_4). \end{aligned}$$

Rearranjando a expressão acima,

$$\begin{aligned} \nu_3 \ln x_3 + \nu_4 \ln x_4 - \nu_1 \ln x_1 - \nu_2 \ln x_2 + (\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2) \ln p \\ = -(\nu_3 \phi_3 + \nu_4 \phi_4 - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2), \end{aligned}$$

ou,

$$\ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} p^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2} = -(\nu_3 \phi_3 + \nu_4 \phi_4 - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2).$$

O lado direito é uma quantidade que depende apenas da temperatura. Denotando-a por $\ln K$, em que K é chamada de *constante de equilíbrio*,

$$\ln K = -(\nu_3 \phi_3 + \nu_4 \phi_4 - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2). \quad (1)$$

Obtemos então,

$$\left(\frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} \right)_{\epsilon=\epsilon_e} p^{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2} = K, \quad (2)$$

que é chamada de *lei de ação das massas*. A constante K tem dimensões de pressão na potência $\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2$. A fração envolvendo os valores de equilíbrio dos x 's é uma função do valor de equilíbrio de ϵ , isto é, ϵ_e . Portanto a lei de ação das massas é uma relação entre ϵ_e , T e p .

Se temos mais de dois constituintes iniciais e dois constituintes finais, a lei de ação das massas fica,

$$\left(\frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4} \dots}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \dots} \right)_{\epsilon=\epsilon_e} p^{\nu_3+\nu_4+\dots-\nu_1-\nu_2-\dots} = K,$$

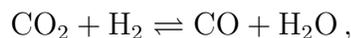
com K dada por,

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 + \dots - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2 - \dots).$$

2 Determinação experimental das constantes de equilíbrio

Vimos que uma mistura de hidrogênio e oxigênio permanecerá indefinidamente sem reagir, a pressão atmosférica e temperatura ambiente. Se aumentamos a temperatura consideravelmente, forma-se vapor de água e o equilíbrio é alcançado. Se a mistura é resfriada rapidamente de forma a não perturbar o equilíbrio, uma análise da composição da mistura mostra os valores das frações molares correspondentes ao equilíbrio a alta temperatura. O equilíbrio foi, de certa forma, “congelado”. Às vezes um método de fluxo é usado. Os gases que reagem são misturados em proporções conhecidas a baixa temperatura, e a mistura flui lentamente através de um tubo longo, em uma temperatura determinada. Os gases permanecem nessa temperatura um tempo suficiente para alcançarem o equilíbrio. A mistura flui então por um capilar, onde é bruscamente resfriada. Os valores de equilíbrio das frações molares são então medidas por uma análise química.

É uma consequência da lei de ação das massas que a constante de equilíbrio correspondente a uma dada temperatura, é independente das quantidades dos produtos originalmente misturadas. Por exemplo, no caso da reação do “gás água”,



a lei de ação das massas requer que, no equilíbrio,

$$\frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}}p^{1+1-1-1} = K,$$

ou,

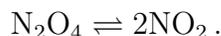
$$\frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}} = \text{constante},$$

em uma dada temperatura, independente das condições iniciais. Para condições que envolvem quantidades iniciais arbitrárias de CO_2 e H_2 , e mantendo a temperatura constante em 1259 K, os valores de equilíbrio das frações molares são dados na tabela 19-1, onde vemos que K permanece praticamente constante.

Mistura original		Mistura no equilíbrio			$K = \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}}$
x_{CO_2}	x_{H_2}	x_{CO_2}	$x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}}$	x_{H_2}	
0,101	0,899	0,0069	0,094	0,805	1,60
0,310	0,699	0,0715	0,2296	0,4693	1,58
0,491	0,509	0,2122	0,279	0,2295	1,60
0,609	0,391	0,3443	0,2645	0,1267	1,60
0,703	0,297	0,475	0,2282	0,0685	1,60

Tabela 19-1. Dados de equilíbrio para a reação de gás de água $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ a 1259 K.

A reação de gás de água é um exemplo de uma reação que não envolve uma variação no número total de moles. Se essa reação ocorre a temperatura e pressão constantes, não há variação no volume. Existem muitas reações nas quais o número total de moles varia. Nesses casos, é possível medir o valor do grau de reação de equilíbrio, simplesmente medindo o volume, ou a densidade, da mistura no equilíbrio. Se ϵ_e é conhecido, a constante de equilíbrio pode ser calculada. Como um exemplo, consideremos a dissociação de tetróxido de nitrogênio, de acordo com a equação,



Se começamos com n_0 moles de N_2O_4 a temperatura T e pressão p , o volume inicial é expresso por,

$$V_0 = n_0 \frac{RT}{p}.$$

Se V_e é o volume no equilíbrio, com as mesmas temperatura e pressão,

$$V_e = [n_0(1 - \epsilon_e) + 2n_0\epsilon_e] \frac{RT}{p},$$

com ϵ_e sendo o grau de dissociação no equilíbrio. Isso pode ser escrito como,

$$V_e = (1 + \epsilon_e)V_0,$$

ou,

$$\epsilon_e = \frac{V_e}{V_0} - 1.$$

Como a densidade ρ é inversamente proporcional ao volume, obtemos,

$$\epsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1.$$

No equilíbrio,

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_0(1 - \epsilon_e)}{n_0(1 + \epsilon_e)}, \text{ e } x_{\text{NO}_2} = \frac{2n_0\epsilon_e}{n_0(1 + \epsilon_e)},$$

portanto a lei de ação das massas fica,

$$\frac{[2\epsilon_e/(1 + \epsilon_e)]^2}{(1 - \epsilon_e)/(1 + \epsilon_e)} p = K,$$

ou,

$$\frac{4\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} p = K.$$

A pressão sempre é medida em atmosferas. Dados numéricos para essa reação estão na tabela 19-2, onde vemos que na temperatura constante de 323 K a constante de equilíbrio permanece praticamente constante, para três valores diferentes de pressão.

Existem muitos outros métodos de medir constantes de equilíbrio. Esse importante assunto é tratado em muitos tratados de físico-química.

Temp. K	p atm	ρ_0 (ar=1)	ρ_e (ar=1)	$\epsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1$	$K = \frac{4\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} p$ atm
	0,124	3,179	1,788	0,777	0,752
323	0,241	3,179	1,894	0,678	0,818
	0,655	3,179	2,144	0,483	0,797

Tabela 19-2. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

3 Calor de reação

A constante de equilíbrio é definida pela equação,

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2).$$

Diferenciando $\ln K$ com respeito a T ,

$$\frac{d}{dT} \ln K = -\left(\nu_3 \frac{d\phi_3}{dT} + \nu_4 \frac{d\phi_4}{dT} - \nu_1 \frac{d\phi_1}{dT} - \nu_2 \frac{d\phi_2}{dT}\right).$$

Como,

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} - \frac{s_0}{R},$$

temos,

$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h_0}{RT^2} - \frac{1}{RT^2} \int c_p dT = -\frac{1}{RT^2} \left(h_0 + \int c_p dT\right),$$

e,

$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h}{RT^2}. \quad (3)$$

Portanto,

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{1}{RT^2} (\nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2),$$

em que todos os h 's se referem à mesma temperatura T e à mesma pressão p . O lado direito tem uma interpretação simples. Se ν_1 moles de A_1 e ν_2 moles de A_2 são convertidos a temperatura e pressão constantes, em ν_3 moles de A_3 e ν_4 moles de A_4 , o calor transferido será igual à entalpia final $\nu_3 h_3 + \nu_4 h_4$

menos a entalpia inicial $\nu_1 h_1 + \nu_2 h_2$. Chamando esse calor de *calor de reação*, denotado por ΔH , temos,

$$\Delta H = \nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2, \quad (4)$$

e,

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (5)$$

A equação acima é chamada *isobárica de van't Hoff*, uma das mais importantes em termodinâmica química.

Podemos reescrever a equação acima,

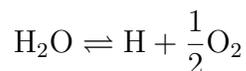
$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R},$$

ou,

$$\Delta H = -2,3R \frac{d \log K}{d(1/T)}. \quad (6)$$

As isobáricas de van't Hoff permitem calcular o calor de reação em qualquer temperatura desejada, uma vez conhecida a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura. Em geral, $\log K$ pode ser medido apenas em um pequeno intervalo de temperatura, no qual a curva é usualmente uma linha reta.

Como exemplo, consideremos a dissociação de vapor de água,



Começando com n_0 moles de vapor e nenhum de hidrogênio ou oxigênio, as frações molares correspondentes a qualquer valor ϵ do grau de dissociação são mostradas na tabela ... No equilíbrio,

$$\left(\frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}} \right)_{\epsilon=\epsilon_e} p^{\nu_3+\nu_4-\nu_1} = K,$$

ou,

$$\frac{\epsilon_e}{1 + \epsilon_e/2} \left(\frac{\epsilon_e/2}{1 + \epsilon_e/2} \right)^{1/2} \frac{p^{1/2}}{\frac{1 + \epsilon_e}{1 + \epsilon_e/2}} = K ,$$

ou,

$$\frac{\epsilon_e^{3/2}}{(2 + \epsilon_e)^{1/2}(1 - \epsilon_e)} p^{1/2} = K .$$

Quando ϵ_e é muito pequeno, essa equação se reduz a,

$$K = \sqrt{\frac{\epsilon_e^3 p}{2}} .$$

Na tabela 19-3 temos valores experimentais de ϵ_e para algumas temperaturas, a pressão atmosférica constante, com os valores correspondentes de K , $\log K$, e $1/T$. O gráfico de $\log K$ versus $1/T$ é mostrado na figura 19-1, onde vemos que os pontos estão sobre uma linha reta com inclinação -13100. Portanto, o calor de dissociação na temperatura média de aproximadamente 1900 K é,

$$\Delta H = -2,3R(-13100) = 250,5 \text{ kJ/mol} .$$

É bastante difícil medir o calor de reação com precisão por métodos calorimétricos diretos. A maioria dos calores de reação são obtidos com o auxílio da isobárica de van't Hoff ou por meio de uma célula reversível. Em poucos casos é possível medir a constante de equilíbrio em um grande intervalo de temperatura, o gráfico de $\log K$ versus $1/T$ tendo uma inclinação variável. Isso indica que o calor de reação depende da temperatura. Na maioria dos casos é impossível obter um gráfico desse tipo, pois a baixas temperaturas a reação não ocorre ou o valor de equilíbrio do grau de reação é muito pequeno para ser medido. No caso da dissociação do vapor de água, o grau de dissociação a temperatura ambiente e pressão atmosférica é em torno de 10^{-27} , o que significa que nessas condições não há dissociação.

Fig. 19-1. Gráfico de $\log K$ versus $1/T$ para a dissociação de vapor de água.

Temperatura K	ϵ_e (medido)	$K = \frac{\epsilon_e^{3/2} p^{1/2}}{(2 + \epsilon_e)^{1/2} (1 - \epsilon_e)} \text{ (atm)}^{1/2}$	$\log K$	$1/T$
1500	$1,97 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-5}$	-5,71	$6,67 \times 10^{-4}$
1561	$3,4 \times 10^{-4}$	$4,48 \times 10^{-5}$	-5,36	$6,41 \times 10^{-4}$
1705	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-5}$	-4,53	$5,87 \times 10^{-4}$
2155	$1,2 \times 10^{-2}$	9×10^{-4}	-3,05	$4,64 \times 10^{-4}$
2257	$1,77 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-3}$	-2,78	$4,43 \times 10^{-4}$
2300	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,95 \times 10^{-3}$	-2,53	$4,35 \times 10^{-4}$

Tabela 19-3. Reação $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ($p = 1 \text{ atm}$).

Para obtermos o calor de reação em qualquer temperatura, é necessário conhecer a dependência das capacidades térmicas com a temperatura, de todos os gases que reagem. Como,

$$\Delta H = \nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2,$$

e,

$$h = h_0 + \int c_p dT,$$

então,

$$\Delta H = \nu_3 h_{03} + \nu_4 h_{04} - \nu_1 h_{01} - \nu_2 h_{02} + \int (\nu_3 c_{p3} + \nu_4 c_{p4} - \nu_1 c_{p1} - \nu_2 c_{p2}) dT.$$

Denotando o termo constante por ΔH_0 ,

$$\Delta H_0 = \nu_3 h_{03} + \nu_4 h_{04} - \nu_1 h_{01} - \nu_2 h_{02}, \quad (7)$$

e,

$$\Delta C_p = \nu_3 c_{p3} + \nu_4 c_{p4} - \nu_1 c_{p1} - \nu_2 c_{p2}, \quad (8)$$

obtemos,

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT. \quad (9)$$

A integral pode ser determinada substituindo os c'_p s por suas expressões empíricas em função da temperatura. Se ΔH é conhecido em uma temperatura, portanto, podemos calcular ΔH_0 e a equação pode ser usada para obter ΔH em qualquer temperatura.

4 Equação de Nernst

A constante de equilíbrio é definida pela equação,

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2),$$

com,

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{\int c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R}.$$

Temos, portanto,

$$\begin{aligned} \ln K = & -\frac{1}{RT}(\nu_3 h_{03} + \nu_4 h_{04} - \nu_1 h_{01} - \nu_2 h_{02}) \\ & + \frac{1}{R} \int \frac{\int (\nu_3 c_{p3} + \nu_4 c_{p4} - \nu_1 c_{p1} - \nu_2 c_{p2}) dT}{T^2} dT \\ & + \frac{1}{R}(\nu_3 s_{03} + \nu_4 s_{04} - \nu_1 s_{01} - \nu_2 s_{02}). \end{aligned}$$

Definindo,

$$\Delta S_0 = \nu_3 s_{03} + \nu_4 s_{04} - \nu_1 s_{01} - \nu_2 s_{02},$$

temos,

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{\int \Delta C_p dT}{T^2} dT + \frac{\Delta S_0}{R}, \quad (10)$$

relação conhecida como *equação de Nernst*.

Uma aplicação interessante da equação de Nernst foi feita por Megh Nas Saha para a ionização térmica de um gás monoatômico. Se um gás monoatômico é aquecido a uma temperatura alta o suficiente, alguma ionização acontece, e os átomos, íons e elétrons podem ser considerados uma mistura de três gases ideais monoatômicos na reação,



Começando com n_0 moles de átomos apenas, a situação no equilíbrio é mostrada na tabela 19-4. Para essa reação,

$$\begin{aligned}\ln K &= \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}} p^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1}, \\ &= \ln \frac{[\epsilon_e/(1 + \epsilon_e)][\epsilon_e/(1 + \epsilon_e)]}{(1 - \epsilon_e)/(1 + \epsilon_e)} p, \\ &= \ln \frac{\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} p.\end{aligned}$$

A	ν	n	x
$A_1 = A$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1 - \epsilon_e)$	$x_1 = \frac{1 - \epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$
$A_3 = A^+$	$\nu_3 = 1$	$n_3 = n_0\epsilon_e$	$x_3 = \frac{\epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$
$A_4 = e$	$\nu_4 = 1$	$n_4 = n_0\epsilon_e$	$x_4 = \frac{\epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$
	$\nu_4 + \nu_3 - \nu_1 = 1$	$\sum n = n_0(1 + \epsilon_e)$	

Tabela 19-4. Reação $A \rightleftharpoons A^+ + e$.

A quantidade de energia necessária para ionizar um mol de átomos é ΔH_0 . Se o potencial de ionização do átomo em volts é E , então $\Delta H_0 = N_F E$, com N_F sendo a constante de Faraday. Como os três gases são monoatômicos, cada c_p é igual a $5R/2$. Portanto, $\Delta C_p = 5R/2$, e,

$$\frac{1}{R} \int \frac{\Delta C_p dT}{T^2} = \frac{5}{2} \ln T.$$

Definindo,

$$\frac{\Delta S_0}{R} = \ln B,$$

a equação de Nernst fica,

$$\ln \frac{\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} p = -\frac{N_F E}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \ln B.$$

Expressando p em atmosferas, usando logaritmos decimais, e introduzindo o valor de B da mecânica estatística, Saha obteve,

$$\log \frac{\epsilon_e^2}{1 - \epsilon_e^2} p(\text{atm}) = -(5050 \text{ K/V}) \frac{E}{T} + \frac{5}{2} \log T + \log \frac{\omega_i \omega_e}{\omega_a} - 6,491, \quad (11)$$

em que ω_i , ω_e e ω_a são constantes que se referem respectivamente ao íon, ao elétron e ao átomo.

Para aplicarmos a equação de Saha a um problema específico, é necessário conhecer o potencial de ionização e os ω 's. Uma discussão completa dessas quantidades não pode ser feita aqui. Valores dessas quantidades para alguns elementos estão na tabela 19-5. A constante ω para um elétron é 2. Saha aplicou sua equação para a determinação da temperatura de uma atmosfera estelar. O espectro de uma estrela contém linhas que se originam dos átomos (arcos) e linhas que se originam dos íons (faíscas). Uma comparação da intensidade de uma linha de faísca com um arco, ambos se referindo ao mesmo elemento, dá origem ao valor do grau de ionização ϵ_e . Considerando uma estrela como uma esfera de gás ideal, é possível obter uma estimativa da pressão de uma atmosfera estelar. Como todas as outras quantidades são conhecidas, a temperatura pode ser calculada.

Elemento	E, V	ω_e	ω_i
Na	5,12	2	1
Cs	3,87	2	1
Ca	6,09	1	2
Cd	8,96	1	2
Zn	9,36	1	2
Tl	6,07	2	1

Tabela 19-5. Valores de E e ω .

5 Afinidade

Vimos anteriormente que a função de Gibbs molar de um gás ideal, na temperatura T e na pressão p , é igual a,

$$g = RT(\phi + \ln p).$$

Se temos quatro gases que participam da reação,



definimos a variação da função de Gibbs da reação por,

$$\Delta G = \nu_3 g_3 + \nu_4 g_4 - \nu_1 g_1 - \nu_2 g_2, \quad (12)$$

em que os g 's se referem a gases completamente separados em T, p . Devemos enfatizar que ΔG , a variação da energia livre, é definido em termos das funções de Gibbs separadas dos gases, não em termos da mistura. A relação entre ΔG e o comportamento dos gases na mistura é mostrada introduzindo os valores dos g 's. Portanto,

$$\Delta G = RT(\nu_3 \phi_3 + \nu_4 \phi_4 - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2) + RT \ln p^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}.$$

Mas,

$$\ln K = -(\nu_3 \phi_3 + \nu_4 \phi_4 - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2),$$

logo,

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln p^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}. \quad (13)$$

Lembremos que K também contém o fator p elevado à potência $\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2$. Portanto, a equação acima será satisfeita quando ambos os p 's são medidos nas mesmas unidades. Se expressamos a pressão em atmosferas e calculamos ΔG quando cada gás está na pressão de 1 atm, o segundo termos se anula. Nessas condições, ΔG é chamada de *variação padrão da função de Gibbs*, e é denotada por ΔG^0 . Assim,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (14)$$

Imaginemos que ν_1 moles de A_1 e ν_2 moles de A_2 são misturados a temperatura T e pressão p uniformes, e que ocorre uma reação química, formando constituintes A_3 e A_4 . Em qualquer instante em que o grau de reação é ϵ , a função de Gibbs da mistura é,

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4,$$

com,

$$\begin{aligned} n_1 &= \nu_1(1 - \epsilon), & n_3 &= \nu_3 \epsilon, \\ n_2 &= \nu_2(1 - \epsilon), & n_4 &= \nu_4 \epsilon, \end{aligned}$$

e cada potencial químico é uma função de T, p e ϵ . Segue que G é uma função de T, p e ϵ . Portanto, com T e p constantes, G é uma função de ϵ apenas. O gráfico de G versus ϵ tem a forma geralmente como mostrado na figura 19-2.

No ponto de equilíbrio $\epsilon = \epsilon_e$, a curva tem um mínimo no qual,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} = 0 \quad (\text{em } \epsilon = \epsilon_e).$$

As inclinações das curvas nos pontos $\epsilon = 0$ e $\epsilon = 1$ podem ser calculadas da relação,

$$dG_{T,p} = (n_0 + n'_0)(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2)d\epsilon,$$

que nos dá,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2.$$

Como,

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln p + \ln x_k),$$

e,

$$g_k = RT(\phi_k + \ln p),$$

o potencial químico pode ser escrito na forma,

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} &= \nu_3g_3 + \nu_4g_4 - \nu_1g_1 - \nu_2g_2 \\ &\quad + RT(\nu_3 \ln x_3 + \nu_4 \ln x_4 - \nu_1 \ln x_1 - \nu_2 \ln x_2), \end{aligned}$$

ou,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} = \Delta G + RT \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}. \quad (15)$$

Devemos ter em mente que os x 's nessa equação não os são valores de equilíbrio, mas correspondem a *qualquer* valor de ϵ . Quando $\epsilon = 0$, não há constituintes finais, e portanto x_3 e x_4 são zero. Logo,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} = -\infty \quad (\text{em } \epsilon = 0).$$

Quando $\epsilon = 1$, não há constituintes iniciais, e portanto x_1 e x_2 são zero. Logo,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} = +\infty \quad (\text{em } \epsilon = 1).$$

O gráfico na figura 19-2 tem essas propriedades.

Consideremos o ponto $\epsilon = 1/2$, no qual temos $\nu_1/2$ moles de A_1 , $\nu_2/2$ moles de A_2 , $\nu_3/2$ moles de A_3 , e $\nu_4/2$ moles de A_4 . Nesse ponto os constituintes estão presentes em proporção aos seus coeficientes estequiométricos, e as frações molares são,

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\sum_k \nu_k}, \quad x_3 = \frac{\nu_3}{\sum_k \nu_k}, \\ x_2 = \frac{\nu_2}{\sum_k \nu_k}, \quad x_4 = \frac{\nu_4}{\sum_k \nu_k}.$$

A inclinação da curva nesse ponto indica se a mistura está em equilíbrio ou não. Se a inclinação é positiva, o ponto de equilíbrio está à esquerda. Quando os constituintes iniciais e finais são misturados, há uma tendência para a reação proceder para a esquerda, com constituintes iniciais sendo formados. Da mesma forma, se a inclinação é negativa em $\epsilon = 1/2$, o ponto de equilíbrio está à direita. Quando os constituintes iniciais e finais são misturados, há uma tendência para a reação proceder para a direita, com constituintes finais sendo formados. Se a inclinação é zero, uma mistura dos constituintes iniciais e finais está em equilíbrio, e não há tendência para reação ocorrer.

Poranto, o *sinal* da inclinação da curva $G(\epsilon)$ em $\epsilon = 1/2$ é uma indicação do comportamento de um sistema com constituintes iniciais e finais misturados em proporção aos seus coeficientes estequiométricos. Além disso, a *magnitude* da inclinação é uma medida do quanto a mistura está distante do equilíbrio. Chamamos a inclinação da curva $G(\epsilon)$ em $\epsilon = 1/2$ de *afinidade* da reação,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} (\epsilon = 1/2) = \Delta G + RT \ln \frac{(\nu_3/\sum_k \nu_k)^{\nu_3} (\nu_4/\sum_k \nu_k)^{\nu_4}}{(\nu_1/\sum_k \nu_k)^{\nu_1} (\nu_2/\sum_k \nu_k)^{\nu_2}}. \quad (16)$$

Essa equação é válida em todas as temperaturas e pressões. Escolhemos $T = 298$ K e $p = 1$ atm. O último termo no lado direito é uma constante para cada reação. Quando todos os ν 's são iguais a um, esse termo é zero. Em geral, seu valor é muito menor do que ΔG_{298}^0 . Portanto, ΔG_{298}^0 tem muito mais efeito sobre $\partial G/\partial \epsilon$ que o outro termo. Podemos então escrever,

$$\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \sim \Delta G_{298}^0, \quad \epsilon = 1/2, \quad T = 298 \text{ K}, \quad p = 1 \text{ atm}. \quad (17)$$

Dessa forma, a variação da função de Gibbs padrão em $T = 298\text{ K}$ é uma indicação da direção e intensidade da reação nessa temperatura. Por exemplo, se ΔG_{298}^0 para a reação de vapor de água é um número grande positivo, significando que o equilíbrio está bastante deslocado para a esquerda de $\epsilon = 1/2$, e portanto ϵ_e é muito pequeno. Se ΔG_{298}^0 é um número negativo grande para a reação $\text{NO} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, o ponto de equilíbrio está bastante deslocado para a direita de $\epsilon = 1/2$, e ϵ_e é quase um.

6 Deslocamento do equilíbrio

O valor de equilíbrio do grau de reação foi obtido igualando $(\partial G/\partial \epsilon)_{T,p}$ a zero. Essa a condição de um extremo de G , um mínimo ou um máximo. Para verificarmos se G é um mínimo, devemos mostrar que $(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,p}$ é positivo no ponto de equilíbrio. Para uma mistura de quantidades arbitrárias de quatro gases ideais quimicamente ativos, temos,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,p} = (n_0 + n'_0) \left(\Delta G + RT \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} \right),$$

para todos os valores de ϵ . Portanto, se ΔG é uma função de T e p apenas,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2}\right)_{T,p} = (n_0 + n'_0) RT \frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}.$$

O lado direito dessa equação pode ser calculado facilmente para qualquer valor de ϵ , o resultado sendo,

$$\frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} = \frac{n_0 + n'_0}{\sum_k n_k} \left[\frac{\nu_1^2}{x_1} + \frac{\nu_2^2}{x_2} + \frac{\nu_3^2}{x_3} + \frac{\nu_4^2}{x_4} - (\Delta\nu)^2 \right], \quad (18)$$

com $\Delta\nu = \nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2$. Pode ser provado rigorosamente que a expressão entre colchetes é positiva para todos os valores dos ν 's e dos x 's. A prova, contudo, é bastante longa. Considerando o caso em que temos como condições iniciais $n_0\nu_1$ moles de A_1 e $n_0\nu_2$ moles de A_2 , sem nenhuma quantidade de A_3 e A_4 , então a equação anterior se reduz a,

$$\frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} = \frac{n_0}{\sum_k n_k} \frac{(\nu_1 + \nu_2)(\nu_3 + \nu_4)}{\epsilon(1 - \epsilon)}. \quad (19)$$

Como o lado direito dessa equação é sempre positivo para todos os ν 's e todos os valores de ϵ , segue que $(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,p}$ é sempre positivo. Portanto, quando $\epsilon = \epsilon_e$, G é um mínimo e não um máximo. Veremos que esse fato desempenha

um importante papel para determinar o deslocamento do equilíbrio quando a temperatura ou a pressão variam.

Consideramos primeiro o efeito no valor de equilíbrio do grau de reação, da variação da temperatura com pressão constante. No equilíbrio a lei de ação das massas fornece uma relação entre T , ϵ_e , e p , que pode ser escrita na forma,

$$\ln K = \ln \left(\frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} \right)_{\epsilon=\epsilon_e} + (\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2) \ln p,$$

com $\ln K$ uma função de T apenas, e o primeiro termo do lado direito é uma função de ϵ_e apenas. Agora,

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial \ln K} \right)_p \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K / dT}{(\partial \ln K / \partial \epsilon_e)_p}.$$

Usando a isobárica de van't Hoff para calcular o numerador e a lei de ação das massas para calcular o denominador,

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2 d[\ln(x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4} / x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2})] / d\epsilon_e}. \quad (20)$$

Como já mencionamos, o numerador do lado direito é positivo, logo segue que o sinal de $(\partial \epsilon_e / \partial T)_p$ é determinado pelo sinal de ΔH . Portanto, *um aumento de temperatura com a pressão constante, causa um deslocamento no valor de equilíbrio do grau de reação, na direção em que o calor de reação é absorvido.*

Para determinarmos o efeito de uma variação na pressão com a temperatura constante, escrevemos,

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial \ln K} \right)_p \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_{\epsilon_e} = - \frac{(\partial \ln K / \partial p)_{\epsilon_e}}{(\partial \ln K / \partial \epsilon_e)_p}.$$

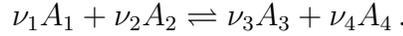
Usando a lei de ação das massas para calcular o numerador e o denominador, obtemos,

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial p} \right)_T = - \frac{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}{p d[\ln(x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4} / x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2})] / d\epsilon_e}. \quad (21)$$

O numerador do lado direito é proporcional à variação no número de moles dos constituintes enquanto a reação ocorre para a direita. Se é positivo, significa que o volume aumenta com T e p constantes. Portanto, *um aumento na pressão com a temperatura constante, causa um deslocamento no valor de equilíbrio do grau de reação, na direção em que ocorre uma diminuição no volume.*

7 Capacidade térmica de gases reagindo em equilíbrio

Consideramos, como usual, uma mistura de quantidades arbitrárias de quatro gases ideais capazes de participar da reação,



No equilíbrio, a entalpia da mistura é,

$$H = \sum_k n_k h_k ,$$

com,

$$\begin{aligned} n_1 &= (n_0 + n'_0)\nu_1(1 - \epsilon_e) , & n_3 &= (n_0 + n'_0)\nu_3\epsilon_e , \\ n_2 &= (n_0 + n'_0)\nu_2(1 - \epsilon_e) + N_2 , & n_4 &= (n_0 + n'_0)\nu_4\epsilon_e + N_4 , \end{aligned}$$

e ϵ_e é o valor de equilíbrio do grau de reação. Supomos uma variação infinitesimal na temperatura, ocorrendo com *pressão constante*, de modo que o equilíbrio é mantido. Então ϵ_e varia pelo valor $\epsilon_e + d\epsilon_e$, e a entalpia varia de,

$$dH_p = \sum_k n_k dh_k + \sum_k h_k dn_k .$$

Como $dh_k = c_{p,k}dT$ e $dn_k = \pm(n_0 + n'_0)\nu_k d\epsilon_e$,

$$dH_p = \sum_k n_k c_{p,k}dT + (n_0 + n'_0)(\nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2)d\epsilon_e ,$$

e a capacidade térmica da mistura de gases reagindo é,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \sum_k n_k c_{p,k} + (n_0 + n'_0)\Delta H \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right)_p .$$

Como vimos anteriormente,

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2 d[\ln(x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4} / x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2})] / d\epsilon_e} ,$$

logo,

$$C_p = \sum_k n_k c_{p,k} + (n_0 + n'_0) \frac{(\Delta H)^2}{RT^2 d[\ln(x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4} / x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2})] / d\epsilon_e} . \quad (22)$$

Como exemplo, consideremos o equilíbrio de uma mistura de vapor de água, H_2 e O_2 , causado pela dissociação de um mole de H_2O a 1 atm e 1900 K. Temos $n_0 = 1$, $n'_0 = 0$, $\Delta H = 250$ kJ/mol, $R=8,31$ J/mol.K, $\epsilon_e = 3,2 \times 10^{-3}$, $\sum_k n_k = n_0(1 + \epsilon_e/2)$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 0$, $\nu_3 = 1$, $\nu_4 = 1/2$, e,

$$\frac{d}{d\epsilon_e} = \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} = \frac{n_0}{\sum_k n_k} \frac{(\nu_1 + \nu_2)(\nu_3 + \nu_4)}{\epsilon_e(1 - \epsilon_e)}.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} C_p - \sum_k n_k c_{p,k} &= \frac{(\Delta H)^2(1 + \epsilon_e/2)\epsilon_e(1 - \epsilon_e)}{RT^2(\nu_1 + \nu_2)(\nu_3 + \nu_4)}, \\ &= \frac{(250000)^2 \times 3,2 \times 10^{-3}}{8,31 \times (1900)^2 \times \frac{3}{2}}, \\ &= 4,32 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

8 Problemas