

Introdução ao Equilíbrio de Fases e ao Equilíbrio Químico



Até este ponto, admitimos a hipótese de que os sistemas analisados estavam em equilíbrio ou num estado em que os desvios da condição de equilíbrio eram infinitesimais, como, por exemplo, nos processos de quase-equilíbrio ou reversíveis. Não fizemos nenhuma tentativa de descrever os estados percorridos pelo sistema durante um processo irreversível e lidamos apenas com os estados inicial e final, no caso de sistemas fechados, e com as entradas e saídas, nos casos dos volumes de controle. Consideramos válida a hipótese de equilíbrio global, ou pelo menos local, em todas as análises termodinâmicas feitas até este ponto.

Neste capítulo, examinaremos os critérios para a existência do equilíbrio e deles extrairemos certas relações que nos permitirão, sob certas condições, determinar as propriedades de um sistema quando em equilíbrio. Concentraremos nossa atenção na análise do equilíbrio químico numa única fase (equilíbrio homogêneo), e em alguns outros assuntos correlatos.

16.1 EXIGÊNCIAS PARA O EQUILÍBRIO

O postulado geral que estabelece o estado de equilíbrio é: um sistema está em equilíbrio quando não há nenhuma possibilidade de ele efetuar trabalho quando isolado das vizinhanças. Ao aplicar esse critério a um sistema, é útil dividi-lo em dois ou mais subsistemas e considerar a possibilidade de o trabalho ser efetuado por qualquer interação concebível entre tais subsistemas. Por exemplo, na Figura 16.1, um sistema foi dividido em dois subsistemas e um motor, de qualquer espécie concebível, foi colocado entre eles. Um sistema pode ser definido de modo a incluir a sua vizinhança imediata. Nesse caso, podemos admitir a vizinhança imediata como sendo um subsistema e então considerar o caso geral de equilíbrio entre um sistema e suas vizinhanças.

A primeira exigência para o equilíbrio é que os dois subsistemas tenham a mesma temperatura. Se isso não ocorrer, poderíamos operar um motor térmico entre os dois sistemas e produzir trabalho. Assim, concluímos que um requisito para que o sistema esteja em equilíbrio é que ele apresente temperatura uniforme. Também é evidente que não pode haver uma força mecânica desbalanceada entre os dois subsistemas, pois se poderia produzir trabalho com a operação de uma turbina, ou um motor de êmbolo, entre os dois subsistemas.

Gostaríamos de estabelecer critérios gerais para o equilíbrio aplicáveis a todas as substâncias compressíveis simples, incluindo as que são submetidas a reações químicas. Veremos que a função de Gibbs é uma propriedade particularmente relevante para a definição dos critérios de equilíbrio.

Inicialmente, vamos apresentar um exemplo qualitativo para ilustrar esse ponto. Considere um poço de gás natural com 1 km de profundidade e admita que a temperatura do gás seja constante ao longo do poço. Suponha conhecida a composição do gás na parte superior do poço e que gostaríamos de conhecer a composição no fundo do poço. Além disso, admita que prevaleçam as condições de equilíbrio no poço. Se isso for verdadeiro, é de se esperar que um motor, tal como o mostrado na Figura 16.2 (que opera com base na mudança de pressão e de composição do gás com a elevação e que não envolve combustão), não seja capaz de produzir nenhum trabalho.

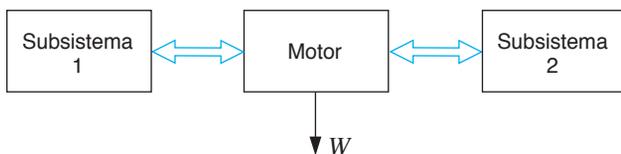


Figura 16.1 Dois subsistemas que interagem por meio de um motor.

Se considerarmos um processo em regime permanente, para um volume de controle que engloba esse motor, a aplicação da Equação 10.14 para a mudança de estado entre e e s fornece:

$$\dot{W}^{\text{rev}} = \dot{m}_e \left(h_e + \frac{\mathbf{V}_e^2}{2} + gZ_e - T_0 s_e \right) - \dot{m}_s \left(h_s + \frac{\mathbf{V}_s^2}{2} + gZ_s - T_0 s_s \right)$$

Sendo as temperaturas T_e , T_s e T_0 iguais, podemos utilizar a função de Gibbs, $g = h - Ts$ (Equação 14.14) para reescrever a equação anterior.

$$\dot{W}^{\text{rev}} = \dot{m}_e \left(g_e + \frac{\mathbf{V}_e^2}{2} + gZ_e \right) - \dot{m}_s \left(g_s + \frac{\mathbf{V}_s^2}{2} + gZ_s \right)$$

Entretanto,

$$\dot{W}^{\text{rev}} = 0 \quad \dot{m}_e = \dot{m}_s \quad \frac{\mathbf{V}_e^2}{2} = \frac{\mathbf{V}_s^2}{2}$$

e

$$g_e + gZ_e = g_s + gZ_s$$

Assim, a exigência para o equilíbrio entre dois níveis no poço separados pela distância dZ é

$$dg_T + g dZ_T = 0$$

Diferentemente de um poço profundo, a maioria dos sistemas que consideramos é de tal tamanho que ΔZ é desprezível e a pressão no sistema pode ser considerada uniforme.

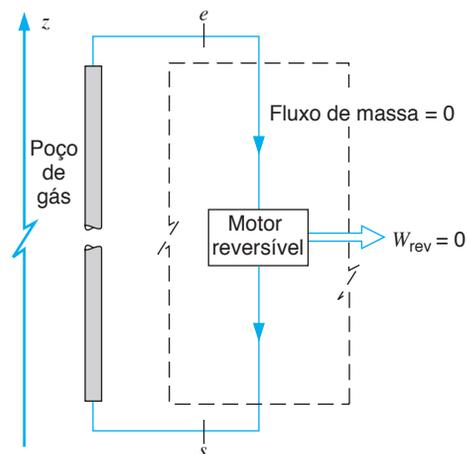


Figura 16.2 Esquema que mostra a relação entre o trabalho reversível e os critérios para o equilíbrio.

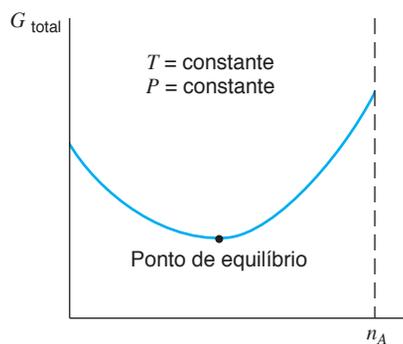


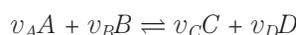
Figura 16.3

Ilustração do requisito para o equilíbrio químico.

Isso conduz à expressão geral de equilíbrio que é aplicável aos sistemas compressíveis simples e que podem sofrer uma mudança na composição química. Isto é, no equilíbrio

$$dG_{T,P} = 0 \quad (16.1)$$

No caso de ocorrência de reação química, é útil pensar no estado de **equilíbrio** como aquele em que a **função de Gibbs é mínima**. Por exemplo, considere um sistema inicialmente composto por n_A mols de substância A e n_B mols de substância B , que reagem de acordo com a relação



Admita que a reação ocorra a pressão e temperatura constantes. Se representarmos G para esse sistema em função de n_A , o número de mols de A , teremos uma curva como a mostrada na Figura 16.3. No ponto mínimo da curva $dG_{T,P} = 0$. Esse ponto corresponde à composição de equilíbrio na temperatura e pressão desse sistema. O estudo do equilíbrio químico será aprofundado na Seção 16.4.

16.2 EQUILÍBRIO ENTRE DUAS FASES DE UMA SUBSTÂNCIA PURA

Como outro exemplo dessa exigência para o equilíbrio, estudemos o equilíbrio entre duas fases de uma substância pura. Consideremos um sistema formado por duas fases de uma substância pura em equilíbrio. Sabemos que, nessa condição, as duas fases estão à mesma pressão e temperatura. Consideremos a mudança de estado associada com uma transferência de dn mols da fase 1 para a fase 2, enquanto a temperatura e pressão permanecem constantes. Assim,

$$dn^1 = -dn^2$$

A função de Gibbs para esse sistema é dada por

$$G = f(T, P, n^1, n^2)$$

em que n^1 e n^2 indicam o número de mols em cada fase. Portanto,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n^1, n^2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n^1, n^2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n^1} \right)_{T, P, n^2} dn^1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n^2} \right)_{T, P, n^1} dn^2$$

Por definição,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n^1} \right)_{T, P, n^2} = \bar{g}^1 \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n^2} \right)_{T, P, n^1} = \bar{g}^2$$

Portanto, a temperatura e pressão constantes,

$$dG = \bar{g}^1 dn^1 + \bar{g}^2 dn^2 = dn^1 (\bar{g}^1 - \bar{g}^2)$$

No equilíbrio (Equação 16.1),

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

e

$$\bar{g}^1 = \bar{g}^2 \quad (16.2)$$

Isto é, nas condições de equilíbrio, as funções de Gibbs de cada fase de uma substância pura são iguais. Vamos verificar essa afirmação determinando as funções de Gibbs da água líquida saturada e do vapor d'água saturado a 300 kPa. Das tabelas de vapor d'água:

Para o líquido:

$$g_l = h_l - Ts_l = 561,47 - 406,7 \times 1,6718 = -118,4 \text{ kJ/kg}$$

Para o vapor:

$$g_v = h_v - Ts_v = 2725,3 - 406,7 \times 6,9919 = -118,4 \text{ kJ/kg}$$

A Equação 16.2 também pode ser obtida da relação

$$Tds = dh - vdp$$

aplicada a uma mudança de fase a temperatura e pressão constantes. Essa relação pode ser integrada do seguinte modo:

$$\int_{s_l}^{s_v} Tds = \int_{h_l}^{h_v} dh$$

$$T(s_v - s_l) = (h_v - h_l)$$

$$h_l - Ts_l = h_v - Ts_v$$

$$g_l = g_v$$

A equação de Clapeyron, apresentada na Seção 14.1, pode ser obtida por outro método que considera o fato que as funções de Gibbs das duas fases em equilíbrio são iguais. No Capítulo 14 consideramos que, para uma substância simples compressível, é válida a relação (Equação 14.15):

$$dg = vdP - sdT$$

Admita um sistema fechado formado por líquido saturado e por vapor saturado em equilíbrio e que esse sistema sofra uma variação de pressão dP . A variação correspondente de temperatura, determinada da curva de pressão de vapor, é dT . As duas fases apresentarão mudanças nas funções de Gibbs, dg , mas como as fases sempre apresentam os mesmos valores da função de Gibbs quando em equilíbrio, temos que $dg_l = dg_v$.

Da Equação 14.15 temos que

$$dg = vdP - sdT$$

do que decorre

$$\begin{aligned} dg_l &= v_l dP - s_l dT \\ dg_v &= v_v dP - s_v dT \end{aligned}$$

Como

$$dg_l = dg_v$$

vem que

$$\begin{aligned} v_l dP - s_l dT &= v_v dP - s_v dT \\ dP(v_v - v_l) &= dT(s_v - s_l) \quad (16.3) \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} = \frac{h_{lv}}{Tv_{lv}} \end{aligned}$$

Resumindo, quando fases diferentes de uma substância pura estão em equilíbrio, cada fase apresenta o mesmo valor de função de Gibbs por unidade de massa. Esse fato é relevante para as diferentes fases sólidas de uma substância pura e é importante em aplicações da termodinâmica na metalurgia. O Exemplo 16.1 ilustra esse princípio.

EXEMPLO 16.1

Qual é a pressão necessária para fazer diamantes a partir da grafite à temperatura de 25 °C? Os dados referentes à temperatura de 25 °C e pressão de 0,1 MPa são os seguintes:

	Grafita	Diamante
g	0	2867,8 J/mol
v	0,000444 m ³ /kg	0,000284 m ³ /kg
β_T	0,304 × 10 ⁻⁶ 1/MPa	0,016 × 10 ⁻⁶ 1/MPa

Análise e solução:

O princípio básico utilizado na solução deste exemplo é que a grafite e o diamante podem existir em equilíbrio quando suas funções de Gibbs específicas forem iguais. A função de Gibbs do diamante é maior que a da grafite quando a pressão é igual a 0,1 MPa. Contudo, a razão de crescimento da função de Gibbs com a pressão é maior para a grafite que para o diamante. Assim, pode existir uma pressão em que as duas formas estejam em equilíbrio. O nosso problema é achar essa pressão.

Já tínhamos visto que

$$dg = vdP - sdT$$

Como estamos considerando um processo que ocorre a temperatura constante, esta relação fica reduzida a

$$dg_T = vdP_T \quad (a)$$

Agora, o volume específico pode ser calculado, a qualquer pressão e na temperatura dada, a partir da relação que utiliza o fator de compressibilidade isotérmico. Assim,

$$\begin{aligned} v &= v^0 + \int_{P=0,1}^P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP = v^0 + \int_{P=0,1}^P \frac{v}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP \\ &= v^0 - \int_{P=0,1}^P v \beta_T dP \quad (b) \end{aligned}$$

O índice sobrescrito “0” será utilizado, neste exemplo, para indicar as propriedades à pressão de 0,1 MPa e temperatura de 25 °C.

O volume específico varia pouco com a pressão e, assim, $v \cong v^0$. Admitamos, também, que β_T seja constante e que estamos considerando uma pressão bastante elevada. Com essas hipóteses, a integração dessa equação fornece

$$v = v^0 - v^0 \beta_T P = v^0 (1 - \beta_T P) \quad (c)$$

Podemos agora substituir esta equação na (a) e obter

$$\begin{aligned} dg_T &= [v^0 (1 - \beta_T P)] dP_T \\ g - g^0 &= v^0 (P - P^0) - v^0 \beta_T \frac{(P^2 - (P^0)^2)}{2} \quad (d) \end{aligned}$$

Se admitirmos que $P^0 \ll P$, temos

$$g - g^0 = v^0 \left(P - \frac{\beta_T P^2}{2} \right) \quad (e)$$

Para a grafita, $g^0 = 0$ e, assim, podemos escrever

$$g_G = v_G^0 \left[P - (\beta_T)_G \frac{P^2}{2} \right]$$

Para o diamante, g^0 tem um valor definido e assim

$$g_D = g_D^0 + v_D^0 \left[P - (\beta_T)_D \frac{P^2}{2} \right]$$

No equilíbrio, as funções de Gibbs da grafita e do diamante são iguais:

$$g_G = g_D$$

Portanto,

$$v_G^0 \left[P - (\beta_T)_G \frac{P^2}{2} \right] = g_D^0 + v_D^0 \left[P - (\beta_T)_D \frac{P^2}{2} \right]$$

$$(v_G^0 - v_D^0)P - [v_G^0 (\beta_T)_G - v_D^0 (\beta_T)_D] \frac{P^2}{2} = g_D^0$$

$$(4,44 - 2,84) \times 10^{-4} P - (4,44 \times 10^{-4} \times 3,04 \times 10^{-7} - 2,84 \times 10^{-4} \times 1,6 \times 10^{-8}) \frac{P^2}{2} = \frac{2867,8}{12,011 \times 1000}$$

Resolvendo essa relação, encontramos

$$P = 1493 \text{ MPa}$$

Isto é, a 1493 MPa e 25 °C, a grafita e o diamante podem coexistir em equilíbrio e existe a possibilidade para a conversão da grafita em diamantes.

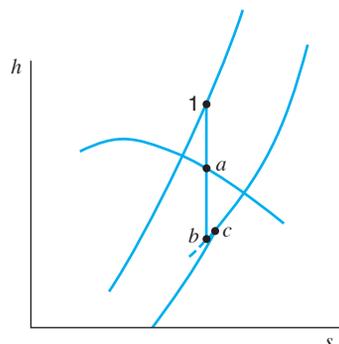
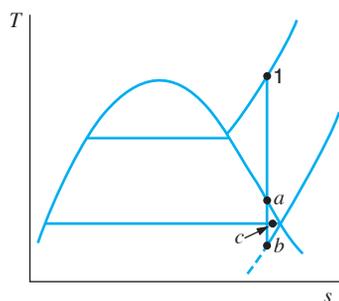
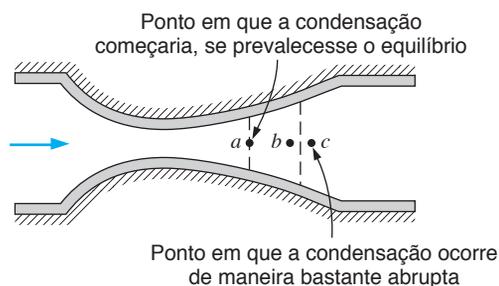


Figura 16.4

Ilustração do fenômeno de supersaturação num bocal.

16.3 EQUILÍBRIO METAESTÁVEL

Apresentaremos, nesta seção, uma breve introdução ao estudo do equilíbrio metaestável, pois um tratamento mais aprofundado desse assunto está fora do escopo deste livro. Primeiramente, vamos considerar um exemplo de equilíbrio metaestável.

Considere um vapor levemente superaquecido, tal como o vapor d'água, expandindo-se num bocal convergente-divergente (veja a Figura 16.4). Vamos admitir que o processo seja reversível e adiabático. Assim, o vapor d'água seguirá o caminho 1-a no diagrama T - s e no ponto a deveríamos esperar condensação do vapor. Contudo, se o ponto a é atingido na parte divergente do bocal, observa-se que não ocorre nenhuma condensação até que o ponto b seja atingido. Nesse ponto, a condensação ocorre abruptamente, sendo chamada de **choque de condensação**. Entre os pontos a e b a água existe como vapor, mas a temperatura é menor que a de saturação para a pressão dada. Isso é conhecido como **estado metaestável**. A possibilidade de um estado metaestável existe em qualquer transformação de fase. As linhas tracejadas no diagrama de equilíbrio da Figura 16.5 representam possíveis estados metaestáveis para o equilíbrio sólido-líquido-vapor.

A natureza de um estado metaestável é frequentemente representada, de forma esquemática, pelo diagrama mostrado na Figura 16.6. A esfera está em uma posição estável (o "estado metaestável") para pequenos deslocamentos, mas, com um grande deslocamento, ela se move para uma nova posição de equilíbrio. O vapor que se expande no bocal está num estado metaestável entre a e b . Isso significa que as gotas, menores que um tamanho crítico, evaporam outra vez e somente ocorrerá o novo estado de equilíbrio quan-

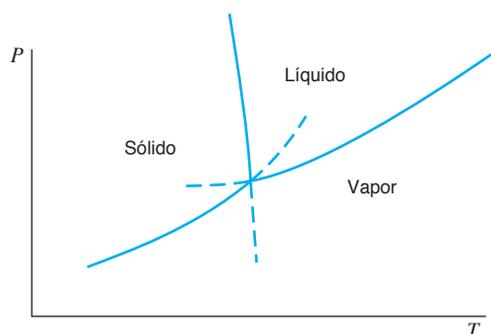


Figura 16.5

Estados metaestáveis para o equilíbrio sólido-líquido-vapor.

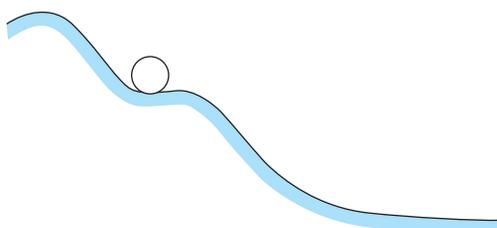


Figura 16.6

Diagrama esquemático que ilustra um estado metaestável.

do as gotas maiores que esse tamanho crítico se formarem (isso corresponde a mover a bola para fora da depressão).

16.4 EQUILÍBRIO QUÍMICO

Voltaremos, agora, nossa atenção para o equilíbrio químico e consideraremos inicialmente uma reação química que envolve somente uma fase. Esse tipo de reação é chamada **reação química homogênea**. Pode ser conveniente pensar na reação ocorrendo na fase gasosa, mas as considerações básicas que apresentaremos se aplicam a qualquer fase.

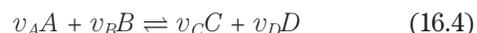
Consideremos um recipiente, Figura 16.7, que contém quatro compostos, A , B , C e D . Eles estão em equilíbrio numa dada temperatura e pressão. Por exemplo, os quatro compostos poderiam ser CO , CO_2 , H_2 e H_2O em equilíbrio. Vamos indicar o número de mols de cada componente como n_A , n_B , n_C e n_D . Admita, ainda, que



Figura 16.7

Diagrama esquemático para a análise do equilíbrio químico.

a reação química que ocorre entre esses componentes seja a seguinte:



Em que os “ v ” são os coeficientes estequiométricos. Deve ser salientado que há uma relação bem definida entre os “ v ” (coeficientes estequiométricos), enquanto que os “ n ” (números de mols presentes) para qualquer constituinte podem ser variados simplesmente modificando-se a quantidade do constituinte em questão no reator.

Consideremos agora como aplicamos o requisito para o equilíbrio, $dG_{T,P} = 0$, a uma reação química homogênea. Vamos admitir que os quatro componentes estejam, inicialmente, em equilíbrio químico. Então, vamos admitir que ocorra uma reação infinitesimal da esquerda para a direita da Equação 16.4, enquanto a temperatura e a pressão permanecem constantes. Isso resulta na redução dos números de mols de A e B e no aumento dos números de mols de C e D . Vamos indicar a **extensão da reação**¹ por ϵ , e, desse modo, escrever:

$$\begin{aligned} dn_A &= -v_A d\epsilon \\ dn_B &= -v_B d\epsilon \\ dn_C &= +v_C d\epsilon \\ dn_D &= +v_D d\epsilon \end{aligned} \quad (16.5)$$

Isso quer dizer que a mudança no número de mols de qualquer componente durante uma reação química é dada pelo produto dos coeficientes estequiométricos (v) pela extensão da reação.

Vamos avaliar agora a alteração da função de Gibbs associada com essa reação química, que ocorre da esquerda para a direita numa quantidade $d\epsilon$. Vamos utilizar, como seria esperado, a função de Gibbs de cada componente na mistura, isto é, a função de Gibbs molar parcial (ou o potencial químico, que é equivalente). Assim,

$$dG_{T,P} = \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D + \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B$$

Combinando com a Equação 16.5, obtemos

$$dG_{T,P} = (v_C \bar{G}_C + v_D \bar{G}_D - v_A \bar{G}_A - v_B \bar{G}_B) d\epsilon \quad (16.6)$$

Vamos agora desenvolver uma expressão para a função molar parcial de Gibbs em função de propriedades que sabemos calcular. A definição da função de Gibbs (Equação 13.14) é

$$G = H - TS$$

¹ Também conhecido como grau de avanço da reação (N.T.).

Para uma mistura de dois componentes, A e B , a diferenciação dessa equação em relação a n_A com a restrição de que a temperatura, a pressão e n_B permanecem constantes, fornece

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B}$$

Os três termos dessa equação satisfazem a definição da propriedade molar parcial (veja a Equação 13.68). Deste modo,

$$\bar{G}_A = \bar{H}_A - T\bar{S}_A \quad (16.7)$$

A entalpia não é função da pressão nas misturas de gases ideais. Assim,

$$\bar{H}_A = \bar{h}_{A,T,P} = \bar{h}_{A,T,P^0}^0 \quad (16.8)$$

Entretanto, a entropia do componente A na mistura é função da pressão. Utilizando a Equação 15.22 para expressar a entropia parcial de A em termos do valor no estado padrão, temos:

$$\begin{aligned} \bar{S}_A &= \bar{s}_{A,T,P_A=y_A P} \\ &= \bar{s}_{A,T,P^0}^0 - \bar{R} \ln\left(\frac{y_A P}{P^0}\right) \end{aligned} \quad (16.9)$$

Substituindo as Equações 16.8 e 16.9 na Equação 16.7, obtemos

$$\begin{aligned} \bar{G}_A &= \bar{h}_{A,T,P^0}^0 - T\bar{s}_{A,T,P^0}^0 + T\bar{R} \ln\left(\frac{y_A P}{P^0}\right) \\ &= \bar{g}_{A,T,P^0}^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{y_A P}{P^0}\right) \end{aligned} \quad (16.10)$$

Observe que essa expressão fornece a função molar parcial de Gibbs de um componente A numa mistura em termos de um valor de referência, da função de Gibbs do componente A puro no estado padrão na mesma temperatura, e de uma função da temperatura, da pressão e da composição da mistura. Esta equação pode ser aplicada a cada um dos termos da Equação 16.6. O resultado é

$$\begin{aligned} dG_{T,P} &= \left\{ v_C \left[\bar{g}_C^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{y_C P}{P^0}\right) \right] \right. \\ &\quad + v_D \left[\bar{g}_D^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{y_D P}{P^0}\right) \right] \\ &\quad - v_A \left[\bar{g}_A^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{y_A P}{P^0}\right) \right] \\ &\quad \left. - v_B \left[\bar{g}_B^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{y_B P}{P^0}\right) \right] \right\} d\varepsilon \end{aligned} \quad (16.11)$$

Definamos ΔG^0 do seguinte modo:

$$\Delta G^0 = v_C \bar{g}_C^0 + v_D \bar{g}_D^0 - v_A \bar{g}_A^0 - v_B \bar{g}_B^0 \quad (16.12)$$

Portanto ΔG^0 é a **variação da função de Gibbs** que ocorreria se a reação química descrita pela Equação 16.4 (que envolve as quantidades estequiométricas de cada componente) ocorresse completamente da esquerda para a direita, com os reagentes A e B inicialmente separados, à temperatura T e à pressão do estado padrão. Já os produtos C e D estariam separados no estado final, à temperatura T e na pressão do estado padrão. Note, também, que ΔG^0 para uma dada reação é função somente da temperatura. Esse fato é muito importante e deve ser lembrado enquanto prosseguirmos no desenvolvimento do tratamento do equilíbrio químico homogêneo. Vamos analisar, neste ponto, um exemplo que envolve o cálculo de ΔG^0 .

EXEMPLO 16.2

Determine o valor de ΔG^0 para a reação $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ a 25 °C e a 2000 K, com a água na fase vapor.

Solução:

Em qualquer temperatura, a variação da função de Gibbs no estado padrão (Equação 16.12) pode ser avaliada por meio da relação:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

A 25 °C, temos

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 2\bar{h}_{f,\text{H}_2}^0 + \bar{h}_{f,\text{O}_2}^0 - 2\bar{h}_{f,\text{H}_2\text{O}(g)}^0 \\ &= 2(0) + 1(0) - 2(-241\,826) = 483\,652 \text{ kJ} \\ \Delta S^0 &= 2\bar{s}_{\text{H}_2}^0 + \bar{s}_{\text{O}_2}^0 - 2\bar{s}_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 \\ &= 2(130,678) + 1(205,148) - 2(188,834) \\ &= 88,836 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

Portanto, a 25 °C,

$$\Delta G^0 = 483\,652 - 298,15 \times 88,836 = 457\,166 \text{ kJ}$$

A 2000 K,

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 2\left(\bar{h}_{2000}^0 - \bar{h}_{298}^0\right)_{\text{H}_2} + \left(\bar{h}_{2000}^0 - \bar{h}_{298}^0\right)_{\text{O}_2} \\ &\quad - 2\left(\bar{h}_f^0 + \bar{h}_{2000}^0 - \bar{h}_{298}^0\right)_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 2(52\,942) + (59\,176) - 2(-241\,826 + 72\,788) \\ &= 503\,136 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= 2\left(\bar{s}_{2000}^0\right)_{\text{H}_2} + \left(\bar{s}_{2000}^0\right)_{\text{O}_2} - 2\left(\bar{s}_{2000}^0\right)_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 2(188,419) + (268,748) - 2(264,769) \\ &= 116,048 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

Portanto,

$$\Delta G^0 = 503\,136 - 2000 \times 116,048 = 271\,040 \text{ kJ}$$

Retornando ao nosso desenvolvimento, substituindo a Equação 16.12 na Equação 16.11 e reordenando, obtemos

$$dG_{T,P} = \left\{ \Delta G^0 + \bar{R}T \ln \left[\frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \right] \right\} d\varepsilon \quad (16.13)$$

No equilíbrio, $dG_{T,P} = 0$. Então, como $d\varepsilon$ é arbitrário,

$$\ln \left[\frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \right] = - \frac{\Delta G^0}{\bar{R}T} \quad (16.14)$$

A **constante de equilíbrio**, K , é definida, por conveniência, por

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{\bar{R}T} \quad (16.15)$$

Note que K é função da temperatura apenas para uma dada reação, pois ΔG^0 é definido em função das propriedades das substâncias puras a uma dada temperatura e na pressão do estado padrão (Equação 16.12). Combinando as Equações 16.14 e 16.15, obtemos

$$K = \frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \quad (16.16)$$

que é a **equação do equilíbrio químico** correspondente à equação da reação proposta (Equação 16.4).

A análise da definição da constante de equilíbrio, Equação 16.15, e da Equação 16.16 nos fornece algumas conclusões importantes. Se a variação da função de Gibbs é grande e positiva, o valor de $\ln K$ é significativo e negativo. Nessa condição, o valor de K é pequeno e a Equação 16.16 indica que, para uma dada P , as frações molares dos produtos são pequenas em relação às frações molares dos reagentes. Quando isso ocorre, dizemos que a reação está deslocada para a esquerda,

ou seja, para o lado dos reagentes. Agora, se a variação da função de Gibbs é grande e negativa, a reação fica deslocada para a direita (veja a Figura 16.8). Se a variação da função de Gibbs é nula, K é igual a 1 e a reação não fica deslocada. Nessa condição, as ordens de grandeza das frações molares de reagentes e produtos são iguais, contanto que os coeficientes estequiométricos da reação não sejam extremamente diferentes.

As equações também mostram que as variações de temperatura e pressão influem no equilíbrio da reação. Observe que o valor absoluto de $\ln K$ diminui quando aumentamos a temperatura (considerando fixo o valor da variação da função de Gibbs). Assim, o aumento de temperatura torna o valor de K mais próximo de 1 e a reação fica menos deslocada. Se o valor da temperatura é baixo, a reação fica deslocada para o lado que apresenta o menor valor da função de Gibbs, G^0 . A pressão influi no processo apenas se o expoente indicado na Equação 16.16 for diferente de zero, ou seja, nos casos em que a soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes é diferente da soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos. Se admitirmos que a soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos é maior que aquela dos reagentes, a potência é positiva. Assim, se a pressão é maior que aquela do estado de referência, o fator de correção da equação é maior que 1 e detectamos uma redução das frações molares dos produtos (porque K é fixo para uma dada temperatura). Qualquer que seja a combinação de eventos, o aumento de pressão sempre desloca a reação para o lado em que a soma dos coeficientes estequiométricos é menor e que uma redução da pressão desloca a reação para ao lado em que a soma dos coeficientes estequiométricos é maior. A reação tenta reagir à variação de pressão imposta externamente.

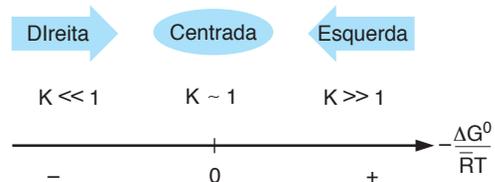


Figura 16.8
 Deslocamento da reação com a variação da função de Gibbs.

EXEMPLO 16.3

Determine a constante de equilíbrio, K , expressa como $\ln K$, para a reação $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ a 25°C e a 2000 K .

Solução:

Determinamos, no Exemplo 16.2, ΔG^0 para essa reação nessas temperaturas. Então, a 25°C ,

$$(\ln K)_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{\bar{R}T} = -\frac{-457\,166}{8,3145 \times 298,15} = -184,42$$

A 2000 K , temos

$$(\ln K)_{2000} = -\frac{\Delta G_{2000}^0}{\bar{R}T} = -\frac{-271\,040}{8,3145 \times 2000} = -16,299$$

A Tabela A.11 fornece valores para a constante de equilíbrio de certo número de reações. Note que, para cada reação, o valor da constante de equilíbrio é determinado a partir das propriedades de cada um dos constituintes puros na pressão do estado padrão e é apenas função da temperatura.

A constante de equilíbrio químico pode ser calculada do modo indicado no Exemplo 16.3 para outras equações de reação. Às vezes é possível escrever a reação que está sendo analisada como uma combinação linear de reações elementares conhecidas (como as da Tabela A.11). Admita que possamos escrever a equação da reação química III como uma combinação linear das reações I e II. Nessa condição,

$$\begin{aligned} \text{Reagentes}_{\text{III}} &= a \text{ Reagentes}_{\text{I}} + b \text{ Reagentes}_{\text{II}} \\ \text{Produtos}_{\text{III}} &= a \text{ Produtos}_{\text{I}} + b \text{ Produtos}_{\text{II}} \end{aligned} \quad (16.17)$$

Utilizando a definição da variação da função de Gibbs, Equação 16.12, obtemos

$$\Delta G_{\text{III}}^0 = a \Delta G_{\text{I}}^0 + b \Delta G_{\text{II}}^0$$

Aplicando esse resultado na definição da constante de equilíbrio, Equação 16.15,

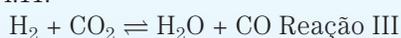
$$\ln K_{\text{III}} = -\frac{\Delta G_{\text{III}}^0}{\bar{R}T} = -a \frac{\Delta G_{\text{I}}^0}{\bar{R}T} - b \frac{\Delta G_{\text{II}}^0}{\bar{R}T} = a \ln K_{\text{I}} + b \ln K_{\text{II}}$$

ou

$$K_{\text{III}} = K_{\text{I}}^a K_{\text{II}}^b \quad (16.18)$$

EXEMPLO 16.4

Mostre que a constante de equilíbrio da reação seguinte (conhecida como reação gás-vapor d'água) pode ser calculada com os valores apresentados na Tabela A.11.

**Solução:**

Utilizando as equações de reações da Tabela A. 11:



Observe que:

$$\begin{aligned} \text{Reação}_{\text{III}} &= \frac{1}{2} \text{Reação}_{\text{I}} - \frac{1}{2} \text{Reação}_{\text{II}} \\ &= \frac{1}{2} (\text{Reação}_{\text{I}} - \text{Reação}_{\text{II}}) \end{aligned}$$

Assim,

$$K_{\text{III}} = \left(\frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{II}}} \right)^{1/2}$$

Em que K_{III} é calculado com os valores da Tabela A. 11.

$$\ln K_{\text{III}} = \frac{1}{2} (\ln K_{\text{I}} - \ln K_{\text{II}})$$

Os próximos exemplos ilustram o processo utilizado para determinar a composição de equilíbrio em reações homogêneas e a influência de certas variáveis na composição de equilíbrio.

EXEMPLO 16.5

Um kmol de carbono a 25°C e $0,1 \text{ MPa}$ reage, em regime permanente, com um kmol de oxigênio a 25°C e $0,1 \text{ MPa}$ para formar uma mistura em equilíbrio de CO_2 , CO e O_2 a 3000 K e $0,1 \text{ MPa}$. Determine a composição de equilíbrio e o calor transferido nesse processo.

Volume de

controle: Câmara de combustão.

Estados na

entrada: P, T conhecidas para o carbono e para o oxigênio.

Estado na

saída: P, T conhecidas.

Processo: Regime permanente.

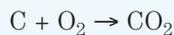
Esboço: Figura 16.9.

Modelo: Tabela A.10 para o carbono; gases ideais, Tabelas A.9 e A.10.

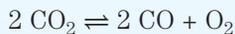
Análise e solução:

É conveniente modelar o processo geral como se ocorresse em dois estágios separados (veja a Figura 16.9); um processo de combustão seguido de aquecimento e **dissociação** do produto de combustão (CO_2). Esse processo de dois estágios é representado por

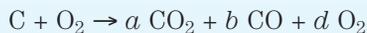
Combustão:



Reação de dissociação:



Ou seja, a energia liberada pela combustão do C aquece o CO_2 formado até uma temperatura alta em que ocorre a dissociação parcial do CO_2 em CO e O_2 . Assim, a reação global pode ser escrita como



Em que os coeficientes desconhecidos a, b , e d devem ser determinados pela solução de equação de equilíbrio associada com a reação de dissociação. Agora podemos escrever a primeira lei para um volume de controle que engloba a câmara de combustão e calcular a transferência de calor.

Da equação de combustão, determinamos que a composição inicial para a reação de dissociação é 1 kmol de CO_2 . Então, admitindo que $2z$ seja o número de kmols de CO_2 dissociados, obtemos :

	2CO_2	\rightleftharpoons	2CO	+	O_2
Inicial:	1		0		0
Variação:	$-2z$		$+2z$		$+z$
No equilíbrio:	$(1 - 2z)$		$2z$		z

Assim, a reação global é



e o número total de kmols no equilíbrio é

$$n = (1 - 2z) + 2z + z = 1 + z$$

As frações molares no equilíbrio são

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1 - 2z}{1 + z} \quad y_{\text{CO}} = \frac{2z}{1 + z} \quad y_{\text{O}_2} = \frac{z}{1 + z}$$

Encontramos o valor da constante de equilíbrio a 3000 K para a reação de dissociação considerada na Tabela A.11. Desse modo,

$$\ln K = -2,217 \quad K = 0,1089$$

Substituindo esses valores, juntamente com $P = 0,1 \text{ MPa}$, na Equação 16.16, obtemos a equação de equilíbrio:

$$K = 0,1089 = \frac{y_{\text{CO}}^2 y_{\text{O}_2}}{y_{\text{CO}_2}^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{2+1-2} = \frac{\left(\frac{2z}{1+z} \right)^2 \left(\frac{z}{1+z} \right)}{\left(\frac{1-2z}{1+z} \right)^2} \quad (1)$$

Podemos reescrever esta equação na forma mais conveniente

$$\frac{K}{P/P^0} = \frac{0,1089}{1} = \left(\frac{2z}{1-2z} \right)^2 \left(\frac{z}{1+z} \right)$$

Note que a raiz dessa equação, para ter significado físico, deve propiciar número de mols positivos para cada componente. Assim, a raiz precisa estar no intervalo

$$0 \leq z \leq 0,5$$

Resolvendo a equação de equilíbrio iterativamente obtemos

$$z = 0,2189$$

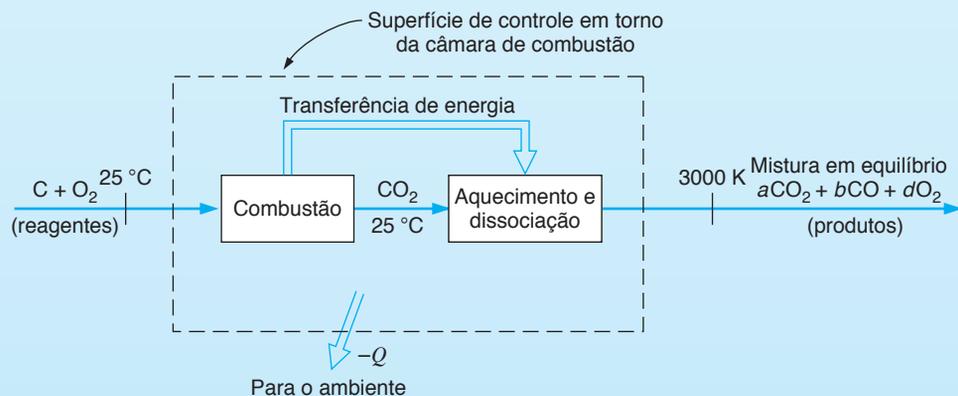
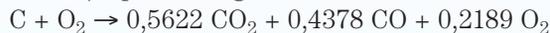


Figura 16.9
Esboço para o Exemplo 15.5.

Portanto, o processo global é



Em que as frações molares de equilíbrio são

$$y_{\text{CO}_2} = 0,5622/1,2189 = 0,4612$$

$$y_{\text{CO}} = 0,4378/1,2189 = 0,3592$$

$$y_{\text{O}_2} = 0,2189/1,2189 = 0,1796$$

A transferência de calor da câmara de combustão para o ambiente pode ser calculada utilizando as entalpias de formação e a Tabela A.9. Para esse processo,

$$H_R = (\bar{h}_f^0)_C + (\bar{h}_f^0)_{\text{O}_2} = 0 + 0 = 0$$

Os produtos, no equilíbrio, deixam a câmara a

3000 K. Então

$$\begin{aligned} H_P &= n_{\text{CO}_2} (\bar{h}_f^0 + \bar{h}_{3000}^0 - \bar{h}_{298}^0)_{\text{CO}_2} \\ &+ n_{\text{CO}} (\bar{h}_f^0 + \bar{h}_{3000}^0 - \bar{h}_{298}^0)_{\text{CO}} \\ &+ n_{\text{O}_2} (\bar{h}_f^0 + \bar{h}_{3000}^0 - \bar{h}_{298}^0)_{\text{O}_2} \\ &= 0,5622(-393\,522 + 152\,853) \\ &+ 0,4378(-110\,527 + 93\,504) \\ &+ 0,2189(98\,013) \\ &= -121\,302 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Substituindo este resultado na expressão da primeira lei

$$Q_{\text{v.c.}} = H_P - H_R = -121,302 \text{ kJ/kmol de C consumido}$$

EXEMPLO 16.6

Um kmol de C a 25 °C reage com 2 kmol de O₂ a 25 °C para formar uma mistura, em equilíbrio, de CO₂, CO e O₂ a 3000 K e 0,1 MPa. Determine a composição de equilíbrio.

Volume de

controle: Câmara de combustão.

Estados na

entrada: T conhecida para os reagentes.

Estado na

saída: P, T conhecidas.

Processo: Regime permanente.

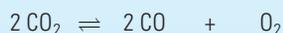
Modelo: Mistura de gases ideais em equilíbrio.

Análise e solução:

O processo global pode ser imaginado como ocorrendo em dois estágios (como no exemplo anterior). O processo de combustão é

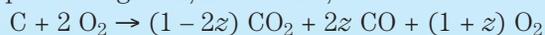


e a reação de dissociação subsequente é



Inicial:	1	0	1
Varição:	-2z	+2z	+z
No equilíbrio:	(1-2z)	2z	(1+z)

O processo global, neste caso, é



e o número total de kmols, no equilíbrio, é

$$n = (1-2z) + 2z + (1+z) = 2+z$$

As frações molares correspondentes são

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1-2z}{2+z} \quad y_{\text{CO}} = \frac{2z}{2+z} \quad y_{\text{O}_2} = \frac{1+z}{2+z}$$

A constante de equilíbrio para a reação $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$, a 3000 K, foi calculada no Exemplo 16.5 e é igual a 0,1089. Substituindo esses valores, juntamente com $P = 0,1$ MPa, na Equação 15.16, obtemos a equação de equilíbrio:

$$K = 0,1089 = \frac{y_{\text{CO}}^2 y_{\text{O}_2}}{y_{\text{CO}_2}^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{2+1-2} = \frac{\left(\frac{2z}{2+z} \right)^2 \left(\frac{1+z}{2+z} \right)}{\left(\frac{1-2z}{2+z} \right)^2} \quad (1)$$

ou

$$\frac{K}{P/P^0} = \frac{0,1089}{1} = \left(\frac{2z}{1-2z} \right)^2 \left(\frac{1+z}{2+z} \right)$$

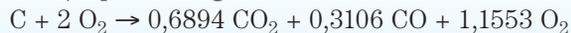
Note que para que os números de kmols de cada componente sejam maiores que zero,

$$0 \leq z \leq 0,5$$

Resolvendo a equação de equilíbrio para z, obtemos

$$z = 0,1553$$

Assim, o processo global é



Quando comparamos esse resultado ao do Exemplo 16.5, percebemos que há mais CO_2 e menos CO . A presença de uma maior quantidade de O_2 desloca a reação de dissociação mais para a esquerda. As frações molares dos componentes na mistura

em equilíbrio são:

$$y_{\text{CO}_2} = 0,6894/2,1553 = 0,320$$

$$y_{\text{CO}} = 0,3106/2,1553 = 0,144$$

$$y_{\text{O}_2} = 1,1553/2,1553 = 0,536$$

O calor transferido da câmara nesse processo pode ser calculado com o mesmo procedimento utilizado no Exemplo 16.5, considerando o processo global.

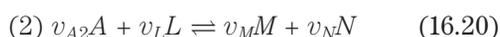
QUESTÕES CONCEITUAIS

- Uma mistura de O_2 e O tem sua pressão aumentada a T constante; o que acontece com sua composição?
- Uma mistura de O_2 e O tem sua temperatura aumentada a P constante; o que acontece com sua composição?
- A uma mistura de O_2 e O adiciona-se um pouco de argônio a T e P constantes; o que acontece com o número de mols de O ?

16.5 REAÇÕES SIMULTÂNEAS

No desenvolvimento da equação de equilíbrio e das expressões para a constante de equilíbrio na Seção 16.4, consideramos apenas uma reação química que relacionava as substâncias presentes no sistema. Vamos analisar, agora, uma situação mais geral, em que ocorre mais que uma reação química. Para isso, vamos utilizar um sistema em que ocorrem duas reações simultâneas e a análise será realizada com um processo análogo ao utilizado na Seção 16.4. Esses resultados serão prontamente estendidos aos sistemas que envolvem várias reações simultâneas.

Considere a mistura de substâncias A, B, C, D, L, M e N indicada na Figura 16.10. Vamos supor que essas substâncias coexistam em equilíbrio químico, a uma temperatura T e pressão P , e que estejam relacionadas pelas duas reações independentes seguintes



Considere a situação em que um dos componentes (substância A) está envolvido nas duas reações. Isso será feito para demonstrar o efeito dessa condição nas equações resultantes. As variações das quantidades dos componentes estão relacionadas pelos vários coeficientes estequiométricos (que não são iguais aos números de mols de cada substância presentes no recipiente). Note, também, que os coeficientes v_{A1} e v_{A2} não são necessariamente iguais. Isto é, a substância A geralmente participa de modo diverso nas duas reações.

O desenvolvimento dos requisitos para o equilíbrio é completamente análogo àquele da Seção 16.4. Considere que cada reação ocorra de forma infinitesimal da esquerda para a direita. Isso resulta numa diminuição no número de mols de A, B e L e num aumento no número de mols de C, D, M e N . Representando as extensões das reações 1 e 2 por ε_1 e ε_2 , respectivamente, podemos representar as variações nos números de mols para deslocamentos infinitesimais da composição de equilíbrio da seguinte forma:

$$\begin{aligned} dn_A &= -v_{A1}d\varepsilon_1 - v_{A2}d\varepsilon_2 \\ dn_B &= -v_{B1}d\varepsilon_1 \\ dn_L &= -v_{L2}d\varepsilon_2 \\ dn_C &= +v_{C1}d\varepsilon_1 \\ dn_D &= +v_{D1}d\varepsilon_1 \\ dn_M &= +v_{M2}d\varepsilon_2 \\ dn_N &= +v_{N2}d\varepsilon_2 \end{aligned} \quad (16.21)$$

A variação da função de Gibbs para a mistura no recipiente, a temperatura e pressão constantes, é:

$$\begin{aligned} dG_{T,P} &= \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D \\ &\quad + \bar{G}_L dn_L + \bar{G}_M dn_M + \bar{G}_N dn_N \end{aligned}$$

Utilizando as expressões da Equação 16.21 e reagrupando os termos, obtemos

$$\begin{aligned} dG_{T,P} &= \left(v_C \bar{G}_C + v_D \bar{G}_D - v_{A1} \bar{G}_A - v_{B1} \bar{G}_B \right) d\varepsilon_1 \\ &\quad + \left(v_M \bar{G}_M + v_N \bar{G}_N - v_{A2} \bar{G}_A - v_{L2} \bar{G}_L \right) d\varepsilon_2 \end{aligned} \quad (16.22)$$



Figura 16.10

Esboço que demonstra as reações simultâneas.

É conveniente, mais uma vez, expressar cada uma das funções parciais molares de Gibbs do seguinte modo

$$\bar{G}_i = \bar{g}_i^0 + \bar{R}T \ln \left(\frac{y_i P}{P^0} \right)$$

A Equação 16.22 pode ser reescrita na forma

$$dG_{T,P} = \left\{ \Delta G_1^0 + \bar{R}T \ln \left[\frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \right] \right\} d\varepsilon_1 + \left\{ \Delta G_2^0 + \bar{R}T \ln \left[\frac{y_M^{v_M} y_N^{v_N}}{y_A^{v_{A2}} y_L^{v_L}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_M + v_N - v_{A2} - v_L} \right] \right\} d\varepsilon_2 \quad (16.23)$$

As variações da função de Gibbs no estado padrão, para cada reação, são dadas por

$$\Delta G_1^0 = v_C \bar{g}_C^0 + v_D \bar{g}_D^0 - v_A \bar{g}_A^0 - v_B \bar{g}_B^0 \quad (16.24)$$

$$\Delta G_2^0 = v_M \bar{g}_M^0 + v_N \bar{g}_N^0 - v_{A2} \bar{g}_A^0 - v_L \bar{g}_L^0 \quad (16.25)$$

A Equação 16.23 fornece a variação da função de Gibbs do sistema para um processo em que as reações

1 e 2 (Equações. 16.19 e 16.20) ocorrem de modo infinitesimal e em que a temperatura e a pressão são constantes. A condição para o equilíbrio é que $dG_{T,P} = 0$. Como as reações 1 e 2 são independentes, $d\varepsilon_1$ e $d\varepsilon_2$ podem variar independentemente. Isso obriga que, no equilíbrio, cada um dos termos entre parênteses da Equação 16.23 seja nulo. Vamos definir as constantes de equilíbrio das duas reações por

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_1^0}{\bar{R}T} \quad (16.26)$$

e

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{\bar{R}T} \quad (16.27)$$

Assim, no equilíbrio

$$K_1 = \frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \quad (16.28)$$

e

$$K_2 = \frac{y_M^{v_M} y_N^{v_N}}{y_A^{v_{A2}} y_L^{v_L}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_M + v_N - v_{A2} - v_L} \quad (16.29)$$

Observe que essas expressões devem ser resolvidas simultaneamente para a determinação da composição de equilíbrio da mistura. O próximo exemplo demonstra, e esclarece, esse procedimento.

EXEMPLO 16.7

Um kmol de vapor d'água é aquecido, em regime permanente, até o estado em que a temperatura é igual a 3000 K e a pressão é 0,1 MPa. Determine a composição de equilíbrio nesse estado, supondo que a mistura é composta por H_2O , H_2 , O_2 e OH .

Volume de

controle: Trocador de calor.

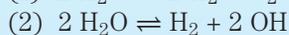
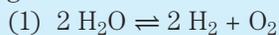
Estado

final: P e T conhecidas.

Modelo: Mistura de gases ideais em equilíbrio.

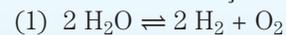
Análise e solução:

Temos, neste exemplo, duas reações independentes e que relacionam os quatro componentes da mistura no estado final. Essas reações podem ser escritas do seguinte modo:

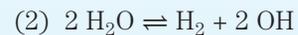


Façamos $2a$ representar o número de kmols de

água que se dissociam de acordo com a reação (1) e $2b$ o número de kmols de água que se dissociam de acordo com a reação (2). Note que a dissociação é provocada pelo aquecimento da água. Como a composição inicial é de 1 kmol de água, as variações de acordo com as duas reações são:



Variação: $-2a \quad +2a \quad +a$



Variação: $-2b \quad +b \quad +2b$

Portanto, o número de kmols de cada componente no estado de equilíbrio é seu número inicial mais a variação. Assim, no equilíbrio

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 2a - 2b$$

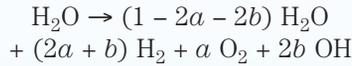
$$n_{\text{H}_2} = 2a + b$$

$$n_{\text{O}_2} = a$$

$$n_{\text{OH}} = 2b$$

$$n = 1 + a + b$$

A reação química global, que ocorre no processo de aquecimento, é:



O lado direito dessa expressão é a composição de equilíbrio no estado final. Como o número de mols de cada substância deve necessariamente ser maior que zero, verificamos que os valores possíveis de a e b estão restritos a

$$a \geq 0 \quad b \geq 0 \quad (a + b) \leq 0,5$$

Admitindo que a mistura se comporte como um gás ideal, as duas equações de equilíbrio são:

$$K_1 = \frac{y_{\text{H}_2}^2 y_{\text{O}_2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{2+1-2} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{y_{\text{H}_2} y_{\text{OH}}^2}{y_{\text{H}_2\text{O}}^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{1+2-2}$$

Como a fração molar de cada componente é igual à razão entre o número de mols do componente e o número total de mols de mistura, essas equações podem ser reescritas da seguinte forma:

$$K_1 = \frac{\left(\frac{2a+b}{1+a+b} \right)^2 \left(\frac{a}{1+a+b} \right)}{\left(\frac{1-2a-2b}{1+a+b} \right)^2} \left(\frac{P}{P^0} \right) \\ = \left(\frac{2a+b}{1-2a-2b} \right)^2 \left(\frac{a}{1+a+b} \right) \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Os métodos utilizados nesta seção podem ser prontamente estendidos a sistemas em equilíbrio que apresentem mais de duas reações independentes. Em cada caso, o número de equações simultâneas de equilíbrio é igual ao número de reações independentes. Contudo, a solução de um grande número de equações simultâneas não lineares é bastante trabalhosa e, por isso, requer a utilização métodos computacionais iterativos.

Uma abordagem diferente é geralmente empregada quando há um grande número de espécies químicas. Trata-se da minimização direta da função de Gibbs do sistema, G , com respeito às variações dos números de mols de todas as espécies que se admite estarem no estado de equilíbrio (no Exemplo 16.7 essas seriam H_2O , H_2 , O_2 e OH). Em geral, $dG = \sum \bar{G}_i dn_i$, em que valores de \bar{G}_i são obtidos pela Equação 16.10 e dn_i são as variações em mols. Contudo, as variações de número de mols não são todas independentes, pois são sujeitas às restrições dos números de átomos de cada elemento químico (no Exemplo 16.7 seriam H e O). Esse processo resulta, então, num sistema com número de equações não lineares igual à soma do número de elementos e de espécies. Novamente, esse sistema de equações requer uma solução iterativa, mas nas

e

$$K_2 = \frac{\left(\frac{2a+b}{1+a+b} \right) \left(\frac{2b}{1+a+b} \right)^2}{\left(\frac{1-2a-2b}{1+a+b} \right)^2} \left(\frac{P}{P^0} \right) \\ = \left(\frac{2a+b}{1+a+b} \right) \left(\frac{2b}{1-2a-2b} \right)^2 \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Note que temos duas incógnitas (a e b), pois $P = 0,1$ MPa e os valores de K_1 e K_2 são conhecidos. Para a temperatura de 3000 K, da Tabela A.11 obtemos:

$$K_1 = 0,002062 \quad K_2 = 0,002893$$

Portanto, as equações podem ser resolvidas simultaneamente e assim determinados os valores de a e b . Os valores que satisfazem as equações são:

$$a = 0,0534 \quad b = 0,0551$$

Substituindo-se esses valores nas expressões para os números de kmols de cada componente e da mistura, determinamos as frações molares de equilíbrio, que são:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7063 \\ y_{\text{H}_2} = 0,1461 \\ y_{\text{O}_2} = 0,0482 \\ y_{\text{OH}} = 0,0994$$

situações envolvendo um grande número de espécies químicas essa técnica é mais razoável e simples que se utilizar as constantes e equações de equilíbrio.

16.6 GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO

Os processos que envolvem a gaseificação de carvão (ou outra biomassa) começam com o aquecimento do material sólido até 300 °C a 400 °C, de modo que a pirólise resulte numa massa sólida, denominada coque ou carvão vegetal² (essencialmente carbono) mais gases voláteis (CO_2 , CO , H_2O , H_2 , alguns hidrocarbonetos leves) e alcatrão. No gaseificador, o coque ou carvão reage com uma pequena quantidade de oxigênio e vapor d'água nas seguintes reações:



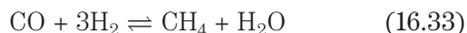
A mistura resultante de H_2 e CO é chamada de *gás de síntese*.

² Se a matéria-prima é carvão mineral, o material resultante do aquecimento é chamado de coque. Se a matéria-prima consiste em biomassa, como madeira, o material resultante é carvão vegetal (N.T.).

Por meio de catalisadores apropriados, ocorre a reação de deslocamento água-gás no equilíbrio:



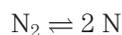
E a reação de formação de metano no equilíbrio:



A solução das duas equações, 16.32 e 16.33, no equilíbrio depende das quantidades iniciais de O_2 e H_2O utilizadas para reagir com o carbono e são, evidentemente, fortemente dependentes da temperatura e da pressão. Temperaturas relativamente baixas e altas pressões favorecem a formação de CH_4 , enquanto altas temperaturas e baixas pressões favorecem a formação de H_2 e CO . O tempo é também um fator, pois a mistura pode não ter tempo para atingir o equilíbrio no gaseificador. O processo todo é bastante complexo, mas tem sido profundamente estudado ao longo de muitos anos. Finalmente, deve ser ressaltado que há diferentes processos de conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos; esse é um campo avançado de pesquisa e desenvolvimento.

16.7 IONIZAÇÃO

Nesta seção iremos considerar o equilíbrio de sistemas que envolvem gases ionizados (ou plasmas). Recentemente, esse campo tem sido bastante estudado e suas aplicações têm sido ampliadas. Em seções anteriores discutimos o equilíbrio químico, com ênfase particular na **dissociação molecular** como, por exemplo, na reação



Essa dissociação ocorre de maneira apreciável para a maioria das moléculas somente a temperaturas altas (da ordem de 3000 K a 10 000 K). A temperaturas ainda mais altas, como as que ocorrem em arcos voltaicos, o gás se torna ionizado. Isto é, alguns dos átomos perdem um elétron, de acordo com a reação



Em que N^+ representa um átomo de nitrogênio **mono-ionizado** (que perdeu um elétron, e, consequentemente, tem uma carga positiva) e “ e^- ” representa um elétron livre. Com um aumento posterior da temperatura, muitos dos átomos ionizados perdem outro elétron, de acordo com a reação



e assim se tornam duplamente ionizados. Com aumentos posteriores da temperatura, o processo prossegue até uma temperatura em que todos os elétrons terão sido retirados do átomo.

Geralmente, a ionização só é apreciável a alta temperatura. No entanto, tanto a dissociação quanto

a ionização tendem a ocorrer de maneira mais pronunciada em baixas pressões e, conseqüentemente, a dissociação e a ionização podem ser apreciáveis em ambientes tais como a atmosfera superior, mesmo que a temperaturas moderadas. Outros efeitos, tais como radiação, também causam a ionização, mas esses efeitos não serão considerados aqui.

A análise da composição de um **plasma** é muito mais difícil do que a de uma reação química comum, uma vez que num campo elétrico os elétrons livres na mistura não transferem energia com íons positivos e átomos neutros na mesma intensidade que o fazem com o campo elétrico. Conseqüentemente, o gás de elétrons de um plasma num campo elétrico não está exatamente à mesma temperatura que as partículas pesadas. Entretanto, para campos com intensidades moderadas, a condição de equilíbrio térmico no plasma é uma aproximação razoável, pelo menos para estimativas preliminares. Sob essa condição, podemos tratar o equilíbrio de ionização da mesma maneira que uma análise do equilíbrio químico comum.

Podemos supor que o plasma, nessas temperaturas extremamente altas, se comporta como uma mistura de gases ideais de átomos neutros, íons positivos e gás de elétrons. Assim, para a ionização de uma espécie atômica A ,



podemos escrever a equação de equilíbrio de ionização na forma:

$$K = \frac{y_{A^+} y_{\text{e}^-}}{y_A} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{1+1-1} \quad (16.35)$$

A **constante de equilíbrio de ionização**, K , é definida da seguinte forma:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (16.36)$$

Note que ela é uma função somente da temperatura. A variação da função de Gibbs no estado padrão para a reação (Equação 16.34) é determinada a partir de

$$\Delta G^0 = \bar{g}_{A^+}^0 + \bar{g}_{\text{e}^-}^0 - \bar{g}_A^0 \quad (16.37)$$

A função de Gibbs no estado-padrão para cada componente e na temperatura do plasma pode ser calculada pelos métodos da **termodinâmica estatística** e as constantes de equilíbrio de ionização podem ser tabeladas em função da temperatura.

A solução da equação de equilíbrio de ionização, Equação 16.35, é feita do mesmo modo desenvolvido para o equilíbrio de uma reação química comum.

EXEMPLO 16.8

Calcule a composição de equilíbrio de um plasma composto por Ar (argônio), Ar^+ e e^- , obtido pelo aquecimento de argônio num arco a 10 000 K e 1 kPa. A constante de equilíbrio de ionização para a reação



na temperatura fornecida é igual a 0,00042.

Volume de

controle: Arco de aquecimento.

Estado na

saída: P, T conhecidas.

Modelo: Mistura de gases ideais em equilíbrio.

Análise e solução:

Consideremos uma composição inicial de 1 kmol de argônio neutro e façamos z representar o número de kmols ionizados durante o processo de aquecimento. Assim,

	Ar	\rightleftharpoons	Ar^+	$+$	e^-
Inicial:	1		0		0
Variação:	$-z$		$+z$		$+z$
No equilíbrio:	$(1 - z)$		z		z

e

$$n = (1 - z) + z + z = 1 + z$$

O número de mols de cada componente deve ser positivo. Assim, a variável z está restrita à faixa

$$0 \leq z \leq 1$$

As frações molares de equilíbrio são:

$$y_{\text{Ar}} = \frac{n_{\text{Ar}}}{n} = \frac{1 - z}{1 + z}$$

$$y_{\text{Ar}^+} = \frac{n_{\text{Ar}^+}}{n} = \frac{z}{1 + z}$$

$$y_{e^-} = \frac{n_{e^-}}{n} = \frac{z}{1 + z}$$

e a equação de equilíbrio é

$$K = \frac{y_{\text{Ar}^+} y_{e^-}}{y_{\text{Ar}}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{1+1-1} = \frac{\left(\frac{z}{1+z} \right) \left(\frac{z}{1+z} \right)}{\left(\frac{1-z}{1+z} \right)} \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Assim, a 10 000 K e 1 kPa

$$0,00042 = \left(\frac{z^2}{1 - z^2} \right) (0,01)$$

Resolvendo,

$$z = 0,2008$$

e a composição obtida é

$$y_{\text{Ar}} = 0,6656$$

$$y_{\text{Ar}^+} = 0,1672$$

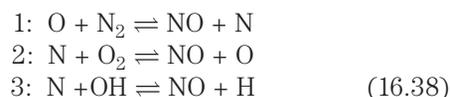
$$y_{e^-} = 0,1672$$

16.8 APLICAÇÕES

As reações químicas e as condições de equilíbrio tornam-se importantes em muitos processos industriais que ocorrem durante a conversão de energia, como a combustão. Enquanto as temperaturas dos produtos de combustão são altas, algumas reações químicas, que não ocorreriam a temperaturas mais baixas, podem acontecer. Exemplos típicos são as dissociações que requerem quantidades substanciais de energia e têm importante efeito na temperatura da mistura resultante. Para promover reações químicas em geral, catalisadores são usados em muitos reatores, que podem ser platina suportada, como ocorre, por exemplo, nos conversores catalíticos de três vias nos sistemas de exaustão dos automóveis. Mostramos algumas das reações importantes no processo de gaseificação de carvão e alguns dos problemas propostos trazem reações utilizadas na produção de combustíveis sintéticos a partir de biomassa ou carvão. A produção de hidrogênio para células de combustível faz parte dessa classe de processos (veja as Equações 16.31 a 16.33), e para isso é importante

examinar tanto o efeito da temperatura como o da pressão na mistura final em equilíbrio.

Uma das reações químicas importantes na formação de poluentes atmosféricos é a formação de NO_x (óxidos de nitrogênio), que acontecem em todos os processos de combustão que utilizam combustível e ar. A formação de NO_x , que consiste em óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), acontece a altas temperaturas. O NO é geralmente o componente principal, que se forma no ar por meio da seguinte sequência de reações denominada de mecanismo *estendido de Zeldovich*:



A soma das duas primeiras reações é igual à reação elementar relacionada na Tabela A.11:



No equilíbrio, as taxas de reação são iguais nos dois sentidos. Por outro lado, esse não é o caso quando se

está fora da condição de equilíbrio, que é o que acontece quando o NO não estiver sendo formado. Para pequenas concentrações de NO, as taxas das reações da esquerda para a direita são muito maiores que no sentido reverso, e são sensíveis à temperatura e pressão. Com um modelo para as taxas de reação e concentrações, a taxa de formação de NO pode ser descrita como:

$$\frac{dy_{NO}}{dt} = \frac{y_{NO_e}}{\tau_{NO}} \quad (16.39)$$

$$\tau_{NO} = CT(P/P_0)^{-1/2} \exp\left(\frac{58\,300\text{ K}}{T}\right) \quad (16.40)$$

Em que $C = 8 \times 10^{-16} \text{ sK}^{-1}$, y_{NO_e} é a concentração de equilíbrio de NO e τ_{NO} é a constante de tempo em segundos. Para um pico de T e P , como acontece geralmente em motores, a escala de tempo torna-se curta (1 ms), de modo que a concentração de equilíbrio é atingida muito rapidamente. À medida que os gases se expandem e T e P diminuem, a escala de tempo torna-se grande, tipicamente para as reações reversas que removem o NO, e a concentração permanece num nível elevado. A concentração de equilíbrio para o NO é determinada com a constante de equilíbrio K_4 (veja a Tabela A.11) da reação 4, de acordo com a Equação 16.16:

$$y_{NO_e} = [K_4 y_{O_2e} y_{N_2e}]^{1/2} \quad (16.41)$$

Para modelar o processo total, incluindo as taxas das reações reversas, é necessário um modelo mais detalhado para a mistura de produtos de combustão, incluindo a reação água-gás.

Este modelo simples ilustra a importância das reações químicas e a alta sensibilidade da formação de NO com o pico de temperatura e pressão, que são os primeiros focos de atenção em qualquer tentativa de se projetar processos de combustão de baixa emissão de poluentes. Uma forma de se fazer isso é por meio da injeção de vapor, mostrada nos Problemas 13.140 e 15.144. Outra maneira é colocar um desvio de fluxo significativo, como no Problema 15.153. Em ambos os casos, a temperatura do produto é reduzida tanto quanto possível sem tornar a combustão instável.

Um exemplo final de aplicação é com reações simultâneas, incluindo dissociações e ionizações em várias etapas. Quando ocorre a ionização de um gás, ele se torna um plasma, e para uma primeira aproximação novamente fazemos a hipótese de equilíbrio térmico e tratamos como gás ideal. As várias reações simultâneas são resolvidas minimizando-se a função de Gibbs, como explicado ao final da Seção 16.5. A Figura 16.11 mostra a composição de equilíbrio do ar em altas temperaturas e massa específica muito baixa, e indica a sobreposição de processos de dissociação e ionização. Observe, por exemplo, que acima de 3000 K praticamente não há oxigênio diatômico e abaixo dessa temperatura apenas O e NO são formados.

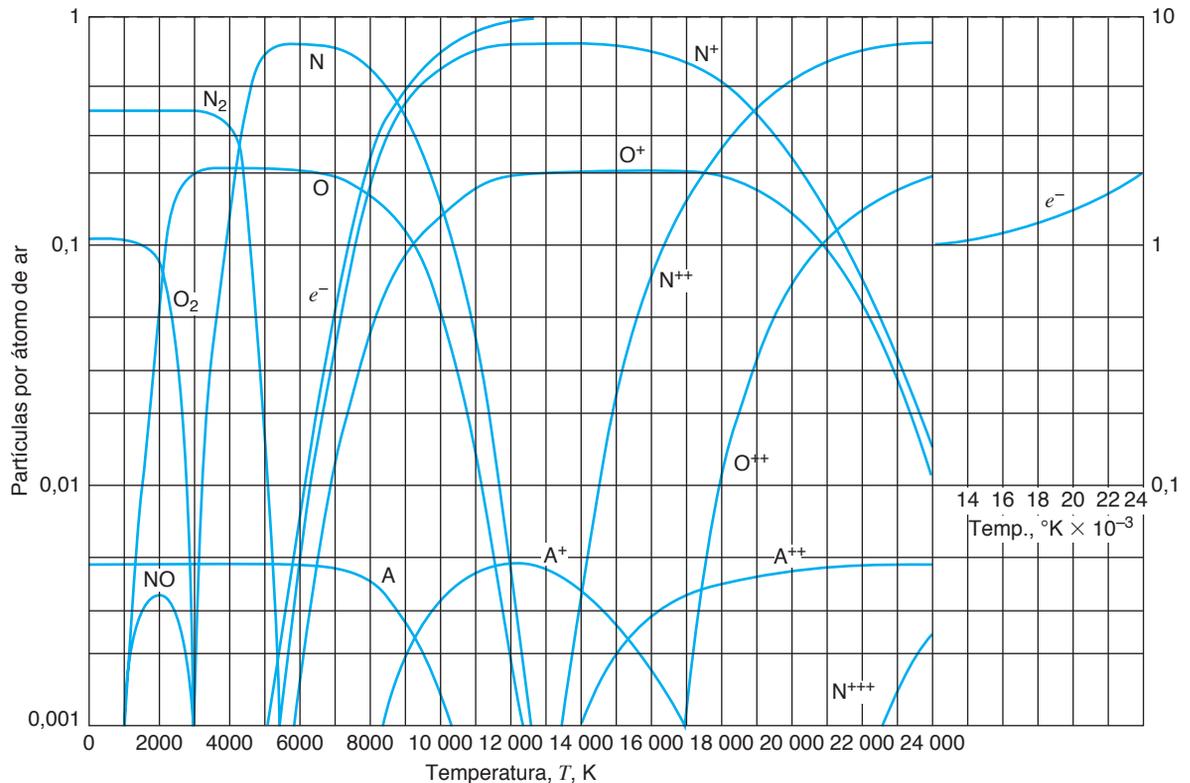


Figura 16.11

Composição de equilíbrio do ar [W. E. Moeckel e K. C. Weston, NACA TN 4265(1958)].

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 10^{-6} \quad (\rho_0 = 1,2927 \text{ kg/m}^3)$$

QUESTÕES CONCEITUAIS

- d. Quando dissociações acontecem depois da combustão, T aumenta ou diminui?
- e. Para praticamente todas as reações de dissociação e ionização, o que ocorre com a composição quando a pressão é aumentada?
- f. Como muda a taxa de formação de NO quando P é mais baixa numa mesma T ?
- g. Que átomo se ioniza primeiro no ar quando T aumenta? Qual é a explicação?

RESUMO

É apresentada uma pequena introdução ao equilíbrio de forma geral e com aplicações no equilíbrio entre fases e no equilíbrio químico. Utilizando a segunda lei da termodinâmica, mostramos num capítulo anterior que o trabalho de eixo reversível é igual à variação da função de Gibbs. Esse conceito foi expandido e concluímos que o **estado de equilíbrio** é aquele em que a **função de Gibbs** é mínima (numa dada T e P). Esta afirmação geral se aplica ao equilíbrio entre fases, pois cada fase apresenta o mesmo valor da função de Gibbs.

O equilíbrio químico é formulado para uma reação simples, considerando que todos os componentes da reação se comportam como gases ideais. Estas considerações levam à **equação de equilíbrio** que relaciona as frações molares dos componentes, a pressão e a **constante da reação**. A constante da reação depende da variação da função de Gibbs de reagentes para produtos na temperatura da reação, T . A composição da mistura no equilíbrio varia com as alterações da T e da P na mistura, conforme sua sensibilidade a T e P . Se a constante de equilíbrio da reação é muito grande, a reação é deslocada para a direita e se a constante de equilíbrio é muito pequena, a reação é deslocada para a esquerda. Mostramos como as reações elementares podem ser usadas em combinações lineares e como encontrar a constante de equilíbrio.

Na maioria das aplicações reais de interesse, há **reações múltiplas** e o equilíbrio é atingido simultaneamente por todos os componentes da mistura. As espécies presentes na mistura que não participam das reações químicas, os diluentes, provocam a **diminuição das frações** molares dos outros componentes da mistura. Como último exemplo de processo com ocorrência de reação, mostramos o processo de ionização, em que um ou mais elétrons são removidos do átomo.

Nas seções finais, mostramos reações especiais que fazem parte do processo de gaseificação de carvão, do qual faz parte a produção de combustíveis sintéticos e hidrogênio. Em temperaturas mais altas, a ionização é importante e é apresentada como sendo semelhante à dissociação na maneira como as reações

são tratadas. A formação de NO_x em altas temperaturas é um exemplo de reações com taxas sensíveis e de especial importância em todos os processos que envolvem combustão com ar.

Após estudar o material deste capítulo você deve ser capaz de:

- Avaliar o equilíbrio de fases com o princípio do valor mínimo da função de Gibbs.
- Entender que o conceito de equilíbrio pode incluir outros efeitos, como o da alteração de posição no campo gravitacional, da tensão superficial, do potencial elétrico, assim como o conceito de estados metaestáveis.
- Entender que o equilíbrio químico foi apresentado para misturas de gases ideais.
- Interpretar o significado da variação da função de Gibbs devida à reação química.
- Reconhecer quando a pressão absoluta influi sobre a composição da mistura no equilíbrio.
- Interpretar a conexão que existe entre a reação e a constante de equilíbrio.
- Compreender que todas as espécies que participam da mistura influem na composição no estado de equilíbrio.
- Reconhecer que a diluição altera a composição da mistura no equilíbrio.
- Mostrar que existe uma relação entre o equilíbrio químico e primeira lei da termodinâmica.
- Reconhecer que a maioria dos problemas que envolvem o equilíbrio precisa ser resolvida com processos iterativos.
- Incluir o processo de dissociação nas análises dos processos de combustão.
- Calcular o equilíbrio em misturas com várias reações químicas simultâneas.
- Entender que gás de síntese pode ser formado a partir de um combustível.
- Identificar a ocorrência de processos de ionização e avaliar suas consequências.
- Compreender que poluentes como o NO_x são formados em processos de combustão.

CONCEITOS E EQUAÇÕES PRINCIPAIS

Função de Gibbs:	$g \equiv h - Ts$
Equilíbrio:	g mínimo para um dado $(T, P) \Rightarrow dG_{T, P} = 0$
Equilíbrio entre fases:	$g_l = g_v$
Reação de equilíbrio:	$v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$
Variação da função de Gibbs:	$DG^0 = v_C \bar{g}_C^0 - v_D \bar{g}_D^0 - v_A \bar{g}_A^0 - v_B \bar{g}_B^0$ avaliada a T e P^0
Constante de equilíbrio:	$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$ $K = \frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B}$
Frações molares:	$y_i = n_i/n_{\text{tot}}$ (n_{tot} inclui espécies não reagentes)
Esquema de reação:	Esquema de reação $\text{III} = a \text{I} + b \text{II} \Rightarrow K_{\text{III}} = K_{\text{I}}^a K_{\text{II}}^b$
Diluição:	A reação é a mesma, as frações y_i são menores
Reações simultâneas:	K_1, K_2, \dots e um número maior de frações y_i

PROBLEMAS CONCEITUAIS

- 16.1 A utilização do conceito de equilíbrio está limitada à termodinâmica?
- 16.2 Como a função de Gibbs varia com o título quando se passa de líquido para vapor?
- 16.3 Qual é a diferença entre um processo de equilíbrio químico e um processo de combustão?
- 16.4 A pressão e a temperatura devem apresentar valores fixos para a obtenção do equilíbrio químico?
- 16.5 A variação da função de Gibbs ΔG^0 de uma reação química é função de qual propriedade?
- 16.6 A T dos produtos de combustão gerados num queimador com fluxo estacionário não é controlada. Quais são as propriedades controladas nesse caso?
- 16.7 Quais são as propriedades constantes nos experimentos realizados em bombas calorimétricas que apresentam volume interno fixo?
- 16.8 A variação da pressão influi sobre a dissociação da água?
- 16.9 A 298 K, $K = \exp(-184)$ para a reação de dissociação da água. Em que isso implica?
- 16.10 Se uma reação não é afetada pela pressão, mostre que ela também não é afetada pelos efeitos de diluição numa dada T .
- 16.11 Um gás inerte é adicionado (diluição) numa reação sensível à variação de pressão; como a reação se desloca?
- 16.12 Num processo de combustão, a temperatura adiabática de chama é afetada pelas reações?
- 16.13 No equilíbrio, a função de Gibbs dos reagentes e produtos é a mesma; e a energia?
- 16.14 O processo de dissociação requer energia ou libera energia?
- 16.15 Considere uma mistura de gases ideais no equilíbrio. Observe que a composição da mistura varia com a temperatura. Qual é o comportamento dos calores específicos da mistura se ocorrer uma alteração na temperatura da mistura? O que ocorre se eu alterar o valor da pressão na mistura?
- 16.16 Determine o valor de K para a reação gás-vapor d'água descrita no Exemplo 16.4 a 1200 K.
- 16.17 O que aconteceria com as concentrações das espécies monoatômicas, como O e N, se a pressão fosse mais alta na Figura 16.11?

PROBLEMAS PARA ESTUDO

Equilíbrio e Equilíbrio de Fases

- 16.18 Dióxido de carbono a 15 MPa é injetado no topo de um poço com 5 km de profundidade. Essa operação faz parte de um processo de recupe-

ração de petróleo não extraído. Sabendo que a temperatura do fluido dentro do poço é uniforme e igual a 40 °C, determine a pressão no fundo do poço admitindo comportamento de gás ideal.

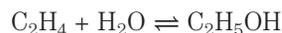
- 16.19 Considere um poço de gás com 2 km de profundidade, que contém uma mistura de metano e etano numa temperatura uniforme de 30 °C. No topo do poço, a pressão é 14 MPa e a composição molar é 90% de metano e 10% de etano. Do topo ao fundo, existe equilíbrio, com $dG + gdZ = 0$, e a hipótese de gás ideal deve ser adotada, de modo que a Equação 16.10 se aplica. Determine a pressão e a composição no fundo do poço.
- 16.20 Um tanque fechado contém água líquida em equilíbrio com ar úmido a 20 °C e 100 kPa. Determine a pressão de vapor da água e a pressão parcial do vapor de água.
- 16.21 Desenvolva a expressão para a pressão na superfície inferior de um poço d'água profundo em função da compressibilidade isotérmica, β_T . Utilize hipóteses iguais àquelas empregadas na obtenção da Equação d do Exemplo 16.1. Para a água líquida a 20 °C, sabemos que $\beta_T = 0,0005$ [1/MPa]. Com a expressão obtida, estime a pressão num ponto situado a 3 km abaixo da superfície livre do Oceano Pacífico.
- 16.29 Considere que um gás diatômico, como o O_2 e o N_2 , dissocie-se a uma pressão diferente de P^0 . Determine uma expressão para a fração do gás original que se dissocia a uma temperatura T , admitindo equilíbrio.
- 16.30 Considere a dissociação do oxigênio, $O_2 \rightleftharpoons 2 O$, que se inicia com 1 kmol de oxigênio a 298 K sendo aquecido à pressão constante de 100 kPa. Em que temperatura a fração de oxigênio atômico atinge 10%?
- 16.31 Refaça o problema 16.30, mas parta de 1 kmol de oxigênio e 1 kmol de hélio a 298 K, 100 kPa.
- 16.32 Determine a constante de equilíbrio da reação $2 CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + O_2$ a 3000 K empregando valores da Tabela A.9 e comparando o resultado com o obtido da Tabela A.11.
- 16.33 Hidrogênio gasoso, nas condições do ambiente, é aquecido até 4000 K e 500 kPa, estado esse em que há dissociação parcial da espécie diatômica para a forma monoatômica. Determine a composição de equilíbrio nesse estado.
- 16.34 Oxigênio puro é aquecido de 25 °C a 3200 K em regime permanente e à pressão constante de 200 kPa. Determine a composição no estado final e o calor transferido no processo de aquecimento.

Equilíbrio Químico e Constante de Equilíbrio

- 16.22 Quais das reações listadas na Tabela A.11 são sensíveis a variações de pressão?
- 16.23 Calcule a constante de equilíbrio para a reação $O_2 \rightleftharpoons 2 O$ nas temperaturas de 298 K e 6000 K. Compare seu resultado com o apresentado na Tabela A.11.
- 16.24 Calcule a constante de equilíbrio para a reação $H_2 \rightleftharpoons 2 H$ a 2000 K utilizando as propriedades apresentadas na Tabela A.9. Compare seu resultado com o apresentado na Tabela A.11.
- 16.25 Desenvolva uma expressão matemática $K(T)$ para a constante de equilíbrio da reação $O_2 \rightleftharpoons 2 O$ válida para temperaturas próximas a 2000 K. Admita que os calores específicos do O_2 e do O sejam constantes. Utilize os valores das propriedades indicados na Tabela A.9 e as Equações 16.12 e 16.15 para o desenvolvimento da equação procurada.
- 16.26 Calcule K para a reação $CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2 O_2$ a 3000 K utilizando a Tabela A.11.
- 16.27 Faça um gráfico, em escala, dos valores de $\ln K$ em função de $1/T$ para a reação $2 CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + O_2$. Obtenha uma equação para $\ln K$ em função de T .
- 16.28 Considere a reação $2 CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + O_2$ conseguida com o aquecimento de 1 kmol de dióxido de carbono até 3000 K. Calcule a constante de equilíbrio da reação a partir da variação da função de Gibbs e compare o valor calculado com o indicado na Tabela A.11. Qual é a fração molar de CO a 3000 K, 100 kPa?
- 16.35 Nitrogênio gasoso, N_2 , é aquecido até atingir o estado em que a temperatura e a pressão são iguais a 4000 K e 10 kPa. Determine a fração do N_2 que está dissociada na forma de N nesse estado.
- 16.36 Determine a constante de equilíbrio da reação $CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$ a 2200 K empregando a Tabela A.11.
- 16.37 Determine a constante de equilíbrio da reação $2 NO + O_2 \rightleftharpoons 2 NO_2$ a partir das reações elementares presentes na Tabela A.11. Qual desses óxidos de nitrogênio, NO ou NO_2 , é mais estável nas condições do ambiente? E a 2000 K?
- 16.38 Uma mistura de um kmol de argônio com um kmol de O_2 é aquecida até atingir o equilíbrio a 3200 K e à pressão constante de 100 kPa. Determine as frações molares de Ar, O_2 e O .
- 16.39 Ar (79% nitrogênio e 21% oxigênio) é aquecido à pressão constante de 100 kPa num processo em regime permanente e algum NO é formado (desconsidere dissociações de N_2 e O_2). A que temperatura a fração molar de NO será igual a 0,001?
- 16.40 Admitindo que as frações molares de equilíbrio do oxigênio e do nitrogênio sejam próximas às frações dessas substâncias presentes no ar, encontre a fração molar de equilíbrio do NO a 3000 K e 500 kPa, desconsiderando dissociações.

- 16.41 Os produtos da combustão do pentano, C_5H_{12} , realizada com oxigênio puro e em proporção estequiométrica, estão a 2400 K e 100 kPa. Admitindo que a única dissociação existente seja a do CO_2 , determine a fração molar de CO nos produtos de combustão.
- 16.42 Oxigênio puro é aquecido de 25 °C, 100 kPa até 3200 K num recipiente rígido (volume constante). Determine a pressão e a composição finais e o calor transferido no processo.
- 16.43 Benzeno, C_6H_6 , é queimado com ar estequiométrico a 80 kPa. Considerando uma pequena perda de calor, a temperatura dos produtos de combustão atinge 2400 K. Considere a dissociação de CO_2 em CO e O_2 como o único processo de equilíbrio possível. Determine a fração de CO_2 que é dissociada.
- 16.44 Uma mistura com 1 kmol de dióxido de carbono, 2 kmol de monóxido de carbono e 2 kmol de oxigênio a 25 °C e 150 kPa é aquecida, num processo a pressão constante e em regime permanente, até 3000 K. Determine a composição da mistura na seção de saída do aquecedor, admitindo que ela seja composta pelas mesmas substâncias da alimentação em equilíbrio.
- 16.45 Considere a combustão de CH_4 com O_2 formando CO_2 e H_2O . Determine a constante de equilíbrio da reação a 1000 K. Admita que o calor específico médio do combustível C_p seja igual a 52 kJ/kmol K e utilize as propriedades indicadas na Tabela A.9 para os outros componentes.
- 16.46 Repita o problema 16.44 incluindo 2 kmol de nitrogênio na mistura inicial. Admita que o nitrogênio não se dissocie no processo.
- 16.47 Uma mistura, que escoia com 2 kmol/s de CO_2 , 1 kmol/s de argônio e 1 kmol/s de CO a 298 K, é aquecida até 3000 K a 100 kPa (pressão constante). Admita que o único processo de equilíbrio a ser considerado seja a dissociação do CO_2 . Determine a composição de equilíbrio na saída e a taxa de transferência de calor.
- 16.48 Geradores de gás catalíticos são frequentemente utilizados para decompor um líquido e, assim, fornecer certa mistura de gases (utilizados em sistemas de controle de naves espaciais, reserva de gás em células de combustíveis etc.). Considere um gerador de gás que é alimentado com hidrazina líquida pura, N_2H_4 , e que descarrega uma mistura de N_2 , H_2 e NH_3 em equilíbrio a 100 °C, 350 kPa. Calcule a composição molar dessa mistura.
- 16.49 Os produtos de combustão de hidrogênio com oxigênio puro apresentam temperatura e pressão iguais a 3800 K e 50 kPa. Considerando que a mistura produzida no processo seja composta por H_2O , O_2 e H_2 , determine a composição da mistura no equilíbrio.
- 16.50 Hidrogênio e oxigênio puros, a P_0 e T_0 e na proporção estequiométrica reagem completamente para formar água. A temperatura adiabática de chama é igual a 4990 K em regime permanente. Admitindo que a única dissociação presente no processo seja a da água em hidrogênio e oxigênio, mostre como se determina a temperatura adiabática de chama nessas condições. Desconsidere todas as outras reações (dissociações) possíveis e mostre a(s) equação(ões) que deve(m) ser resolvida(s).
- 16.51 A equação de van't Hoff
- $$d \ln K = \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$
- relaciona a constante de equilíbrio K com a entalpia de reação ΔH^0 . Utilize o valor de K para a dissociação de hidrogênio a 2000 K apresentado na Tabela A.11 e o valor de ΔH^0 a 2000 K, calculado a partir das informações contidas na Tabela A.9, para avaliar a constante de equilíbrio dessa dissociação a 2400 K.
- 16.52 Considere a reação gás-vapor d'água indicada do Exemplo 16.4. Determine a constante de equilíbrio da reação a 500, 1000, 1200 e 1400 K. O que você pode concluir com base nos seus resultados?
- 16.53 Um conjunto cilindro-pistão contém uma mistura composta por 0,1 kmol de hidrogênio e 0,1 kmol de argônio a 25 °C e 200 kPa. A mistura é aquecida a pressão constante até que a fração de hidrogênio atômico H atinja 10%. Determine a temperatura final e a transferência de calor necessária.
- 16.54 Um tanque contém uma mistura composta por 0,1 kmol de hidrogênio e 0,1 kmol de argônio. Inicialmente, a temperatura e a pressão são iguais a 25 °C e 200 kPa. A mistura é aquecida, num processo a volume constante, até que a fração de hidrogênio atômico atinja 10%. Determine a T final desse processo.
- 16.55 Uma mistura composta por 1 kmol de CO, 1 kmol de N_2 e 1 kmol de O_2 é aquecida num processo em regime estacionário a pressão constante. É possível admitir que a mistura, na seção de descarga do aquecedor, esteja em equilíbrio químico e que apresente os seguintes componentes: CO_2 , CO, O_2 e N_2 . Sabendo que a fração molar de CO_2 na seção de descarga é igual a 0,176, determine o calor transferido no processo.

16.56 Um combustível líquido pode ser produzido a partir de um combustível mais leve num reator catalítico, de acordo com a seguinte reação:



Mostre que a 700 K a constante de equilíbrio é tal que $\ln K = -6,691$. Empregue $C_p = 63 \text{ kJ/mol K}$ para o etileno e $C_p = 115 \text{ kJ/kmol K}$ para o etanol a 500 K.

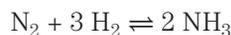
16.57 Uma etapa na produção de um combustível líquido sintético a partir de matéria orgânica residual é a seguinte: um reator catalítico é alimentado com 1 kmol de gás etileno (obtido a partir dos resíduos) a 25 °C, 5 MPa e com 2 kmol de vapor d'água a 300 °C e 5 MPa. O reator descarrega uma mistura gasosa (gás ideal) de etanol, etileno e água a 700 K e 5 MPa em equilíbrio (veja o problema anterior). Determine a composição da mistura e o calor transferido para o reator.

16.58 Um recipiente rígido contém, inicialmente, uma mistura de 2 kmol de CO e 2 kmol de O₂ a 25 °C e 100 kPa. A mistura é, então, aquecida até que a temperatura atinja 3000 K. Admitindo que a mistura no estado final esteja no equilíbrio e que seja composta por CO₂, CO e O₂, determine a pressão e a composição no estado final e a transferência de calor para o processo.

16.59 Utilize as informações do Problema 16.81 para estimar a entalpia de reação, ΔH^0 , a 700 K, utilizando a Equação de van't Hoff (veja o Problema 16.51). Utilize diferenças finitas para cálculo das derivadas.

16.60 Um queimador é alimentado com gás acetileno a 25 °C e com 140% de ar teórico a 25 °C, 100 kPa e 80% de umidade relativa. Os produtos de combustão estão em equilíbrio químico a 2200 K, 100 kPa e apresentam os seguintes componentes: CO₂, H₂O, NO, O₂ e N₂. Essa mistura é então resfriada até 1000 K muito rapidamente, de forma que a composição não sofre alteração. Determine a fração molar de NO nos produtos de combustão e o calor transferido no processo global.

16.61 Uma etapa importante na produção de fertilizante químico é a produção de amônia de acordo com a reação



Mostre que a constante de equilíbrio dessa reação a 150 °C vale 6,202.

16.62 Considere a reação do problema anterior em equilíbrio a 150 °C e 5 MPa. Para uma composição inicial de 25% de nitrogênio e 75% de hidrogênio, em base molar, calcule a composição de equilíbrio.

16.63 Metano a 25 °C e 100 kPa é queimado com 200% de oxigênio teórico a 400 K e 100 kPa, num processo adiabático a pressão constante e em regime permanente. Admitindo que a única reação de dissociação significativa nos produtos seja aquela do CO₂ passando para CO e O₂, determine a composição de equilíbrio dos produtos e também a temperatura na seção de descarga da câmara.

16.64 Calcule a irreversibilidade para o processo de combustão adiabática descrito no problema anterior.

16.65 Um aquecedor é alimentado com 1 kmol/s de CO₂ e 1 kmol/s de H₂ a temperatura ambiente e 200 kPa e descarrega uma mistura a 1200 K e 200 kPa. Utilizando a reação gás-vapor d'água³, determine a fração molar de CO na seção de descarga do aquecedor. Despreze as dissociações do H₂ e do O₂.

16.66 Alguns metais do grupo das terras raras, M, apresentam a capacidade de reagir com hidrogênio. Assim, são formados os hidretos, MH_x, em reações que são exotérmicas. O hidrogênio pode ser removido dos MH_x num processo inverso por aquecimento. Nessa última reação, só o hidrogênio está na fase gasosa e, então, o nosso desenvolvimento para a determinação da condição de equilíbrio não é apropriado. Mostre que a expressão adequada para a reação de retirada do hidrogênio do MH_x não é a Equação 16.14, mas sim

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} \right) = \frac{\Delta G^0}{RT}$$

quando a reação é referenciada a 1 kmol de H₂.

Reações Simultâneas

16.67 Para o processo do Problema 16.47, a dissociação do oxigênio também deveria ter sido considerada? Apresente uma resposta verbal, mas com base em número(s).

16.68 Que outras reações deveriam ser consideradas no Problema 16.50 e quais componentes estarão presentes na mistura final?

16.69 Etano é queimado com 150% de ar teórico na câmara de combustão de uma turbina a gás. Os componentes dos produtos de combustão, na seção de saída da câmara, são: CO₂, H₂O, O₂, N₂ e NO. Sabendo que nessa seção a temperatura é 1800 K e a pressão é igual a 1 MPa, determine a fração molar de NO nos produtos em equilíbrio. É razoável ignorar a presença do CO nos produtos?

³Descrita no Exemplo 16.4 (N.T.).

- 16.70 Uma mistura de 1 kmol de H_2O e 1 kmol de O_2 a 400 K é aquecida, num processo em regime permanente, até $T = 3000$ K e $P = 200$ kPa. Determine a composição de equilíbrio na saída do trocador de calor, admitindo que a mistura seja composta por H_2O , H_2 , O_2 e OH .
- 16.71 Considere ar seco (79% N_2 e 21% O_2) sendo aquecido até 2000 K em regime permanente a 200 kPa. Apenas as reações relacionadas na Tabela A.11 (e suas combinações lineares) são possíveis. Determine a composição final (valores inferiores a 1 ppm devem ser desconsiderados) e a transferência de calor necessária para 1 kmol de ar na entrada.
- 16.72 Um kmol de vapor d'água a 100 kPa e 400 K é aquecido até 3000 K num processo isobárico e em regime permanente. Determine a composição final, admitindo que H_2O , H_2 , H , O_2 e OH estejam presentes e em equilíbrio.
- 16.73 Os produtos da combustão de hidrogênio com oxigênio puro apresentam temperatura e pressão iguais a 3800 K e 50 kPa. Considerando que a mistura gasosa produzida no processo seja composta por H_2O , O_2 , OH e H_2 , determine a composição da mistura no equilíbrio, considerando a ocorrência das duas reações simples de dissociação da água.
- 16.74 Metano é queimado em regime permanente com oxigênio teórico. Os produtos de combustão, uma mistura em equilíbrio, contendo somente CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 e OH , deixam a câmara de combustão a 3200 K e 700 kPa. Determine a composição de equilíbrio.
- 16.75 Butano é queimado com 200% de ar teórico. Os produtos de combustão, uma mistura em equilíbrio contendo somente CO_2 , O_2 , H_2O , N_2 , NO e NO_2 , deixam a câmara de combustão a 1400 K e 2 MPa. Determine a composição de equilíbrio.
- 16.76 Um kmol de ar (composição: 78% de N_2 , 21% de O_2 e 1 % de argônio) a temperatura ambiente é aquecido até 4000 K a 200 kPa. Determine a composição de equilíbrio, admitindo que a mistura seja composta por N_2 , O_2 , NO , O e Ar .
- 16.77 Uma mistura de acetileno gasoso e x vezes a quantidade de ar teórico ($x > 1$), à temperatura ambiente e 500 kPa, reage num processo isobárico, adiabático e em regime permanente. Sabendo que a temperatura de chama é 2600 K e admitindo que os componentes dos produtos de combustão sejam N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO e NO , determine o valor de x .

Gaseificação

- 16.78 Uma maneira de utilizar um hidrocarboneto numa célula de combustível é a “reforma” do hidrocarboneto para obter hidrogênio, que então alimenta a célula de combustível. Como parte da análise de tal procedimento, considere a reação de “reforma”
- $$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3 H_2 + CO$$
- Determine a constante de equilíbrio dessa reação a 800 K.
- 16.79 Um gaseificador de carvão mineral produz uma mistura na proporção de 1 CO para 2 H_2 , que é enviada a um conversor catalítico que produz metano. A reação é a da Equação 16.33 com constante de equilíbrio K igual a $1,83 \times 10^6$ a 600 K. Determine a composição da mistura na seção de descarga do conversor sabendo que a temperatura e a pressão de operação são iguais a 600 K e 600 kPa.
- 16.80 A gaseificação de carvão (essencialmente carbono) com vapor, processo esse seguinte à pirólise, produz uma mistura gasosa com 1 kmol de CO e 1 kmol de H_2 . Para aumentar o conteúdo de H_2 nesse gás de síntese, a mistura é alimentada a um reator catalítico juntamente com 1 kmol de H_2O . Na saída do reator tem-se uma mistura gasosa em equilíbrio a 600 K e 500 kPa consistindo em: CO , H_2 , H_2O e CO_2 . Determine a composição dessa mistura. Observação: veja o Exemplo 16.4.
- 16.81 A reação de equilíbrio $CH_4 \rightleftharpoons C + 2 H_2$ apresenta $\ln K = -0,3362$ a 800 K e $\ln K = -4,607$ a 600 K. Observe o comportamento da curva $\ln K$ em função de T^{-1} . Obtenha o valor de K a 700 K por interpolação linear dessa curva. Compare com o resultado que você obteria por interpolação linear de $\ln K$ com T .
- 16.82 Uma maneira de utilizar um hidrocarboneto numa célula de combustível é a “reforma” do hidrocarboneto para obter hidrogênio, que então alimenta a célula de combustível. Como parte da análise de tal procedimento, considere a reação de “reforma”
- $$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$$
- Um kmol de metano e um kmol de água são introduzidos no reformador catalítico. Uma mistura de CH_4 , H_2O , H_2 e CO deixa o reator em equilíbrio a 800 K e 100 kPa. Determine a composição dessa mistura para uma constante de equilíbrio $K = 0,0237$.
- 16.83 Considere um gaseificador que recebe 4 kmol de CO , 3 kmol de H_2 e 3,76 kmol de N_2 e leva a mistura ao equilíbrio a 900 K e 1 MPa por intermédio da seguinte reação
- $$2 CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$$

que é a soma das Equações 16.32 e 16.33. Se a constante de equilíbrio K vale 2,679, determine a composição da mistura.

- 16.84 Considere o processo simplificado para a produção de um combustível sintético (metanol) a partir de carvão: uma mistura gasosa (50% CO e 50% de H₂, frações molares) deixa um gaseificador de carvão a 500 K, 1 MPa e alimenta um conversor catalítico. O conversor descarrega uma mistura gasosa de metanol, CO e H₂ em equilíbrio segundo a reação $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$, e nas mesmas temperatura e pressão da seção de alimentação. Nessa condição $\ln K = -5,119$.
- Determine a composição de equilíbrio da mistura que deixa o conversor.
 - Seria mais interessante operar o conversor à pressão ambiente?

Ionização

- 16.85 A reação de ionização do argônio a 10 000 K é $\text{Ar} \rightleftharpoons \text{Ar}^+ + e^-$. Sabendo que a constante de equilíbrio dessa reação a 10 000 K é $K = 4,2 \times 10^{-4}$, determine a pressão da mistura para que a fração molar de íons de argônio seja 10%.
- 16.86 Repita o problema anterior considerando que o argônio corresponde a 1% de uma mistura gasosa. Desconsidere qualquer outra reação dos outros gases e encontre a pressão que resultará numa fração molar de Ar⁺ igual a 0,1%.
- 16.87 A operação de um conversor MHD requer um gás eletricamente condutor (veja a Figura P16.87). Propõe-se utilizar gás hélio “semeado” com 1,0 mol por cento de céσιο. O céσιο é parcialmente ionizado ($\text{Cs} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + e^-$) pelo aquecimento da mistura, num reator nuclear, até 1800 K e 1 MPa (a fim de prover os elétrons livres). Não há ionização de hélio nesse processo e, portanto, a mistura que entra no conversor consiste em e⁻, He, Cs e Cs⁺. Determine a fração molar de elétrons na mistura a 1800 K, condição em que $\ln K = 1,402$ para a reação de ionização do céσιο.

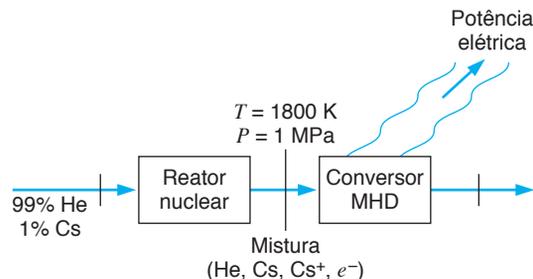


Figura P16.87

- 16.88 Um kmol de argônio, a temperatura ambiente, é aquecido até 20 000 K a 100 kPa. Suponha que

o plasma nessa condição consista numa mistura em equilíbrio de e⁻, Ar, Ar⁺ e Ar⁺⁺ e que esteja de acordo com as seguintes reações simultâneas:

- $\text{Ar} \rightleftharpoons \text{Ar}^+ + e^-$
- $\text{Ar}^+ \rightleftharpoons \text{Ar}^{++} + e^-$

As constantes de equilíbrio das ionizações para essas reações a 20 000 K foram calculadas a partir de dados espectroscópicos, sendo: $\ln K_1 = 3,11$ e $\ln K_2 = -4,92$. Determine a composição de equilíbrio do plasma.

- 16.89 As reações de ionização do argônio e do nitrogênio atômico a 10 000 K são
- $\text{Ar} \rightleftharpoons \text{Ar}^+ + e^-$ e
 - $\text{N} \rightleftharpoons \text{N}^+ + e^-$
- As constantes de equilíbrio das reações 1 e 2 a 10 000 K são: $K_1 = 4,2 \times 10^{-4}$ e $K_2 = 6,3 \times 10^{-4}$. Determine a composição da mistura a 10 000 K e 10 kPa sabendo que, inicialmente, a mistura era formada por 1 kmol de Ar e 0,5 kmol de N₂.

- 16.90 Obtenha valores de composição de equilíbrio do nitrogênio a 10 kPa (supor que estão presentes e⁻, N₂, N, N⁺) para a temperatura variando de 5000 K a 15 000 K. As seguintes constantes de equilíbrio para a reação $\text{N} \rightleftharpoons \text{N}^+ + e^-$ foram calculadas a partir de dados espectroscópicos.

T[K]	10 000	12 000	14 000	16 000
100 K	$6,26 \times 10^{-2}$	1,51	15,1	92

Aplicações

- 16.91 As três reações do mecanismo de Zeldovich são sensíveis à pressão tendo em vista as condições de equilíbrio?
- 16.92 Considere ar a 3000 K e 1 MPa. Determine a constante de tempo para a formação de NO. Repita seus cálculos para 2000 K e 800 kPa.
- 16.93 Considere ar a 2600 K e 1 MPa. Determine a concentração de equilíbrio de NO sem considerar as dissociações do oxigênio e do nitrogênio.
- 16.94 Refaça o problema anterior, mas agora considere as dissociações do oxigênio e do nitrogênio.
- 16.95 Calcule a constante de equilíbrio para a primeira reação do mecanismo de Zeldovich a 2600 K e 500 kPa. Observe que ela não está relacionada na Tabela A.11.
- 16.96 Determine a constante de equilíbrio para a reação $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ a partir das reações elementares da Tabela A.11 e responda as seguintes questões. Que óxido de nitrogênio, NO ou NO₂, é mais estável a 25 °C, 100 kPa? Em que T temos iguais quantidades de ambos?
- 16.97 Se o ar a 300 K é levado a 2600 K, 1 MPa instantaneamente, determine a taxa de formação de NO.

- 16.98 Estime a concentração de átomos de oxigênio no ar a 3000 K, 100 kPa e 0,0001 kPa. Compare seu resultado com aquele obtido da Figura 16.11.
- 16.99 Em que faixa aproximada de temperatura o ar se torna um plasma?

Problemas para Revisão

- 16.100 Metano líquido saturado a 115 K é queimado com excesso de ar para manter a temperatura adiabática de chama igual a 1600 K no teste de um queimador de uma turbina a gás. Admitindo que os componentes dos produtos de combustão sejam CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 e NO em equilíbrio, determine o excesso de ar utilizado na combustão e a percentagem de NO nos produtos.
- 16.101 Determine a constante de equilíbrio para a reação do Problema 16.83.
- 16.102 Uma unidade de aquecimento de ambientes localizada no Alasca utiliza propano como combustível. As temperaturas do propano e do ar nas seções de alimentação da câmara de combustão da unidade são iguais a -44°C . O sistema de combustão da unidade está com defeito e o processo de combustão ocorre com 90% do ar teórico, resultando num processo de combustão incompleta. A temperatura na seção de descarga da câmara é igual a 1000 K e os produtos dessa combustão são CO_2 , CO , H_2O , H_2 e N_2 . Determine a composição da mistura gasosa na seção de descarga da câmara. Dica: utilize a reação de gás-vapor d'água descrita no Exemplo 16.4.
- 16.103 Derive a equação de van't Hoff mostrada no Problema 16.51 utilizando as Equações 16.12 e 16.15. Observe que para cada um dos componentes da mistura, $d(\bar{g}/T)$ a P^0 constante pode

ser expressa por meio das relações fornecidas pelas Equações 14.18 e 14.19.

- 16.104 Refaça o Problema 16.21 utilizando os diagramas generalizados em vez da hipótese de gás ideal.
- 16.105 Determine a constante de equilíbrio para a Equação 16.33 a 600 K (veja o Problema 16.79).
- 16.106 Uma câmara de combustão é alimentada com 1 kmol de oxigênio líquido a 93 K e x kmol de hidrogênio gasoso a 25°C . Sabemos que x é maior que 2, de modo que a reação ocorre com excesso de hidrogênio. São perdidos para o ambiente 1000 kJ de calor por kmol de reagentes. Na saída os produtos são H_2O , H_2 e O em equilíbrio químico a 3800 K e 400 kPa.
- a) Determine a composição dos produtos na seção de saída da câmara e o valor de x .
- b) Será que é possível existir outro(s) componente(s) nos produtos de combustão? Justifique sua resposta.
- 16.107 Ar seco a 25°C e 100 kPa é aquecido até 4000 K num processo isobárico e em regime permanente. Relacione as possíveis dissociações presentes nesse processo e determine a composição no equilíbrio. Determine a transferência de calor necessária ao processo.
- 16.108 Butano líquido saturado (utilize os diagramas generalizados) é introduzido a 25°C em uma câmara de combustão termicamente isolada, onde é queimado com oxigênio em excesso (a vazão de oxigênio é igual a x vezes a vazão teórica). O oxigênio é introduzido à mesma pressão e temperatura do butano. A combustão ocorre a pressão constante e os gases saem a 3400 K. Admitindo equilíbrio químico entre os produtos na mistura gasosa, que inclui CO , qual é o valor de x ?

PROBLEMAS ABERTOS, PROJETOS E APLICAÇÃO DE COMPUTADORES

- 16.109 Escreva um programa de computador para resolver o caso geral do Problema 16.57. As variáveis de entrada do programa devem ser a quantidade relativa de vapor utilizada, a temperatura e a pressão de operação do reator. Admita que os calores específicos sejam constantes.
- 16.110 Escreva um programa de computador para resolver o seguinte problema: um kmol de carbono a 25°C deve ser queimado com b kmol de oxigênio num processo adiabático e isobárico. Os produtos de combustão são constituídos por uma mistura em equilíbrio de CO_2 , CO e O_2 . Deseja-se determinar a temperatura adiabática de chama para as várias combinações de b e da pressão P , admitindo que o calor específico dos

constituintes dos produtos sejam obtidos da Tabela A.5.

- 16.111 Estude as reações químicas que ocorrem entre os fluidos refrigerantes do tipo CFC e os gases componentes da atmosfera. O cloro pode formar compostos como o HCl e o ClONO_2 que reagem com o ozônio O_3 .
- 16.112 Examine o equilíbrio químico nos gases de exaustão de um motor. Admita a presença de CO e NO_x nos produtos de combustão e estude o processo de formação desses componentes em função do combustível, do excesso de ar utilizado na reação de combustão e da temperatura. Existem reações importantes para o processo de combustão que não foram apresentadas neste livro?

- 16.113 É possível produzir vários combustíveis a partir de rejeitos orgânicos (veja o Problema 16.57). Estude o assunto e faça uma relação dos produtos que podem ser obtidos. Identifique em que condições eles são obtidos em concentrações desejáveis.
- 16.114 Os hidretos mencionados no Problema 16.66 podem armazenar grandes quantidades de hidrogênio, mas calor deve ser fornecido quando o hidrogênio é liberado. Procure na literatura informações sobre as quantidades de calor requeridas nesse processo.
- 16.115 Os hidretos mencionados no Problema 16.66 podem ser utilizados como bombas químicas de calor, pois as reações de absorção e remoção de hidrogênio ocorrem em temperaturas bastante diferentes. Para alguns hidretos, essas temperaturas são baixas o suficiente para utilização em bombas de calor, refrigeradores e sistemas de ar condicionado. Procure na literatura por essas possíveis aplicações e apresente algumas de suas condições operacionais.
- 16.116 Motores de combustão interna e centrais termo-elétricas podem apresentar temperaturas de pico de combustão bastante altas, possibilitando, desse modo, a produção de NO. A concentração de NO na condição de temperatura máxima é congelada durante o processo de expansão no cilindro e, assim, a concentração de NO nos gases de exaustão é muito maior que a de equilíbrio naquela temperatura. Estude a relação entre a concentração de equilíbrio de NO formado durante a combustão adiabática de CH_4 com ar (à temperatura T_0) em diferentes proporções de alimentação.
- 16.117 A adição de excesso de ar, ou injeção de vapor d'água, é normalmente utilizada para diminuir a temperatura máxima das chamas e assim limitando a formação de óxidos de nitrogênio. Estude a adição de vapor d'água na câmara de combustão de gás natural utilizada no ciclo Cheng (veja o Problema 13.140). Admita que o vapor seja injetado à montante da chama. Como isso afeta a temperatura máxima da chama e a concentração de NO?