



UNICAMP

Instituto de Química da UNICAMP

Equilíbrio Químico

Candidato: Raphael Nagao

Estrutura da Aula

A) Equilíbrio em reações químicas

- A1) Princípios extremos;
- A2) Princípio de Le Châtelier-Braun;
- A3) Extremização da entropia;
- A4) A constante de equilíbrio (K) e o efeito da T;
- A5) Relações com as constantes de velocidade e balanço detalhado;
- A6) Visão estatística da constante de equilíbrio;

B) Equilíbrio entre fases e soluções

- B1) Derivação do potencial químico;
- B2) Equações de Clapeyron e Clausius-Clapeyron;
- B3) Soluções ideais: Leis de Raoult e Henry;
- B4) Soluções reais (iônicas): a constante de equilíbrio K_{PS} ;

C) Estabilidade do equilíbrio

- C1) Teoria de estabilidade de Gibbs e flutuações;

D) Pontos importantes da aula

Bibliografia

A) Livro texto

1. KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.

B) Livros complementares

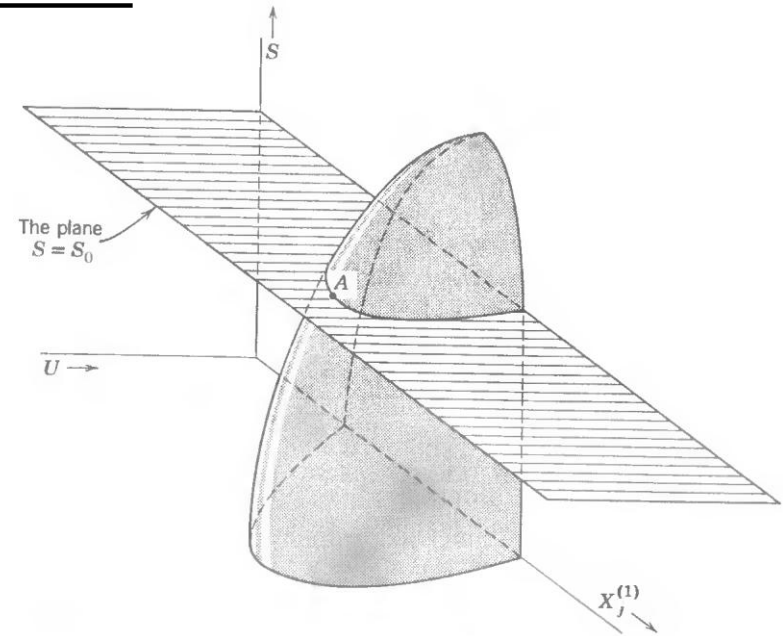
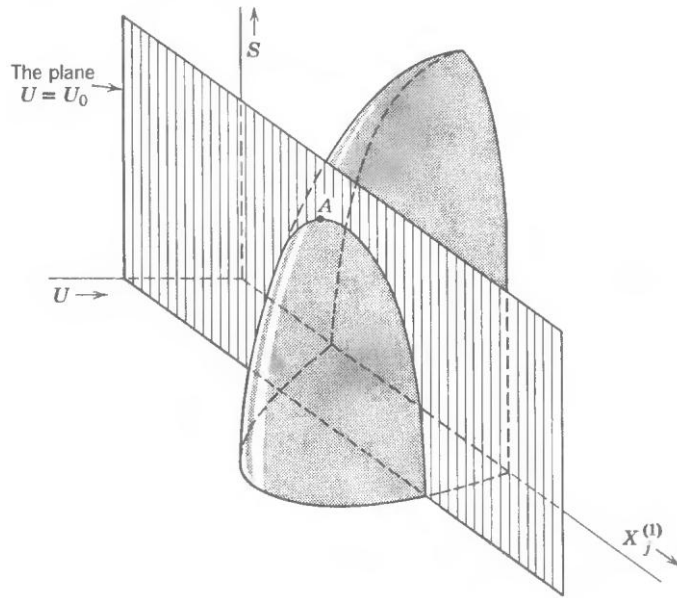
2. CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. New York: Wiley, 1985.
3. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.

C) Livros auxiliares

4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.
5. LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2009.
6. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances**. New York and London: McGraw-Hill, 1923.

A) Equilíbrio em reações químicas

A1) Princípios Extremos



No ponto de máximo para U constante: $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ e $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$

Define-se uma função,

$$\varphi \equiv \varphi(U, X) = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Diferenciação total para uma função de estado,

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial U}\right)_X dU + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial X}\right)_U dX$$

Deriva-se os dois lados da equação por $(\partial/\partial X)_S$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{em que, } \varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Pode-se escrever,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \varphi \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{no ponto de mínimo, } \varphi = 0$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S\right]_U = \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left[- \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \right] \right\}_U$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X \partial S}\right)_X$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U$$

“Indissociabilidade entre o máximo de entropia e o mínimo de energia”

A2) Princípio de Le Châtelier-Braun

Variação de entropia em termos de Forças (F) e Fluxos (J) termodinâmicos,

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0$$

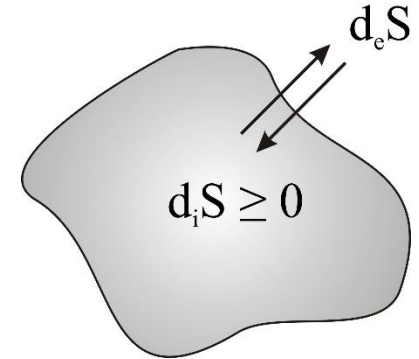
$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k J_k \geq 0; \quad J_k = \frac{dX_k}{dt}$$

Notação de Prigogine: $dS = d_e S + d_i S$

$$\oint dS = \oint d_e S + \oint d_i S = 0$$

$$\oint d_e S \leq 0$$

$$\oint d_i S \geq 0$$



Termodinâmica Gibbsiana: $dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k$

Pode-se considerar as contribuições: $dN_k = d_e N_k + d_i N_k$

Theóphile De Donder considerou o calor não-compensado de Clausius como:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_i N_k \geq 0$$

Assim, a troca de matéria e energia com as vizinhanças pode ser escrita como:

$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_e N_k$$

É mais conveniente escrever em termos da extensão da reação,

Afinidade (De Donder)

$$A = \sum_k^n \mu_{A_k} a_{A_k} - \sum_k^m \mu_{B_k} b_{B_k}$$

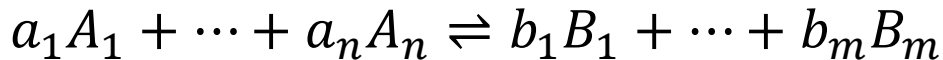
$$d_i S = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \geq 0$$

$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} + \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k$$

A produção de entropia mediante processos irreversíveis é dada por,

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0$$

Pode-se prever a direção da reação (Princípio de Le-Chatelier-Braun),



$$A_k \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) < 0 \Rightarrow A < 0 \quad (\text{esquerda}) \\ \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) > 0 \Rightarrow A > 0 \quad (\text{direita}) \end{array} \right.$$

$$A = 0 \Rightarrow d_i S = 0 \\ (\text{equilíbrio})$$

A3) Extremização da Entropia

Em reações químicas (T e P ctes), $G \equiv H - TS \Leftrightarrow G = U + PV - TS$

Logo, $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

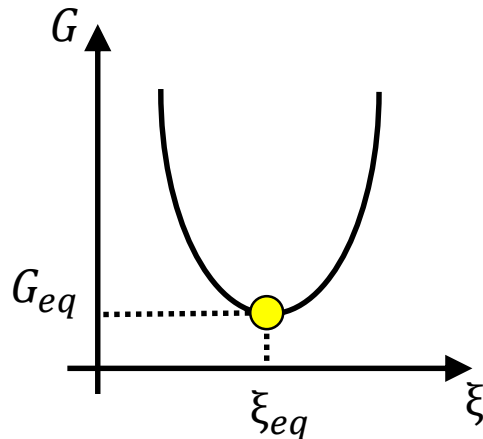
$$dG = Td_eS - PdV + PdV - Td_iS - Td_eS \Leftrightarrow dG = Td_iS \leq 0$$

Pode-se escrever,

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{d_iS}{dt} \leq 0$$

Lembrando que em uma reação química,

$$\frac{d_iS}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0 \Rightarrow dG = - \sum_k A_k d\xi_k \Leftrightarrow -A_k = \left(\frac{dG}{d\xi_k} \right)_{P,T}$$



“À medida que a reação procede, os processos irreversíveis presentes no sistema agem a fim de diminuir a energia livre de Gibbs.”

No equilíbrio,

$$\sum_k^n \mu_{A_k} a_{A_k} = \sum_k^m \mu_{B_k} b_{B_k}$$

A4) A constante de equilíbrio (K) e o efeito da T

No estado de equilíbrio a afinidade é nula,

$$A = \sum_k^n \mu_{A_k} a_{A_k} - \sum_k^m \mu_{B_k} b_{B_k} = \sum_k \mu_k \nu_k = 0$$

Abrindo a expressão em termos do potencial químico,

$$\sum_k (\mu_k^0 + RT \ln a_k) \nu_k = 0 \iff \sum_k \mu_k^0 \nu_k + \sum_k RT \ln a_k \nu_k = 0$$

Pode-se escrever,

$$-\sum_k \frac{\mu_k^0 \nu_k}{RT} = \sum_k \ln a_k \nu_k \iff e^{-\sum_k \frac{\mu_k^0 \nu_k}{RT}} = \prod_k a_k^{\nu_k}$$

Pode-se definir a constante de equilíbrio,

$$\Delta G^0 = \sum_k \mu_k^0 \nu_k \Rightarrow e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \prod_k a_k^{\nu_k} \equiv K$$

Portanto,

$$a_k = \frac{f_k}{f_0}$$

Gás Real

$$a_k = \frac{P_k}{P_0}$$

Gás Ideal

$$a_k = \gamma_k x_k$$

Solução Real

$$a_k = x_k$$

Solução Ideal

Pode-se obter a constante de equilíbrio em termos da concentrações,

$$K_P = \prod_k \left(\frac{P_k}{P_0} \right)^{\nu_k} \Rightarrow K_P = \prod_k \left(\frac{N_k}{V} RT \right)^{\nu_k} \quad \text{em que,} \quad \begin{aligned} P_0 &= 1 \text{ bar} \\ PV &= NRT \end{aligned}$$

Assim tem-se,

$$K_P = \prod_k [M_k]^{\nu_k} (RT)^{\nu_k} \Leftrightarrow K_P = (RT)^{\nu_k} \prod_k [M_k]^{\nu_k} \Leftrightarrow \boxed{K_P = (RT)^{\nu_k} K_C}$$

Pode-se também descrever o efeito de T em K ,

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \prod_k a_k^{\nu_k} \equiv K \Leftrightarrow -\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln K \Leftrightarrow \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right)$$

Partindo da definição de Energia Livre de Gibbs (G),

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P, N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_k} + G \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right)_{P, N_k}$$

Pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P, N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_k} - \frac{G}{T^2} \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P, N_k} = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_k} - G}{T^2}$$

Podemos escrever,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P, N_k} = \frac{-ST - G}{T^2} \Leftrightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_{P, N_k} = -\frac{H}{T^2}} \quad \text{Equação de Gibbs-Helmholtz}$$

Finalmente,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)_{P, N_k} = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \Rightarrow \boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}} \quad \text{Equação de van't Hoff}$$

A5) Relações com as constantes de velocidade e balanço detalhado

$$\boxed{v \equiv k \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}} \quad \text{Velocidade individual, } v_f = k_f \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \quad v_r = k_r \prod_{j=1}^m a_j^{v_j}$$

A velocidade global é,

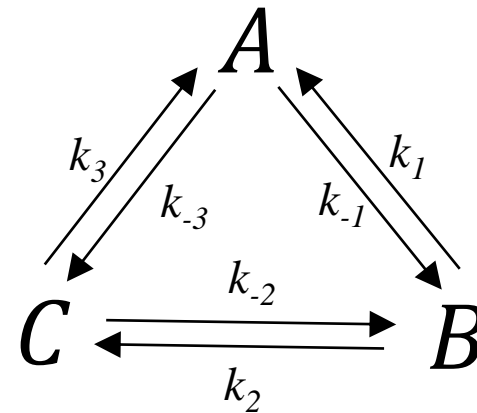
$$v_T = v_f - v_r = k_f \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} - k_r \prod_{j=1}^m a_j^{v_j} = 0$$

Logo,

$$k_f \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} = k_r \prod_{j=1}^m a_j^{v_j} \Leftrightarrow \frac{k_f}{k_r} = \prod_k a_k^{v_k} \Leftrightarrow \boxed{K = \frac{k_f}{k_r}}$$

O equilíbrio químico exibe balanço detalhado,

Derivado do princípio da reversibilidade microscópica:
 “no equilíbrio, qualquer processo molecular é equilibrado pelo seu inverso sob as mesmas velocidades, em média.”



$$p_{i \rightarrow j} = p_{j \rightarrow i} \implies N_i(p_{i \rightarrow j}) = N_j(p_{j \rightarrow i})$$

Equação Mestra e cadeias de Markov

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C]}{[B]}$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[A]}{[C]}$$

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[C]}{[B]} \frac{[B]}{[A]} \frac{[A]}{[C]} = 1$$

$$v_1 = v_{-1}; \quad v_2 = v_{-2}; \quad v_3 = v_{-3}$$

A6) Visão estatística da constante de equilíbrio

$$A = \sum_k \mu_k v_k = 0$$

$$\mu_k = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_k} \right)$$

Pelas definições é possível escrever,

$$\sum_k \left[-k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_k} \right) \right] v_k = 0$$

$$Q \equiv \prod_k Q_k(N_k, V, T) = \prod_k \frac{q_k(V, T)^{N_k}}{N_k!}$$

Aplicando o logaritmo natural,

$$Q = \prod_k \frac{q_k(V, T)^{N_k}}{N_k!} \Leftrightarrow \ln Q = \sum_k \ln \left(\frac{q_k(V, T)^{N_k}}{N_k!} \right)$$

Pode-se escrever,

$$\ln Q = \sum_k \{ \ln[q_k(V, T)^{N_k}] - \ln N_k! \} = \sum_k [N_k \ln q_k(V, T) - N_k \ln N_k + N_k]$$

Derivando em relação à uma espécie j ,

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_j} = \frac{\partial}{\partial N_j} N_j \ln q_j(V, T) - \frac{\partial}{\partial N_j} N_j \ln N_j + \frac{\partial}{\partial N_j} N_j$$

Chegamos na expressão,

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_j} = \ln q_j(V, T) + N_j \frac{\partial \ln q_j(V, T)}{\partial N_j} - \ln N_j - N_j \frac{\partial \ln N_j}{\partial N_j} + 1$$

Finalmente,

$$\boxed{\frac{\partial \ln Q}{\partial N_j} = \ln \left[\frac{q_j(V, T)}{N_j} \right]} \Rightarrow \sum_k \left\{ -k_B T \ln \left[\frac{q_k(V, T)}{N_k} \right] \right\} v_k = 0$$

Manipulando a expressão,

$$\sum_k \left\{ -k_B T \nu_k \ln \left[\frac{q_k(V, T)}{N_k} \right] \right\} = 0 \Leftrightarrow -k_B T \sum_k \left\{ \nu_k \ln \left[\frac{q_k(V, T)}{N_k} \right] \right\} = 0$$

Pode-se escrever,

$$-k_B T \sum_k \ln \left(\frac{q_k}{N_k} \right)^{\nu_k} = 0 \Leftrightarrow -k_B T \ln \prod_k \left(\frac{q_k}{N_k} \right)^{\nu_k} = 0$$

$$-k_B T \ln \prod_k q_k^{\nu_k} + k_B T \ln \prod_k N_k^{\nu_k} = 0 \Leftrightarrow -k_B T \ln \prod_k q_k^{\nu_k} = -k_B T \ln \prod_k N_k^{\nu_k}$$

Temos a igualdade,

$$\prod_k q_k^{\nu_k} = \prod_k N_k^{\nu_k} \Leftrightarrow \boxed{\prod_k \left(\frac{q_k}{V} \right)^{\nu_k} = \prod_k \left(\frac{N_k}{V} \right)^{\nu_k} \equiv K_C}$$

$$\text{em que, } \frac{N_k}{V} = \frac{P_k}{k_B T} \Rightarrow K_C = \prod_k \left(\frac{P_k}{k_B T} \right)^{\nu_k} = (k_B T)^{-\sum_k \nu_k} \prod_k P_k^{\nu_k}$$

$$\text{Portanto, } \boxed{K_P = (k_B T)^{\sum_k \nu_k} K_C}$$

B) Equilíbrio entre fases e soluções

B1) Derivação do potencial químico

Considerando a equação de Gibbs-Helmholtz

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial N_k} \left(-\frac{H}{T^2} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2}$$

Para uma dada pressão P_0 e temperatura T_0

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{H_{m,k}}{T^2} \Leftrightarrow \frac{\mu(P_0, T)}{T} = \frac{\mu(P_0, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT$$

Definição de Energia Interna (U):

$$U \equiv TS - PV + \sum_k \mu_k N_k$$

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_k \mu_k dN_k + \sum_k N_k d\mu_k$$

Condições de P , T e μ constantes,

Equação de Gibbs-Duhem

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \Rightarrow SdT - VdP + \sum_k N_k d\mu_k = 0$$

Pode-se escrever,
$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Assim temos a expressão geral,

$$\mu(P, T) = \underbrace{\left(\frac{T}{T_0} \right) \mu(P_0, T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{H_{m,k}(P_0, T)}{T^2} dT}_{\mu(P_0, T)} + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Finalmente,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P, T) dP$$

Para um gás ideal,

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP \quad \Leftrightarrow \quad \mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Atividade

$$a = \frac{P}{P_0}$$

Segundo a notação de Lewis:

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln a$$

B2) Equações de Clapeyron e Clausius-Clapeyron

No equilíbrio entre duas fases de um componente,

$$-S_{m,1}dT + V_{m,1}dP = -S_{m,2}dT + V_{m,2}dP \Leftrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,1} - S_{m,2}}{V_{m,1} - V_{m,2}}$$

Considerando as transições,

$$\text{Sublimação: } V_{m,s} \ll V_{m,g} \Rightarrow \Delta V_m \simeq V_{m,g}$$

$$\text{Vaporização: } V_{m,l} \ll V_{m,g} \Rightarrow \Delta V_m \simeq V_{m,g}$$

Equação de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T \Delta V_m}$$

Podemos aproximar para um gás ideal,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T} \frac{1}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_{trans}}{T} \frac{P}{RT} \Leftrightarrow$$

Equação de Clausius-Clapeyron

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{RT^2}$$

Para três fases: sólido (s), líquido (l) e gás (g),

$$\mu_s = \mu_l$$

$$\mu_s = \mu_g$$

$$\mu_l = \mu_g$$

sólido \rightarrow líquido

$$\frac{dP_{sl}}{dT} = \frac{\Delta H_{sl}}{T \Delta V_{m,sl}}$$

sólido \rightarrow gás

$$\frac{dP_{sg}}{dT} = \frac{\Delta H_{sg}}{T \Delta V_{m,sg}}$$

líquido \rightarrow gás

$$\frac{dP_{lg}}{dT} = \frac{\Delta H_{lg}}{T \Delta V_{m,lg}}$$

Diagrama de fase P vs. T e P vs. V para um componente,

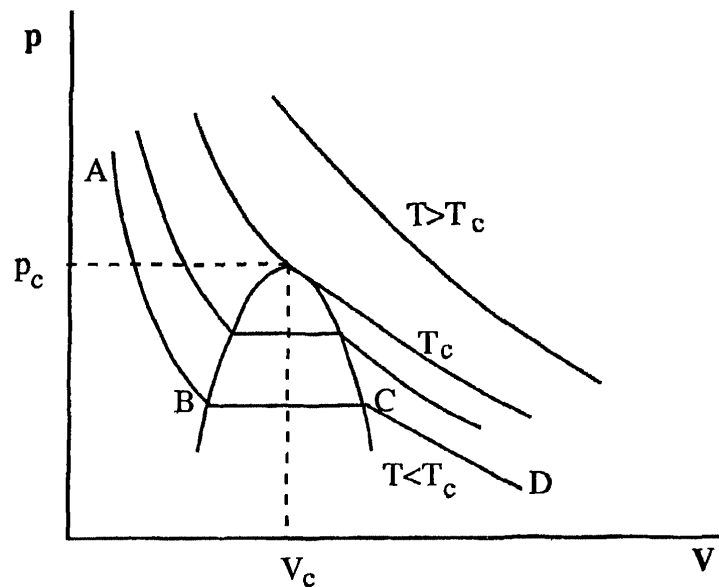
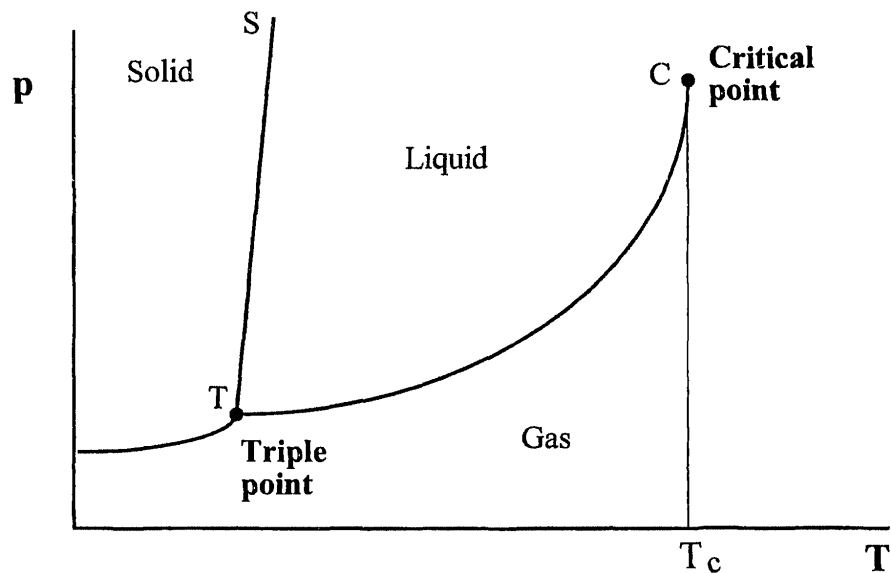
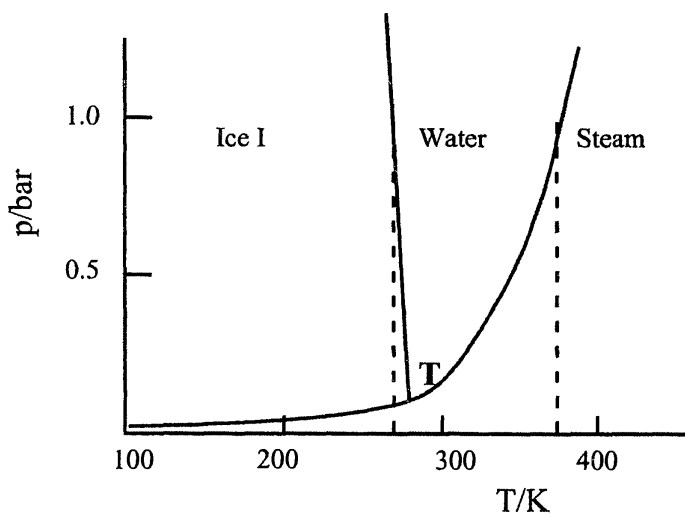


Diagrama de fase para a água,



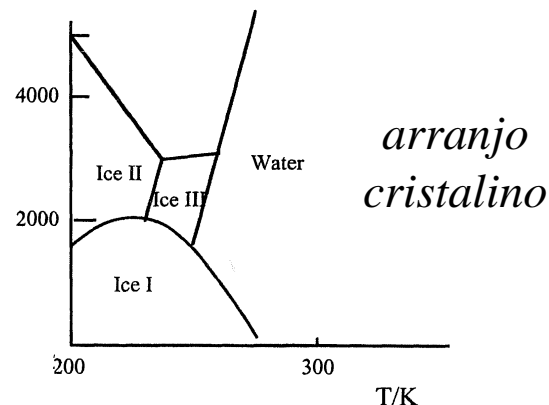
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T \Delta V_m}$$

$$\Delta H_{trans} > 0$$

$$\frac{dP}{dT} > 0 \Rightarrow \Delta V_m > 0$$

$$\frac{dP}{dT} < 0 \Rightarrow \Delta V_m < 0$$

Diagrama de fase para o gelo,



Interação molecular: P, V, T
Interação entre spins: M, H, T

B) Soluções ideais

B1) Lei de Raoult e Henry

A solução é descrita como uma mistura de componentes puros. Para um componente k , temos:

$$\mu_k(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left(\frac{P_k}{P_0} \right) \Rightarrow \mu_k(P, T, x_k) = \mu(P_0, T) + RT \ln \left(x_k \frac{P}{P_0} \right)$$

$$\mu_k(P, T, x_k) = \underbrace{\mu(P_0, T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}_{\mu_k(P, T)} + RT \ln x_k \quad \text{em que, } x_k = \frac{P_k}{P}$$

Solução ideal

$$\mu_k(P, T, x_k) = \mu_k(P, T) + RT \ln x_k$$

“**Solução Ideal:** formada por espécies tão similares que a variação da composição (k, j, l, \dots) da solução não altera sua estrutura espacial ou energia de interação molecular.”

$\mu_k(P, T) = \mu_k^0$ Potencial químico no estado padrão

$\mu_k(P, T, x_k) = \mu_k$ Potencial químico de um componente k em uma solução ideal

$\mu_k(P, T, 1) = \mu_k^*$ Potencial químico de um componente k puro

Em uma solução diluída, $\left\{ \begin{array}{l} \mu_s(P, T, x_s) \approx \mu_s(P, T) = \mu_s^* \quad \text{para: } x_s \rightarrow 1 \\ \mu_k(P, T) \neq \mu_k^* \quad \text{para: } x_k \ll 1 \end{array} \right.$

A solução é dita perfeita quando a equação é satisfeita para todo intervalo de x_k

$$\mu_k(P, T, x_k) = \mu_k^*(P, T) + RT \ln x_k$$

Solução perfeita

Pode-se derivar um conceito importante mediante conhecimento das soluções perfeitas. Considera-se um equilíbrio entre uma solução com o vapor do solvente (soluto não volátil),

$$\mu_{k,l}^o + RT \ln a_k = \mu_{k,g}^o + RT \ln \left(\frac{P_k}{P_0} \right)$$

Solução em equilíbrio com o vapor: $P_k = P_k^*$

$$RT \ln a_k = RT \ln \left(\frac{P_k^*}{P_0} \right)$$

Líquido puro: $a_k = 1$

$$\mu_{k,l}^o = \mu_{k,g}^o + RT \ln \left(\frac{P_k^*}{P_0} \right)$$

$$a_k = \frac{P_k}{P_k^*}$$

“Portanto, entende-se a atividade de um componente k como sua tendência de escape de uma solução em relação ao seu estado puro”

Em uma solução ideal,

$$\mu_{k,l}^{\circ} + RT \ln x_k = \mu_{k,g}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_k}{P_0} \right) \Leftrightarrow \frac{\mu_{k,l}^{\circ} - \mu_{k,g}^{\circ}}{RT} = \ln \left(\frac{P_k}{x_k P_0} \right)$$

Pode-se escrever,

$$P_k = P_0 e^{\left(\frac{\mu_{k,l}^{\circ} - \mu_{k,g}^{\circ}}{RT} \right)} x_k \quad \text{em que,} \quad K_k = P_0 e^{\left(\frac{\mu_{k,l}^{\circ} - \mu_{k,g}^{\circ}}{RT} \right)}$$

$$P_k = K_k x_k$$

SOLVENTE

$$x_s \rightarrow 1 \Rightarrow P_s^* = K_s^*(P^*, T)$$

Lei de Raoult

$$P_s = P_s^* x_s$$

“A pressão de vapor do solvente é proporcional a sua fração molar na solução em relação ao seu estado puro”

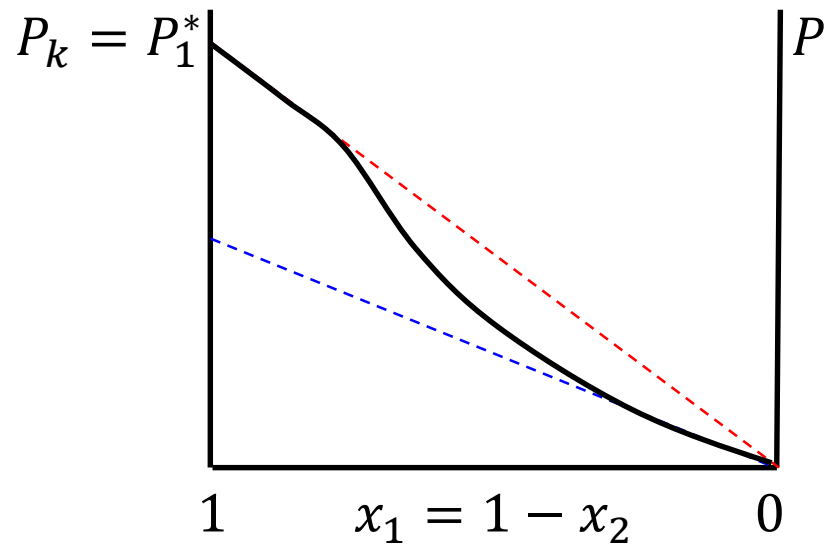
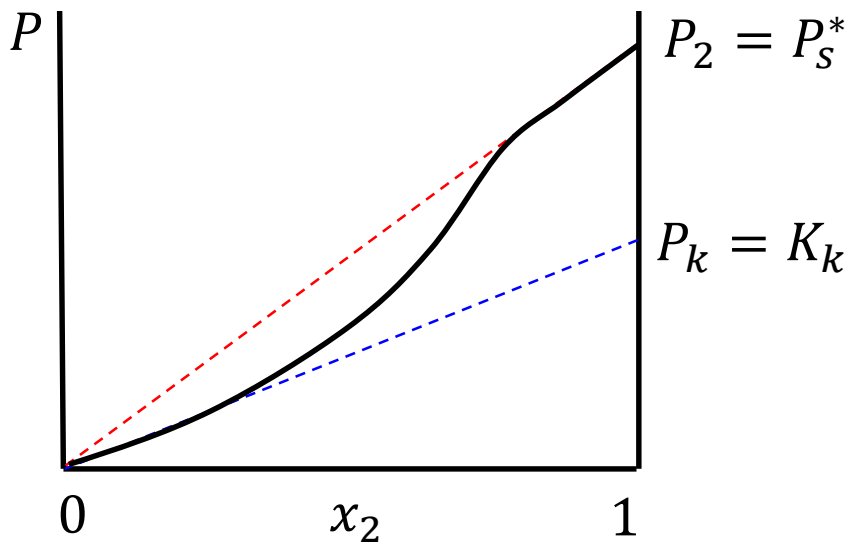
SOLUTO

$$x_k \ll 1 \Rightarrow P_k = K_k x_k$$

Lei de Henry

$$P_k = K_k x_k$$

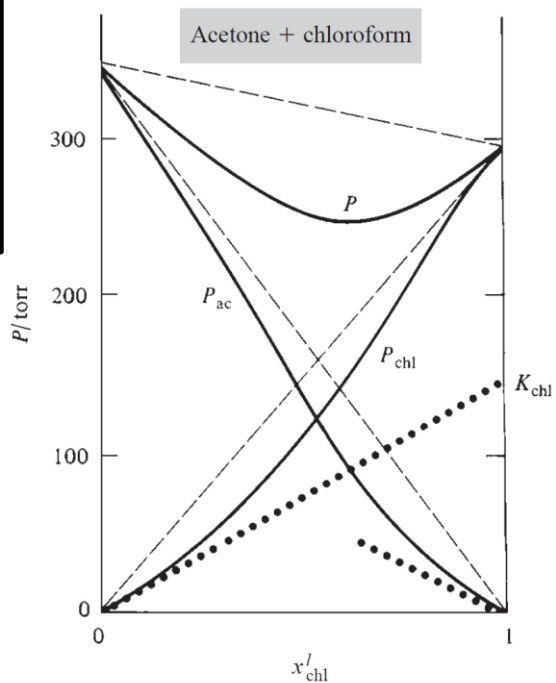
“A solubilidade de um componente k na solução depende linearmente com sua pressão de vapor”



“Desvios negativos: mais estável que a solução ideal”

$$\gamma < 1$$

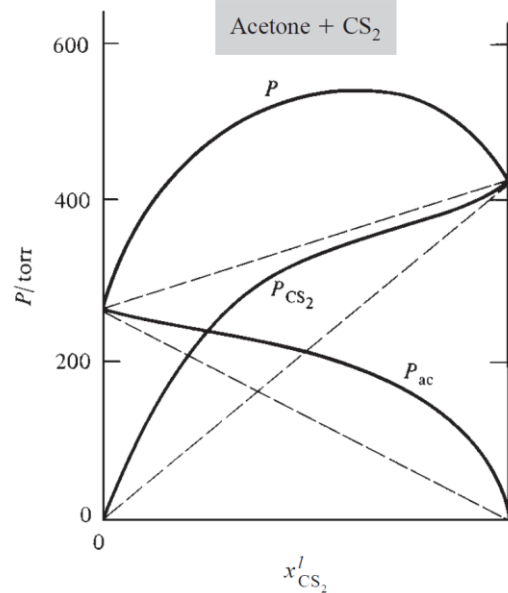
$$\mu < \mu_{id}$$



“Desvios positivos: menos estável que a solução ideal”

$$\gamma > 1$$

$$\mu > \mu_{id}$$



B4) Soluções reais (iônicas): a constante de equilíbrio K_{PS}

Para uma dissolução genérica, $W \rightleftharpoons \nu_+ A^{Z_+} + \nu_- B^{Z_-}$ em que, $\mu_{sal} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$

$$\sum_k F Z_k c_k = 0$$

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\mu_{sal}}{\nu_+ + \nu_-}$$

Abrindo a expressão, $\mu_{\pm} = \frac{1}{\nu_+ + \nu_-} \{ \nu_+ [\mu_+^0 + RT \ln(\gamma_+ x_+)] + \nu_- [\mu_-^0 + RT \ln(\gamma_- x_-)] \}$

Pode-se escrever, $\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0}{\nu_+ + \nu_-} + \frac{1}{\nu_+ + \nu_-} [RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} x_+^{\nu_+}) + RT \ln(\gamma_-^{\nu_-} x_-^{\nu_-})]$

Assim, definimos:

$$\mu_{\pm}^0 \equiv \frac{\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0}{\nu_+ + \nu_-}$$

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$$

Substituindo, $\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm} + RT \ln(x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$

Sabendo-se que,

$$x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-} = (\nu_+ x_{sal})^{\nu_+} (\nu_- x_{sal})^{\nu_-} \Leftrightarrow x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-} = (\nu_+ m_{sal} M_s)^{\nu_+} (\nu_- m_{sal} M_s)^{\nu_-}$$

Logo, $x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) (m_{sal}^{\nu_+ + \nu_-}) (M_s^{\nu_+ + \nu_-})$

$$\nu_{\pm} \equiv (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$$

Pode-se escrever,

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm} v_{\pm} + RT \ln \left[(m_{sal}^{v_+ + v_-}) (M_s^{v_+ + v_-}) \right]^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

Finalmente, temos:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln M_s + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right) \Leftrightarrow \boxed{\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{m0} + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)}$$

Podemos avaliar a solubilidade do sal considerando o potencial químico,

$$\mu_{sal} = (v_+ + v_-) \mu_{\pm} \Leftrightarrow \mu_{sal} = (v_+ + v_-) \left[\mu_{\pm}^{m0} + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right) \right]$$

Realizando a distributiva,

$$\mu_{sal}^0 + RT \ln a_{sal} = (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m0} + RT \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)^{v_+ + v_-}$$

Reagrupando a equação,

$$\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m0}}{RT} = \ln \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)^{v_+ + v_-}$$

Obtemos a relação,

$$e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m0}}{RT}} = \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^o} \right)^{v_+ + v_-}$$

Sabendo-se que,

$$m_+^{v_+} m_-^{v_-} = (v_+ m_{sal})^{v_+} (v_- m_{sal})^{v_-} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) (m_{sal}^{v_+ + v_-})$$

Isolando e reescrevendo a equação,

$$(m_{sal}^{v_+ + v_-}) = \frac{m_+^{v_+} m_-^{v_-}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \Rightarrow e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m^0}}{RT}} = \left(\gamma_{\pm} v_{\pm} \frac{m_{sal}}{m^0} \right)^{v_+ + v_-}$$

Pode-se escrever,

$$e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m^0}}{RT}} = \left(\frac{\gamma_{\pm}}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} \left(\frac{v_{\pm}^{v_+ + v_-}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \right) (m_+^{v_+} m_-^{v_-})$$

Lembrando da definição,

$$\boxed{v_{\pm} \equiv (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}} \Rightarrow \frac{\left[(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \right]^{v_+ + v_-}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} = \frac{(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{v_+ + v_-}{v_+ + v_-}}}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} = 1$$

Assim a relação é uma constante de equilíbrio ,

$$e^{\frac{\mu_{sal}^0 - (v_+ + v_-) \mu_{\pm}^{m^0}}{RT}} = \left(\frac{\gamma_{\pm}}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} (m_+^{v_+} m_-^{v_-}) \equiv K_m$$

Considerando um sólido pouco solúvel e adotando um valor padrão para a molalidade,

$$\gamma_{\pm} \rightarrow 1$$

$$m^0 = 1.0 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\boxed{K_{ps} \approx m_+^{v_+} m_-^{v_-}}$$

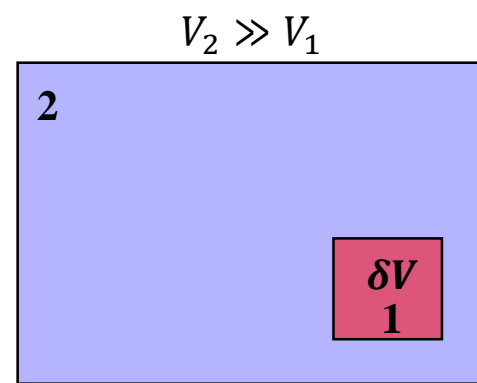
C) Estabilidade do equilíbrio

C1) Teoria de estabilidade de Gibbs e flutuações

Expansão em série de Taylor, $S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots$

Uma flutuação mecânica pode ser escrita na forma,

$$S - S_{eq} = \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} (\delta V)^2$$



1ª e 2ª Leis da Termodinâmica

Relações termodinâmicas

$$TdS = dU + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dU , temos,

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} dN_k + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pode-se escrever,

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N_k} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N_k} + P \right] dV + \frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} dN_k - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dS , sabendo-se que $S = S(T, V, N_k)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_k} + P \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_{j \neq k}} - \mu_k \right]$$

Pode-se escrever,

$$\Delta S = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial V_1} \frac{P_1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{P_2}{T_2} \right) (\delta V)^2$$

No equilíbrio,

$$\delta S = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V = 0 \iff \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \implies \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P}{T}$$

Reescrevendo a condição de estabilidade,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial P}{\partial V_1} \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial V_1} \left(\frac{1}{T} \right) P + \frac{\partial P}{\partial V_2} \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial V_2} \left(\frac{1}{T} \right) P \right] (\delta V)^2 < 0$$

Logo,

$$\delta^2 S = \left(\frac{\partial P}{\partial V_1} \frac{1}{T} + \frac{\partial P}{\partial V_2} \frac{1}{T} \right) (\delta V)^2 < 0$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\kappa V}$$

$$\delta^2 S = \left(-\frac{1}{\kappa T V_1} - \frac{1}{\kappa T V_2} \right) (\delta V)^2 = -\frac{(\delta V)^2}{\kappa T} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) < 0$$

$$V_1 \ll V_2$$

Concluindo,

Estável

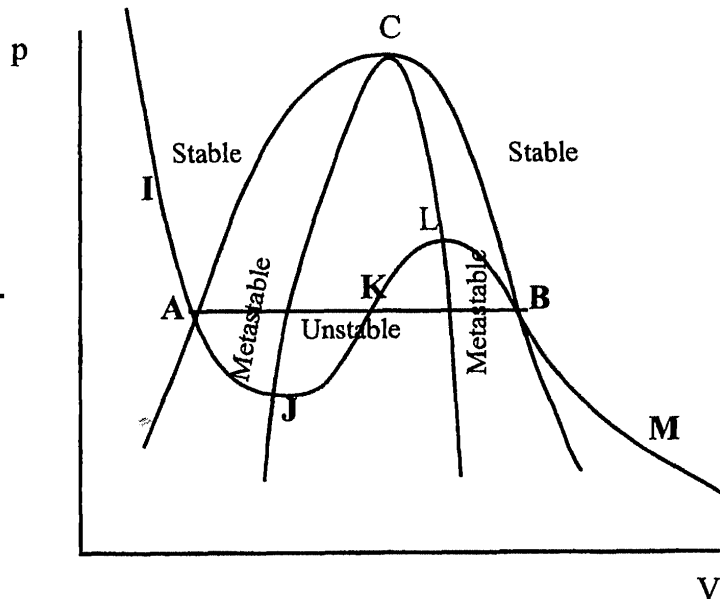
Instável

$$\delta^2 S = -\frac{(\delta V)^2}{\kappa T V_1} < 0$$

$$\kappa > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

$$\kappa < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

Transição de Fase:
Gás-Líquido



Metaestabilidade

- *Líquido superaquecido → Líquido*
- *Gás supersaturado → Gás*

Para flutuações em termos de difusão,

$$\Delta S = \sum_k \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_{1k}} \right) \delta N_{1k} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_{2k}} \right) \delta N_{2k} \right] \\ + \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] + \dots$$

Relembrando da relação,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} - \mu_k \right]$$

No equilíbrio,

$$\delta S = \sum_k \left[\left(-\frac{\mu_{1k}}{T} \right) \delta N_{1k} + \left(-\frac{\mu_{2k}}{T} \right) \delta N_{2k} \right] = 0$$

Logo,

$$\frac{1}{T} \sum_k \mu_{1k} \delta N_{1k} = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_{2k} \delta N_{2k} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_{1k} = \mu_{2k} \\ \delta N_{1k} = -\delta N_{2k} = \delta N_k \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] < 0$$

Substituindo,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[\left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{\mu_{1i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} + \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{\mu_{2i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} \right] < 0$$

Pode-se escrever,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = - \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} + \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} < 0$$

Temos que,

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \gg \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right)$$

$$\delta^2 S = - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \delta N_i \delta N_j < 0$$



$$\delta N_k = \nu_k \delta \xi_k$$

$$\delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0$$

Teorema de Duhem-Jouguet: “o sistema que é estável frente à difusão, também é estável frente às reações químicas.”

Fenômenos críticos em soluções binárias

Em uma mistura binária, temos:

$$\mu_{11}(\delta N_1)^2 + \mu_{22}(\delta N_2)^2 + \mu_{21}\delta N_1\delta N_2 + \mu_{12}\delta N_1\delta N_2 > 0$$

A condição de estabilidade assegura que,

$$M = \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \mu_{11} > 0 \text{ e } \mu_{22} > 0 \\ \mu_{11}\mu_{22} - \mu_{21}\mu_{12} > 0 \end{cases}$$

Considerando uma solução estritamente regular,

$$\mu_1(P, T) = \mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2$$

$$\mu_2(P, T) = \mu_2^0(P, T) + RT \ln x_2 + \alpha x_1^2$$

Pelo critério de estabilidade, $\mu_{11} > 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}$

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \mu_1(P, T) = \frac{\partial}{\partial N_1} (\mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2)$$

Ou seja,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \mu_1^0}{\partial N_1} + \frac{RT \partial \ln x_1}{\partial N_1} + \frac{\partial [\alpha(1 - x_1)^2]}{\partial N_1} > 0$$

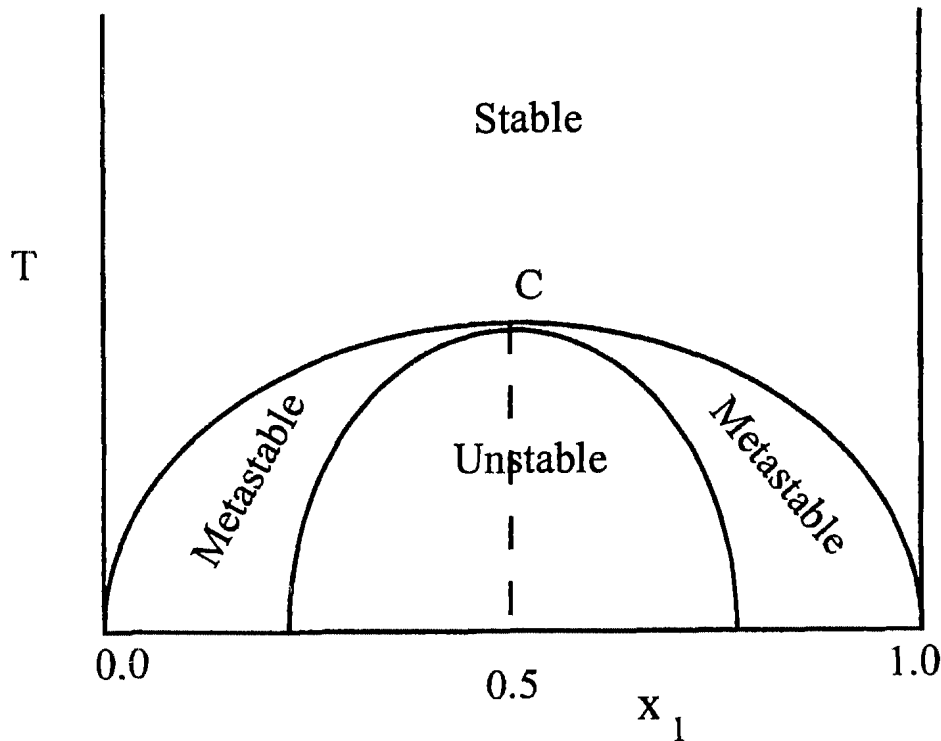
Pode-se escrever,

$$\frac{RT \partial \ln x_1}{N \partial x_1} + \frac{\alpha \partial [(1 - x_1)^2]}{N \partial x_1} = \frac{1}{N} \left[\frac{RT}{x_1} - 2\alpha(1 - x_1) \right] > 0$$

Finalmente,

$$\left(\frac{x_1}{2\alpha} \right) \frac{RT}{x_1} - \left(\frac{x_1}{2\alpha} \right) 2\alpha(1 - x_1) > 0 \iff \boxed{\frac{RT}{2\alpha} - x_1(1 - x_1) > 0}$$

$$\boxed{T = \frac{2\alpha}{R} x_1(1 - x_1)}$$



Soluções Miscíveis

$$\text{Acima de } T_c = \frac{\alpha}{2R} \text{ para } x_{1,c} = \frac{1}{2}$$

Soluções Separadas

$$\text{Abaixo de } T_c = \frac{\alpha}{2R} \text{ para } x_{1,c} = \frac{1}{2}$$

D) Pontos importantes da aula

- A aproximação do equilíbrio segue a *extremização* de um potencial termodinâmico;
- A *afinidade* tende à zero, igualando os potenciais químicos;
- O princípio de Le Châtelier-Braun *obedece a 2º Lei*;
- Potencial Químico: *equações de Gibbs-Helmholtz e Gibbs-Duhem*;
- Equilíbrio entre *fases*: equação Clausius-Clapeyron (ΔH_{trans});
- Equilíbrio em *soluções ideais*: Leis de Raoult e Henry;
- Equilíbrio em *soluções reais (iônicas)*: cálculo do K_{ps} ;
- Quando há a presença de flutuações e perturbações, os processos irreversíveis *restauram* o estado de equilíbrio, *aumentando a entropia: separação de fases*;