

## EQUILÍBRIO QUÍMICO

### METAS

Apresentar os principais conceitos envolvidos no equilíbrio químico e suas relações termodinâmicas com a constante e composições de equilíbrio.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

saber definir os conceitos relativos à coordenada de reação e suas relações com as composições de equilíbrio;

compreender o Princípio de Le Chatelier e suas relações com o equilíbrio químico;

estabelecer relações entre a variação da energia de Gibbs e a constante de equilíbrio;

saber avaliar os efeitos da temperatura na constante de equilíbrio.

### PRÉ-REQUISITOS

Compreensão básica dos princípios que regem o equilíbrio de fases, como coeficientes de atividade e fugacidade;

conhecimentos básicos de cálculo diferencial e integral.

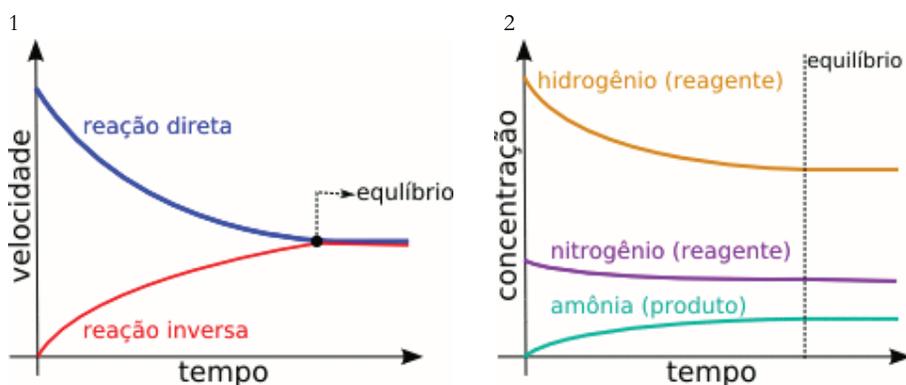


Henri Louis Le Chatelier

(Fonte: <http://www.portalsaofrancisco.com.br>)

## INTRODUÇÃO

Nesta aula, estudaremos os princípios básicos que regem o equilíbrio químico em sistemas reativos simples e/ou onde ocorrem múltiplas reações. Essas reações químicas podem ocorrer tanto em fase gasosa, quanto em fase líquida e representam um grande número de processos comumente encontrados nas indústrias químicas. Serão abordados os princípios básicos que regem o deslocamento dos equilíbrios químicos, bem como as principais relações entre a constante de equilíbrio e as propriedades termodinâmicas fundamentais, estabelecendo assim sua relação com as variáveis envolvidas (pressão, composição e temperatura).

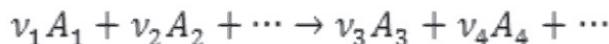


Gráficos mostrando equilíbrio em reações químicas. O gráfico 1 mostra a velocidade das reações direta e inversa em função do tempo; o gráfico 2 mostra a concentração das substâncias envolvidas em função do tempo.

(Fonte: <http://upload.wikimedia.org>)

## COORDENADA DE REAÇÃO

Dada uma reação química geral:



onde os  $\nu_i$  são os coeficientes estequiométricos e os  $A_i$  representam fórmulas químicas. Na medida em que a reação progride, as variações nos números de moles das espécies presentes estão em proporção direta com os números estequiométricos. Dessa forma, uma quantidade infinitesimal de reação produz:

$$\frac{(\text{variação em moles})_1}{(\text{variação em moles})_2} = \frac{dn_1}{dn_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

Se:

$$\frac{\nu_1}{\nu_3} = \frac{dn_1}{dn_3}$$

Então:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \dots \equiv d\varepsilon \quad (1)$$

Assim, definimos  $\varepsilon$  como a coordenada de reação (também denominada extensão ou grau de avanço da reação) que tem unidade de mol e é uma medida de quanto uma determinada reação progrediu. Podemos escrever a Eq. (1) para qualquer substância  $i$ :

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon$$

Integrando, com a condição inicial especificada:

$$\int_{n_0}^{n_i} dn_i = \int_0^{\varepsilon} \nu_i d\varepsilon \Rightarrow n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon \quad (2)$$

Onde  $n_{i0}$  é o número inicial de mols da espécie  $i$ . A soma cobrindo todas as espécies fornece:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i0} + \varepsilon \sum_i \nu_i$$

Ou 
$$n = n_0 + \nu \varepsilon$$

Onde:  $n_0 \equiv \sum_i n_{i0}$  e  $\nu \equiv \sum_i \nu_i$

Dessa forma, relacionando as frações molares  $y_i$  das espécies presentes com a  $\varepsilon$ , obtemos:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon}$$

Quando mais de uma reação ocorre simultaneamente, o subscrito  $j$  serve como índice da reação. Assim,  $\nu_{ij}$  representa o número estequiométrico da espécie  $i$  na reação  $j$ , e analogamente ao procedimento anterior temos:

$$dn_i = \sum_j \nu_{ij} d\varepsilon_j \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

E a integração fornece

$$n_i = n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \varepsilon_j \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Somando todas as espécies:

$$n = n_0 + \sum_j \left( \sum_i \nu_{ij} \right) \varepsilon_j$$

E a fração molar é fornecida por:

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_{ij} \varepsilon_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Exemplo 1: Em um sistema no qual ocorre a seguinte reação:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ , admita que estejam presentes inicialmente 2 mols de metano, 1 mol de água, 1 mol de monóxido de carbono e 4 mols de hidrogênio. Determine expressões para as frações molares  $y_i$  em função do grau de avanço  $\varepsilon$ .

$$\nu = \sum_i \nu_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$$

Resposta:

Para os números de mols das espécies inicialmente presentes, tem-se:

$$n_0 = \sum_i n_{i0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

Então, teremos:

$$y_{H_2O} = \frac{1-\varepsilon}{8+2\varepsilon} \quad y_{H_2} = \frac{4+3\varepsilon}{8+2\varepsilon} \quad y_{CO} = \frac{1+\varepsilon}{8+2\varepsilon} \quad y_{CH_4} = \frac{2-\varepsilon}{8+2\varepsilon}$$

Verifica-se então que as frações molares das espécies na mistura são função do grau de avanço  $\varepsilon$ .

## PRINCÍPIO DE LE CHATELIER

O princípio de Le Chatelier se aplica aos equilíbrios dinâmicos em sistemas fechados e pode ser enunciado como: “quando um sistema em equilíbrio é submetido a uma força (perturbação), ele tenderá a se reajustar, reagindo de maneira a minimizar o efeito desta força”. Assim, pode-se destacar que:

- A perturbação relativa ao aumento de concentração de um componente do sistema é seguida de consumo desse componente, até se atingir um novo estado de equilíbrio.
- A perturbação relativa ao aumento de temperatura favorece a transformação em que há absorção de calor, o que tende a fazer diminuir a temperatura do sistema.
- A perturbação relativa da diminuição de volume de uma mistura gasosa, com conseqüente aumento do número de moléculas por unidade de volume (e, assim, aumenta a pressão do sistema), é seguida da transformação no sentido em que diminui o número de moléculas (assim, tendendo a diminuir a pressão do sistema).

## A VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS PADRÃO E A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Em condições nas quais a temperatura e a pressão são constantes, a condição para que uma reação atinja o equilíbrio químico é a minimização da energia de Gibbs. A variação da energia de Gibbs é dada por:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i v_i d\varepsilon \quad (4)$$

O sistema atinge o equilíbrio quando a energia de Gibbs atinge o seu valor mínimo, como mostra a Figura 1.

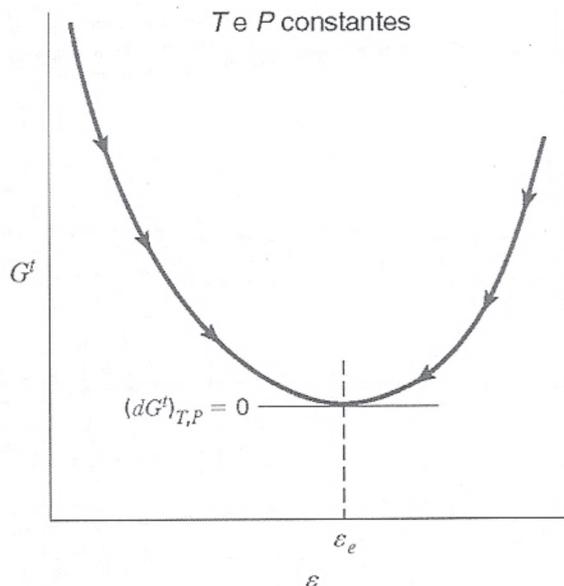


Figura 1. Energia de Gibbs em função da coordenada de reação.

Esse critério pode ser aplicado à Eq (4), e assim:

$$\frac{dG}{d\varepsilon} = 0 = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (5)$$

Para resolver a Eq (5), é necessária uma equação para calcular o potencial químico ( $\mu$ ). Podemos, então, relacioná-la com a fugacidade:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (6)$$

Combinando a Eq (5) com a Eq (6), temos:

$$\sum [G_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}] \nu_i = 0$$

E rearranjando:

$$\ln \prod \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = -\frac{\sum \nu_i G_i^0}{RT} \equiv -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (7)$$

Definimos então:

$$K \equiv \prod \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (8)$$

Definimos então:

$$\Delta G^{\circ} \equiv \sum_i \nu_i G_i^{\circ} \quad (9)$$

$$\ln K \equiv -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \quad (10)$$

Onde  $K$  é chamada de constante de equilíbrio da reação e é uma função da temperatura:

$$K = f(T)$$

Enquanto  $\Delta G^{\circ}$  é a energia de Gibbs padrão de reação e também depende somente da temperatura. A função de  $\Delta G^{\circ}$  é a diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes quando cada um está no seu estado padrão como uma substância pura na pressão do estado padrão, mas na temperatura do sistema.

## EFEITOS DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Para o cálculo da constante de equilíbrio são necessários os dados termodinâmicos ( $\Delta G^{\circ}$ ) à temperatura de reação. Entretanto, frequentemente esses dados estão disponíveis à temperatura de 25°C. Dessa forma precisamos mensurar a dependência de  $K$  com a temperatura, para, assim, calcularmos a constante de equilíbrio a qualquer temperatura.

Pela Eq. (9), encontramos:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{(\Delta G^{\circ}/RT)}{dT}$$

Resolvendo esta equação, ela se torna:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (11)$$

Onde  $\Delta H^{\circ}$  é a entalpia padrão de reação, definida pela equação:

$$\Delta H^{\circ} = \sum_i \nu_i H_i^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta H_i^{\circ})_i$$

A observação da equação (10) nos mostra que:

- a) Se  $\Delta H^\circ$  for negativo (reação exotérmica), K diminui com o aumento da temperatura;
- b) Se  $\Delta H^\circ$  for positivo (reação endotérmica), K aumenta com o aumento da temperatura.

Admitindo que  $\Delta H^\circ$  seja independente da temperatura, obtemos:

$$d \ln K = \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{dT}{T^2}$$

E a integração fornece

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (12)$$

Contudo, em geral, a entalpia de reação é uma função da temperatura:

$$\Delta H^\circ = f(T)$$

E esta dependência pode ser quantificada por meio da capacidade calorífica ( $C_p$ ) de cada uma das substâncias participantes da reação. A capacidade calorífica pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} + ET^3 \quad (13)$$

A entalpia de reação a qualquer temperatura é determinada como mostra a equação:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \left[ R \sum_i \nu_i \left( A_i + B_i T + C_i T^2 + \frac{D_i}{T^2} + E_i T^3 \right) \right] dT \quad (14)$$

A substituição do resultado da Eq. (14) na Eq. (11) fornece:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \left[ \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} + \Delta A(T - 298) + \frac{\Delta B}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta C}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta D \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta E}{4}(T^4 - 298^4) \right] \Bigg/ T^2$$

$$\Delta A = \sum_i \nu_i A_i ; \quad \Delta B = \sum_i \nu_i B_i ; \quad \Delta C = \sum_i \nu_i C_i ; \quad \Delta D = \sum_i \nu_i D_i ; \quad \Delta E = \sum_i \nu_i E_i$$

e integrando a equação, obtemos:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \left\{ \left[ - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{R} + \Delta A(298) + \frac{\Delta B}{2}(298^2) + \frac{\Delta C}{3}(298^3) - \frac{\Delta D}{298} + \frac{\Delta E}{4}(298^4) \right] \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \Delta A \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta B}{2}(T_2 - T_1) + \frac{\Delta C}{6}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{\Delta D}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\Delta E}{12}(T_2^3 - T_1^3) \right\} \quad (15)$$

## CONCLUSÃO

Nesta aula podemos verificar os principais conceitos envolvidos no estudo o equilíbrio químico para sistemas reacionais simples. Além disso, foram apresentadas as principais relações termodinâmicas necessárias ao cálculo de constantes de equilíbrio e composição de equilíbrio em função do grau de avanço de uma dada reação química.

Na próxima aula veremos os principais conceitos envolvidos e as relações entre as constantes de equilíbrio e a composição de equilíbrio para reações múltiplas. Serão abordados conceitos para reações em fase gasosa e fase líquida, além da regra das fases e teorema de Duhem para sistemas reacionais.

## RESUMO

Foram abordados os principais conceitos relativos à coordenada de reação, o Princípio de Le Chatelier, onde se verificam a influência da temperatura, pressão e composição em um sistema no equilíbrio químico, a variação da energia Livre de Gibbs padrão e a suas relações com a constante de equilíbrio e os efeitos da temperatura na constante de equilíbrio.



## PRÓXIMA AULA

Estudaremos equilíbrio químico e de soluções.



## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.  
BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.  
MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.  
PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.  
SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.