

# Aula 6

## EQUILÍBRIO QUÍMICO

### **META**

Apresentar os principais conceitos desenvolvidos no equilíbrio químico e suas relações termodinâmicas com a constante e composição de equilíbrio

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:

- entender e diferenciar os conceitos de equilíbrio físico e de equilíbrio químico;
- entender o conceito de extensão de reação;

estabelecer a relação entre energia de Gibbs e o quociente de reação e/ou constante de equilíbrio da reação;

avaliar o comportamento do equilíbrio químico em função da temperatura.

### **PRÉ-REQUISITOS**

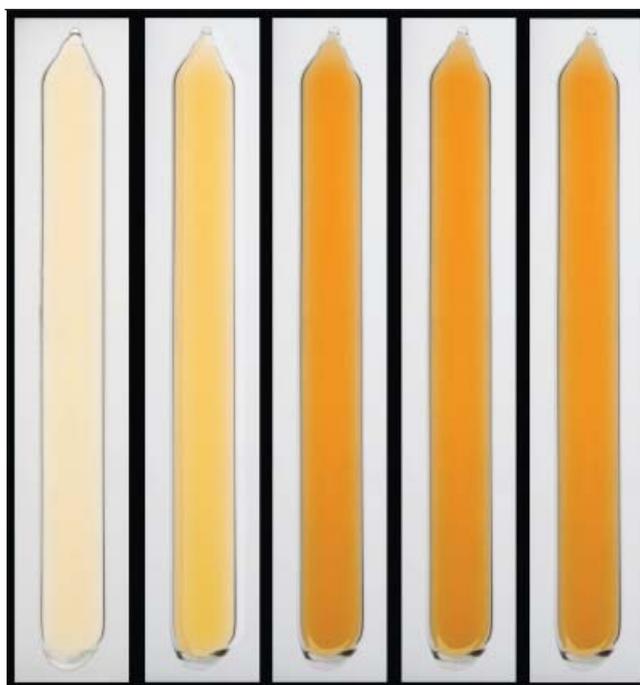
entendimento dos princípios que regem o equilíbrio de fases, tais como potencial químico, atividades e fugacidades;

conhecimentos básicos do cálculo diferencial e integral

**Kleber Bergamaski**

## INTRODUÇÃO

Nesta aula estudaremos as propriedades do equilíbrio químico. A termodinâmica química é usada para prever se, numa reação, os reagentes se transformarão espontaneamente em produtos. Podemos prever, de uma maneira geral, três situações para uma reação química. Primeiro, os reagentes são misturados e a formação de produtos ocorre completamente. Segundo, os reagentes não apresentam tendência à formação de produtos. E uma terceira situação, ambos reagentes e produtos encontram-se na mistura reacional aproximadamente em quantidades iguais. Assim a termodinâmica nos permite calcular a composição de equilíbrio da mistura reacional, a partir da energia de Gibbs (Físico-Química I). O critério termodinâmico para uma transformação espontânea é  $\Delta G < 0$ , a temperatura e pressão constantes.



Reação do tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ), incolor, para formar o dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), marrom. Inicialmente, somente  $N_2O_4$  está presente e somente a reação direta está ocorrendo (decomposição do  $N_2O_4$  para dar  $NO_2$ ). (Fonte: <http://www.gettyimages.com>)

A Figura 1 nos mostra a variação da energia de Gibbs em função do avanço da reação.

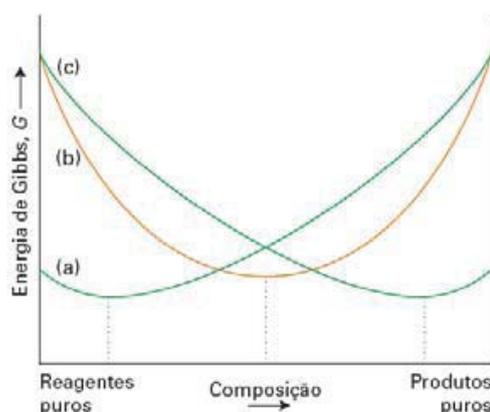


Figura 1: a direção da mudança química espontânea é em direção ao mínimo da energia de Gibbs. A figura nos mostra três situações: (a) o equilíbrio encontra-se próximo a reagentes puros, ou seja, a reação praticamente não ocorre. (b) o equilíbrio encontra-se a quantidades de reagentes e produtos praticamente iguais e, (c) o equilíbrio encontra-se próximo a produtos puros.

A partir dessa discussão inicial, observa-se que a reação se desenvolve em termos de um mínimo de energia de Gibbs, a pressão e temperatura constantes. Para uma reação geral  $A + B \leftrightarrow C + D$ , por exemplo, podemos prever se há uma tendência em formar os produtos C e D (Fig. 1c), ou manter os reagentes A e B na mistura (Fig. 1a), ou ainda, se no equilíbrio existe quantidade de produtos C e D e reagentes A e B significativas (Fig. 1b). Se estas duas últimas situações ocorrem, veremos como podemos alterar o sistema para que a quantidade de produtos seja maximizada.

## EQUILÍBRIO FÍSICO E EQUILÍBRIO QUÍMICO

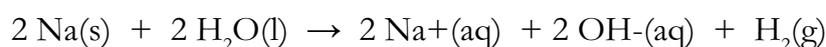
Começemos analisando um exemplo de equilíbrio físico. Na Figura 2a abaixo, observa-se uma pedra ao lado e ao alto da montanha. Segundo as leis da física, a pedra deve rolar montanha abaixo. Então, na base da montanha (Fig. 2b), a pedra encontra-se em repouso, ou seja, em equilíbrio.



Figura 2: (a) Uma pedra sobre o lado da montanha representa um sistema físico simples que não está em equilíbrio. (b) Agora, a pedra está no sopé da montanha. A pedra está em sua energia potencial gravitacional mínima. Este sistema está em equilíbrio.

Se desejarmos mudar essa situação, a pedra em repouso na base da montanha, devemos realizar trabalho sobre a pedra, mas tal mudança não será espontânea.

Agora, consideremos um sistema químico. Imagine um pedaço de sódio metálico, digamos, 1 cm<sup>3</sup>, colocado num béquer com água. Esse sistema encontra-se no equilíbrio? Não. Como sabemos da química geral (Fundamentos de química), os metais alcalinos (primeira coluna a esquerda da tabela periódica dos elementos) são muito reativos em água. De fato, uma reação violenta com liberação de grande quantidade de calor se desenvolve quando o sódio metálico é colocado em água. Assim, a seguinte reação química ocorrerá:



Uma vez que a reação tenha se completado, o sistema permanecerá inalterado, sem qualquer mudança na identidade química da solução resultante. Concluímos assim que o sistema se encontra em equilíbrio químico.

## EXTENSÃO DA REAÇÃO

Começaremos com o equilíbrio químico mais simples possível:  $A \leftrightarrow B$ . Suponha que uma quantidade infinitesimal de A é convertida em B, então:

- mudança na quantidade de A:  $dn_A = -d\xi$
- mudança na quantidade de B:  $dn_B = +d\xi$

$\xi$  (leia-se “csi”) é uma medida do progresso da reação e é chamado extensão da reação, ou simplesmente extensão. Vamos considerá-lo, para a reação  $A \rightarrow B$ , A puro corresponde a  $\xi = 0$  e  $\xi = 1$  mol significa que todo reagente A foi transformado no produto B.

Podemos expressar a mudança que  $d\xi$  causa na reação através da energia de Gibbs do sistema em termos do potencial químico das substâncias na mistura. A temperatura e pressão constantes:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.1)$$

$$(dG)_{Tp} = \sum \mu_i dn_i = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

Esta equação pode ser rearranjada em:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{Tp} = \mu_B - \mu_A \quad (6.2)$$

Na qual é uma expressão para a inclinação da função de Gibbs quando a extensão da reação varia.

Como o potencial químico depende da composição, a inclinação de  $G$  muda em função da extensão da reação, ou seja, conforme a reação progride. Assim, como a reação se processa no sentido de diminuir  $G$ , podemos escrever:

- Se  $\mu_A > \mu_B$ , a reação procede no sentido  $A \rightarrow B$
- Se  $\mu_A < \mu_B$ , a reação procede no sentido  $B \rightarrow A$

Ou seja, se  $\mu_A < \mu_B$ , ocorre a regeneração do reagente  $A$  a partir do produto  $B$  (para nosso exemplo  $A \leftrightarrow B$ ).

Isto é ilustrado na Figura 3. E quando  $\mu_A = \mu_B$ , o que esperar? Neste caso, quando  $\mu_A = \mu_B$ , a inclinação da curva, no gráfico de  $G$  em função de  $\xi$ , é zero. Ou seja, isso ocorre no mínimo da curva e corresponde a situação de equilíbrio químico (em termos matemáticos, a inclinação da curva é zero).

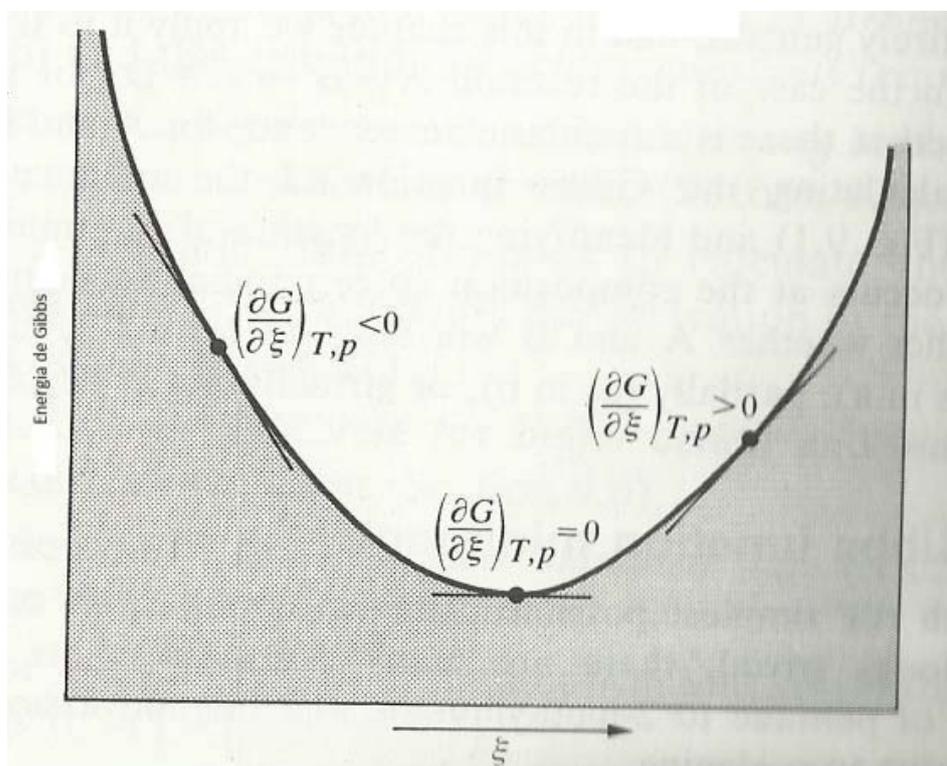


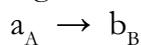
Figura 3: No mínimo da curva, correspondendo ao equilíbrio,  $\Delta_r G = 0$ . À esquerda do mínimo,  $\Delta_r G < 0$ , e a reação direta é espontânea. À direita do mínimo,  $\Delta_r G > 0$ , e a reação inversa é espontânea.

Concluindo essa seção:

- Se  $\mu_A = \mu_B$  a reação está em equilíbrio.

## EQUILÍBRIO QUÍMICO

Agora vamos considerar uma reação geral na fase gasosa:



para esta reação, a eq. 6.2 é escrita:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G = \mu_B - \mu_A$$

$$\Delta_r G = b \mu_B - a \mu_A$$

Onde a e b são os coeficientes estequiométricos da equação química balanceada. Assumindo comportamento de gás ideal, podemos usar a equação 3.18 (Aula 3).

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (3.1)$$

$$\Delta_r G = b \left( \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) - a \left( \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right)$$

Podemos rearranjar essa expressão e usar propriedades de logaritmos para obter:

$$\Delta_r G = b \mu_B^\circ + bRT \ln \frac{p_B}{p^\circ} - a \mu_A^\circ - aRT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

$$\Delta_r G = (b \mu_B^\circ + a \mu_A^\circ) + RT \ln \left( \frac{p_B}{p^\circ} \right)^b - RT \ln \left( \frac{p_A}{p^\circ} \right)^a$$

$$\Delta_r G = (b \mu_B^\circ - a \mu_A^\circ) + RT \ln \frac{(p_B/p^\circ)^b}{(p_A/p^\circ)^a} \quad (6.3)$$

O primeiro termo a direita da igualdade ( $b \mu_B^\circ - a \mu_A^\circ$ ) é a energia de Gibbs padrão da reação,  $\Delta_r G^\circ$ :

$$\Delta_r G^\circ = b \mu_B^\circ - a \mu_A^\circ \quad (6.4)$$

O quociente  $[(p_B/p^\circ)^b / (p_A/p^\circ)^a]$  é definido como o quociente da reação Q:

$$Q = \frac{(p_B/p^\circ)^b}{(p_A/p^\circ)^a}$$

Portanto, a reação pode ser escrita como:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q \quad (6.5)$$

Como  $G$  é uma função de estado, a eq. 6.4 pode ser escrita de uma forma mais útil em termos das energias de Gibbs padrão de formação:

$$\Delta_r G^0 = b\Delta_f G_B^0 - a\Delta_f G_A^0$$

As definições de  $\Delta_r G^0$  e  $Q$  podem ser generalizadas (expandidas) para qualquer número de reagentes e produtos:

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0 (\text{produtos}) - \sum \Delta_f G^0 (\text{reagentes}) \quad (6.6)$$

$$Q \equiv \frac{\prod_i \text{produtos} (p_i/p^0)^{|v_i|}}{\prod_j \text{reagentes} (p_j/p^0)^{|v_j|}} \quad (6.7)$$

Através da eq. 6.6, podemos observar que a energia de Gibbs padrão da reação pode ser calculada a partir a energia de Gibbs padrão de formação. Os valores de  $\Delta_f G^0$  são tabelados, juntamente com a entalpia  $\Delta_f H^0$  e entropia absoluta das substâncias. Lembrando que a estequiometria da reação deve ser considerada na eq. 6.7, uma vez que os valores tabelados das propriedades termodinâmicas ( $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f H^0$  e  $S^0$ ) referem-se a quantidades molares.

Vale ressaltar que devemos ser capazes de diferenciar claramente  $\Delta_r G$  de  $\Delta_r G^0$ .  $\Delta_r G$  pode ter qualquer valor, a depender das condições da reação e extensão ( $\xi$ ). Já  $\Delta_r G^0$  tem um valor definido (e tabelado) para a reação, tendo em vista que todos os reagentes e produtos devem estar sob condição padrão. Temperatura não “entra” como condição padrão, mas geralmente ela é especificada a 25 °C.

Como vimos anteriormente, no equilíbrio químico,  $\Delta_r G = 0$ . Assim a eq. 6.5 torna-se:

$$0 = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln Q$$

No equilíbrio,  $Q$  tem um valor característico e recebe um novo símbolo,  $K$ , a constante de equilíbrio. Portanto, podemos escrever a equação acima como:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (6.8)$$

Valores grandes de  $K$  sugerem que o equilíbrio está deslocado para produtos enquanto um pequeno valor de  $K$  sugere predominância de reagentes no equilíbrio. Assim, a partir do  $\Delta_r G^0$ , calculado facilmente para uma reação, consultando-se uma tabela de dados termodinâmicos, podemos inferir o quanto o equilíbrio está deslocado para produtos ou reagentes.

Um valor de  $\Delta_r G^0$  grande e negativo (lembrando que  $\Delta_r G^0$  negativo para reação espontânea) a quantidade de produtos no equilíbrio é favorecida.

## SOLUÇÕES E FASES CONDENSADAS

Até aqui, expressamos as constantes de equilíbrio somente em termos de pressões parciais. Temos considerado reações químicas apenas em fase gasosa. Como sabemos, as reações acontecem em outras fases também, como sólido e líquido ou mesmo, uma solução. De fato, reações químicas em solução são muito comuns. Como elas são representadas através das constantes de equilíbrio?

**Na disciplina Físico-química experimental, estudamos o equilíbrio acetato de etila/ácido acético em solução aquosa.**

Começamos definindo a atividade  $a_i$  de uma substância em termos de seu potencial químico padrão  $\mu_i^0$  e de seu potencial químico  $\mu_i$  sob pressão não padrão:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (6.9)$$

A comparação desta equação com a eq.  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f}{p^0}$  mostra que para um gás real, a atividade é definida em termos de fugacidade:

$$a_{\text{gas}} = \frac{f_{\text{gas}}}{p^0}$$

Quocientes de reação e constantes de equilíbrio são escritos mais formalmente em termos de atividades, mais do que pressões:

$$Q \equiv \frac{\prod_i \text{produtos } a_i^{|v_i|}}{\prod_j \text{reagentes } a_j^{|v_j|}}$$

Essa expressão se aplica a todas as situações, não importando o estado de cada reagente ou produto.

Para fases condensadas, a atividade de uma fase em particular, a uma temperatura especificada e pressão padrão, é representada por  $\mu_i^0$ . Em uma aula anterior (energia de Gibbs e potencial químico, Físico-química I), descobrimos que:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_i$$

Onde  $\bar{V}_i$  é o volume molar da  $i$ -ésima substância. Nós rearranjamos isto em:

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp$$

A diferencial da equação 6.9 é:

$$d\mu_i = RT(d \ln a_i)$$

Combinando as duas últimas equações e resolvendo para  $d \ln a_i$ :

$$d \ln a_i = \frac{\bar{V}_i dp}{RT}$$

Integrando ambos os lados a partir do estado padrão  $a_i = 1$  e  $p = 1$ :

$$\int_1^a d \ln a_i = \int_1^p \frac{\bar{V}_i dp_i}{RT}$$

$$\ln a_i = \frac{1}{RT} \int_1^p \bar{V}_i dp$$

Se o volume molar  $\bar{V}_i$  é constante sobre todo o intervalo de pressão (e geralmente é uma boa aproximação, a não ser que a mudança de pressão seja muito grande), esta se integra a:

$$\ln a_i = \frac{\bar{V}_i}{RT} (p - 1) \quad (6.10)$$

Para espécies químicas que estão dissolvidas em solução (geralmente água) atividades são definidas em termos da fração molar:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} (a_i) = x_i$$

Em outras palavras, quando a solução esta muito diluída, a atividade da espécie é igual a sua fração molar.

Fração molar pode ser relacionada a outras unidades de concentração. A relação matemática entre fração molar e molalidade,  $m_i$ , é:

$$m_i = \frac{1000x_i}{(1-x_i) \cdot M_i}$$

Onde  $M_i$  é a massa molar da substância  $i$  em gramas por mol, e o fator 1000 no numerador é para a conversão entre grama e quilograma. Para soluções diluídas, a fração molar do soluto é muito pequena comparada a 1, assim  $x_i$  no denominador pode ser negligenciado ( $(1-x_i) \approx 1$ ). Resolvendo para  $x_i$ , temos:

$$x_i = m_i \frac{M_i}{1000}$$

Assim, a atividade para solutos em solução diluída pode ser reescrita como:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$a_i = \gamma_i m_i \frac{M_i}{1000}$$

Usando a equação 6.9 [ $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ ], nós substituímos a equação acima para atividade:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \gamma_i \cdot m_i \cdot \frac{M_i}{1000} \right)$$

Como  $M_i$  e 1000 são constantes, o termo logarítmico pode ser dividido em dois termos, um incorporando essas constantes e o outro o coeficiente de atividade e molalidade:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \gamma_i \cdot m_i \cdot \frac{M_i}{1000} \right) + RT \ln (\gamma_i \cdot m_i)$$

Os dois primeiros termos da direita da equação podem ser combinados para formar um “novo” potencial químico padrão, o qual designamos  $\mu_i^*$ . A equação acima se torna:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln (\gamma_i \cdot m_i)$$

Comparando esta equação com a eq. 6.9, nos dá uma redefinição útil de atividade de solutos dissolvidos:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \tag{6.11}$$

Esta equação implica que concentrações podem ser usadas para expressar o efeito de solutos dissolvidos em expressões de quociente de reação e constantes de equilíbrio. Para que ai seja adimensional, divide-se a expressão pela concentração molal padrão de 1 mol/kg, simbolizado por  $m^0$ :

$$a_i = \frac{\gamma_i \cdot m_i}{m^0} \tag{6.12}$$

Como para soluções aquosas diluídas a molalidade é aproximadamente igual à molaridade, não é raro escrever as concentrações de equilíbrio em unidades de molaridade (mol/L).

## RESPOSTA DO EQUILÍBRIO A TEMPERATURA

O princípio de Le Chatelier prediz que um equilíbrio tenderá a deslocar-se na direção endotérmica se a temperatura é aumentada, então energia é absorvida como calor. Do mesmo modo, um equilíbrio pode ser esperado deslocar-se na direção exotérmica se a temperatura é abaixada. Essas conclusões podem ser assim resumidas:

- reações exotérmicas: aumento de temperatura favorece reagentes
- reações endotérmicas: aumento de temperatura favorece produtos

Podemos fazer essa análise de outra forma, considerando o calor como reagente ou produto, a depender da reação:

- reação exotérmica:  $A + B \leftrightarrow C + D + \text{calor}$
- reação endotérmica:  $A + B + \text{calor} \leftrightarrow C + D$

Assim, para uma reação exotérmica, vemos que o calor é considerado como um produto. Com o aumento da temperatura, segundo o princípio de Le Chatelier, se desloca na direção a minimizar a perturbação, ou seja, o equilíbrio se desloca para formar mais reagentes. O contrário é verdadeiro para reação endotérmica, onde calor aparece na reação química como reagente. Aumentando-se a temperatura, o equilíbrio se desloca na direção que favorece a formação de mais produtos.

Justificaremos agora essas observações e veremos como expressar as mudanças quantitativamente. Os efeitos de temperatura sobre o equilíbrio são fáceis de modelar. Numa aula anterior (Aula 4, eq. 4.3), nós derivamos a equação de Gibbs-Helmholtz como:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta T}{T} \right)_p = - \frac{\Delta T}{T^2} \quad (4.3)$$

Quando aplicada a uma reação química sob condição de pressão padrão, ela pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

Como  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ , podemos substituir para  $(\Delta_r G^0/T)$  e obter:

$$\frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K)_p = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

$R$  é uma constante e os dois sinais negativos se cancelam. Esta equação se rearranja para dar a equação de van'tHoff:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Como já vimos, a mudança de  $K$  depende do sinal da entalpia de reação. Uma forma matematicamente equivalente da equação de van'tHoff é:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \quad (6.13)$$

Esta equação é útil porque ela implica que um gráfico de  $\ln K$  vs.  $1/T$  tem uma inclinação de  $-(\Delta_r H^0/R)$ . Valores de  $\Delta_r H^0$  podem ser determinados graficamente medindo-se as constantes de equilíbrio versus temperatura. A Figura X.Y mostra um exemplo de tal gráfico.

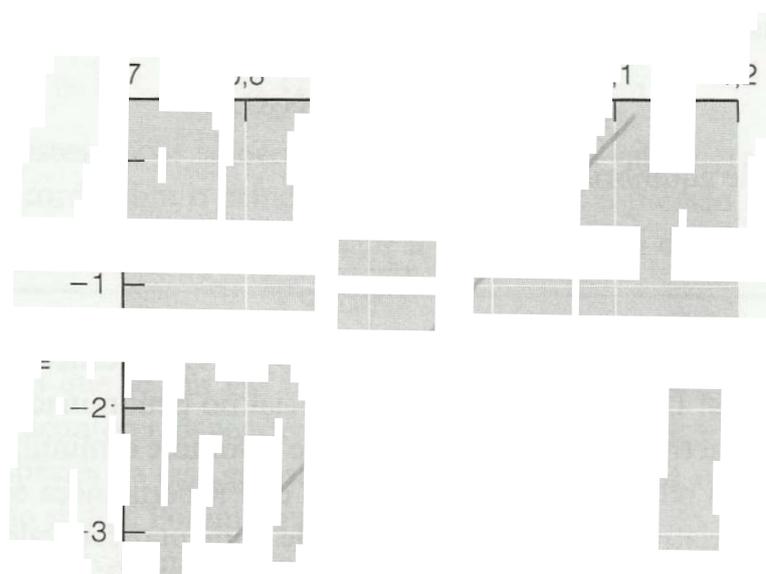


Figura 4: Gráfico da equação de Van'tHoff, conforme a Eq. 6.13. Gráficos como este são um modo de determinar  $\Delta_r H$  graficamente.

Uma forma mais prática da equação de van'tHoff pode ser encontrada movendo-se a variável temperatura para um lado da equação (6.13) e integrando ambos os lados:

$$d \ln K = \int_{K1}^{K2} d \ln K = \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT$$

Assumindo-se que  $\Delta_r H^0$  é constante por todo intervalo de temperatura, ele pode ser removido da integral juntamente com  $R$ , e a expressão torna-se:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.14)$$

Usando esta expressão, nós podemos estimar os valores de constantes de equilíbrio a diferentes temperaturas, conhecendo a variação de entalpia da reação,  $\Delta_r H_0$ . Ou, podemos estimar a mudança de entalpia conhecendo-se as constantes de equilíbrio a duas temperaturas diferentes, em vez de graficar dados como sugerido pela eq. 6.13.

## CONCLUSÃO

Como você deve ter percebido, equilíbrio químico é um dos assuntos mais importantes da química. Em aulas anteriores, aprendemos vários parâmetros a partir das leis da termodinâmica, dentre eles, entropia e energia de Gibbs. Nesta aula aprendemos como usar essas grandezas na avaliação do equilíbrio químico. Mais precisamente, vimos como estimar a composição de equilíbrio a partir da energia de Gibbs, a qual calculamos para uma reação de interesse, usando tabelas de parâmetros termodinâmicos.



## RESUMO

O equilíbrio químico é definido em termos de um mínimo de energia de Gibbs em relação à extensão da reação. Nesta aula foram abordados os principais parâmetros que influenciam o equilíbrio, tais como o potencial químico das fases, a atividade dos reagentes e o efeito da temperatura. As constantes de equilíbrio podem variar com mudanças nas condições do sistema, e a matemática da termodinâmica nos dá ferramentas para modelar estas mudanças.



## PRÓXIMA AULA

Na próxima aula estudaremos o equilíbrio eletroquímico, um desdobramento do equilíbrio químico. Eletroquímica é o ramo da química que lida com reações químicas espontâneas para produzir eletricidade e usa a eletricidade para promover reações não espontâneas. Veremos como prever, a partir da energia de Gibbs, se uma reação ocorrerá espontaneamente.

## REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; Físico-Química - Fundamentos, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.

BALL, D. W.; Físico-Química, Vol. 1, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2011.

CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.