

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;

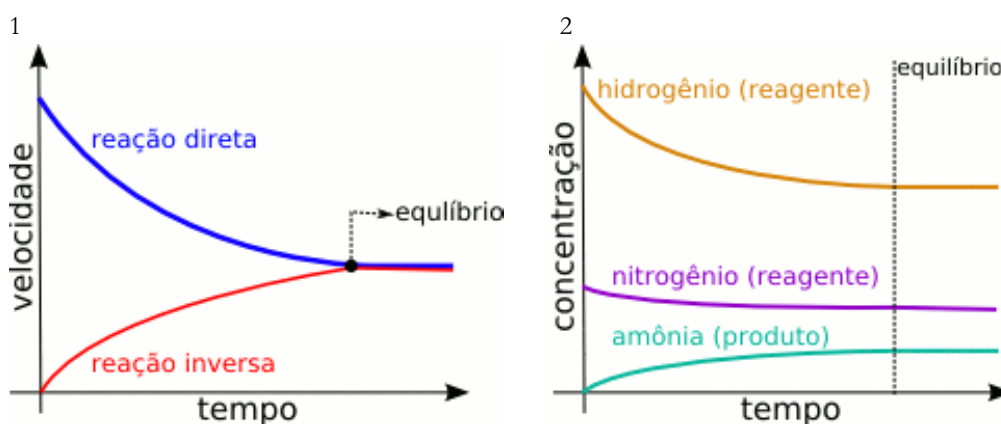
conhecimentos básicos de cálculo diferencial e integral.



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).

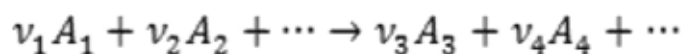


Gráficos mostrando equilíbrio em reações químicas. O gráfico 1 mostra a velocidade das reações direta e inversa em função do tempo; o gráfico 2 mostra a concentração das substâncias envolvidas em função do tempo.

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

COORDENADA DE REAÇÃO

Dada uma reação química geral:



onde os ν_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 ε 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
$$n = n_0 + v\varepsilon$$

Onde: $n_0 \equiv \sum_i n_{i0}$ e $v \equiv \sum_i v_i$

Dessa forma, relacionando as frações molares y_i das espécies presentes com a ε , obtemos:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + v_i \varepsilon}{n_0 + v \varepsilon}$$

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

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

E a integração fornece

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

Somando todas as espécies:

$$n = n_0 + \sum_j \left(\sum_i v_{i,j} \right) \varepsilon_j$$

E a fração molar é fornecida por:

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

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 ε .

$$v = \sum_i v_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$$

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 ε .

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:

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

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

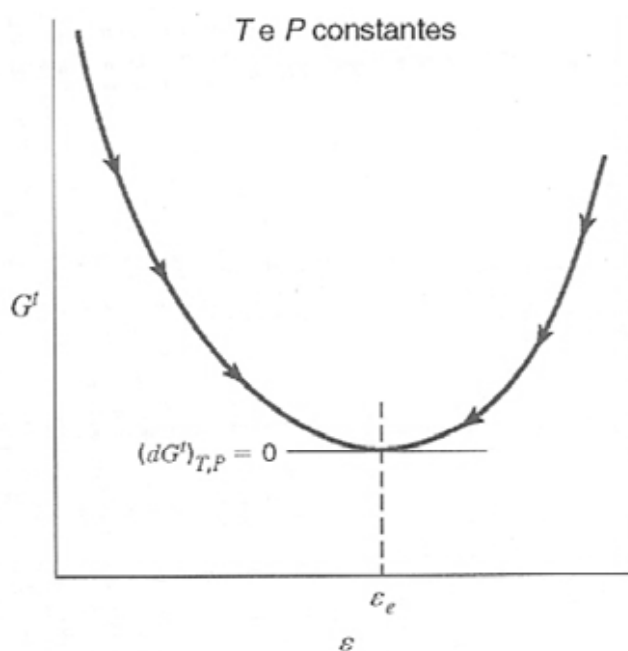


Figura 1. Energia de Gibbs em função da coordenada de reação.

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

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

Para resolver a Eq (5), é necessária uma equação para calcular o potencial químico (μ). 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 ΔG° é a energia de Gibbs padrão de reação e também depende somente da temperatura. A função de ΔG° 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 (ΔG°) à temperatura de reação. Entretanto, freqüentemente 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 ΔH° 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 ΔH° for negativo (reação exotérmica), K diminui com o aumento da temperatura;
- b) Se ΔH° for positivo (reação endotérmica), K aumenta com o aumento da temperatura.

Admitindo que ΔH° 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:

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

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

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.