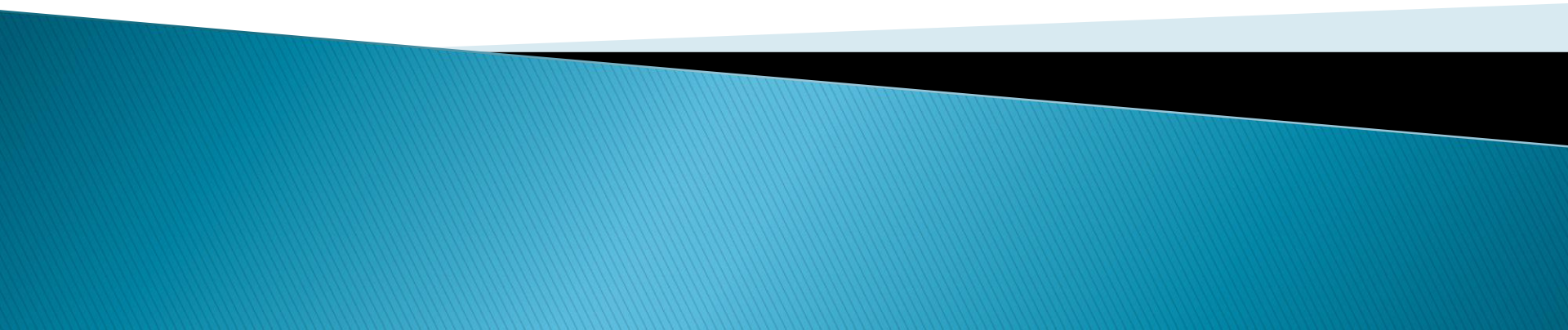


Capítulo 4 – Equilíbrio em reações químicas – Equilíbrio químico

- 4.1 – A variação de energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio
 - 4.2 Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio
 - 4.3 – Avaliação das constantes de equilíbrio
 - 4.4 – Relação entre as constantes de equilíbrio e a composição
 - 4.5 – Conversões de equilíbrio em reações isoladas
- 

EQUILÍBRIO QUÍMICO NUMA MISTURA DE GASES IDEAIS

Para um gás ideal, conforme equação (12):

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln p_i \quad (35)$$

Considerando a reação química:



onde A, B, C e D são substâncias químicas e α , β , γ e δ são os coeficientes estequiométricos.

$$\Delta G = \gamma \mu_C^o + \gamma RT \ln p_C + \delta \mu_D^o + \delta RT \ln p_D - \alpha \mu_A^o - \alpha RT \ln p_A - \beta \mu_B^o - \beta RT \ln p_B$$

$$\Delta G = \gamma \mu_C^o + \delta \mu_D^o - (\alpha \mu_A^o + \beta \mu_B^o) + RT[\gamma \ln p_C + \delta \ln p_D - (\alpha \ln p_A + \beta \ln p_B)]$$

Seja:

$$\Delta G^o = \gamma \mu_C^o + \delta \mu_D^o - (\alpha \mu_A^o + \beta \mu_B^o) \quad (36)$$

Onde ΔG^o é a energia de Gibbs **padrão** da reação.

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta} \quad (37)$$

O argumento do logaritmo é denominado **quociente próprio das pressões**, Q_p :

$$Q_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta} \quad (38)$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q_p \quad (39)$$

Da equação (33), no equilíbrio $\Delta G = 0$:

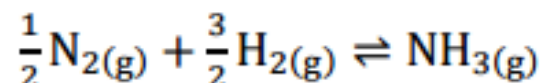
$$0 = \Delta G^o + RT \ln \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta} \quad (40)$$

O quociente das pressões no equilíbrio é denominado **constante de equilíbrio em função das pressões**:

$$K_p = \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta} \quad (41)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p \quad (42)$$

EXEMPLO: Para a reação:



a constante de equilíbrio é $6,59 \times 10^{-3}$ a 450°C . Calcule a energia de Gibbs padrão da reação.

Solução:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -(8,314 \text{ J/K mol})(723 \text{ K}) \ln 6,59 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G^\circ = -(6010 \text{ J/mol})(-5,02) = 30200 \text{ J/mol}$$

Temos que a energia de Gibbs de formação do amoníaco a 450°C é 30200 J/mol .

EQUILÍBRIO QUÍMICO NUMA MISTURA DE GASES REAIS

A energia de Gibbs molar para um gás real é:

$$\mu = \mu^o(T) + RT \ln f$$

Onde f é a **fugacidade** do gás.

Assim, para uma reação química envolvendo gases reais, a constante de equilíbrio em função das fugacidades será:

$$K_f = \frac{(f_C)_e^\gamma (f_D)_e^\delta}{(f_A)_e^\alpha (f_B)_e^\beta} \quad (43)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_f \quad (44)$$

Para os gases reais, é o K_f e não K_p que é uma função apenas da temperatura.

AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO K_x e K_c

É, algumas vezes, vantajoso exprimir as constantes de equilíbrio para sistemas gasosos em termos das frações molares ou das concentrações molares em vez das pressões parciais. A pressão parcial p_i , a fração molar x_i e a pressão total p são relacionadas por $p_i = x_i p$.

$$K_p = \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta} = \frac{(x_C p)_e^\gamma (x_D p)_e^\delta}{(x_A p)_e^\alpha (x_B p)_e^\beta} = \frac{(x_C)_e^\gamma (x_D)_e^\delta}{(x_A)_e^\alpha (x_B)_e^\beta} p^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)}$$

A constante de equilíbrio em termos das frações molares é dada por:

$$K_x = \frac{(x_C)_e^\gamma (x_D)_e^\delta}{(x_A)_e^\alpha (x_B)_e^\beta} \quad (45)$$

Então:

$$K_p = K_x p^{\Delta v} \quad (46)$$

K_p é independente da pressão, é dependente da temperatura.

K_x é dependente da pressão e da temperatura, a menos que $\Delta v = 0$.

A DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA

A constante de equilíbrio pode ser escrita como:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_o}{RT} \quad (49)$$

Derivando:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} \quad (50)$$

Da equação (32), $\Delta G^o = \sum_i \nu_i \mu_i^o$, dividindo por T:

$$\frac{\Delta G^o}{T} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\mu_i^o}{T} \right) \quad (51)$$

Derivando:

$$\frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d(\mu_i^o/T)}{dT} \quad (52)$$

Onde μ_i^o são as energias de Gibbs padrões molares das substâncias puras.

Sendo: $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{-H}{T^2}$. equação de Gibbs-Helmholtz

Usando os valores molares na equação de Gibbs-Helmholtz, obtemos:

$$d(\mu_i^o/T)/dT = -H_i^o/T^2$$

$$\frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \sum_i \nu_i H_i^o = -\frac{\Delta H^o}{T^2} \quad (53)$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{2,303RT^2} \quad (54)$$

A equação (54) também é chamada de equação de Gibbs-Helmholtz.

Se a reação for exotérmica, ΔH^o será negativo e a constante de equilíbrio diminuirá com o aumento da temperatura. Se a reação for endotérmica, ΔH^o será positivo e K_p aumentará com o aumento da temperatura.

Como $d(1/T) = -(1/T^2)dT$, podemos substituir $dT = -T^2 d(1/T)$.

Uma forma conveniente para se colocar num gráfico:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H^o}{R} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H^o}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^o}{R}$$

ou

$$\frac{d \log K_p}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^o}{2,303R}$$

(55)

Um gráfico de $\ln K_p$ contr $1/T$ tem um coeficiente angular igual a $-\Delta H^o/R$

Obtendo-se os valores de ΔG^o a várias temperaturas e um valor de ΔH^o de um gráfico baseado na equação (55), pode-se calcular os valores de ΔS^o a cada temperatura, a partir da equação:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (56)$$

A constante de equilíbrio pode ser escrita como uma função explícita da temperatura.

Suponha que numa certa temperatura T_o o valor da constante de equilíbrio seja $(K_p)_o$ e que em qualquer outra temperatura T o valor seja K_p :

$$\int_{\ln(K_p)_o}^{\ln K_p} d(\ln K_p) = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT \quad (57)$$

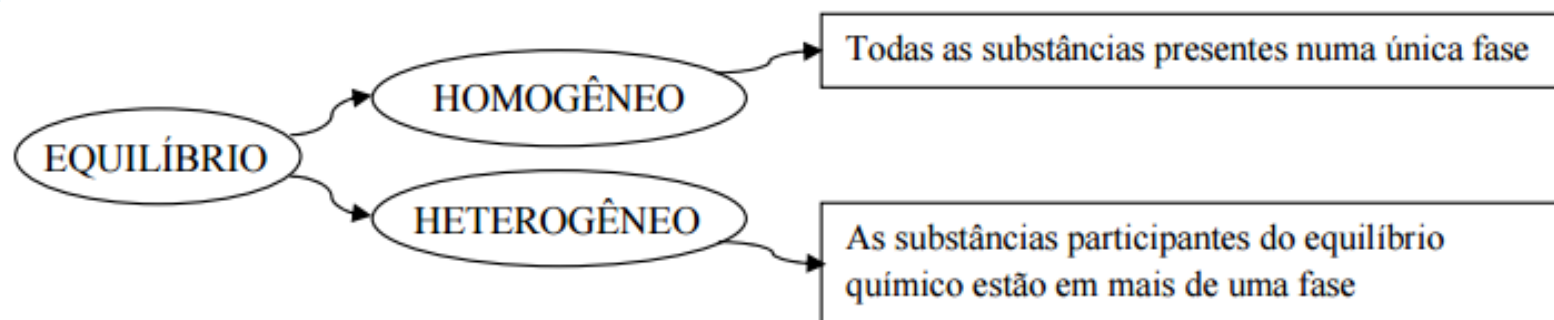
$$\ln K_p - \ln(K_p)_o = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT$$

$$\ln K_p = \ln(K_p)_o - \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (58)$$

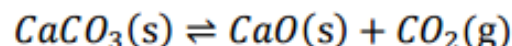
Se na equação (49), $\ln K_p = -\frac{\Delta G_o}{RT}$, fizermos $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} \quad (59)$$

EQUILÍBRIO ENTRE GASES IDEAIS E FASES CONDENSADAS PURAS



A decomposição da pedra calcária



Condição de equilíbrio:

$$[\mu(\text{CaO}, s) + \mu(\text{CO}_2, g) - \mu(\text{CaCO}_3, s)]_{eq} = 0 \quad (60)$$

Para cada gás presente no equilíbrio, $\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln p_i$ e para cada líquido ou sólido que esteja presente no equilíbrio, $\mu_i = \mu_i^o(T)$, uma vez que a energia de Gibbs para fases condensadas é praticamente independente da pressão:

$$\begin{aligned} [\mu(\text{CO}_2, g)]_{eq} &= \mu^o(\text{CO}_2, g) + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_e \\ \mu(\text{CaCO}_3, s) &= \mu^o(\text{CaCO}_3, s) \quad \mu(\text{CaO}, s) = \mu^o(\text{CaO}, s) \end{aligned}$$

Temos:

$$\begin{aligned} \mu^o(\text{CaO}, s) + \mu^o(\text{CO}_2, g) - \mu^o(\text{CaCO}_3, s) + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_e &= 0 \\ \Delta G^o + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_e &= 0 \end{aligned} \quad (61)$$

A constante de equilíbrio é simplesmente: $K_p = (p_{\text{CO}_2})_e$

A constante de equilíbrio contém apenas a pressão do gás; entretanto, ΔG° contém as energias de Gibbs padrões de todos os reagentes e produtos.

Valores tabelados a 25°C:

Substância	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\mu^\circ / (\text{kJ/mol})$	-1128,8	-604,0	-394,36
$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ/mol})$	-1206,9	-635,09	-393,51

Assim, para a reação,

$$\Delta G^\circ = -604,0 - 394,36 - (-1128,8) = 130,4 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = -635,09 - 393,51 - (-1206,9) = 178,3 \text{ KJ/mol}$$

A pressão de equilíbrio é calculada pela equação (61):

$$\ln(p_{\text{CO}_2})_e = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{130.400 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/Kmol})(298,15 \text{ K})} = -52,6$$

$$K_p = (p_{\text{CO}_2})_e = 1,43 \times 10^{-23} \text{ atm}$$

Para calcular a pressão de equilíbrio a uma outra temperatura, por exemplo, 1100 K, usando a equação (58):

$$\ln(p_{\text{CO}_2})_{1100} = \ln(p_{\text{CO}_2})_{298} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)$$

$$\ln(p_{\text{CO}_2})_{1100} = -52,6 - \frac{178.400 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/Kmol}} \left(\frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = 0,17$$

$$(p_{\text{CO}_2})_{1100} = 0,84 \text{ atm}$$

Equilíbrio líquido-vapor

Um exemplo importante de equilíbrio entre gases ideais e fases condensadas puras é o equilíbrio entre um líquido puro e seu vapor:



Seja p a pressão de vapor do equilíbrio, então:

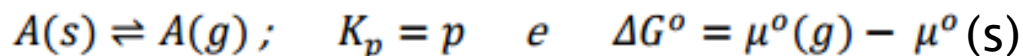
$$K_p = p \quad e \quad \Delta G^o = \mu^o(g) - \mu^o(l)$$

Utilizando a equação de Gibbs-Helmholtz, (55):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^o_{\text{vap}}}{RT^2} \quad (62)$$

Equilíbrio sólido-vapor

Essa é a equação de **Clausius-Clapeyron** e relaciona a dependência da pressão de vapor de um líquido com o calor de vaporização. Uma expressão semelhante vale para a sublimação de um sólido.



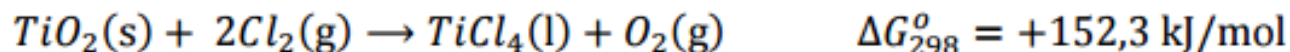
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^o_{\text{sub}}}{RT^2} \quad (63)$$

Em qualquer caso, vaporização ou sublimação, um gráfico de $\ln p$ contra $1/T$ será praticamente linear, com coeficiente angular dado por $-\Delta H^o/R$.

REAÇÕES ACOPLADAS

Algumas vezes acontece que uma reação que seria útil para produzir um determinado produto tem um valor de ΔG positivo.

Por exemplo, a reação:

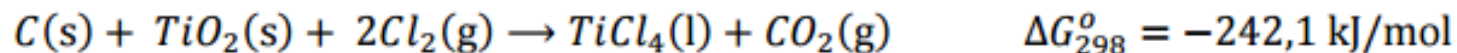


Seria altamente desejável para produção do tetracloreto de titânio a partir do dióxido de titânio. O valor altamente elevado de ΔG^o indica que, no equilíbrio, apenas traços de tetracloreto de titânio e oxigênio estarão presentes.

Aumentando-se a temperatura, aumentará o rendimento em tetracloreto de titânio, mas não o suficiente para tornar a reação útil. Mas, se essa reação for acoplada com outra reação envolvendo um ΔG mais negativo que $-152,3 \text{ kJ/mol}$, então a reação composta poderá seguir espontaneamente. Se desejarmos conduzir a primeira reação, a segunda equação deverá consumir um dos produtos. Como o tetracloreto de titânio é o produto desejado, a segunda reação precisa consumir oxigênio. Uma possibilidade razoável para a segunda reação é:



A reação global é:



Como a reação global tem ΔG^o altamente negativo, ela é espontânea.

Exercícios

11.8 A 500 K temos os seguintes dados:

Substância	$\Delta H_{500}^{\circ}/(\text{kJ/mol})$	$S_{500}^{\circ}/(\text{J/K mol})$
HI(g)	32,41	221,63
H ₂ (g)	5,88	145,64
I ₂ (g)	69,75	279,94

Um mol de H₂ e um mol de I₂ são colocados em um recipiente a 500 K. A essa temperatura, apenas os gases estão presentes e o equilíbrio



é estabelecido. Calcule K_p , a 500 K, e a fração molar de HI presente a 500 K e 1 atm. Qual deverá ser a fração molar do HI a 500 K e 10 atm?

11.15 A 25°C temos os seguintes dados:

Composto	$\Delta G_f^{\circ}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_f^{\circ}/(\text{kJ/mol})$
C ₂ H ₄ (g)	68,1	52,3
C ₂ H ₂ (g)	209,2	226,7

- Calcule K_p , a 25°C, para a reação: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.
- Qual deverá ser o valor de K_p , no caso de 25 por cento de C₂H₄ estarem dissociados em C₂H₂ e H₂, a uma pressão total de 1 atm?
- A que temperatura K_p terá o valor determinado em (b)?

Respostas

- 11.2 $[p/\text{atm}, \mu/(\text{kJ/mol})]$: $(\frac{1}{2}, -18,2)$; $(2, -14,8)$; $(10, -10,8)$; $(100, -5,1)$
- 11.3 (a) $-34,4 \text{ kJ}$ (b) $-47,3 \text{ kJ}$ (c) $-12,9 \text{ kJ}$
- 11.4 (a) $18,7 \text{ J/K}$ (b) $-5,58 \text{ kJ}$
- (c) e (d) $(\xi/\text{mol}, \Delta G_{\text{mis}}/\text{kJ}, G/\text{kJ})$: $(0, -5,58, -5,58)$; $(0,2, -7,57, -14,17)$; $(0,4, -7,81, -21,0)$; $(0,6, -6,97, -26,8)$; $(0,8, -4,90, -31,3)$; $(1,0, 0, -33,0)$
- (e) $\xi_e = 0,939 \text{ mol}$; $G = -33,2 \text{ kJ}$
- 11.5 (a) $\Delta G_{\text{mis}} = 12RT \{ \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + [(8-n)/12] \ln [(8-n)/12] + (n/12) \ln (n/12) \}$ (b) $n = 4 \text{ mol}$
- (c) $-2,74 \text{ kJ/mol}$
- 11.7 (a) $G = \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ + \mu_{\text{I}_2(\text{g})}^\circ + \xi \Delta G^\circ + 2RT [\ln p + (1-\xi) \ln \frac{1}{2}(1-\xi) + \xi \ln \xi]$
- (b) $G = \mu_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ + \mu_{\text{I}_2(\text{g})}^\circ + \xi \Delta G^\circ + RT [(1-\xi) \ln(1-\xi) + 2\xi \ln 2\xi - (1+\xi) \ln(1+\xi) + (1+\xi) \ln p]$
- 11.8 $K_p = 112,9$; $x_{\text{HI}} = 0,842$; idem a 10 atm.
- 11.9 (a) $1,6 \times 10^{-5}$; $1,6 \times 10^{-4}$ (b) 1 atm: 0,999969; 10 atm: 0,99969
- (c) $K_x = 6,2 \times 10^{-4}$; $K_c = 1,5 \times 10^{-3}$
- 11.10 (a) $6,6 \times 10^{-58}$ (c) $K_x = 3,3 \times 10^{-57}$; $K_c = 1,6 \times 10^{-56}$
- 11.11 $5,09 \times 10^{-3}$; $2,36 \times 10^{-3}$ 11.12 (a) 0,186 (b) 0,378 (c) 0,186 11.13 $1,3 \times 10^{-6}$
- 11.14 (a) $\Delta G^\circ = 37 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ = 88 \text{ kJ/mol}$ (b) 19 (c) 1 atm: 0,975; 5 atm: 0,890
- 11.15 (a) $1,906 \times 10^{-25}$ (b) 0,06667 (c) 1300 K 11.16 (a) $6,89 \times 10^{-15}$ (b) 1350 K
- 11.17 $-11,1 \text{ kJ/mol}$
- 11.18 (a) 0,982 (b) $\Delta H^\circ = 88,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ = -2,49 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = 175,7 \text{ J/K mol}$
- 11.19 (a) 0,64 (b) $3,0 \text{ kJ/mol}$ 11.20 (a) 0,14 (b) $2,0 \times 10^{-18}$ (c) 101 kJ/mol
- 11.21 (a) 0,379; 1,28 (b) $\Delta G_{700}^\circ = 5,65 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{800}^\circ = -1,64 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ = 56,7 \text{ kJ/mol}$
- 11.22 (a) $1,40, -2,80 \text{ kJ/mol}$ (b) $-29,72 \text{ kJ/mol}$ 11.23 $5,7 \text{ kJ/mol}$
- 11.24 (a) $8,6 \times 10^{-4}$ (b) $3,2 \times 10^{-4}$ (c) $(K_x)_{5 \text{ atm}} = 5(K_x)_{1 \text{ atm}}$
- 11.25 $40,888 \text{ kJ/mol}$ 11.26 $3,23 \text{ kJ/mol}$
- 11.27 (a) $-19,0 \text{ kJ/mol}$; $0,765 \text{ kJ/mol}$; $-22,6 \text{ J/K mol}$ (b) 0,474
- 11.28 (a) 3,851; 1,563 (b) $-12,78 \text{ kJ/mol}$; $-21,42 \text{ J/K mol}$ (c) $-6,40 \text{ kJ/mol}$
- 11.29 MgCO_3 : 570 K; CaCO_3 : 1110 K; SrCO_3 : 1400 K; BaCO_3 : 1600 K
- 11.30 (a) $53,20 \text{ kJ/mol}$; $1,00 \text{ kJ/mol}$; $1,00 \text{ kJ/mol}$