



Apontamentos da aula nº7

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes



De estudantes para estudantes

IV - Equilíbrio Químico

1) Equilíbrio Químico num Sistema Gasoso Ideal

Gases Ideais



O progresso de uma reação pode ser monitorizado pela quantidade ξ denominada extensão da reação

Quando uma quantidade infinitesimal de A é convertida em B, a variação de A é $dn_A = -d\xi$ e a de B é $dn_B = +d\xi$, onde dn indica a variação no nº de mols. A variação de energia de Gibbs para esta transformação a P e T constantes é:

$$dG = \left(\mu_B dn_B + \mu_A dn_A \right) = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

ou

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

Variação de energia de Gibbs por mol de reação, ΔG_r (J/mol)

Potencial químico

↳ nome dado à energia de Gibbs quando existem várias componentes / reagentes numa reação

$\Delta G \rightarrow$ a de função é a P e T constantes

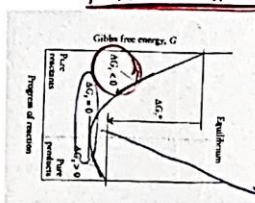
Uma mistura reacional tem uma tendência espontânea de se deslocar no sentido do equilíbrio, diminuindo a energia livre

A temperatura e pressão constantes (reação direta é espontânea $\Delta G_r < 0$) (considerando reação direta)

A temperatura e pressão constantes (reação inversa é espontânea $\Delta G_r > 0$) (considerando reação direta)

Não existe tendência para variação espontânea $\Delta G_r = 0$ (considerando reação direta)

Check Est n: 8



Variação de energia livre de uma mistura reacional com composição

IV - Equilíbrio Químico

1) Equilíbrio Químico:

- Equilíbrio Químico num Sistema Gasoso Ideal
- Reações em Solução
- Efeito da Temperatura, Pressão e Catalise na Constante de Equilíbrio

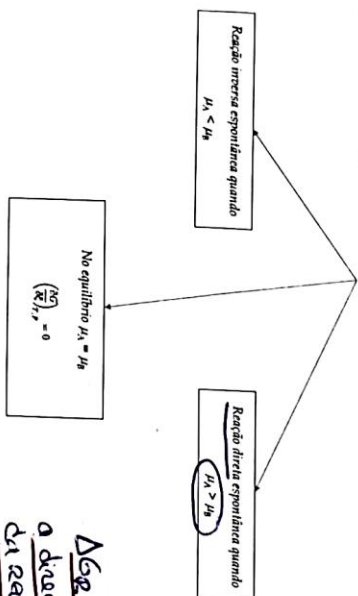
check Est n: 7, 8

Prof. Ana Cristina Dias-Chinal

• Quando o mínimo está próximo dos reagentes a reação está em equilíbrio

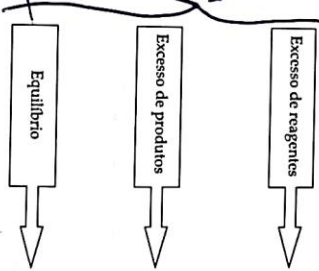
• Quando o mínimo está próximo dos produtos a reação foi quase completa

Durante a reação o potencial químico varia com a composição. A reação dá-se na direção do decréscimo da energia de Gibbs, $(dG/d\xi)_{T,P} < 0$



ΔG_r indica-nos a direção espontânea da reação

quando se dá uma mistura, a ΔG de uma substância à baixa vai ser inferior



esta curva é definida em:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \left(\frac{P_A/P^\circ}{P_B/P^\circ} \right)$$

antes o decurso que é equilíbrio

A reação está a dar-se à mesma velocidade de um lado para o outro, não está parada!



BETTER MINDS

$$2A(g) \rightleftharpoons bB(g)$$

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} \\ \mu_B &= \mu_B^\circ + RT \ln \frac{P_B}{P^\circ}\end{aligned}\quad (1)$$

A variação da energia de Gibbs é dada por:

$$\Delta_r G = b\mu_B - q\mu_A \quad (2)$$

Substituindo as expressões (1) na (2) temos:

$$\Delta G = b\mu_B^2 - a\mu_A^2 + bRT \ln \frac{P_B}{P_m} - aRT \ln \frac{P_A}{P_m} \quad (3)$$

A variação de energia de Gibbs de reacção padrão, ΔG°_r , é a diferença entre as energias de Gibbs padrão dos produtos e dos reagentes:

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

Por definição a variação de energia de Gibbs no equilíbrio é nula, logo nesta situação:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{(P_B/P^\circ)^b}{(P_A/P^\circ)^a}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

no

K_p a constante de equilíbrio é dada por:

$$K_f = \frac{(P_A/P^0)^b}{(P_N/P^0)^a} = \frac{P_A^b}{P_A^a} (P^0)^{a-b}$$

Sixth

Pelo que é característico
da reação

Tenha em atenção que:

- A uma dada temperatura ΔG° é uma constante cujo valor depende apenas da natureza dos reagentes e dos produtos

- A constante de equilíbrio apenas função da temperatura (r depende apenas da temperatura) e é adimensional (na expressão de K , cada termo de pressão é dividido pelo seu valor padrão 1 bar, o qual cancela a unidade de pressão mas não altera o valor de P)

check list n.3

Podemos então escrever a equação (3) como:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{(P_B/P^\circ)^b}{(P_A/P^\circ)^a} \quad (4)$$

ΔG_r , a energia livre de reação a uma dada composição fixa da mistura reacional, e representa a diferença de energia livre entre produtos e reagentes balanceada pelos coeficientes estequiométricos da equação química da reação:

$$\Delta G_r = \sum n_i \mu_i(\text{productos}) - \sum n_i \mu_i(\text{reagentes})$$

ΔG^0 é a energia livre padrão da reação, e representa a diferença de energia livre molar entre produtos e reagentes, nos seus estados padrão, balanceada pelos coeficientes estequiométricos da equação química da reação:

$$\Delta G^{\circ} = \sum n\mu^{\circ}(\text{products}) - \sum n\mu^{\circ}(\text{reagents})$$

160

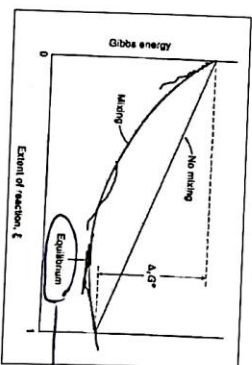
$\Delta G_R^\circ \neq 0$ entre e volta

Quanto a cada (b) baixo

- Se uma reação não se der na totalidade temos $\Delta G^\circ < 1$

- Se uma reação não se der na totalidade temos $\Delta G^0 < 0$

check list n = 7



→ mínimo da curva, mínimo da energia de Gibbs

Quando existe mistura dos reagentes com os produtos, a energia de Gibbs vai ser menor que o esperado uma vez que ΔG_{mist} é uma quantidade negativa

No caso de mistura dos reagentes com os produtos, o estado de equilíbrio a qual é o mínimo de energia de Gibbs é um compromisso entre as duas tendências, ou seja entre a conversão de reagentes em produtos e a mistura dos reagentes com os produtos

Quando não existe mistura dos reagentes com os produtos, a energia de Gibbs decresce linearmente à medida que a reação progride, e eventualmente todos os reagentes são convertidos em produtos

Análise da equação (5)

Quando $\Delta G_r^\circ = 0$, $K = 1$, os produtos e os reagentes são igualmente favorecidos em equilíbrio

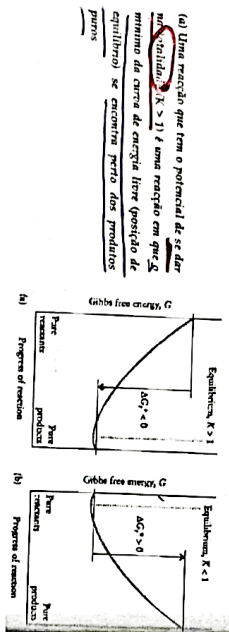
A variação de energia de Gibbs padrão, ΔG_r° , é geralmente diferente de zero

CALHA!

Se ΔG_r° é negativo, $K > 1$
 ⊕ predomina

O que isto significa que não existe reação

Se ΔG_r° é positivo, $K < 1$
 ⊖ reagentes



(b) Uma reação que tem pouca tendência para formar produtos ($K < 1$) é uma reação cujo mínimo da curva de energia livre se encontra perto dos reagentes puros

COEFICIENTES

reagentes da re-
paulamente



BETTER MINDS

Comparação entre ΔG_r° e ΔG_r

check list $n=3$

check list $n=2$

Para saber como ΔG_r varia com a composição, precisamos saber como a energia livre molar de cada substância varia com a sua pressão parcial, se for um gás, ou concentração se for um soluto. A energia livre molar de uma substância é dada por:

$$\mu(J) = G_m(J) = G_m^\circ(J) + RT \ln \left(\frac{P_J}{P^\circ} \right) \rightarrow \text{pressão}$$



$$\Delta G_r = [cG_m^\circ(C) + dG_m^\circ(D)] - [aG_m^\circ(A) + bG_m^\circ(B)] = \left\{ c \left[G_m^\circ(C) + RT \ln \left(\frac{P_C}{P^\circ} \right) \right] + d \left[G_m^\circ(D) + RT \ln \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right) \right] - \left[a \left[G_m^\circ(A) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^\circ} \right) \right] + b \left[G_m^\circ(B) + RT \ln \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right) \right] \right\}$$

Tendo em conta que:

$$\Delta G_r^\circ = [cG_m^\circ(C) + dG_m^\circ(D)] - [aG_m^\circ(A) + bG_m^\circ(B)]$$

produtos reagentes

166

Porque razão algumas reações têm constantes de equilíbrio altas e outras baixas?

Tendo em conta que $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$ podemos escrever que:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \quad \text{então} \quad \ln K = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

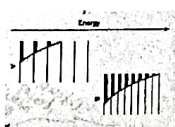
$$\text{ou} \quad K = e^{\frac{\Delta S_r^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{RT}}$$

Reação exotérmica (ΔH negativo)

Reação endotérmica (ΔH positivo)

$K > 1$ (Formação de produtos favorecida)
 Se a reação for fortemente exotérmica é de esperar que se dê completamente.
 Se se a entalpia for muito pequena e a entropia de reação for fortemente negativa é que K pode ser < 1

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$



165

Podemos substituir:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + \left[c \left(RT \ln \left(\frac{P_C}{P^\circ} \right) \right) + d \left(RT \ln \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right) \right) \right] - \left[a \left(RT \ln \left(\frac{P_A}{P^\circ} \right) \right) + b \left(RT \ln \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right) \right) \right]$$

Tendo em conta que $s \ln x = \ln x^s$:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \left[\ln \left(\frac{P_C}{P^\circ} \right)^c + \ln \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right)^d - \left(\ln \left(\frac{P_A}{P^\circ} \right)^a + \ln \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right)^b \right) \right]$$

Como $\ln x - \ln y = \ln (x/y)$

check list $n=2$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

A energia livre de reação relaciona-se com a composição da mistura reacional a qualquer momento através da equação:

O quociente da reação, Q , tem a mesma forma que a constante de equilíbrio, K , com a excepção de que Q usa pressões obtidas num qualquer estágio da reação

167

A equação (6) indica-nos a direção de uma variação espontânea se a concentração das espécies envolvidas é conhecida

Se ΔG° é grande e positivo ou grande e negativo então a direção da reação (ou o sinal de ΔG°) é praticamente determinado por ΔG° , a não ser que tanto produtos ou reagentes estejam presentes em grande quantidade tornando o termo $RT \ln Q$ comparável em magnitude com ΔG° , mas de sinal contrário

Se ΔG° for pequeno tanto positivo como negativo então a reação pode dar-se em ambas as direções. A direção da reação é determinada comparando K com Q

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$



2) Reações em Solução



Assumindo um comportamento ideal e expressando as concentrações em molalidades temos:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{m_i}{m^\circ}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_r$$

constante aparente

$$K_r = \frac{(m_B/m^\circ)^b}{(m_A/m^\circ)^a}$$

$$K_r = \frac{([B]/M)^\nu}{([A]/M)^\nu}$$

Sigue n.º 4

Se expressarmos as concentrações em molalidade, a constante de equilíbrio toma a forma:

check notes

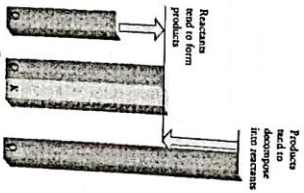
K_m e K_c são também adimensionais porque cada termo de concentração é dividido pelo seu valor padrão (1m ou 1M)

- Se $Q > K$ as concentrações ou pressões parciais dos produtos são muito altas (ou a concentração ou pressões parciais dos reagentes são muito baixas) para o equilíbrio. Logo a reação tem tendência a dar-se no sentido dos reagentes

- Se $Q < K$ a reação tende a formar produtos

- Se $Q = K$ a mistura reacional encontra-se na composição de equilíbrio

$$\Delta_r G_r = \Delta_r G_r^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^\nu P_D^\nu}{P_A^\nu P_B^\nu} \right)$$



comparamos o coeficiente da reação com a constante de equilíbrio para ver para que lado a reação se vai dar.

↳ tende sempre para o equilíbrio

Para uma reação que não se encontra no equilíbrio, a variação de energia de Gibbs é dada por:

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

Para soluções não ideais, as concentrações são substituídas por actividades. O potencial químico para o componente i é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Com base nesta expressão de potencial, obtém-se a constante de equilíbrio termodinâmica K_r

$$K_r = \frac{a_B^b}{a_A^a}$$

Uma vez que $a = \gamma m$ a equação anterior pode ser escrita como:

$\gamma \gg 1 \rightarrow$ deu a a idealidade

$$K_r = \frac{\gamma_B^b}{\gamma_A^a} \times \frac{(m_B/m^\circ)^b}{(m_A/m^\circ)^a} = K_r K_\gamma$$

$$K_a = K_\gamma K_m$$

constante aparente

tem a ver com os coeficientes de actividade (pode ter desvios positivos ou negativos)

Sigue n.º 4

3) Efeito da Temperatura, Pressão e Catalise na Constante de Equilíbrio

Efeito da temperatura

- O efeito da temperatura na composição de equilíbrio resulta da dependência da constante de equilíbrio da temperatura
- Pelo princípio de Le Chatelier, aumento de temperatura de uma mistura reacional em equilíbrio desloca a reação no sentido da reação endotérmica

Numa reação exotérmica a formação de produtos é favorecida pela diminuição de temperatura

Numa reação endotérmica a formação de produtos é favorecida pelo aumento de temperatura



Se soubermos a constante de equilíbrio de uma reação K_1 à temperatura T_1 , podemos calcular a constante de equilíbrio da mesma reação a uma temperatura T_2 :

Relação quantitativa entre constantes de equilíbrio da mesma reação a diferentes temperaturas

Sabemos que $\Delta G_{f,1}^\circ = -RT_1 \ln K_1$ e $\Delta G_{f,2}^\circ = -RT_2 \ln K_2$

ou $\ln K_1 = -\frac{\Delta G_{f,1}^\circ}{RT_1}$ e $\ln K_2 = -\frac{\Delta G_{f,2}^\circ}{RT_2}$

Subtraindo as duas expressões

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta G_{f,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta G_{f,2}^\circ}{T_2} \right)$$

Introduzindo a definição de ΔG_f° em termos de ΔH_f° e de ΔS_f°

$$\Delta G_{f,1}^\circ = \Delta H_{f,1}^\circ - T_1 \Delta S_{f,1}^\circ \quad \Delta G_{f,2}^\circ = \Delta H_{f,2}^\circ - T_2 \Delta S_{f,2}^\circ$$

logo $\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{f,1}^\circ - T_1 \Delta S_{f,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{f,2}^\circ - T_2 \Delta S_{f,2}^\circ}{T_2} \right) = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{f,1}^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H_{f,2}^\circ}{T_2} - \Delta S_{f,1}^\circ + \Delta S_{f,2}^\circ \right)$

é normalmente razoável assumir que ΔH_f° e de ΔS_f° são ambos aproximadamente independentes da temperatura na gama de temperaturas de interesse. Quando esta aproximação é feita a expressão anterior toma a forma:

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

Que pode ser reordenada na equação de van't Hoff

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

Check Note 8
Versão quantitativa do princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura

Sêre n.º 4

Reação endotérmica (ΔH_f° é positivo)

Se $T_2 > T_1$, então $1/T_1 < 1/T_2$, e o termo entre parêntesis é também positivo, logo $\ln(K_2/K_1)$ é positivo $\Rightarrow K_2/K_1 > 1$ ou seja $K_2 > K_1$. Logo um aumento de temperatura favorece a formação de produtos se a reação é endotérmica

Reação exotérmica (ΔH_f° é negativo)

Se $T_2 > T_1$, então $1/T_1 < 1/T_2$, e o termo entre parêntesis é também positivo, como ΔH_f° é negativo $\ln(K_2/K_1)$ é negativo $\Rightarrow K_2/K_1 < 1$ ou seja $K_2 < K_1$. Logo um aumento de temperatura favorece a formação de reagentes se a reação é exotérmica

Outro modo de chegar à expressão anterior é substituir a equação (5) na equação de Gibbs-Helmholtz escrita para variações no estado padrão:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Sêre n.º 4

Assumindo ΔH_f° independente da temperatura, a equação pode ser integrada obtendo-se:

$$\frac{\Delta G_{R,2}^\circ}{T_2} - \frac{\Delta G_{R,1}^\circ}{T_1} = \Delta H_R^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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

Sêre n.º 4

Porque

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

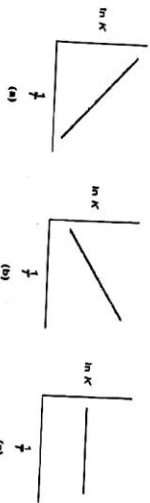
$$Y = mX + b$$

temos

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Obtemos a equação de van Hoff

Assim representando $\ln K$ versus $1/T$ obtem-se uma linha reta cujo declive é $-\Delta H^\circ/R$ e a ordenada na origem é $\Delta S^\circ/R$



Graph of $\ln K$ versus $1/T$ for the van Hoff equation. The slope is equal to $-\Delta H^\circ/R$. The intercept on the ordinate ($1/T = 0$) is equal to $\Delta S^\circ/R$. (a) $\Delta H^\circ > 0$, (b) $\Delta H^\circ < 0$, (c) $\Delta H^\circ = 0$. In all cases, $\Delta S^\circ/R$ is assumed to be temperature independent.

176

BETTER MINDS

De resultados para resultados

Compressão da mistura reacional

Justificação matemática do efeito da compressão numa mistura em equilíbrio

Consideremos a reação:



Expressando K em termos de volume

$$K = \frac{(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d}{(P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b} \text{ pois estado padrão}$$

Na equação de pressão

$$K = \frac{(n_C RT / P^\circ V)^c (n_D RT / P^\circ V)^d}{(n_A RT / P^\circ V)^a (n_B RT / P^\circ V)^b} = \left(\frac{RT}{P^\circ V} \right)^{(c+d)-(a+b)} \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b}$$

mas isso não implica que não haja alteração de número de mols entre produtos e reagentes

178

Efeito da pressão

Para reações envolvendo gases ideais a temperatura constante temos:

$$\left(\frac{\partial K_p}{\partial P} \right)_T = 0$$

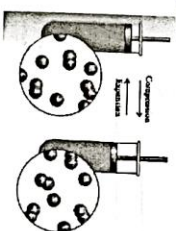
O facto de K_p não ser afetado pela pressão não significa que a quantidade dos vários gases em equilíbrio não varie com a pressão.

mas é constante

Compressão de uma mistura reacional em equilíbrio direciona a reação no sentido de reduzir o número de moléculas na fase gasosa

- O aumento da pressão por introdução de um gás inerte não tem efeito sobre a composição de equilíbrio

A quantidade varia com a P



Efeito da compressão e da expansão no equilíbrio de dissociação de uma molécula diatómica

177

Como RT/P° é uma constante, para K permanecer constante se o volume variar $(n_C)^c (n_D)^d$ também tem de variar

A pressão não tem efeito na posição de equilíbrio para fases condensadas ou se não houver variação do número de mols de gases dos reagentes para os produtos

Efeito do catalisador

Para uma reação que não se encontra em equilíbrio, o catalisador irá aumentar tanto a velocidade da reação direta como da reação inversa levando a que a reação atinja o equilíbrio mais cedo, no entanto o mesmo estado de equilíbrio será atingido dado que a constante de equilíbrio para uma reação elementar é igual à razão entre a constante de velocidade da reação direta e a constante de velocidade da reação inversa

check out n.º 8

nao tem influencia no equilibrio, apenas se vai da mais rápido

nao altera o n.º que se pode colocar na equação

179

Sumário

	REAÇÃO ESPONTÂNEA	REAÇÃO INVERSA	EQUILÍBRIO
ΔG_R	$\ominus$ ($\Delta G_R < 0$)	$\oplus$ ($\Delta G_R > 0$)	$\emptyset$ ($\Delta G_R = 0$)
K	> 1 ($K > 1$) $\oplus$ produtos	< 1 ($K < 1$) $\oplus$ reagentes	$= 1$ ($K = 1$)
ΔH	$\ominus$ (reação exotérmica)	$\oplus$ (reação endotérmica)	
Q	$Q < K$ ($\oplus$ produtos)	$Q > K$	$Q = K$
T	$\downarrow T$	$\uparrow T$ (favorece a formação dos reagentes)	

a única coisa que pode alterar a constante de equilíbrio é a T

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

• No equilíbrio

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]}$$

• Potencial químico (mistura ideal)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_0}$$

• Em qualquer instante

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln Q$$

quociente de reagentes

• Soluções não ideais

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$



BETTER MINDS

The platform for evolution

Princípio de Le Chatelier, um $\uparrow$ de T no equilíbrio desloca a reação no sentido da reação endotérmica