

Equilíbrio Químico

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 O equilíbrio químico é um equilíbrio dinâmico

Chamamos de **reação reversível** uma reação cujo produto pode restaurar o reagente:



Considere que tenhamos colocado a substância A pura dentro de um reator e começamos acompanhar a variação de sua concentração, $[A]$. À medida que o tempo passa, percebemos que $[A]$ diminui devido à formação de B, mas como a reação é reversível, observamos que $[A]$ se estabiliza. Uma lógica semelhante se aplica à B: a concentração cresce a partir de zero até se estabilizar em um valor. Um exemplo da evolução no tempo das concentrações dos componentes de uma reação reversível pode ser vista na Figura 1. O estado em que as concentrações não variam mais é chamado de estado de **equilíbrio químico**.

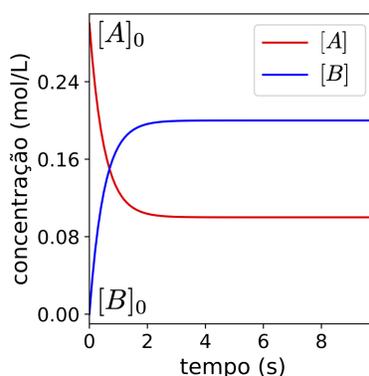
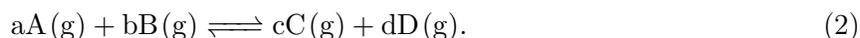


Figura 1: Reação reversível da Equação 1. Observe que, com o passar do tempo, as concentrações de ambas as espécies se estabilizam. $[A]_0$ se refere à concentração inicial de A; $[B]_0$, à concentração inicial de B.

Quando uma reação química atinge o estado de equilíbrio, ela não para: no exemplo da Equação 1, A continua formando B e B continua formando A; a formação de ambos apenas procede com taxas de consumo e produção iguais. Essa característica caracteriza o equilíbrio como um processo **dinâmico**. Perceba que, independentemente da composição inicial da mistura reacional, o sistema tenderá a procurar a posição de equilíbrio: se o reator estiver repleto somente de A ou somente de B, o sistema se moverá para atingir as concentrações de equilíbrio, como mostra a Figura 2.

2 De onde surge a constante de equilíbrio?

Considere uma mistura reacional gasosa do tipo:



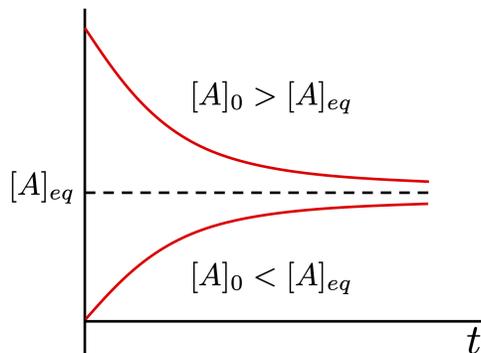


Figura 2: Esboço de $[A]$ quando $[A] > [A]_{eq}$ (curva superior) e quando $[A] < [A]_{eq}$ (curva inferior).

Cada componente tem uma energia de Gibbs molar (\bar{G}) própria igual a:

$$\bar{G}_X = \bar{G}_X^\circ + RT \ln \frac{P_X}{P^\circ}, \quad (3)$$

em que \bar{G}_X° é a energia livre padrão do componente X, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, P_X é a pressão parcial da substância X e P° é a pressão do estado padrão que é sempre igual a 1 bar (10^5 Pa em unidades do SI). A pressão total do sistema reacional é dada pela soma de todas as pressões parciais:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B + P_C + P_D$$

e cada pressão parcial pode ser relacionada à quantidade de matéria (n , o número de mols) dos componentes pela equação dos gases ideais, em uma primeira aproximação:

$$P = \frac{nRT}{V}.$$

Sabe-se que o equilíbrio é atingido quando $\Delta G = 0$; para descobrir a sua relação com as pressões parciais (e com a quantidade de matéria, por extensão), calculamos $\Delta_r G$ a partir das energias de Gibbs molares de cada componente:

$$\Delta_r G = c\bar{G}_C + d\bar{G}_D - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B, \quad (4)$$

em que a multiplicação pelos coeficientes estequiométricos é necessária para remover a unidade mol^{-1} das energias de Gibbs molares. A Equação 4 pode ser reescrita pela substituição de cada energia de Gibbs molar:

$$\Delta_r G = c\bar{G}_C^\circ + d\bar{G}_D^\circ - a\bar{G}_A^\circ - b\bar{G}_B^\circ + cRT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + dRT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ}. \quad (5)$$

Os quatro primeiros termos da soma representam a **energia livre de Gibbs padrão de reação**, $\Delta_r G^\circ$. Os termos seguintes podem ser reorganizados com o auxílio de duas propriedades de logaritmos:

$$\begin{aligned} \alpha \ln x &= \ln (x^\alpha) \\ \ln a + \ln b &= \ln (ab). \end{aligned}$$

Reorganizando a Equação 6:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[\left(\frac{P_C}{P^\circ} \right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right)^d \left(\frac{P_A}{P^\circ} \right)^{-a} \left(\frac{P_B}{P^\circ} \right)^{-b} \right] = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d}{(P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b} \quad (6)$$

A Equação 6 é mais conhecida na forma:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r, \quad (7)$$

em que Q_r é o **quociente de reação**, uma grandeza que varia com a composição do sistema. Quando $\Delta_r G = 0$, encontramos uma das equações mais importantes da química:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K, \quad (8)$$

em que K é chamada **constante de equilíbrio termodinâmica** e define quais são as pressões parciais de equilíbrio em uma reação entre componentes gasosos:

$$K = \frac{(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d}{(P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b} \quad (9)$$

em que P° é a pressão padrão. Observe que K é **adimensional**, ao contrário do que sugerem alguns livros-texto. Podemos expressar a constante de equilíbrio em termos de concentrações ao considerar, em uma primeira aproximação,¹ que $P_X = [X]RT$, assim:

$$K = \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{\Delta n} K_c, \quad (10)$$

em que K_c , a constante de equilíbrio em termos de concentrações, é igual a:

$$K_c = \frac{([C]/c^\circ)^c ([D]/c^\circ)^d}{([A]/c^\circ)^a ([B]/c^\circ)^b} \quad (11)$$

e $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ é a concentração padrão e Δn é a variação de quantidade de matéria de componentes gasosos. É importante mencionar que as expressões dadas pelas Equações 10 e 11 são precisas para gases rarefeitos e soluções diluídas. Quando lidamos com altas concentrações e densidades, temos que levar em conta o efeito das interações intermoleculares, que são incluídas por meios de dois parâmetros, o coeficiente de fugacidade (ϕ) e o coeficiente de atividade (γ):

$$K = \frac{(\phi_C P_C/P^\circ)^c (\phi_D P_D/P^\circ)^d}{(\phi_A P_A/P^\circ)^a (\phi_B P_B/P^\circ)^b}, \quad (12)$$

$$K_c = \frac{(\gamma_C [C]/c^\circ)^c (\gamma_D [D]/c^\circ)^d}{(\gamma_A [A]/c^\circ)^a (\gamma_B [B]/c^\circ)^b}, \quad (13)$$

que são quantidades adimensionais normalmente $\neq 1$. Para todos os efeitos ao longo deste curso, consideraremos $\gamma = 1$, $\phi = 1$ e deixaremos os estados padrão subentendidos.

¹confira os textos da IUPAC para usar aproximações mais precisas (Pure & Appl, Chem., Vol. 66, No. 3, pp. 533-552, 199)

3 A termodinâmica do equilíbrio químico

Considere a reação $A \rightleftharpoons B$ (Equação 1) com constante de equilíbrio $K = [B]_{eq}/[A]_{eq}$. Como a constante de equilíbrio K_c define uma determinada composição de equilíbrio, é importante saber prever o rumo da reação quando tivermos uma mistura em que $[A] \neq [A]_{eq}$ e/ou $[B] \neq [B]_{eq}$. Substituindo a Equação 8 na Equação 7, temos que:

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln Q_R = -RT \ln \frac{K}{Q_R}. \quad (14)$$

em que:

$$Q_R = \frac{[B]}{[A]}$$

Se $Q_R > K$, há mais B do que A em comparação a mistura reacional de equilíbrio, $\Delta_r G < 0$ e a reação procederá na direção $A \rightleftharpoons B$. Se $Q_R < K$, há mais A do que B em comparação à mistura reacional de equilíbrio, $\Delta_r G > 0$ e a reação procederá na direção $A \rightleftharpoons B$. Outra forma em que podemos analisar a direção da reação é a análise do perfil de energia livre com respeito à composição do sistema (Figura 3)

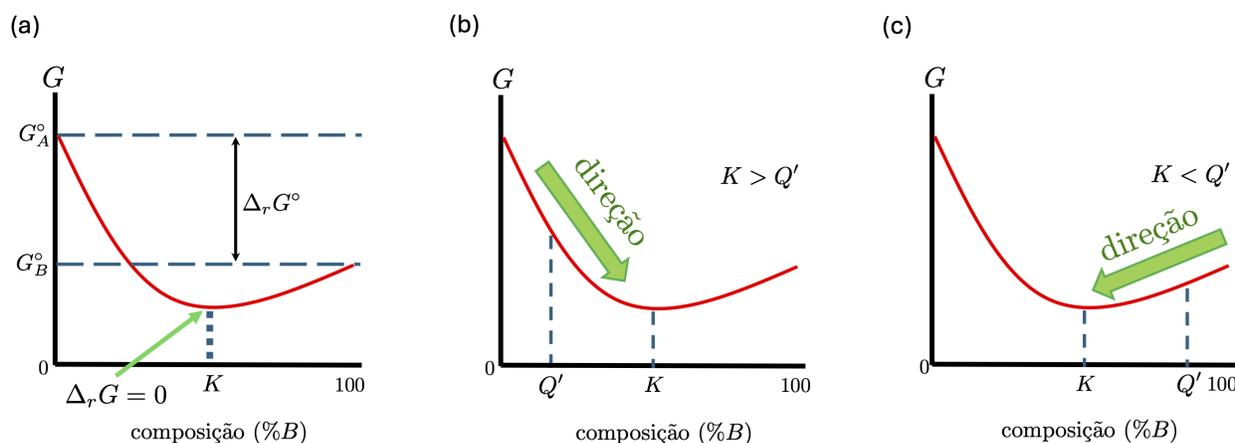


Figura 3: Esboço da curva de energia livre de Gibbs do processo $A \rightleftharpoons B$ em função da composição expressa em %B. O ponto de mínimo corresponde a porcentagem de B no equilíbrio. Em (a) identificamos graficamente $\Delta_r G^\circ$ e a constante de equilíbrio. Em (b) e (c) vemos as direções tomadas no processo a depender da concentração.

4 O princípio de Le Chatelier

Uma característica importante do equilíbrio é descrita pelo princípio de Le Chatelier:

Se um sistema em equilíbrio sofre alguma perturbação (stress, mudança) em concentração, pressão, temperatura, volume etc, o sistema responderá de forma oposta à perturbação para restaurar o equilíbrio.

Para entender direito esse princípio, considere a reação de formação da amônia:



sendo que sua constante de equilíbrio:

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^3} = 6.8 \times 10^5 \quad (16)$$

a 298 K e $\Delta H_f^\circ = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1}$. Suponha que queiramos maximizar a produção de amônia. Segundo Le Chatelier, se adicionarmos mais nitrogênio, a reação se deslocará no sentido de formação da amônia (reagentes \rightleftharpoons produtos), então aumentamos o rendimento da síntese colocando um dos reagentes em excesso. Para manter K constante nas condições de pressão e temperatura do processo, o aumento da pressão parcial de nitrogênio é correspondido por um aumento da pressão parcial de amônia. Outra possibilidade é a remoção de NH_3 do reator. Ao removê-la, o sistema responde de forma a manter o equilíbrio implicando no deslocamento para a formação dos produtos.

Mudanças de pressão e temperatura também causam reações no sistema. A síntese de amônia é uma reação exotérmica, isto é, libera calor para o ambiente. Se aquecermos o sistema reativo, estaremos contribuindo para o caminho endotérmico, isto é, a recuperação de N_2 e do H_2 , portanto devemos manter a temperatura mais baixa para produzir amônia. Por exemplo, a constante de equilíbrio varia com a temperatura da reação de acordo com a equação de van't Hoff:

$$\ln \frac{K_f}{K_i} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (17)$$

Se quisermos calcular a constante de equilíbrio a 400 K, podemos usar os dados que temos: assumindo que ΔH_f° é constante em todas as temperaturas, como o processo produz 2 partes de amônia por reação, $\Delta_r H^\circ = 2\Delta H_f^\circ = -92.22 \text{ kJ mol}^{-1}$. Substituindo os valores na Equação 17:

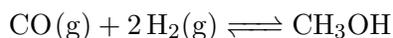
$$\ln \frac{K_f}{6.8 \times 10^5} = \frac{-92220 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{400 \text{ K}} \right) \implies K_f = 51.$$

Observe que K diminui em várias ordens de magnitude ao se aquecer a reação, o que condiz com o princípio de Le Chatelier. Um aumento de pressão, no caso de uma reação com componentes gasosos, vai favorecer a formação do componente de menor volume.

Na síntese da amônia, sabendo que o volume molar nas CPTP é de 22.41 L, os reagentes têm o dobro de volume que os produtos, logo um aumento de pressão favorece a produção de NH_3 . Esse efeito não é apreciável quando todos os componentes estão em fases condensadas (sólidos e líquidos).

5 Cálculo de constante de equilíbrio

Alguns dos problemas mais importantes de química envolvem reações em equilíbrio. A estratégia geral consiste em construir uma tabela e seguir a estequiometria da reação para determinar as quantidades envolvidas. Por exemplo, se a reação abaixo:



for conduzida com as concentrações iniciais $[\text{CO}]_0 = 1.75 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2]_0 = 0.80 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 0.65 \text{ mol L}^{-1}$ e no equilíbrio tivermos $[\text{CO}]_{eq} = 1.60 \text{ mol L}^{-1}$, qual é a constante de equilíbrio?

Primeiramente montamos uma tabela IRE (Concentração Inicial, Reação e Equilíbrio) com os dados que temos:

	CO(g)	+	2 H ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH(g)
início	1.75 mol L ⁻¹		0.80 mol L ⁻¹		0.65 mol L ⁻¹
reação					
equilíbrio	1.60 mol L ⁻¹				

Para determinar K_c , precisamos determinar as concentrações de equilíbrio. Sabemos, da tabela, que a variação de $[\text{CO}(g)]$ é de -0.15 mol L^{-1} , logo por estequiometria podemos determinar as demais quantidades consumidas e produzidas:

	CO(g)	+	2 H ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH(g)
início	1.75 mol L ⁻¹		0.80 mol L ⁻¹		0.65 mol L ⁻¹
reação	-0.15 mol L ⁻¹		-0.30 mol L ⁻¹		0.15 mol L ⁻¹
equilíbrio	1.60 mol L ⁻¹				

Fazendo as somas ou subtrações devidas, encontramos as concentrações de equilíbrio de cada componente:

	CO(g)	+	2 H ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH(g)
início	1.75 mol L ⁻¹		0.80 mol L ⁻¹		0.65 mol L ⁻¹
reação	-0.15 mol L ⁻¹		-0.30 mol L ⁻¹		0.15 mol L ⁻¹
equilíbrio	1.60 mol L ⁻¹		0.50 mol L ⁻¹		0.80 mol L ⁻¹

Para calcular a constante de equilíbrio K_c , basta calcular as razões entre as concentrações:

$$K_c = \frac{([\text{CH}_3\text{OH}]/c^\circ)}{([\text{CO}]/c^\circ)([\text{H}_2]/c^\circ)^2} = \frac{0.80}{1.60 \cdot 0.50^2} = 2.0$$

6 Cálculo de concentrações no equilíbrio

Outro exemplo comum de cálculos de equilíbrio envolve descobrir concentrações no equilíbrio a partir de uma quantidade inicial de reagentes. Por exemplo, se 2.00 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ forem injetados em um recipiente de 1 L mantido a 100°C , as concentrações de equilíbrio da reação:



Primeiramente montamos a tabela IRE: Nós não sabemos quanto reagente é consumido, então

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}_2(\text{g})$
início	2.00 mol L^{-1}		0
reação			
equilíbrio			

podemos dizer que uma quantidade x foi consumida, levando a formação de uma quantidade $2x$ de produto:

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}_2(\text{g})$
início	2.00 mol L^{-1}		0
reação	$-x$		$+2x$
equilíbrio	$(2.00 - x) \text{ mol L}^{-1}$		$2x \text{ mol L}^{-1}$

A fórmula para a constante de equilíbrio K_c é:

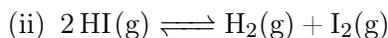
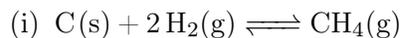
$$K_c = \frac{([\text{NO}_2]/c^\circ)^2}{([\text{N}_2\text{O}_4]/c^\circ)} = 0.20 \implies 4x^2 + 0.20x - 0.40 = 0 \implies \begin{cases} x_1 = 0.29 \text{ mol L}^{-1} \\ x_2 = -0.68 \text{ mol L}^{-1}. \end{cases}$$

Como a concentração negativa não tem sentido físico, descobrimos que $[\text{NO}_2] = 0.58 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1.71 \text{ mol L}^{-1}$.

7 Exercícios de Fixação

1. O que significar dizer que uma reação “atingiu o equilíbrio?” O que caracteriza esse estado?

2. Escreva a equação da constante de equilíbrio a pressão constante das reações a seguir:



3. Explique o que cada um dos valores de K a seguir revelam sobre as concentrações relativas de reagentes e produtos em uma reação $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ em equilíbrio? Quais são as proporções entre os componentes da reação?

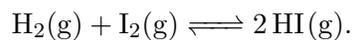
(i) $K = 0.892$

(ii) $K = 5.2 \times 10^2$

(iii) $K = 7.8 \times 10^{-4}$

4. A reação $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ tem constante de equilíbrio $K_c = 0.20$. Determine a direção da reação se tivermos uma mistura reativa de $[\text{NO}_2] = 4.00 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{N}_2\text{O}_4] = 6.00 \text{ mol L}^{-1}$.

5. A 430°C , 4.20 mol de HI em um recipiente de 9.60 L atinge o equilíbrio segundo a reação:



No equilíbrio, $[\text{H}_2] = 0.047 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{HI}] = 0.345 \text{ mol L}^{-1}$. Quais são o K e o K_P dessa reação?