

# Química-Física I

## Aula 26-27

- Equilíbrio Químico



## 14. Modelos

Como vimos na matéria abordada até agora em Termodinâmica, como noutros ramos da ciência, é conveniente estabelecer sistemas modelo, que descrevem de forma mais, ou menos, aproximada, o comportamento dos sistemas reais. A utilidade deste processo reside no facto de ser possível quantificar esses modelos por meio de equações exatas, que são impossíveis de definir no caso de sistemas reais. Estas equações estabelecem depois padrões em relação aos quais os fenómenos reais podem ser comparados, ou formas de os descrever com melhor ou pior aproximação. Os modelos mais importantes que abordámos são sólido ou líquido incompressível, o gás perfeito, a mistura gasosa perfeita, a solução ideal, a solução diluída e a solução real. Em Termodinâmica, a forma mais conveniente de os descrever é através das expressões para o potencial químico dos vários componentes do sistema que interessa estudar. A utilidade dessas expressões para descrever e racionalizar fenómenos físicos foi já ilustrada, por exemplo, quando se abordou a análise de diagramas  $p$ - $T$  para substâncias puras, ou a racionalização de fenómenos como o abaixamento crioscópico ou a pressão osmótica. Esses modelos são também essenciais para a discussão do equilíbrio químico e, por isso, é apropriado começar por resumi-lo, antes de iniciar a abordagem desta nova matéria que é central em Química e Bioquímica.

### A) Sólido e líquido incompressível

No caso de um sólido ou de um líquido incompressível, o volume molar,  $V_m$ , não varia com a pressão,  $p$ , e o respetivo potencial químico é dado por:

$$\mu = \mu^\circ + V_m p \quad (14.1)$$

onde  $\mu^\circ$  representa o potencial químico padrão, que se refere à pressão padrão  $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

## B) Gás perfeito

O potencial químico de um gás perfeito é dado por:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (14.2)$$

onde  $p$  representa a pressão e  $\mu^\circ$  o potencial químico à pressão padrão  $p^\circ$ .

## C) Mistura Gasosa Perfeita

O potencial químico de um componente  $i$  numa mistura gasosa perfeita é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (14.3)$$

onde  $p_i$  é a correspondente pressão parcial e  $\mu_i^\circ$  o potencial químico à pressão padrão  $p^\circ$ . A pressão parcial está relacionada com a fracção molar  $x_i$  do componente  $i$  na mistura através de:

$$p_i = x_i p \quad (14.4)$$

Tem-se ainda que a soma das pressões parciais de todos os componentes é igual à pressão total exercida pela mistura.

$$p = \sum_i p_i \quad (14.5)$$

### C) Solução ideal

A expressão que traduz o potencial químico de qualquer componente,  $i$ , numa solução ideal é:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (14.6)$$

onde  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$  em solução e  $\mu_i^*$  o seu potencial químico no estado de líquido puro.

Uma solução ideal é aquela em que a pressão de vapor ( $p_i$ ) de qualquer componente (solvente ou soluto) obedece à lei de Raoult:

$$p_i = p_i^* x_i \quad (14.7)$$

onde  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$  em solução e  $p_i^*$  a sua pressão de vapor quando puro.

### D) Solução diluída

Numa solução diluída o solvente (A) obedece à lei de Raoult e o soluto (B) à lei de Henry. Assim, no primeiro caso tem-se que:

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (14.6)$$

$$p_A = p_A^* x_A \quad (14.7)$$

onde  $\mu_A^*$  representa o potencial químico do solvente A puro à mesma temperatura e pressão que a solução em causa,  $p_A$  é a pressão parcial do solvente na mistura,  $p_A^*$  é a pressão de vapor do solvente quando puro e  $x_A$  é a fração molar do solvente na mistura.

No caso do soluto:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad (14.8)$$

$$p_B = K_B x_B \quad (14.9)$$

onde  $\mu_B^*$  representa o potencial químico do soluto B puro, mas num estado fisicamente inatingível, em que a pressão seria igual a  $K_B$ , que representa a constante de Henry.

Assim, numa solução diluída, as expressões para os potenciais químicos do solvente e do soluto são iguais na forma, mas diferentes no significado físico de  $\mu_A^*$  e  $\mu_B^*$ .

### E) Soluções reais

A expressão que traduz o potencial químico de qualquer componente,  $i$ , numa solução real é:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (14.10)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (14.11)$$

onde  $a_i$  é a atividade,  $\gamma_i$  o coeficiente de atividade e  $x_i$  a fração molar desse componente.

As quantidades  $a_i$ ,  $\gamma_i$  e  $\mu_i^*$  ficam definidas quando se convencionam que:

- Para o solvente:  $\gamma_A \rightarrow 1$  quando  $x_A \rightarrow 1$ , ou seja quando o solvente está puro
- Para o soluto:  $\gamma_B \rightarrow 1$  quando  $x_B \rightarrow 0$ , ou seja quando o soluto se encontra a diluição infinita.

Esta convenção equivale a tomar como caso limite o modelo da solução diluída. Assim,  $\mu_A^*$  representa o potencial químico do solvente puro à mesma temperatura e pressão que a solução em estudo;  $\mu_B^*$  representa o potencial químico do soluto num estado hipotético obtido por extrapolação da linha que descreve a lei de Henry desde diluição infinita até  $x_B = 1$ .

## F) Potencial químico de solutos numa escala de concentrações molares

No caso de soluções aquosas é frequentemente útil definir o potencial químico do soluto numa escala de concentrações molares. Os modelos geralmente relevantes são a solução diluída:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{C_B}{C_B^0}$$

e a solução real:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \gamma_B \frac{C_B}{C_B^0}$$

$$a_B = \gamma_B \frac{C_B}{C_B^0}$$

onde  $C_B$ ,  $a_B$  e  $\gamma_B$  são respetivamente a concentração a atividade e o coeficiente de atividade do soluto. Neste caso considera-se que,  $\gamma_B \rightarrow 1$  quando  $C_B \rightarrow C_B^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

## 15. Equilíbrio Químico

A Termodinâmica é uma ferramenta muito poderosa para analisar reações química e bioquímicas. Mais especificamente, permite prever:

- Se uma mistura de reagentes tem tendência a transformar-se espontaneamente nos produtos.
- Qual a composição da mistura reacional no equilíbrio.
- Como é que o sentido de evolução espontânea e, a composição de equilíbrio, podem ser afetados por variações de pressão e temperatura.

É de notar que, embora os sistemas biológicos nunca cheguem a atingir o equilíbrio (o equilíbrio significa a sua morte), existindo antes em estados estacionários, saber se em determinadas condições o equilíbrio está deslocado favoravelmente na direção dos produtos ou, dos reagentes, é uma boa indicação da tendência para que uma reação ocorra espontaneamente em condições de estado estacionário.

O princípio orientador é o de que, a temperatura e pressão constantes, o sentido de evolução espontânea de uma reação química corresponde a um decréscimo da energia de Gibbs, ou seja,  $\Delta_r G < 0$ . A reação atinge o equilíbrio quando  $\Delta_r G = 0$ .

A ideia chave para abordar o equilíbrio químico é a de que, a pressão e temperatura constantes, uma mistura reacional tende a ajustar a sua composição de modo a atingir o valor mínimo de  $G$ .

Se a energia de Gibbs de uma mistura reacional variar conforme ilustrado na Figura 25.1a, a quantidade de reagentes convertida em produtos até  $G$  atingir seu valor mínimo (equilíbrio) é muito baixa dizendo-se em linguagem corrente que “reação não anda para a frente”, ou seja tem um rendimento baixo. Verifica-se o oposto se  $G$  varia conforme mostrado na Fig. 25.1c. Neste caso o rendimento é muito Elevado. Finalmente, se a energia de Gibbs varia conforme ilustrado na Figura 25.1.b, uma vez atingido o equilíbrio a mistura contém quantidades apreciáveis de reagentes e produtos.

### 15.1 Energia de Gibbs de reação

Consideremos a transformação da glucose-6-fosfato (G6P) em frutose-6-fosfato (F6P) que corresponde a um dos passos no metabolismo da glucose.



1. Admitamos que a quantidade de G6P varia de  $-\Delta n$  num dado intervalo de tempo. A contribuição de G6P para a variação total de energia de Gibbs do sistema é:

$$-\Delta n \mu_{\text{G6P}}$$

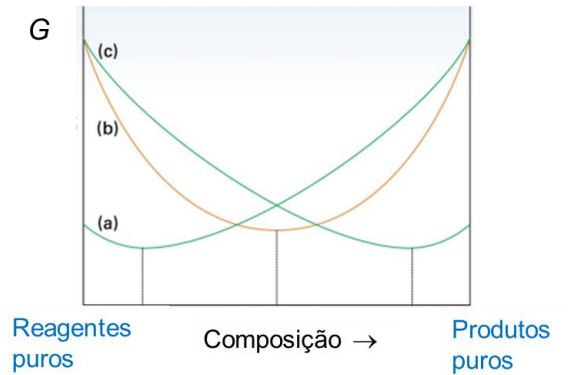
2. No mesmo intervalo de tempo para a F6P:

$$+\Delta n \mu_{\text{F6P}}$$

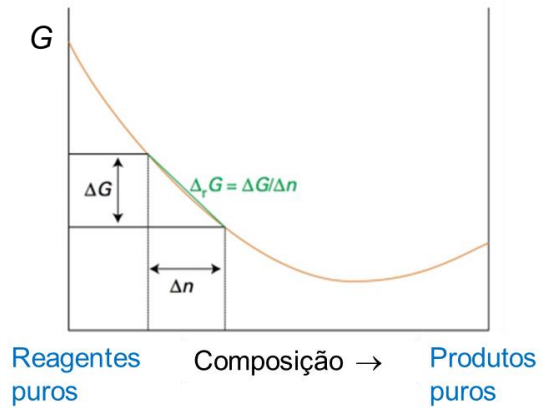
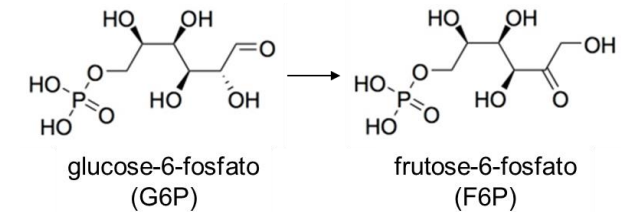
3. A variação de energia Gibbs associada ao processo é:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta n \mu_{\text{F6P}} - \Delta n \mu_{\text{G6P}} \\ &= \Delta n (\mu_{\text{F6P}} - \mu_{\text{G6P}}) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = \frac{\Delta G}{\Delta n} = \mu_{\text{F6P}} - \mu_{\text{G6P}} \quad (15.2)$$



**Figura 25.1.** Variação da energia de Gibbs de uma mistura reacional com o grau de avanço da reação: reagentes puros à esquerda e produtos puros à direita.

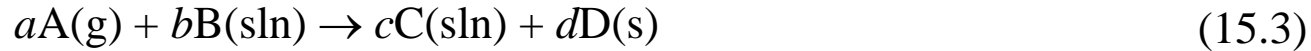


**Figura 25.2.** Variação da energia de Gibbs de uma mistura reacional com o grau de avanço da reação.



## 15.2 Variação da Energia de Gibbs de reação com a composição: Quociente reacional e constante de equilíbrio

Consideremos a reação:



A variação de energia Gibbs correspondente será:

$$\Delta_r G_m = d\mu_D + c\mu_C - b\mu_b - a\mu_A \quad (15.4)$$

Admitamos que os vários componentes são descritos pelos seguintes modelos:

A: Gás perfeito  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (15.5)$

B: Solução real  $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B \quad (15.6)$

C: Solução diluída  $\mu_C = \mu_C^* + RT \ln x_C \quad (15.7)$

D: Sólido incompressível  $\mu_D = \mu_D^\circ \quad (15.8)$

Substituindo as equações (15.5) a (15.8) em (15.4) obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= d\mu_D^\circ + c\mu_C^* + cRT \ln x_C - b\mu_B^* - bRT \ln a_B - a\mu_A^\circ - aRT \ln \frac{p}{p^\circ} \\ &= d\mu_D^\circ + c\mu_C^* - b\mu_B^* - a\mu_A^\circ + cRT \ln x_C - bRT \ln a_B - aRT \ln \frac{p}{p^\circ} \\ \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \underbrace{\frac{x_C^c a_B^b}{(p/p^\circ)^a}}_Q \quad (15.9) \end{aligned}$$

$Q \leftarrow$  Quociente reacional

O termo que conte as variáveis respeitantes à composição designa-se por quociente reacional e representa-se por  $Q$ .

No equilíbrio  $\Delta_r G_m = 0$  e:

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln \frac{x_{C,eq}^c a_{B,eq}^b}{(p_{eq}/p^\circ)^a} \quad (15.10)$$

O quociente reacional correspondente à composição de equilíbrio denomina-se constante de equilíbrio e representa-se por  $K$ :

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K \quad (15.11)$$

↑  
Constante de equilíbrio

Com base nos valores de  $\Delta_r G_m$  e  $\Delta_r G_m^\circ$  é possível concluir que:

$\Delta_r G_m$   $\begin{cases} < 0 & \text{Processo espontâneo} \\ = 0 & \text{Equilíbrio} \\ > 0 & \text{Processo não espontâneo} \end{cases}$

$\Delta_r G_m^\circ$   $\begin{cases} < 0 & \text{equilíbrio deslocado para os produtos} \\ = 0 & K = 1 \\ > 0 & \text{equilíbrio deslocado para os reagentes} \end{cases}$

## 15.2 Relação entre Constante de Equilíbrio, Entalpia e Entropia de Reação molar Padrão

As relações entre  $K$ ,  $\Delta_r G_m^\circ$ ,  $\Delta_r H_m^\circ$  e  $\Delta_r S_m^\circ$  podem ser esquematizadas da seguinte forma:

$$\begin{array}{c} \boxed{\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K} \\ \downarrow \\ \boxed{\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ} \\ \uparrow \\ \Delta_r H_m^\circ = \sum_i v_i(\text{P}) \Delta_f H_m^\circ(\text{P}) - \sum_i v_i(\text{R}) \Delta_f H_m^\circ(\text{R}) \end{array}$$
$$\Delta_r S_m^\circ = \sum_i v_i(\text{P}) S_m^\circ(\text{P}) - \sum_i v_i(\text{R}) S_m^\circ(\text{R})$$

### 15.3 Influência das condições experimentais na constante de equilíbrio

Uma questão essencial em termodinâmica é, como vimos, avaliar até que ponto uma alteração de condições experimentais afeta a tendência de um sistema para evoluir espontaneamente numa dada direção e as características do estado de equilíbrio que é atingido no final da transformação. Neste âmbito, quando se consideram reações químicas (num laboratório ou na indústria), é particularmente saber como é que variações de temperatura e pressão podem afetar o rendimento da reação, ou seja a composição de equilíbrio.

#### A) Variação da constante de equilíbrio com a temperatura: Equação de van't Hoff.

O ponto de partida para analisar a influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio e, portanto sobre a composição de equilíbrio, são as equações:

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K \quad (15.11)$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ \quad (15.12)$$

A partir dessas relações é possível escrever que:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT} \quad (15.13)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} \quad (15.14)$$

Admitindo que  $\Delta_r H_m^\circ$  e  $\Delta_r S_m^\circ$  não variam com a temperatura e considerando duas temperaturas arbitrárias  $T$  e  $T'$  tem-se que:

Para a temperatura  $T$ :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} \quad (15.15)$$

Para a temperatura  $T'$ :

$$\ln K' = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT'} + \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} \quad (15.16)$$

Das equações (15.15) e (15.16) vem que:

$$\ln \frac{K}{K'} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (15.17)$$

A equação (15.17) permite obter a constante de equilíbrio a qualquer temperatura  $T$  uma vez conhecida o seu valor,  $K'$ , à temperatura  $T'$ . Mostra ainda que:

- Para uma reação exotérmica:  $\Delta_r H_m^\circ < 0 \Rightarrow K$  diminui quando  $T$  aumenta e, conseqüentemente, o rendimento piora.
- Para uma reação endotérmica:  $\Delta_r H_m^\circ > 0 \Rightarrow K$  aumenta quando  $T$  aumenta e, conseqüentemente, o rendimento melhora.

Por sua vez, a equação (15.15) mostra, que, é possível determinar entalpias e entropias de reação com base em medidas de constante de equilíbrio em função da temperatura. De facto, admitindo que a entalpia e a entropia de reação não variam com a temperatura a equação, corresponde a uma relação linear do tipo:

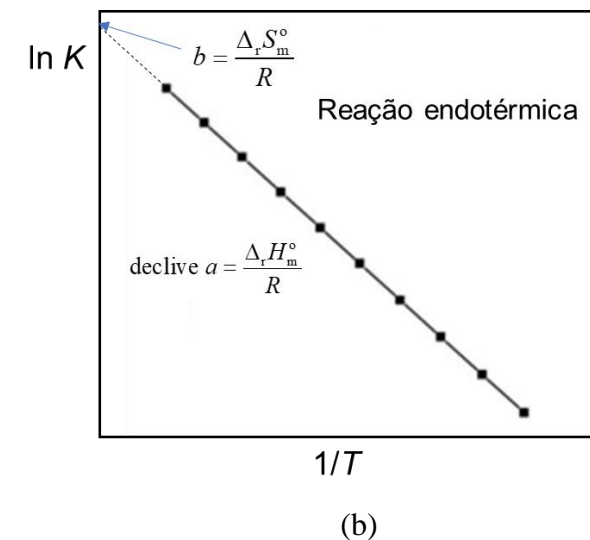
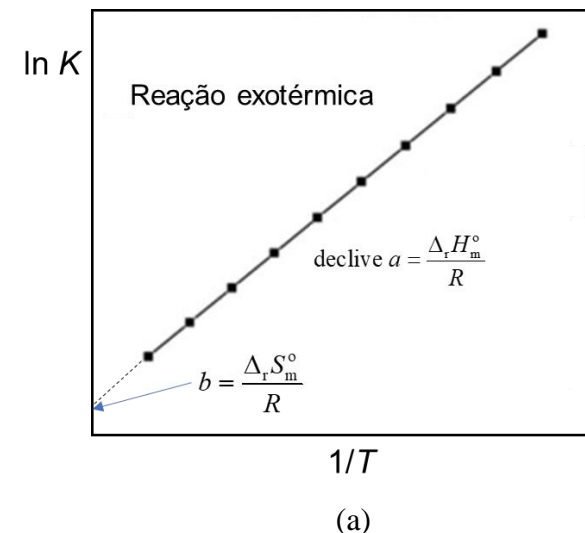
$$\ln K = -\frac{a}{T} + b \quad (15.18)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes tais que:

$$a = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \quad (15.19)$$

$$b = \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} \quad (15.20)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes. Assim, conforme ilustrado na Figura 25.3, representando  $\ln K$  em função de  $1/T$ , os pontos experimentais devem estar alinhados segundo uma linha reta, cujo coeficiente angular permite obter  $\Delta_r H_m^\circ$  através da equação (15.19) e a ordenada na origem conduz a  $\Delta_r S_m^\circ$  através da equação (15.20). Os valores dos parâmetros  $a$  e  $b$  são normalmente obtidos por ajuste de uma relação linear aos dados experimentais usando o método dos mínimos quadrados.



**Figura 25.3.** representação de van't Hoff para determinação de entalpia de reação com base em medidas de constantes de equilíbrio em função da temperatura. (a) reação exotérmica; (b) reação endotérmica..

## B) Efeito da pressão sobre a composição de equilíbrio de uma mistura reaccional

Uma vez que  $\Delta_r G_m^\circ$  se refere a uma pressão fixa (a pressão padrão,  $p^\circ = 1\text{bar}$ ) e  $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K$  então a constante de equilíbrio não depende da pressão. Porém, em certas condições, a composição de equilíbrio pode ser afetada pela pressão, precisamente para que  $K$  seja mantida constante.

Consideremos, por exemplo, o caso da reação em fase gasosa:



Admitindo que ambos os componentes da mistura reaccional se comportam de acordo com o modelo da mistura gasosa perfeita:

$$K = \frac{(p_B / p^\circ)^2}{p_A / p^\circ} = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} \quad (15.22)$$

onde  $p_A$  e  $p_B$  representam as pressões parciais dos componentes A e B. Atendendo a que a pressão parcial de qualquer componente  $i$ ,  $p_i$ , está relacionada com a pressão total do gás,  $p$ , através de  $p_i = x_i p$ , sendo  $x_i$  a correspondente fração molar a equação (15.22) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$K = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p p^\circ} = \frac{x_B^2 p}{x_A p^\circ} \quad (15.23)$$

A equação mostra que, se o volume do sistema diminuir,  $p$  aumenta e,  $x_B$  terá que diminuir face a  $x_A$  para que  $K$  se mantenha constante. Isto traduz o Princípio de Le Chatelier, Segundo o qual quando um sistema em equilíbrio é sujeito a uma perturbação reage de modo a minimizar o efeito dessa perturbação.