

Equilíbrio químico

Por que existe?

Quais reações são de equilíbrio, quais não são?

O que se pode prever?

Qual é a relação entre equilíbrio químico, H , S , G e μ ?

Quando um sistema é estável?

- Em contacto com reservatório de P, T constante: G é o mínimo

– Transformação espontânea:

$$dG_{T,p} = 0 \text{ ou } dG_{T,p} < 0$$

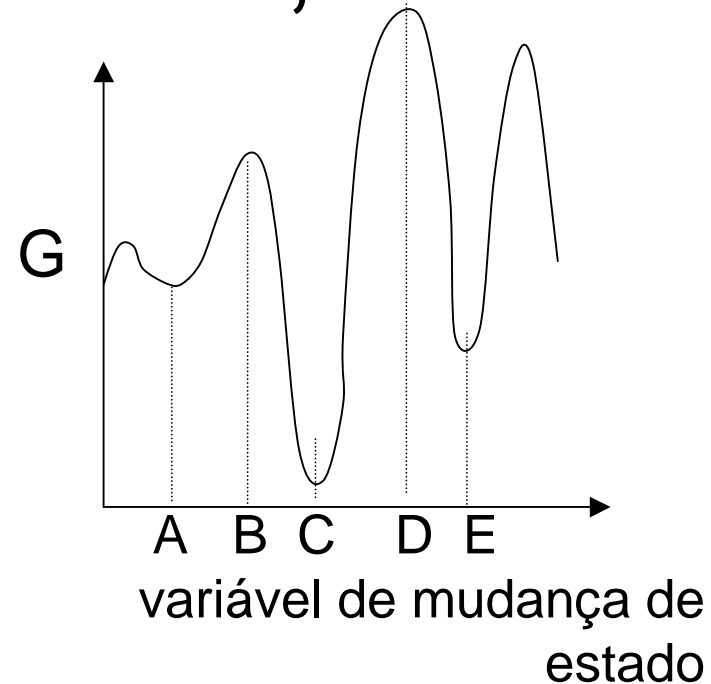
- Em volume constante, T constante: A é o mínimo
- Em sistema isolado: S é o mínimo

Potencial químico

- Indica a tendência de uma substância a permanecer como está ou a mudar...
 - de lugar, por transferência de massa
 - de estado físico, por mudança de fase
 - de situação química, através de uma reação química.
- Em um sistema formado por uma única substância, o potencial químico...
 - permanece inalterado, se o sistema está em equilíbrio
 - diminui espontaneamente, se o sistema não está no equilíbrio.

Em sistemas P, T

- Em contacto com um *reservatório de pressão* - P - e a T constante, ΔG é o critério de equilíbrio
- Condições P, T prevalecem na crosta da Terra (onde estamos, quase sempre)
- No sistema representado na figura, o estado de equilíbrio é C



B, D são instáveis
A, E são meta-estáveis

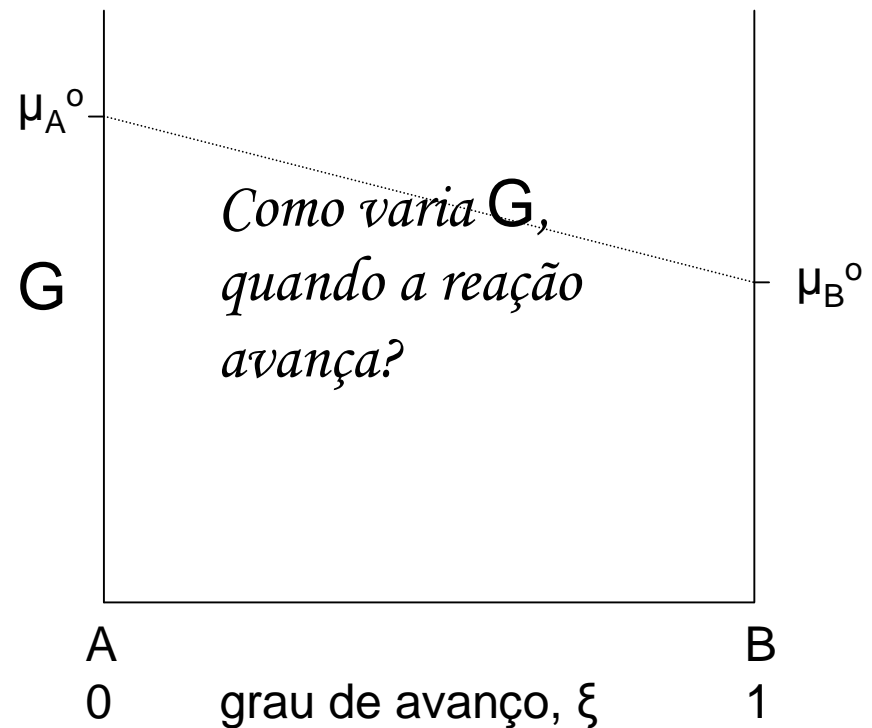
Variação de G em uma reação química

- $A \rightleftharpoons B$
- 100 % de A: reagente
- 100% de B: produto
- Em qualquer estado intermediário (ξ):

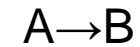
$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

- onde

$$\mu_J = \mu_J^{\circ} + RT \ln a_J$$

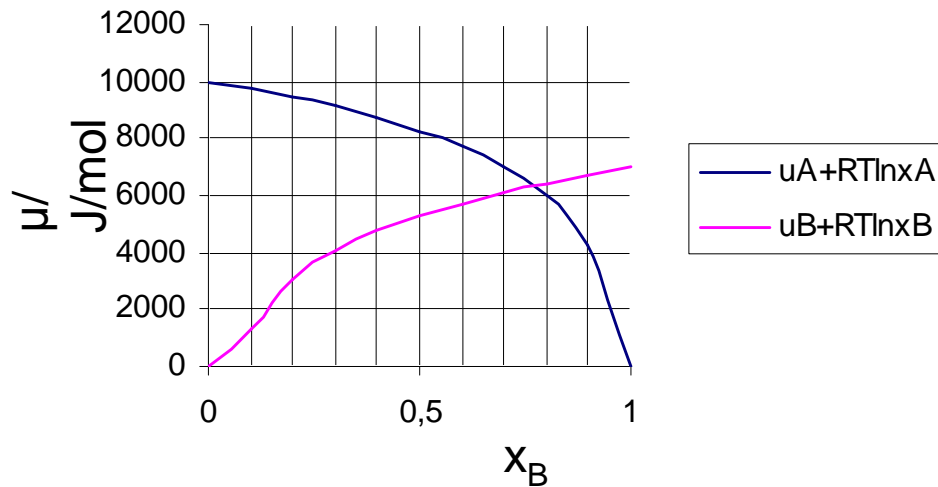


x_A	x_B	$\mu_A + RT(\ln x_A)$	$\mu_B + RT(\ln x_B)$
0	1	0	7000
0,1	0,9	4302	6739
0,2	0,8	6017	6447
0,3	0,7	7021	6117
0,4	0,6	7733	5736
0,5	0,5	8285	5285
0,6	0,4	8736	4733
0,7	0,3	9117	4021
0,8	0,2	9448	3017
0,9	0,1	9739	1302
1	0	10000	0

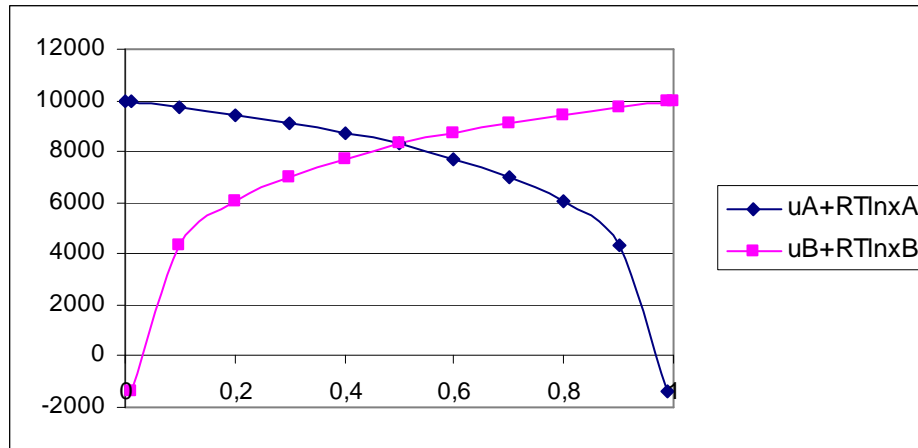


O potencial químico de A diminui com o avanço da reação e o potencial químico de B aumenta.

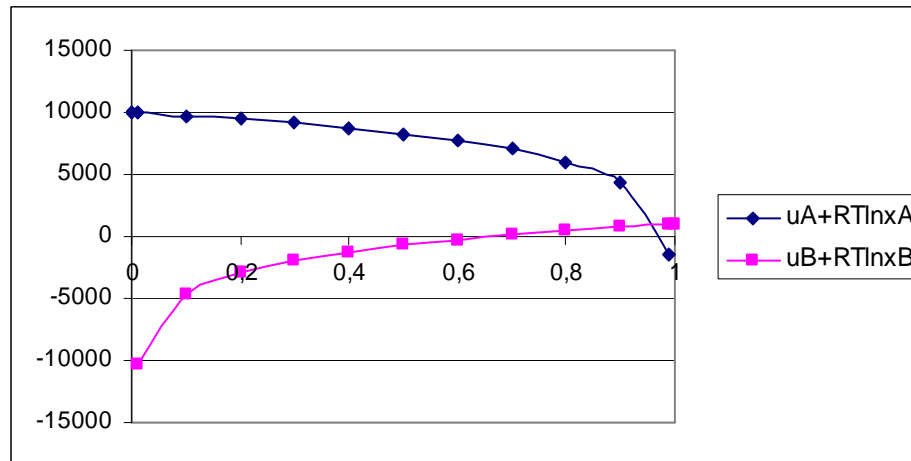
O equilíbrio é atingido quando os potenciais químicos de A e B se igualam.



Variação do potencial químico com x_B



Substâncias de estabilidade
semelhante: $K \hat{=} 1$



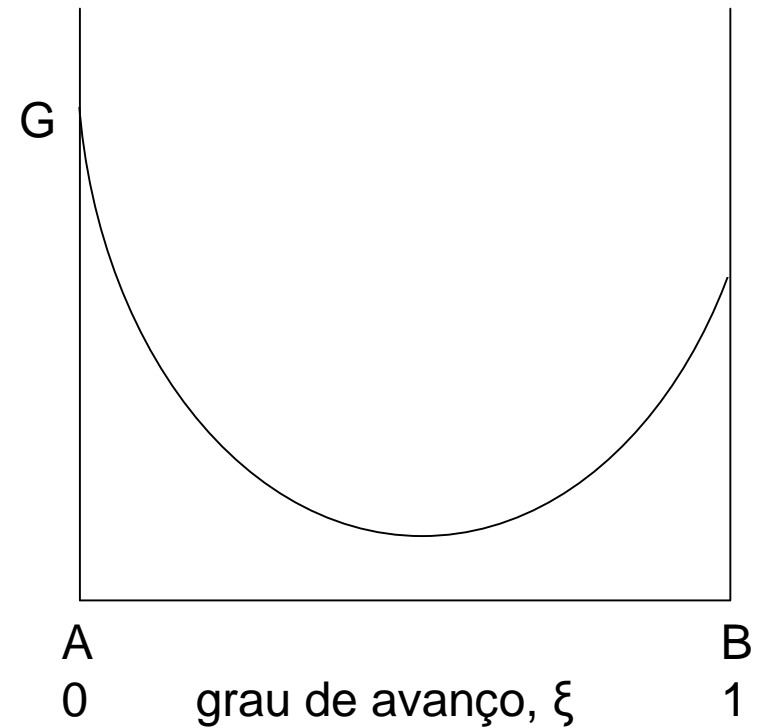
Substâncias de estabilidade
muito diferente: $K \neq 1$

No equilíbrio

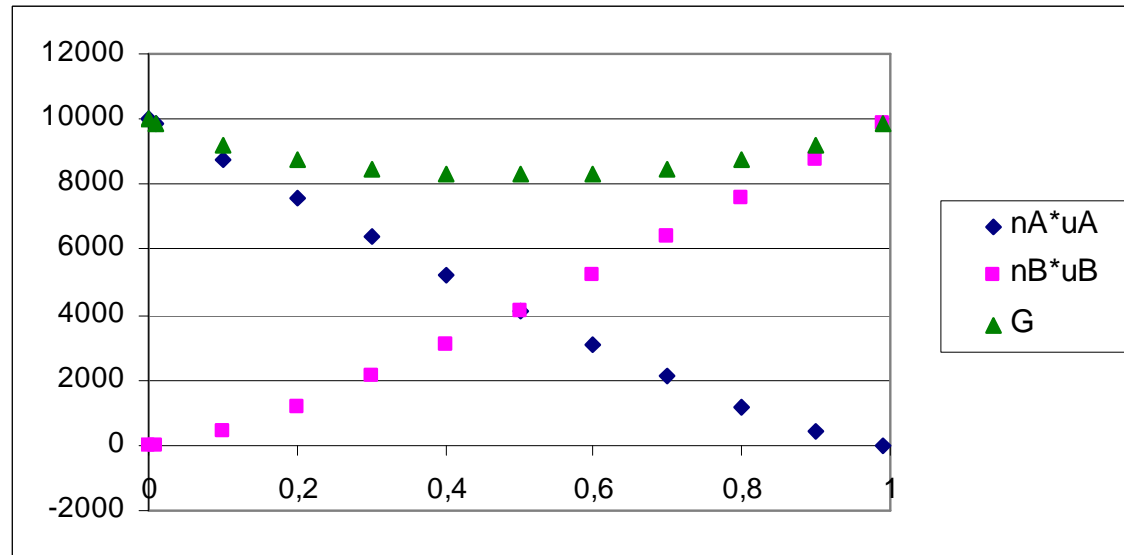
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

- no equilíbrio, $dG/d\xi = 0$
- $dG = \mu_A d\xi_A + \mu_B d\xi_B = 0$
portanto $(-\mu_A(\text{eq}) + \mu_B(\text{eq})) = 0$
- $\mu_A^\circ + RT \ln a_A(\text{eq}) = \mu_B^\circ + RT \ln a_B(\text{eq})$
- $\ln(a_B/a_A) = (\mu_A^\circ - \mu_B^\circ)/RT$
- Generalizando:

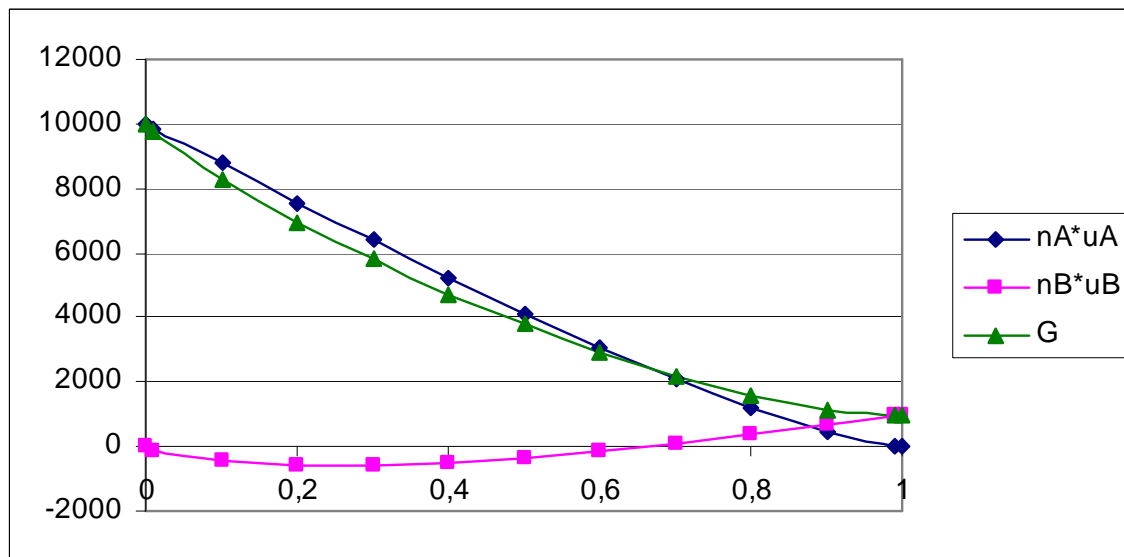
$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$



Variação de G com x_B



$$\mu_A^0 = \mu_B^0 = 10 \text{ kJ/mol}$$



$$\mu_A^0 = 10 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu_B^0 = 1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ$$

A variação padrão de energia livre de uma reação é igual à diferença entre os potenciais químicos padrão do produto e do reagente.

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$$

A variação de energia livre de uma reação é igual à diferença entre os potenciais químicos do produto e do reagente, em quaisquer concentrações.

- No equilíbrio

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

- Portanto, $\ln K = -\Delta G^\circ / (RT)$

- Fora do equilíbrio

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

$$\text{onde } Q = \frac{x_B}{x_A} \text{ ou } \frac{a_B}{a_a} \text{ ou } \frac{p_B}{p_A}$$

$$\Delta_r G = \left(\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right) \right) - \left(\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) \right) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right)$$

- Reação na fase gasosa:
 - A atividade é expressa em função da pressão
 - A energia livre da reação depende de três fatores:
 - A diferença de energias livres entre os reagentes, no estado padrão.
 - A relação entre as pressões parciais de reagente e produto
 - A temperatura

Questões

- Escolha tres reações químicas quaisquer, segundo seu interesse.
- Usando uma tabela de dados termodinâmicos, calcule:
 - variação da entalpia, na reação;
 - variação de energia livre de Gibbs na mesma reação;
 - variação de entropia, na reação;
 - condições (temperatura, pressão) nas quais a constante de equilíbrio é igual a 1.