

# 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  $\mu$ ?

# Quando um sistema é estável?

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

– Transformação espontânea:

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

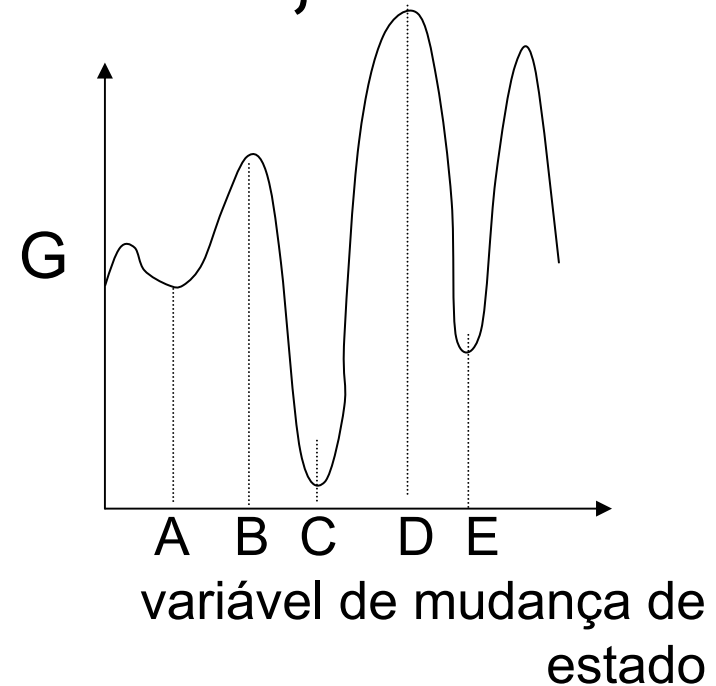
- Em volume constante, T constante: A é o mínimo
- Em sistema isolado: S é o máximo

# 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,  $\Delta G$  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

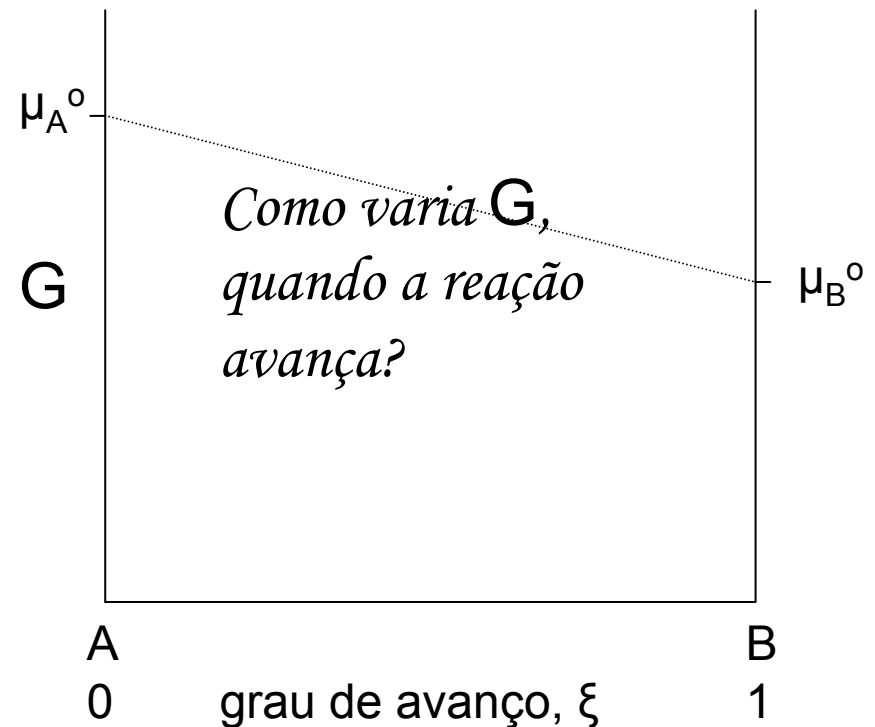
# Variação de G em uma reação química

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

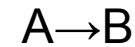
$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

- onde

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln a_J$$

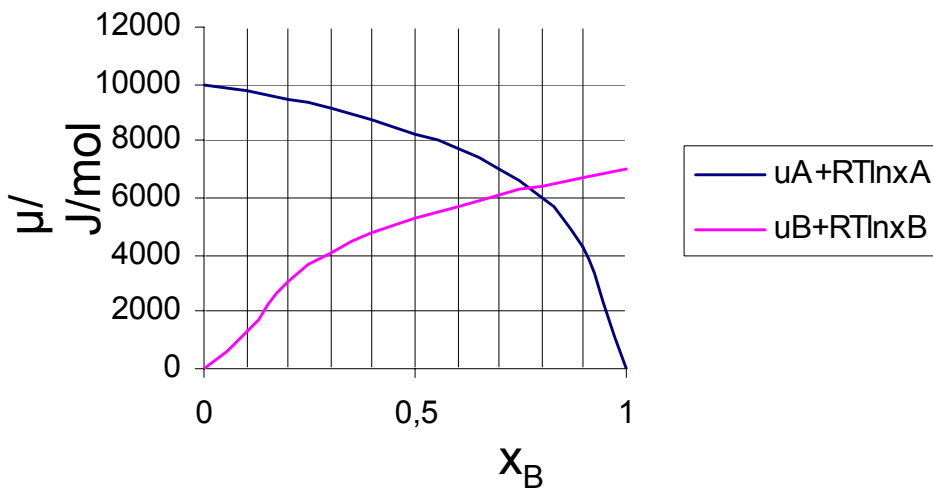


| $x_A$ | $x_B$ | $\mu_A + RT(\ln x_A)$ | $\mu_B + RT(\ln x_B)$ |
|-------|-------|-----------------------|-----------------------|
| 0     | 1     | 0                     | 7000                  |
| 0,1   | 0,9   | 4302                  | 6739                  |
| 0,2   | 0,8   | 6017                  | 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                     |

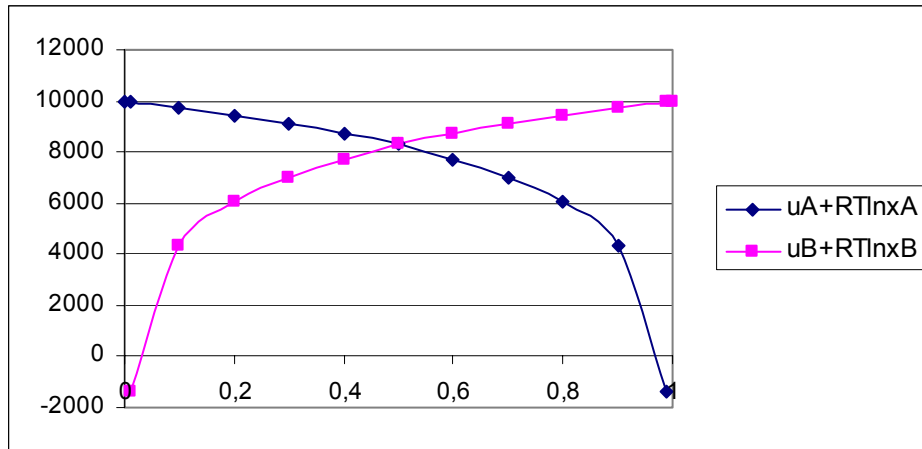


O potencial químico de A diminui com o avanço da reação e o potencial químico de B aumenta.

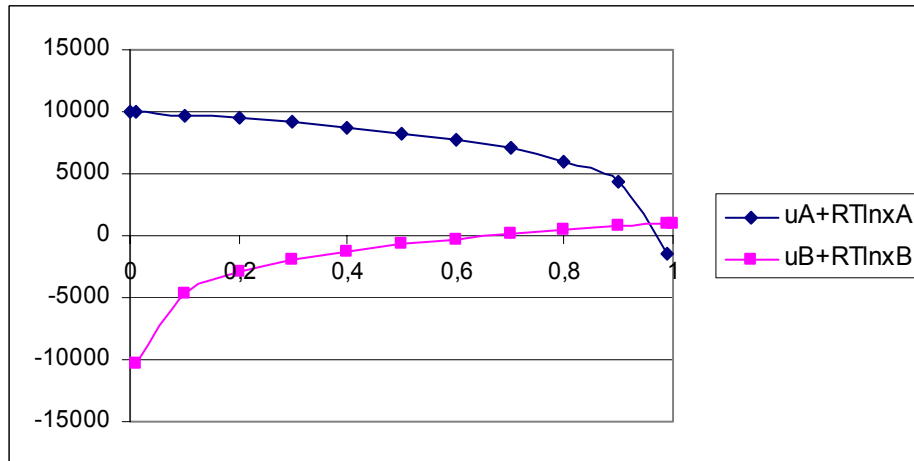
O equilíbrio é atingido quando os potenciais químicos de A e B se igualam.



## Variação do potencial químico com $x_B$



Substâncias de estabilidade  
semelhante:  $K \approx 1$



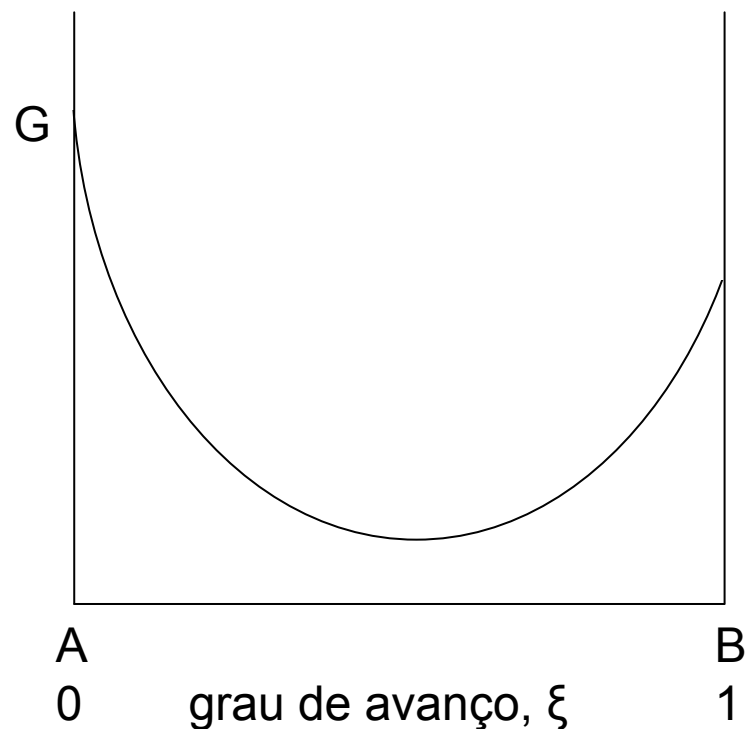
Substâncias de estabilidade  
muito diferente:  $K \neq 1$

# No equilíbrio

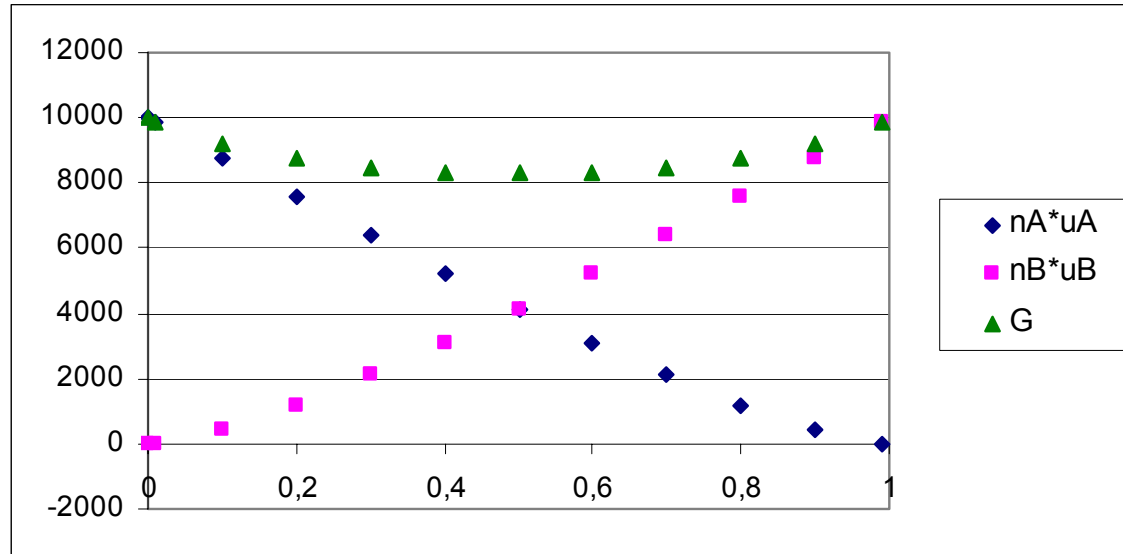
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

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

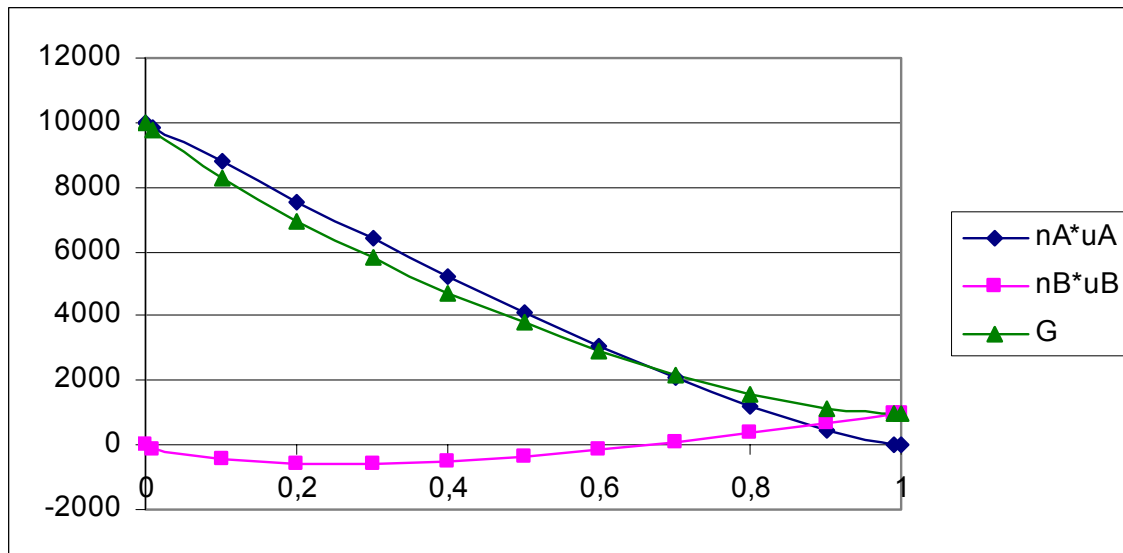
$$\ln K = -\Delta G^0/RT$$



# Variação de G com $x_B$



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



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

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

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

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