

Equilíbrio Químico

Miguel Almeida



1 Equilíbrio propriamente dito

É provável que você já tenha ouvido alguém dizer alguma vez “as coisas vão se equilibrar” em um momento de incerteza sobre a vida. Geralmente quando você ouve isso coisas ruins estão acontecendo na sua vida e essa frase vem com o intuito de dizer que coisas boas acontecerão para compensar isso tudo dessa forma equilibrando assim a sua vida. Essa afirmação de que as coisas tendem ao equilíbrio de fato é uma grande verdade. Sistemas físicos, biológicos e químicos tendem ao equilíbrio como é visto no estudo dessas áreas com a lei da inércia, homeostase e inúmeros outros exemplos.

No estudo da termodinâmica estudamos o equilíbrio químico, um estado onde produtos e reagentes de um sistema reacional se formam com a mesma velocidade, havendo desta forma uma razão constante entre as concentrações efetivas destes chamada de constante de equilíbrio da reação. Estas concentrações efetivas são chamadas de atividade química.

A atividade é uma grandeza adimensional a qual se apresenta de forma diferente a depender como a espécie química se apresenta no sistema. Veja a seguir algumas formas de apresentar a atividade:

Espécie	Atividade
Gasosa	$a = \gamma P_{(x)}$
Soluto	$a = \gamma[S]$
Solvente	$a \approx 1$
Líquido	$a = 1$
Sólido	$a = 1$

O símbolo γ representa o coeficiente de atividade. Esta variável de dimensão variante (de forma com que torne a atividade uma grandeza adimensional) expressa o quão próximo da idealidade a espécie está. Se seu valor for 1 significa que a espécie está sendo tratada idealmente.

A constante de equilíbrio varia com a temperatura e depende de cada reação. Como a mesma é dada pela razão das atividades dos compostos envolvidos elevados a seus coeficientes, matematicamente podem existir infinitas posições de equilíbrio para uma mesma reação.

Com tudo que foi dito é fácil ver que na expressão para um gás da energia livre:

$$G = G^\circ + nRT \ln P$$

Este valor da pressão nada mais é que a atividade para o gás. Dessa forma podemos generalizar a forma da seguinte maneira

$$G = G^\circ + nRT \ln a$$

Analogamente a fórmula da expressão para variação contínua a mesma:

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

Com o Q, quociente reacional sendo a razão das atividades dos compostos elevados a seus coeficientes na reação.

A constante de equilíbrio 'K' também é expressa da mesma forma que o Q, sendo esta nada mais nada menos que uma particularização do Q. Veja:

Sabemos que no equilíbrio:

$$\Delta G = 0$$

E também:

$$Q = K$$

Logo teremos que:

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

E assim:

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

Podemos então substituir da seguinte forma:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

Dessa forma:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

2 Conclusões sobre a fórmula

Com base na equação podemos fazer as seguintes análises:

- $Q < K \Rightarrow \frac{Q}{K} < 1 \Rightarrow \Delta G < 0$ - Condição abaixo do equilíbrio. O sistema se desloca para formação de produtos até atingir o equilíbrio.
- $Q > K \Rightarrow \frac{Q}{K} > 1 \Rightarrow \Delta G > 0$ - Condição acima do equilíbrio. O sistema se desloca para formação de reagentes até atingir o equilíbrio.
- $Q = K \Rightarrow \frac{Q}{K} = 1 \Rightarrow \Delta G = 0$ - Condição de equilíbrio. O equilíbrio se mantém até que uma ação externa seja realizada no sistema.

3 Expressões de K e Q

A constante de equilíbrio apresenta algumas expressões que podem ser usadas alternativamente. São elas K_p , constante de equilíbrio onde apenas os reagentes gasosos são expressos e K_c , constante de equilíbrio na qual os compostos são expressos por sua concentração. Veja a seguir algumas reações e suas representações de K , K_p e K_c :

Reação	K_p	K_c	K
$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$		$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$	$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$	$\frac{P_{(CO)}^2}{P_{(CO_2)}}$	$\frac{[CO]^2}{[CO_2]}$	$\frac{P_{(CO)}^2}{P_{(CO_2)}}$
$HCl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	$\frac{1}{P_{(HCl)}}$	$[H_3O^+][Cl^-]$	$\frac{[H_3O^+][Cl^-]}{P_{(HCl)}}$

Note que é possível que uma reação possa ter uma de suas constantes não expressa, mas toda reação terá sua constante de equilíbrio K . O quociente reacional é expresso da mesma forma havendo um Q_c e um Q_p por definição, todavia, o quociente não é uma constante pois representa um momento qualquer da reação.

4 O Princípio de Le Châtelier

O princípio de Le Châtelier descreve que sistemas em equilíbrio que são perturbados tentam atingir o equilíbrio novamente, entretanto, em uma nova posição já que o sistema nunca mais será o mesmo depois da perturbação. Algumas perturbações se comportam de forma a deslocar o equilíbrio de forma previsível. Veja a seguir os efeitos de algumas perturbações no sistema.

4.1 Alteração da temperatura do sistema

É possível demonstrar a equação de Van't Hoff para variação do K em função da variação da temperatura. Veja a seguir:

Sabemos que:

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

Abrindo a expressão temos:

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

Isolando $\ln K$ obtemos:

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

Admitindo agora uma variação da temperatura onde ΔH e ΔS não variam com a temperatura obtemos duas expressões

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Subtraindo a segunda da primeira finalmente obtemos a equação de Van't Hoff que é expressa da seguinte forma:

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

Fazendo mais uma análise:

- **Reação endotérmica mediante aumento de temperatura:**

$\Delta H^\circ > 0$ e $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$ e dessa forma $\ln \frac{K_2}{K_1} > 0$ e assim $\frac{K_2}{K_1} > 1$. Se $K_2 > K_1$ há uma tendência a formação de produtos nessas condições.

- **Reação endotérmica mediante diminuição de temperatura:**

$\Delta H^\circ > 0$ e $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$ e dessa forma $\ln \frac{K_2}{K_1} < 0$ e assim $\frac{K_2}{K_1} < 1$. Se $K_2 < K_1$ há uma tendência a formação de reagentes nessas condições.

- **Reação exotérmica mediante aumento de temperatura:**

$\Delta H^\circ < 0$ e $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$ e dessa forma $\ln \frac{K_2}{K_1} < 0$ e assim $\frac{K_2}{K_1} < 1$. Se $K_2 < K_1$ há uma tendência a formação de reagentes nessas condições.

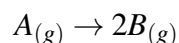
- **Reação exotérmica mediante diminuição de temperatura:**

$\Delta H^\circ < 0$ e $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$ e dessa forma $\ln \frac{K_2}{K_1} > 0$ e assim $\frac{K_2}{K_1} > 1$. Se $K_2 > K_1$ há uma tendência a formação de produtos nessas condições.

4.2 Alteração da pressão e do volume do sistema

Os efeitos de pressão e volume somente serão realmente importantes se houver gás no sistema reacional. Como estas propriedades são inversamente proporcionais, ao se aumentar uma, diminui-se a outra por consequência. Em efeitos de deslocamento do equilíbrio devemos analisar principalmente o K_c . Veja a seguir:

Para uma reação qualquer:



Seu K_c é expresso da seguinte forma:

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]}$$

Abrindo a expressão:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^2}{\frac{n_A}{V}}$$

E finalmente:

$$K_c = \frac{(n_B)^2}{n_A V}$$

Conclui-se que ao se aumentar a pressão o equilíbrio se desloca para o lado da reação onde há menor volume gasoso e vice-versa.

OBS: Em reações onde a soma dos coeficientes das espécies gasosas nos reagentes se iguala a soma da dos gases nos produtos, intervenções na pressão e temperatura não deslocarão o equilíbrio

4.3 Alteração da concentração de uma espécie no sistema

Ao se alterar o Q_c de uma reação temos duas possibilidades: $Q_c > K_c$ ou $Q_c < K_c$. A primeira ocorre ao se aumentar o numerador da fração, isto é, a concentração dos produtos. Para o se atingir o equilíbrio novamente é necessário que Q_c e K_c voltem a ter os mesmos valores. Desta forma ao se adicionar produtos o equilíbrio se desloca para formação de reagentes e ao se retirar produtos o equilíbrio se desloca de forma a tentar forma-los novamente atingindo assim uma nova posição de equilíbrio. Analogamente o mesmo acontece ao se alterar as concentrações dos reagentes, ao se adicionar reagentes o equilíbrio se desloca

para formação de produtos e ao se retirar reagentes eles tendem a ser formados novamente.

5 Fatores que não alteram a posição de equilíbrio

Há algumas formas de intervir em um sistema reacional de forma a não afetar o equilíbrio químico existente. Veja a seguir algumas formas.

5.1 Adição de catalisador

A adição de catalisador apenas acelera a reação de forma atingir o equilíbrio de forma mais rápida. No equilíbrio a adição de catalisador apenas aceleraria as reações de ida e de volta mas como as velocidades são iguais nessa condição isto apenas tornaria as reações de ida e volta mais rápidas mas isto não altera o equilíbrio.

5.2 Adição de gás inerte

A adição de gás inerte (gás que não reagirá nem com reagentes ou produtos) em sistemas reacionais não altera o equilíbrio, devido a haver um aumento da pressão do sistema de forma que os outros gases no sistema aumentem sua pressão parcial de forma proporcional. Veja:

Suponha que um gás inerte J é adicionado a um sistema em equilíbrio. Sua pressão parcial é dada da seguinte forma:

$$P_J = X_J P_{total}$$

Sendo X sua fração molar na mistura gasosa do sistema reacional. Abrindo a expressão temos que:

$$P_J = \frac{n_J}{n_{total}} \frac{n_{total} RT}{V}$$

Havendo assim um cancelamento de n_{total} .

$$P_J = \frac{n_J RT}{V}$$

Desta forma ao se adicionar um gás qualquer a razão entre as pressões dos reagentes e produtos tal como suas concentrações permanecerão inalteradas.