



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química



Equilíbrio químico

Professora: Melissa Soares Caetano

Disciplina QUI 702

Espontaneidade das reações

Quando o sistema é isolado, o processo espontâneo ocorre sempre com um aumento de entropia

$$dS > 0$$

Pressão constante
 $dH=q$

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

$$dS \geq \frac{dH}{T}$$

$$TdS \geq dH$$

$$dH - TdS \leq 0$$

**Condição
espontânea**

Energia livre de Gibbs:

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Quando o estado do sistema se altera isotermicamente

$$dG = dH - TdS$$

$$dG \leq 0$$



Condição de espontaneidade.

Se $\Delta G < 0$: o processo é espontâneo;
Se $\Delta G > 0$: o processo não é espontâneo;
Se $\Delta G = 0$: o sistema está em equilíbrio.



Energia livre de Gibbs é uma função de estado!

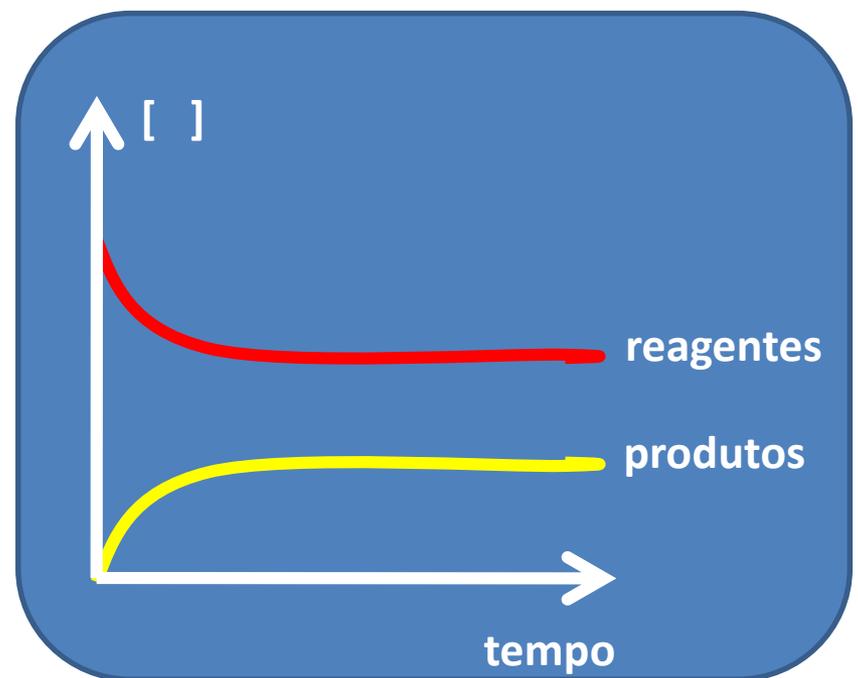
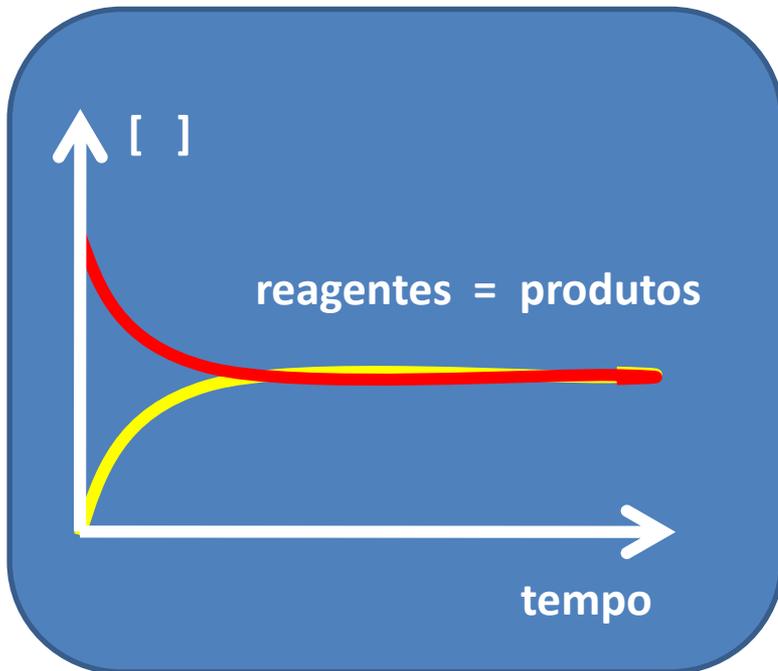
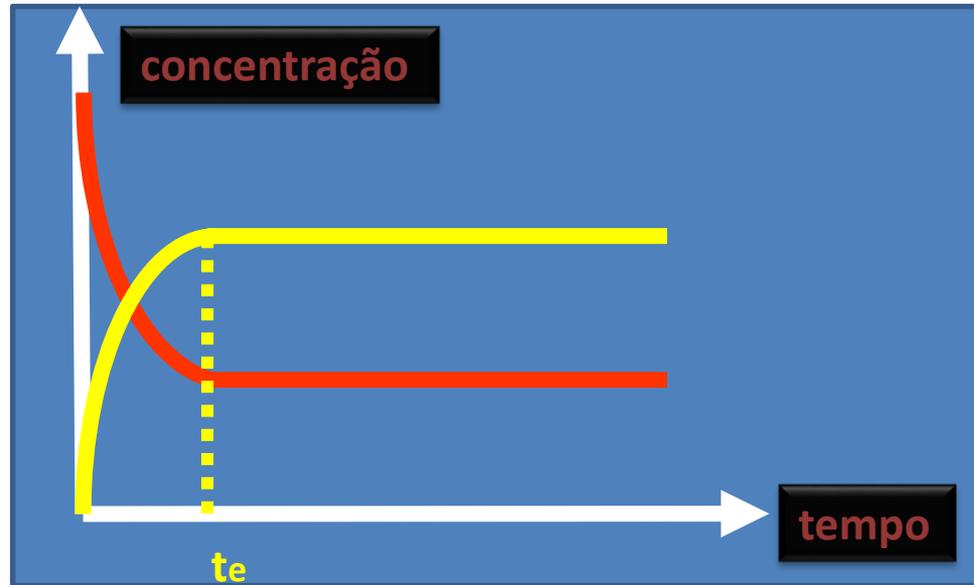
Equilíbrio Químico

Equilíbrio dinâmico



As reações químicas ainda estão ocorrendo, porém, as reações direta e inversa ocorrem na mesma velocidade, de modo que não há mudança global no sistema.

Característica do equilíbrio químico

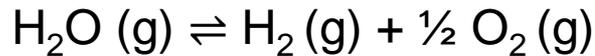


Equilíbrio Químico e Energia livre de Gibbs

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{\text{Atividade dos produtos}}{\text{Atividade dos reagentes}}$$

$$Q = \frac{a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b}$$



$$Q = \frac{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{O}_2})^{1/2}}{(P_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$Q = P_{\text{CO}_2}$$

Equilíbrio Químico e Energia livre de Gibbs

$$\Delta G_{\text{reação}} = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

No equilíbrio $Q = K$

$$\Delta G_{\text{reação}} = 0$$

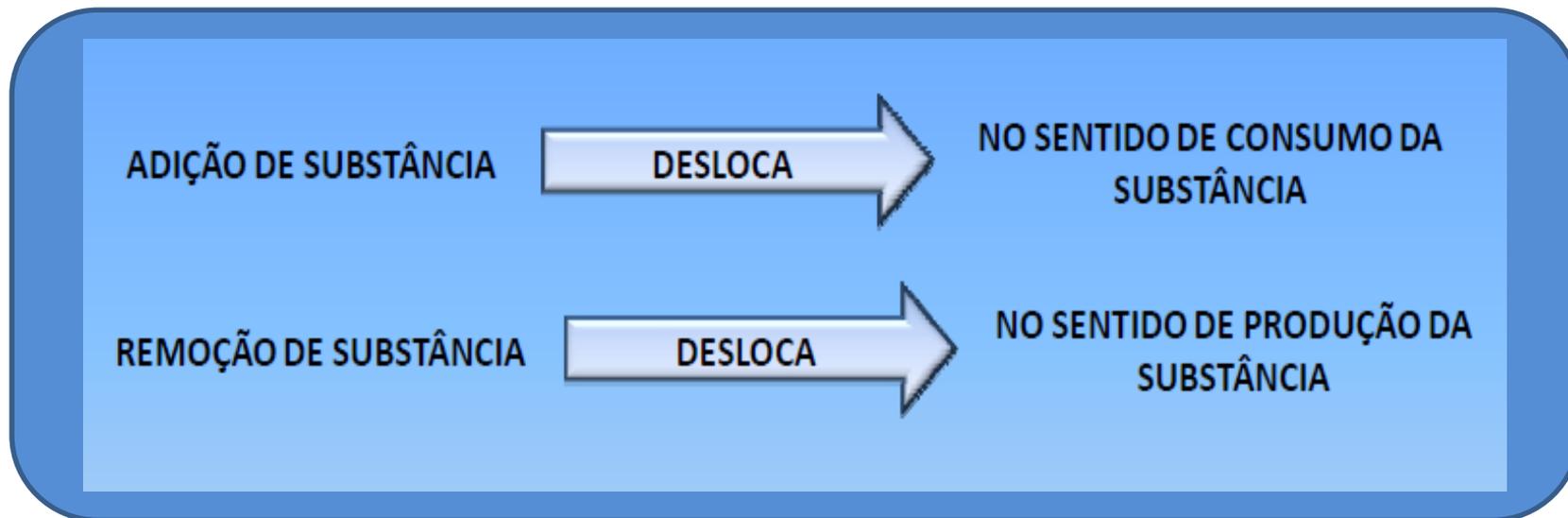
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Deslocamento de equilíbrio

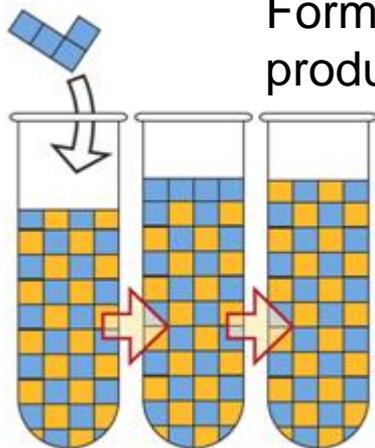
“Quando um sistema em equilíbrio sofre algum tipo de perturbação externa, ele se deslocará no sentido de minimizar essa perturbação, a fim de atingir novamente uma situação de equilíbrio”

Henri Louis Le Chatelier

Concentração

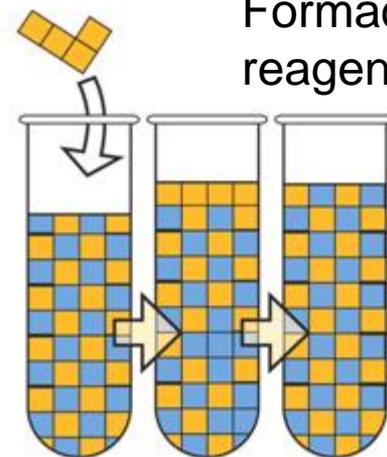


Adição de reagentes



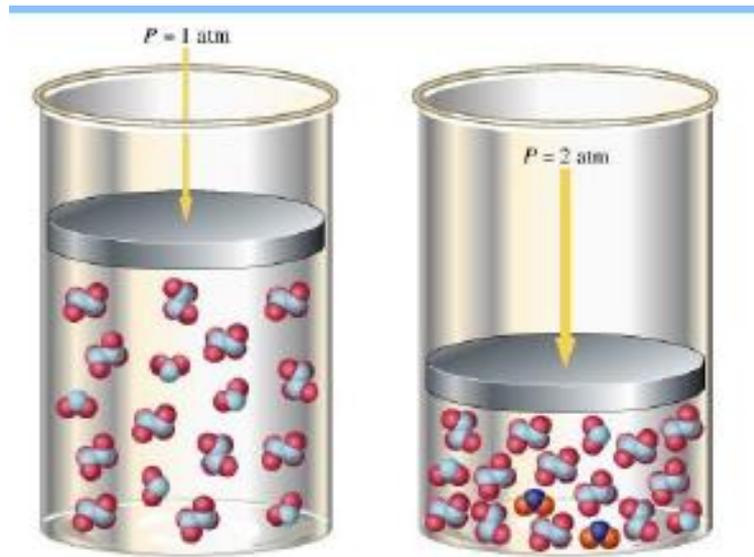
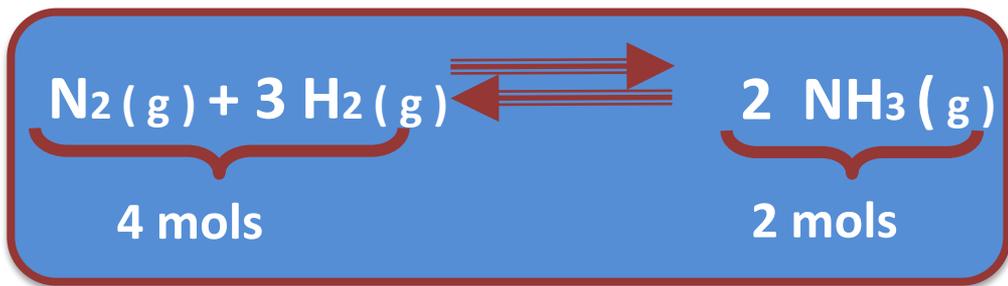
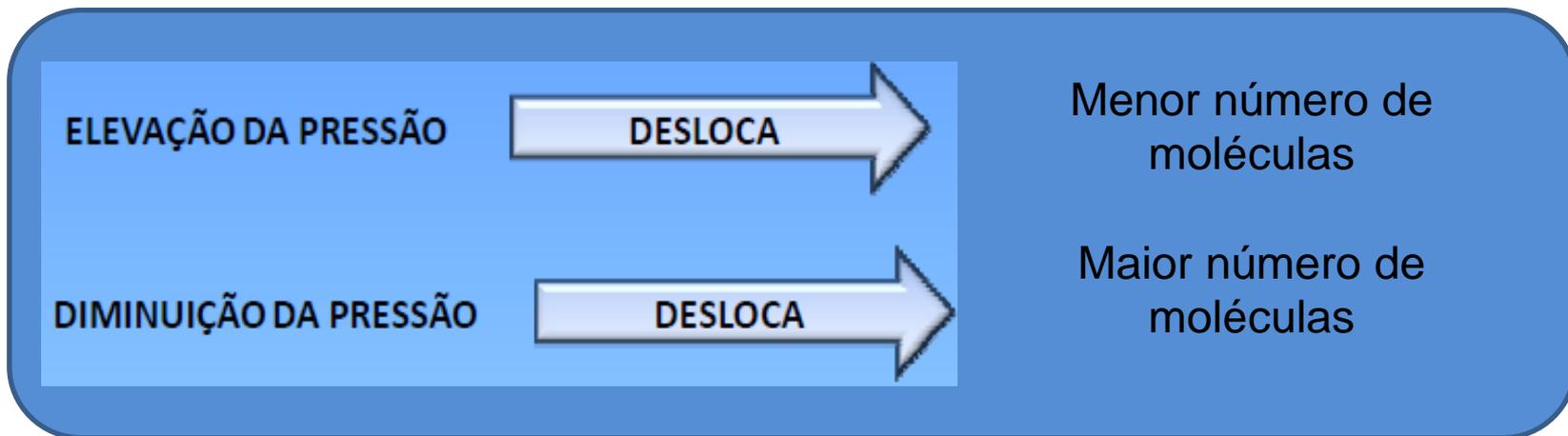
Formação de produtos

Adição de produtos

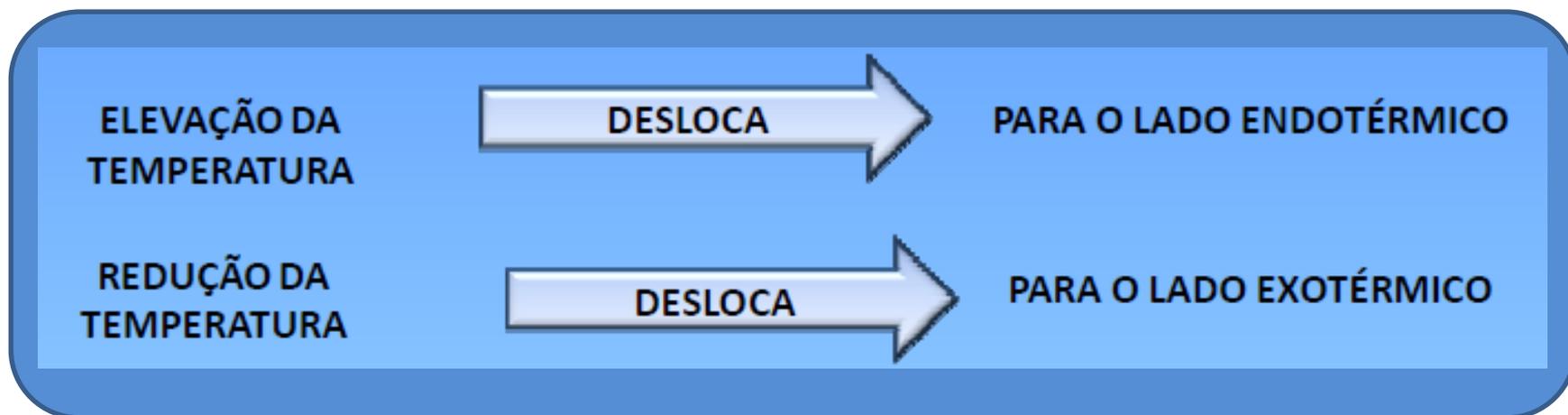
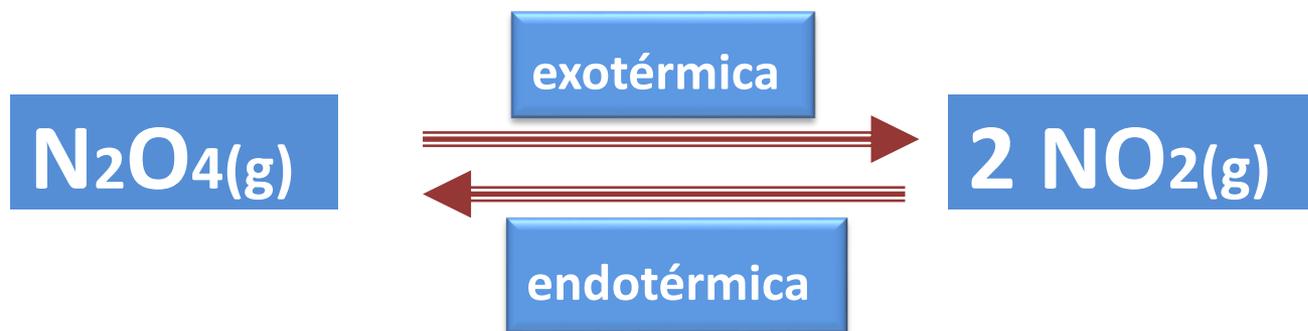


Formação de reagentes

Pressão



Temperatura



Dependência da constante de equilíbrio com a temperatura

$$\Delta G_{r1}^0 = -RT_1 \ln K_1 \quad \Delta G_{r2}^0 = -RT_2 \ln K_2$$

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta G_{r1}^0}{RT_1} \quad \ln K_2 = \frac{-\Delta G_{r2}^0}{RT_2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-1}{R} \left[\frac{\Delta G_{r2}^0}{T_2} - \frac{\Delta G_{r1}^0}{T_1} \right]$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-1}{R} \left[\frac{\Delta H_{2r}^0 - T_2 \Delta S_{2r}^0}{T_2} - \frac{\Delta H_{1r}^0 - T_1 \Delta S_{1r}^0}{T_1} \right]$$

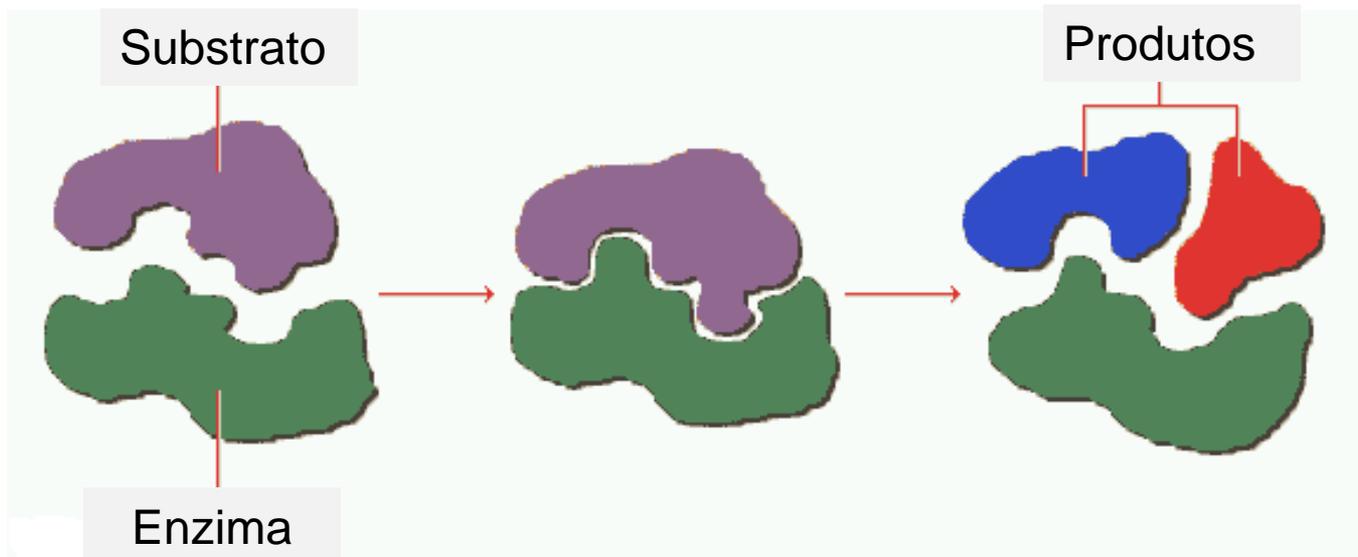
Assumir que ΔS_r^0 é independente da temperatura

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H_r^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

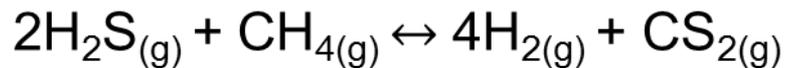
Equação de
van't Hoff

Catalisadores

- Não afetam a constante de equilíbrio.
- Elevam a velocidade com que a condição de equilíbrio é atingida.



Exemplo 1: Uma mistura de 11,02mmols de H_2S e 5,48mmol de CH_4 foi colocada em um recipiente vazio juntamente com catalisador de Pt e o equilíbrio foi estabelecido a 700°C e 762torr



A mistura de reação foi removida do catalisador e rapidamente resfriada até temperatura ambiente, onde as velocidades das reações direta e inversa são insignificantes. A análise da mistura em equilíbrio encontrou 0,711 mmols de CS_2 . Determine K_p e ΔG° da reação

Exemplo 2: Determine K a 600K para $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$ usando $\Delta G^\circ_{298} = 4730 \text{ J/mol}$ e $\Delta H^\circ_{298} = 57,20 \text{ KJ/mol}$

Exemplo 3: A energia de Gibbs padrão de reação de isomerização do borneol a isoborneol, em fase gasosa, a 503K é 9,4 KJ/mol. Calcule a energia de Gibbs da reação do sistema constituído por 0,15mol de borneol e 0,3 mol de isoborneol, quando a pressão total é 600torr.

Exemplo 4: A 500K, $\Delta G^\circ = 14,44\text{KJ}$ para reação $\text{Cl}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{BrCl}_{2(g)}$
Se a composição no equilíbrio é 0,22mol/L de Cl_2 e 0,097mol/L de BrCl , qual é a concentração de Br_2 no equilíbrio?