

Previsão de Equilíbrios Químicos a Partir de Estruturas Atômicas

Baseado em "Chemical Equilibria Can Be Predicted from Atomic Structures"

Ney Lemke

May 26, 2025

Previsão de Equilíbrios Químicos

Um dos principais objetivos da química é prever os equilíbrios das reações químicas.

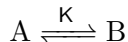
Isso envolve determinar as quantidades relativas de reagentes e produtos a partir de suas propriedades estruturais como:

- Massas atômicas
- Comprimentos de ligação
- Momentos de inércia

Neste contexto, focaremos em reações em fase gasosa, que são mais simples que reações em fase líquida.

Equilíbrio Simples de Dois Estados

Considere o equilíbrio mais simples entre dois estados, A e B:



Exemplos incluem: isomerização química, enovelamento de biopolímeros, ligação de um ligante. A constante de equilíbrio K é a razão das concentrações de partículas em cada estado no equilíbrio. A seta indica a direção, tornando $K = [B]/[A]$ inequívoco.

Energia Livre de Gibbs e Potencial Químico

Para equilíbrios a temperatura (T) e pressão (p) fixas, a função apropriada é a energia livre de Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$$

Energia Livre de Gibbs e Potencial Químico

Em T e p constantes, a condição para equilíbrio é $dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B = 0$. Com $N_A + N_B = N_{total} = \text{constante}$, temos $dN_A = -dN_B$. Assim, $(\mu_A - \mu_B)dN_A = 0$, o que implica que no equilíbrio:

$$\mu_A = \mu_B$$

O objetivo é obter μ_A e μ_B a partir de modelos microscópicos.

Relacionando μ com Funções de Partição

O potencial químico μ_A para a espécie A é dado por:

$$\mu_A = -kT \ln \left(\frac{q'_A}{N_A} \right)$$

onde q'_A é a função de partição da espécie A: $q' = \sum_j e^{-\epsilon_j/kT}$.
Similarmente para B:

$$\mu_B = -kT \ln \left(\frac{q'_B}{N_B} \right)$$

Constante de Equilíbrio a partir das Funções de Partição

Substituindo na condição de equilíbrio $\mu_A = \mu_B$:

$$-kT \ln \left(\frac{q'_A}{N_A} \right) = -kT \ln \left(\frac{q'_B}{N_B} \right) \Rightarrow \frac{q'_A}{N_A} = \frac{q'_B}{N_B}$$

Definindo a constante de equilíbrio $K = N_B/N_A$:

$$K = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q'_B}{q'_A}$$

Constante de Equilíbrio a partir das Funções de Partição

Pode-se também usar uma função de partição reduzida $q = e^{\epsilon_0/kT} q'$, onde ϵ_0 é a energia do estado fundamental:

$$K = \left(\frac{q_B}{q_A} \right) e^{-(\epsilon_{0B} - \epsilon_{0A})/kT}$$

Esta equação se aplica a partículas isoladas (fase gasosa), pois não considera interações intermoleculares.

Dois fatores contribuem para as populações de equilíbrio de A e B:

- Energias baixas
- Altas densidades de estados

No equilíbrio, as moléculas individuais de A e B serão distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann. O número de moléculas em um dado estado é determinado apenas pela energia, não pela forma (A ou B).

Energia e Densidade de Estados

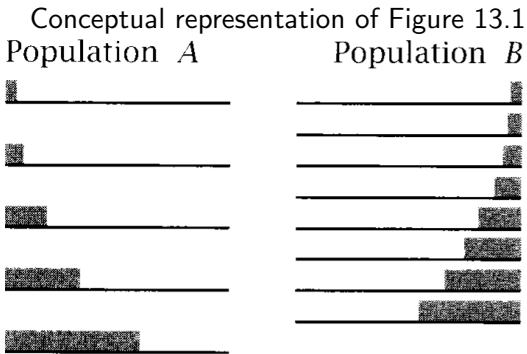


Figure: Escadas de energia hipotéticas para o equilíbrio $A \leftrightarrow B$. A pode ter o estado fundamental de menor energia, mas B pode ter maior densidade de estados.

Se os espaçamentos dos níveis de energia são menores para B do que para A, B pode ser a espécie com maior população total.

Reação Geral: $aA + bB \rightarrow cC$

A condição para equilíbrio em T e p constantes é:

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_C dN_C = 0$$

As restrições estequiométricas são: $dN_A = -\frac{a}{c}dN_C$ e $dN_B = -\frac{b}{c}dN_C$.

Substituindo, leva a:

$$c\mu_C = a\mu_A + b\mu_B$$

Constante de Equilíbrio para Reação Complexa

Usando $\mu = -kT \ln(q'/N)$, obtemos:

$$\left(\frac{q'_C}{N_C}\right)^c = \left(\frac{q'_A}{N_A}\right)^a \left(\frac{q'_B}{N_B}\right)^b$$

A constante de equilíbrio K é:

$$K = \frac{N_C^c}{N_A^a N_B^b} = \frac{(q'_C)^c}{(q'_A)^a (q'_B)^b}$$

Constante de Equilíbrio para Reação Complexa

Ou em termos de funções de partição reduzidas q e energias de estado fundamental ϵ_0 :

$$K = \left(\frac{q_C^c}{q_A^a q_B^b} \right) e^{-(c\epsilon_{0C} - a\epsilon_{0A} - b\epsilon_{0B})/kT}$$

Isso permite prever equilíbrios químicos a partir de estruturas atômicas.

Diferença de Energia do Estado Fundamental $\Delta\epsilon_0$

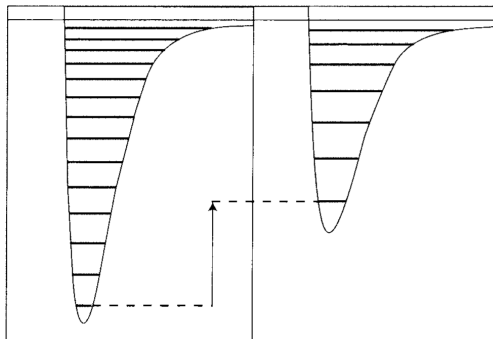
Para calcular K, precisamos de $\Delta\epsilon_0 = c\epsilon_{0C} - a\epsilon_{0A} - b\epsilon_{0B}$. Um zero comum de energia é o estado totalmente dissociado.

Energia Vibracional e Energia de Ponto Zero

Energias vibracionais: $\epsilon_v = (v + 1/2)h\nu$. O nível de energia mais baixo acessível é $\epsilon_0 = (1/2)h\nu$ (energia de ponto zero). Mudamos a referência para o ponto zero em vez do fundo do poço. A energia de dissociação D é definida em relação ao fundo do poço ou ao ponto zero. O texto adota $D = -\epsilon_{0,\text{poço}} - (1/2)h\nu$, onde $\epsilon_{0,\text{poço}}$ é a energia no fundo do poço. A função de partição vibracional (referência no ponto zero) é:

$$q_{vZ} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

Energia Vibracional e Energia de Ponto Zero



Energia Vibracional e Energia de Ponto Zero

O termo $q_{vibration}e^{-\epsilon_0/kT}$ (onde ϵ_0 é a energia do fundo do poço) é substituído por $q_{vZ}e^{D/kT}$ (onde D é a energia de dissociação do estado de ponto zero ao dissociado). Assim, a constante de equilíbrio usa energias de dissociação ΔD_0 :

$$K = \left(\frac{q_C^c}{q_A^a q_B^b} \right) e^{\Delta D_0/kT}$$

(onde ΔD_0 é a diferença nas energias de dissociação (Produtos - Reagentes) medidas a partir dos seus respectivos estados de ponto zero).

Exemplo: Reação de Troca $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$

A constante de equilíbrio é:

$$K = \left(\frac{q_{HD}^2}{q_{H_2} q_{D_2}} \right) e^{\Delta D/RT}$$

onde $\Delta D = 2D_{HD} - D_{H_2} - D_{D_2}$. Energia de dissociação(D, a partir do ponto zero): $D_{H_2} = 431.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $D_{D_2} = 439.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $D_{HD} = 435.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta D = 2(435.2) - 431.8 - 439.2 = -0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exemplo: Reação de Troca $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$

A $T = 300K$, $e^{\Delta D/RT} = 0.79$.

$$K = K_t K_r K_v e^{\Delta D/RT}$$

- $K_t = \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} \right)^{3/2} = \left(\frac{3^2}{2 \times 4} \right)^{3/2} = 1.19$
- $K_r = \left(\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \right) \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \right) = 4 \left(\frac{(6.13)^2}{(4.60)(9.19)} \right) = 3.56$ (com $\sigma_{H_2} = \sigma_{D_2} = 2, \sigma_{HD} = 1$)
- $K_v \approx 1$ (pois $h\nu/kT \gg 1$ para todas as espécies à temperatura ambiente)

Exemplo: Reação de Troca $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$

$K = (1.19)(3.56)(1)(0.79) = 3.35$. À medida que $T \rightarrow \infty$, $K \rightarrow 4$. A mudança na simetria rotacional é o principal contribuinte.

$\mu = -kT \ln(q'/N)$. Fatorando $q' = q'_0 V$ e usando $V = NkT/p$:

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{q'_0 kT}{p} \right) = kT \ln \left(\frac{p}{q'_0 kT} \right)$$

Isso pode ser escrito como:

$$\mu = \mu^\circ + kT \ln p$$

onde $\mu^\circ = -kT \ln(q'_0 kT)$ é o potencial químico do estado padrão. μ° depende da temperatura.

Exemplo: Dissociação do Iodo $I_2 \rightleftharpoons 2I$

Calcular K_p a $T = 1000K$. Dados: $m_I = 2.109 \times 10^{-25}$ kg.

Degenerescências eletrônicas do estado fundamental

$$q_{elec,I} = 4, q_{elec,I_2} = 1.$$

$\theta_{rot} = 0.0537K, \theta_{vib} = 308K, \Delta D = -35.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (para $I_2 \rightarrow 2I$,
então $D_{I_2} = 35.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Exemplo: Dissociação do Iodo $I_2 \rightleftharpoons 2I$

$$K_p = kT \frac{(q_{0I})^2}{q_{0I_2}} e^{-D_{I_2}/RT}$$

(Note: a fórmula no livro é $e^{\Delta D/RT}$, com $\Delta D = D_{\text{produtos}} - D_{\text{reagentes}}$. Para $I_2 \rightarrow 2I$, $\Delta D = 2D_I - D_{I_2}$. Se D_I é a energia para formar I atômico do zero de energia, e D_{I_2} é a energia de dissociação de I_2 , então $e^{-D_{I_2}/RT}$ é usado se ΔD no texto é $-D_{I_2}$.) O texto usa $\Delta D = -35.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ diretamente na exponencial.

Exemplo: Dissociação do Iodo $I_2 \rightleftharpoons 2I$

$e^{\Delta D/RT} = e^{-35600/(1.987)(1000)} = 1.66 \times 10^{-8}$. Fatores das funções de partição ($q_0 = q_t q_r q_{vZ} q_e$):

- Rotacional (I_2): $q_{r,I_2} = T/(2\theta_{rot}) = 1000/(2 \times 0.0537) = 9310$.
- Vibracional (I_2):
 $q_{vZ,I_2} = (1 - e^{-\theta_{vib}/T})^{-1} = (1 - e^{-308/1000})^{-1} = 3.77$.
- Eletrônico: $q_{e,I}^2/q_{e,I_2} = 4^2/1 = 16$.
- Translacional: $\frac{q_{t,I}^2}{q_{t,I_2}} = \left(\frac{\pi m_I kT}{h^2}\right)^{3/2} = 3.01 \times 10^{33} m^{-3}$.

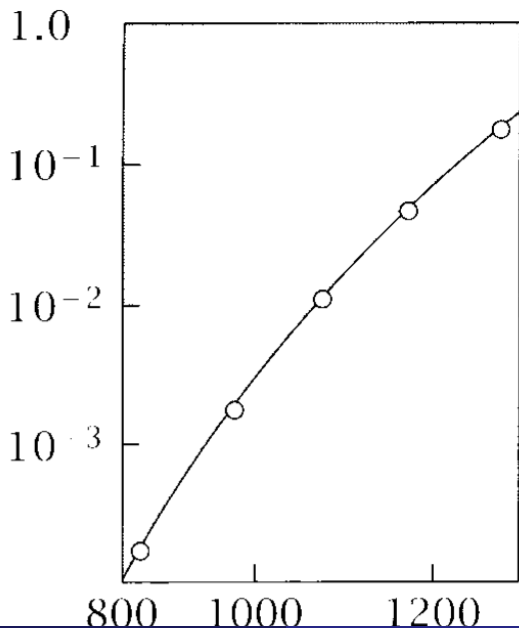
Exemplo: Dissociação do Iodo $I_2 \rightleftharpoons 2I$

$$kT = 1.363 \times 10^{-25} m^3 atm.$$

$$K_p = (1.363 \times 10^{-25})(1.66 \times 10^{-8}) \left(\frac{1}{9310}\right) \left(\frac{1}{3.77}\right) (16)(3.01 \times 10^{33}) = 3.1 \times 10^{-3} atm.$$

Este resultado concorda bem com os dados experimentais. A dependência da temperatura é forte, principalmente devido ao fator de Boltzmann $e^{\Delta D/RT}$.

K_p (atm)



Qualquer perturbação de um estado de equilíbrio estável deve aumentar a energia livre do sistema. O sistema responderá movendo-se de volta ao estado de equilíbrio.

Para $A \rightleftharpoons B$, se uma flutuação muda N_B por dN_B :

$$dG = (\mu_B - \mu_A)dN_B$$

Qualquer perturbação de um estado de equilíbrio estável deve aumentar a energia livre do sistema. O sistema responderá movendo-se de volta ao estado de equilíbrio. Para se mover em direção ao equilíbrio, $dG \leq 0$. Se $\mu_B > \mu_A$, então $dN_B < 0$ (para $dG < 0$), significando que N_B diminuirá. O potencial químico é às vezes chamado de "tendência de escape".

Resposta a Perturbações

Princípio de Le Chatelier: Um sistema em equilíbrio, quando perturbado, ajusta-se de forma a minimizar o efeito da perturbação e retornar ao equilíbrio.

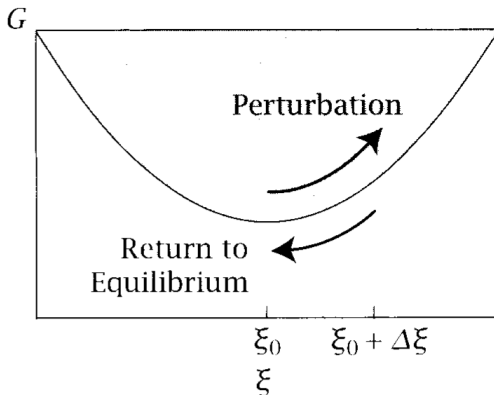


Figure: Para a reação $A \rightarrow B$, uma flutuação que aumenta B (aumentando ξ)

Dependência da Temperatura do Equilíbrio: Equação de van 't Hoff

Medir $K(T)$ em diferentes temperaturas permite determinar Δh° e Δs° da reação. No equilíbrio, $\mu_A = \mu_B$. Usando $\mu = \mu^\circ + kT \ln p$:

$$\mu_A^\circ + kT \ln p_A = \mu_B^\circ + kT \ln p_B$$

$$\ln K_p = \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right) = -\frac{(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)}{kT} = -\frac{\Delta \mu^\circ}{kT}$$

Dependência da Temperatura do Equilíbrio: Equação de van 't Hoff

Como $\Delta\mu^\circ = \Delta h^\circ - T\Delta s^\circ$:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta h^\circ}{kT} + \frac{\Delta s^\circ}{k}$$

A dependência com a temperatura é (assumindo Δh° e Δs° independentes de T):

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta h^\circ}{kT^2}$$

Dependência da Temperatura do Equilíbrio: Equação de van 't Hoff

Forma alternativa (relação de van 't Hoff), usando $d(1/T) = -(1/T^2)dT$:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} \right)_p = -\frac{\Delta h^\circ}{k}$$

Um gráfico de $\ln K_p$ versus $1/T$ (gráfico de van 't Hoff) tem inclinação $-\Delta h^\circ/k$.

Gráfico de van 't Hoff e Integração

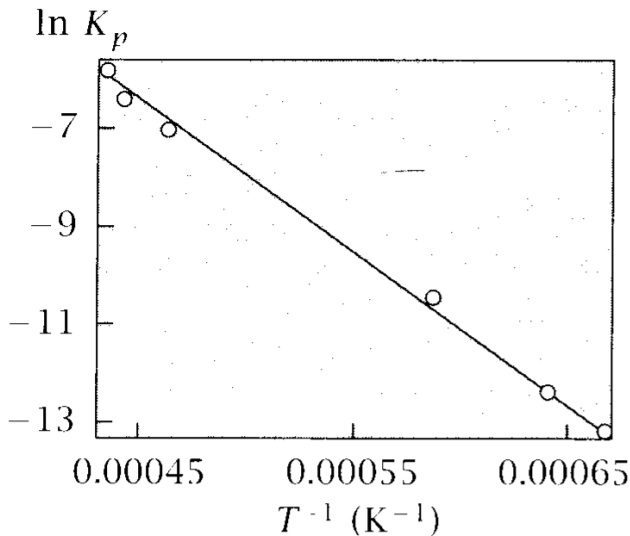


Figure: Gráfico de van 't Hoff para a dissociação da água. A linearidade sugere

Gráfico de van 't Hoff e Integração

Se Δh° é independente da temperatura, a integração da equação de van 't Hoff resulta em:

$$\ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = -\frac{\Delta h^\circ}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Gráfico de van 't Hoff e Integração

Obtendo Δh° de um gráfico de van 't Hoff Para a dissociação da água, usando dois pontos de Fig. 13.5:

$$(1/T_1, \ln K_{p1}) = (6.66 \times 10^{-4} K^{-1}, -13.147) \quad (T_1 = 1500 K)$$

$$(1/T_2, \ln K_{p2}) = (4.43 \times 10^{-4} K^{-1}, -6.4) \quad (T_2 = 2257 K)$$

$$\Delta h^\circ = \frac{-R[\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1)]}{(1/T_2) - (1/T_1)} = 249 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Também se pode obter $\Delta \mu^\circ$ e Δs° .

Equação de Gibbs-Helmholtz

Para uma dependência geral da energia livre $G(T)$ com a temperatura: Sabemos que $H = G + TS$ e $S = -(\partial G / \partial T)_p$. Substituindo S:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

Considerando a derivada de G/T em relação a T :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2} \left(G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)$$

Substituindo a expressão de H , obtemos a equação de Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H(T)}{T^2}$$

Equação de Gibbs-Helmholtz

Similarmente, para a energia livre de Helmholtz F :

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{U(T)}{T^2}$$

Estas equações são válidas mesmo quando Δh° depende da temperatura.

Dependência da Constante de Equilíbrio com a Pressão

A dependência de $K(p)$ com a pressão reflete uma mudança de volume.

$$\frac{\partial \ln K(p)}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left[-\frac{(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)}{kT} \right] = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Delta \mu^\circ}{\partial p} \right)_T$$

Dependência da Constante de Equilíbrio com a Pressão

Da equação de Gibbs-Duhem ($N_A d\mu_A = Vdp - SdT$), para uma única espécie A: $d\mu_A = v_A dp - s_A dT$, onde v_A é o volume molar. Então, $d(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) = (v_B - v_A)dp - (s_B - s_A)dT$.

$$\left(\frac{\partial(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)}{\partial p} \right)_T = v_B - v_A = \Delta v$$

Dependência da Constante de Equilíbrio com a Pressão

Substituindo na derivada de $\ln K$:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v}{kT}$$

Se B é o estado com menor volume ($\Delta v < 0$), aumentar a pressão deslocará o equilíbrio de A para B.

Halotano: Água \rightleftharpoons Membrana Lipídica (Exemplo 13.6)

Halotano: Água \rightleftharpoons Membrana Lipídica O anestésico halotano particiona entre água (estado A) e membranas de bicamada lipídica (estado B). A Figura 13.6 mostra como o equilíbrio de partição K (coeficiente de partição da água para a bicamada) depende da pressão.

Halotano: Água \rightleftharpoons Membrana Lipídica (Exemplo 13.6)

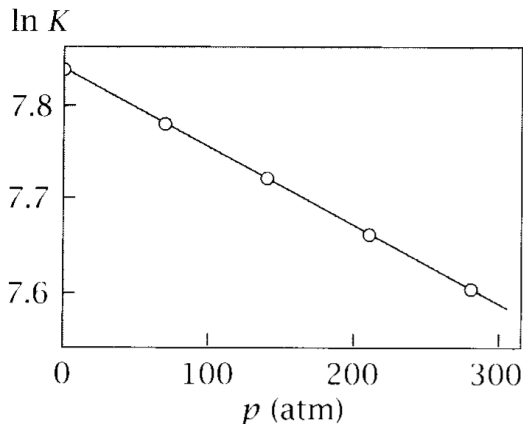


Figure: Aplicar pressão desloca moléculas de anestésico para a água a partir de membranas de bicamada lipídica.

Halotano: Água \rightleftharpoons Membrana Lipídica (Exemplo 13.6)

Usando pontos $(p_1, \ln K_1) = (0 \text{ atm}, 7.84)$ e $(p_2, \ln K_2) = (280 \text{ atm}, 7.60)$
a $T = 300K$:

$$\Delta v = v_{\text{bicamada}} - v_{\text{água}} = -RT \frac{(\ln K_2 - \ln K_1)}{p_2 - p_1}$$

$$\Delta v = \frac{-(8.205 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})(7.60 - 7.84)}{280 \text{ atm} - 0 \text{ atm}}$$

$$\Delta v \approx 2.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Halotano: Água \rightleftharpoons Membrana Lipídica (Exemplo 13.6)

Isso corresponde a uma variação de volume de 35\AA^3 por molécula. O anestésico ocupa mais volume na fase de membrana. A pressão força as moléculas de anestésico para a água, onde ocupam volumes menores.

- Uma conquista notável da mecânica estatística é a previsão precisa dos equilíbrios de reações químicas em fase gasosa a partir de estruturas atômicas.
- A partir de massas atômicas, momentos de inércia, comprimentos de ligação e forças de ligação, pode-se calcular funções de partição.
- Com as funções de partição, é possível calcular constantes de equilíbrio e sua dependência da temperatura e pressão.