

# Previsão de Equilíbrios Químicos a Partir de Estruturas Atômicas

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

Ney Lemke

May 25, 2025

# Previsão de Equilíbrios Químicos

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

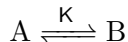
Isso envolve determinar as quantidades relativas de reagentes e produtos a partir de suas propriedades estruturais como:

- 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  $\mu_A$  e  $\mu_B$  a partir de modelos microscópicos.

# Relacionando $\mu$ com Funções de Partição

O potencial químico  $\mu_A$  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  $\epsilon_0$  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  $\epsilon_0$ :

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

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. (Veja Figura 13.2 ). 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

O termo  $q_{vibration}e^{-\epsilon_0/kT}$  (onde  $\epsilon_0$  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  $\Delta D_0$ :

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

(onde  $\Delta D_0$  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  $\Delta D = 2D_{HD} - D_{H_2} - D_{D_2}$ . Dissociation energies (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.  $\mu^\circ$  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  $\Delta D$  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  $e^{\Delta D/RT}$ .

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".

**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  $\xi$ ) leva o sistema a retornar ao equilíbrio reduzindo a quantidade de B.

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

Medir  $K(T)$  em diferentes temperaturas permite determinar  $\Delta h^\circ$  e  $\Delta s^\circ$  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  $\Delta h^\circ$  e  $\Delta s^\circ$  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 que  $\Delta h^\circ$  é aproximadamente constante na faixa de temperatura.

Se  $\Delta h^\circ$  é independente da temperatura, a integração da equação de van 't Hoff resulta em:

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

## Obtendo $\Delta h^\circ$ de um gráfico de van 't Hoff (Exemplo 13.4)

Para a dissociação da água, usando dois pontos de Fig. 13.5:

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

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

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

# 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  $\Delta h^\circ$  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 (Exemplo 13.6 )

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  $35\text{\AA}^3$  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.