

# **Princípios de equilíbrio químico**

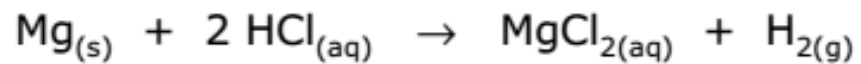
# Reações Químicas

Reagentes → Produtos

Ocorre?

Ocorre em que  
extensão?  
(quanto forma?)

Ocorre com  
qual  
velocidade?  
(rápido/lento?)



Ocorre? ✓

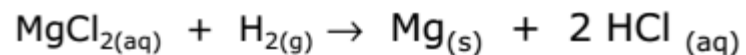
Ocorre em que  
extensão?

✓Completamente

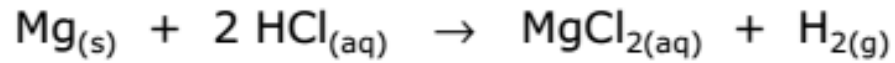
Ocorre com qual  
velocidade?

Moderada/Rápida

Reação inversa:



Ocorre? **X**



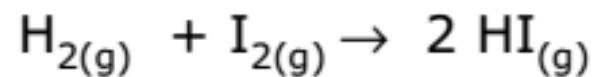
- Completa
- Irreversível
- Controle termodinâmico

**Processos irreversíveis:**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

**2a Lei da TD:**

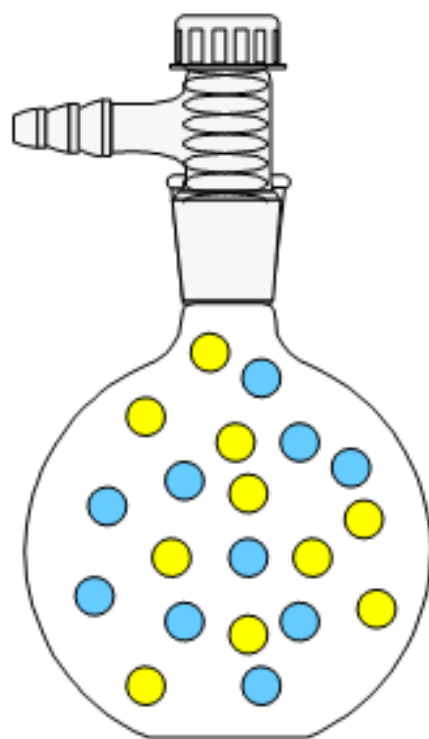
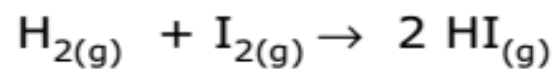
$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0$$



Ocorre? ✓

Ocorre em que extensão? ✓ Parcialmente

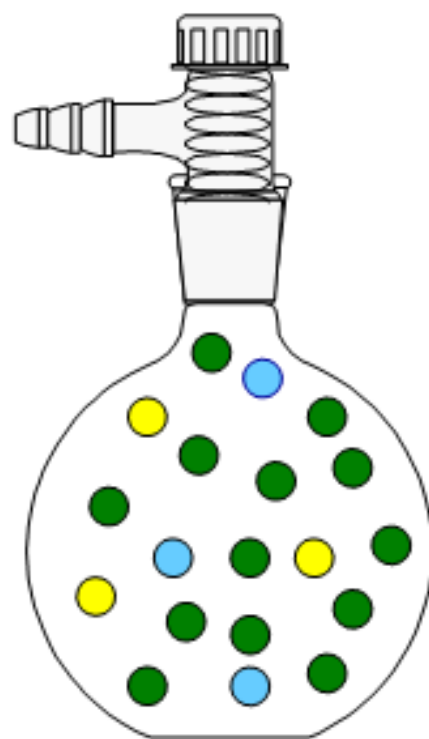
Ocorre com qual velocidade? Moderada



H<sub>2</sub> = ●

I<sub>2</sub> = ●

HI = ●

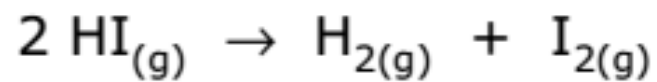


T = 525 °C

t	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	HI
inic.	1x10 <sup>-3</sup> M	1x10 <sup>-3</sup> M	0

t	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	HI
final	0,3x10 <sup>-3</sup> M	0,3x10 <sup>-3</sup> M	1,3x10 <sup>-3</sup> M

Reação inversa:



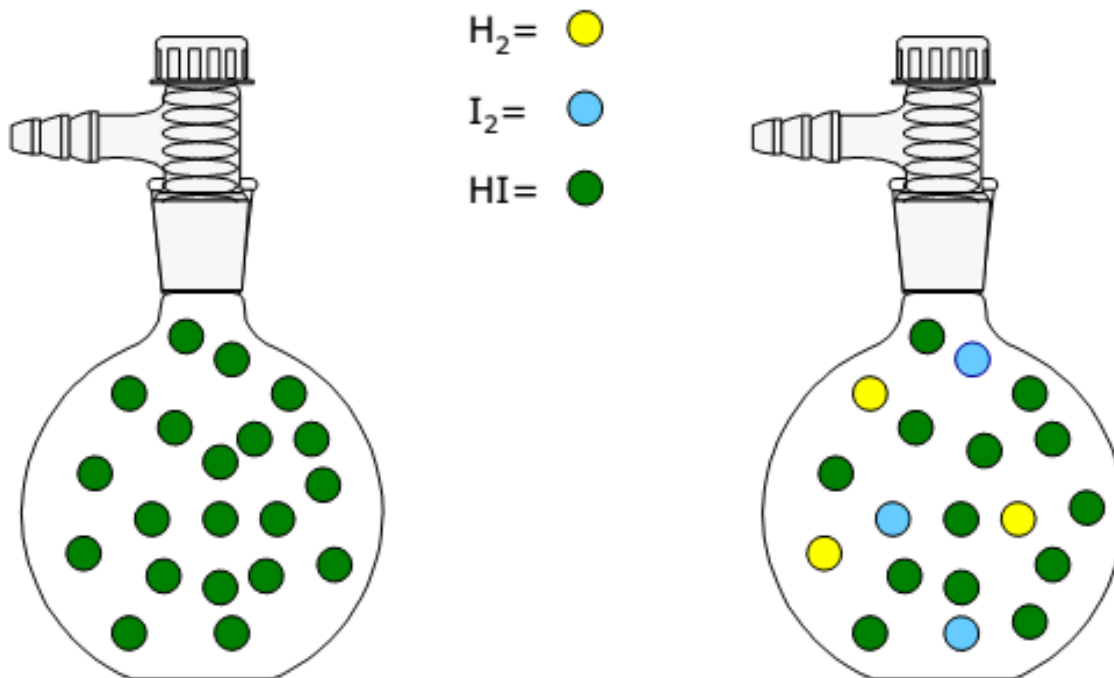
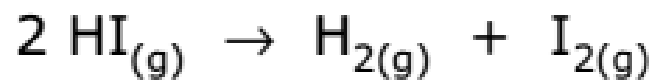
Ocorre? ✓

Ocorre em que  
extensão?

✓ Parcialmente

Ocorre com qual  
velocidade?

Moderada



**T = 525 °C**

t	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
inic.	2x10 <sup>-3</sup> M	0	0

t	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
final	1,3x10 <sup>-3</sup>	0,3x10 <sup>-3</sup> M	0,3x10 <sup>-3</sup> M





**Formação HI**



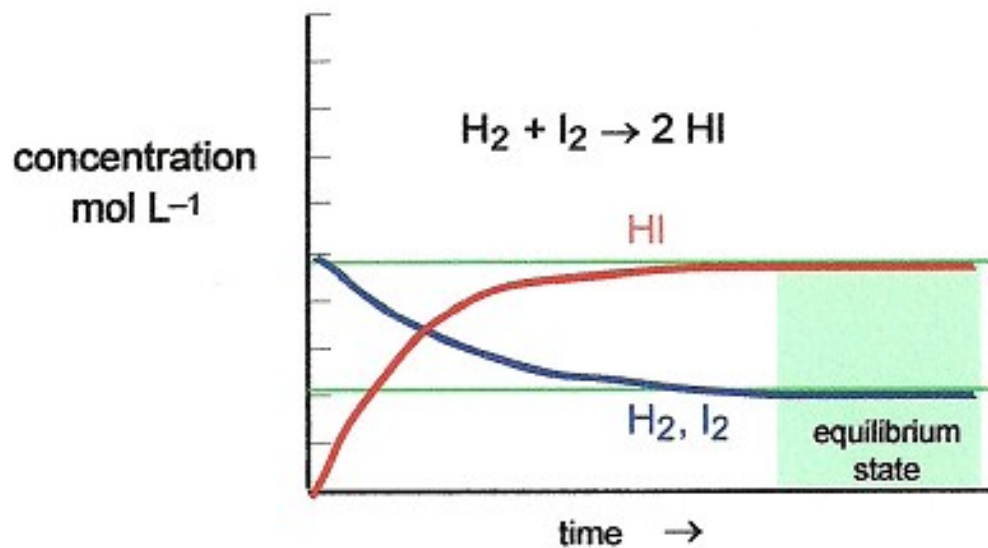
**Decomposição HI**

- Incompleta
- Reversível
- Controle Termodinâmico

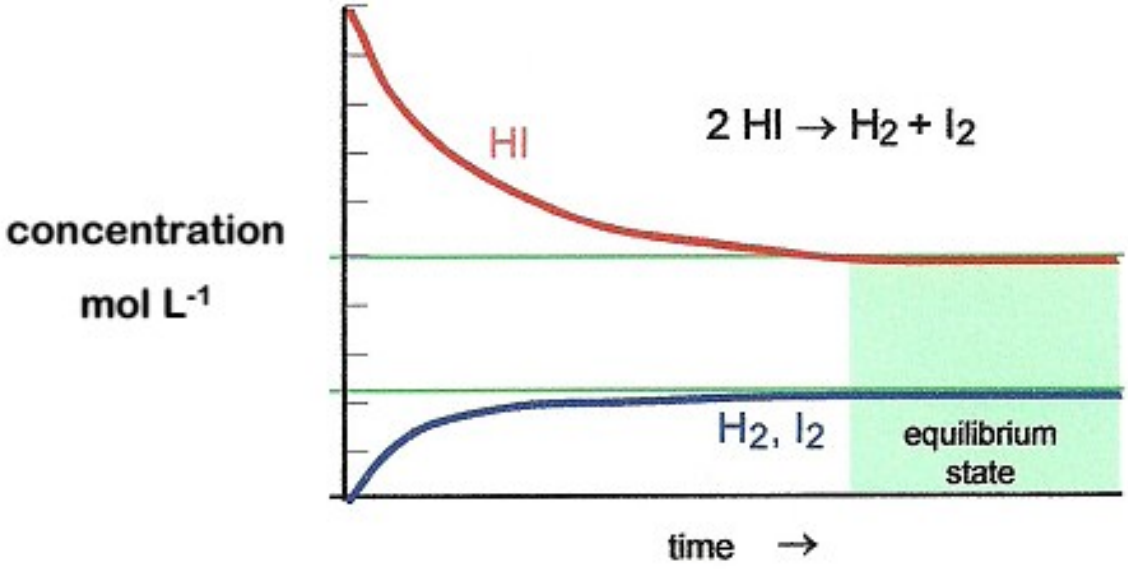


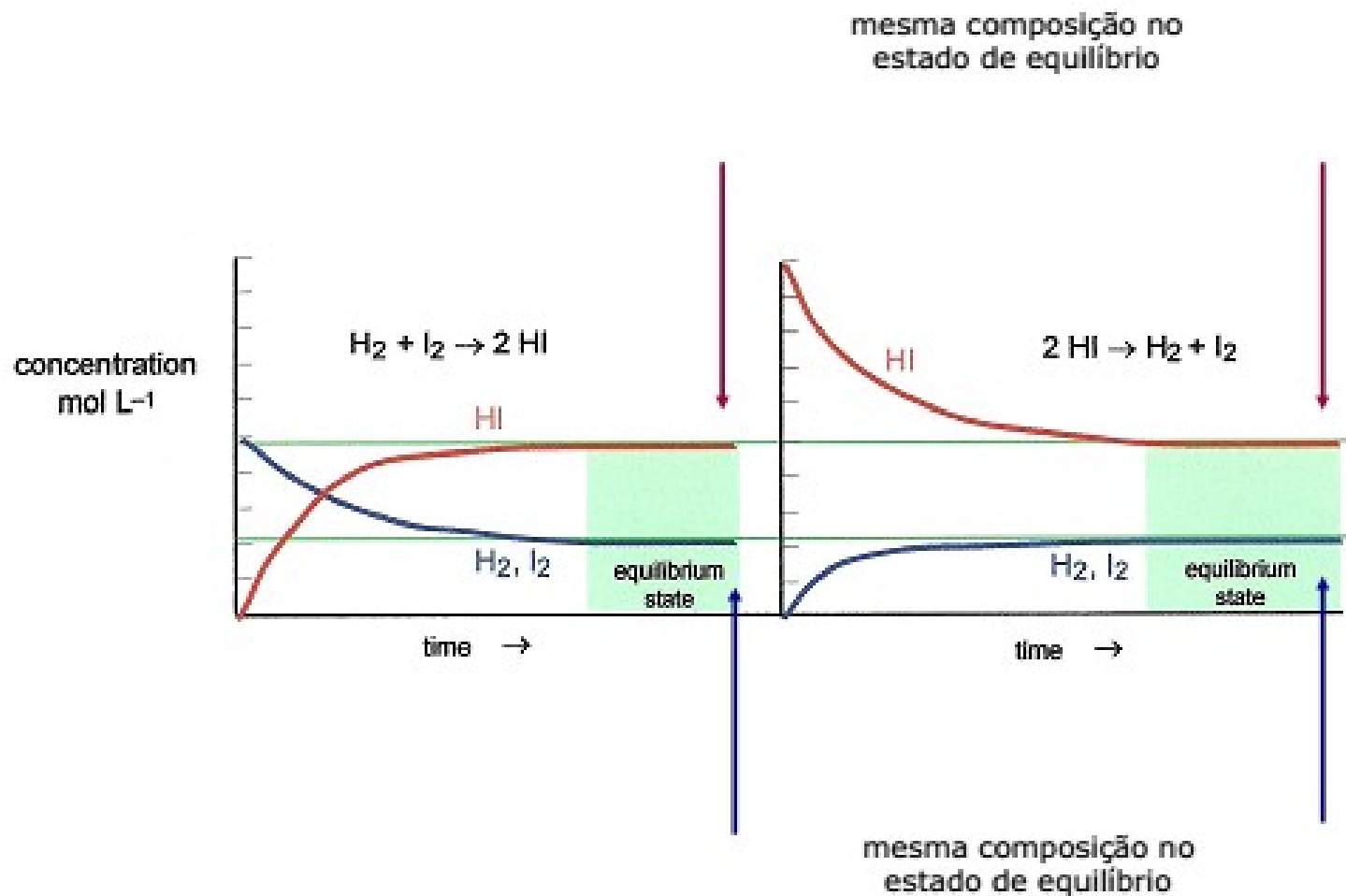
Macroscopicamente o estabelecimento do equilíbrio químico pode ser observado através do estudo da cinética da reação

$t = 0$   
 $H_2 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$   
 $I_2 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$   
 $HI = 0$



$t = 0$   
 $\text{HI} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$   
 $\text{H}_2 = 0$   
 $\text{I}_2 = 0$





Portanto, no estado de equilíbrio:

$$V_{\text{Reação_Direta}} = V_{\text{Reação_Inversa}}$$

## Reação em equilíbrio



Processo reversível no qual as quantidades dos reagentes e produtos não mudam após ter sido estabelecido o estado de equilíbrio em uma determinada condição

Henri Louis Le Chatelier  
(1850-1936)

*"Se for imposta uma alteração, de concentrações ou de temperatura, a um sistema químico em equilíbrio, a composição do sistema deslocar-se-á no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeita."*

*"Quando um sistema está em equilíbrio químico, uma variação em um dos parâmetros do equilíbrio (concentração ou T) produz um deslocamento em uma direção de tal modo que, esse deslocamento leva a uma variação de sinal oposto ao parâmetro considerado."*

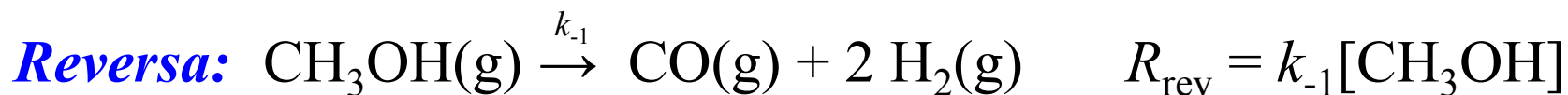
# Equilíbrio Químico

- O estado no qual todas as concentrações de produtos e reagentes permanecem constantes com o tempo.
- Movimento continua em nível molecular.
- Equilíbrio não é estático, mas sim uma situação muito dinâmica.

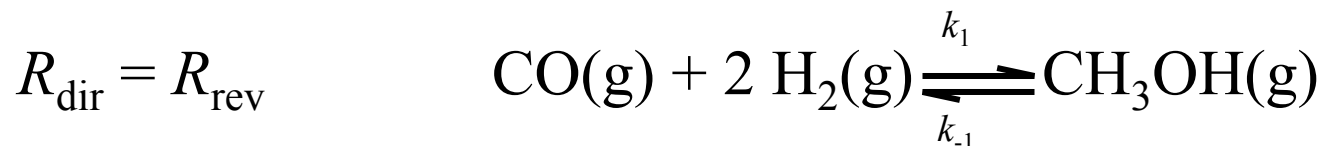
## Equilíbrio é:

- Estático macroscopicamente.
- Dinâmico microscopicamente.

# A Expressão para Constante de Equilíbrio



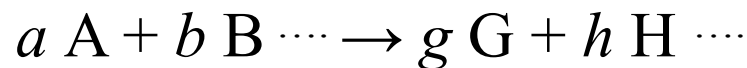
**Equilíbrio:**



$$k_1[\text{CO}][\text{H}_2]^2 = k_{-1}[\text{CH}_3\text{OH}]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = K_c$$

# Expressões Gerais



$a$ ,  $b$ ,  $g$  e  $h$  são os coeficientes estequiométricos da reação

$$\text{Constante de Equilíbrio} = K_c = \frac{[G]^g [H]^h \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots}$$

Termodinâmica

$$\text{Constante de Equil.} = K_{\text{eq}} = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots}$$

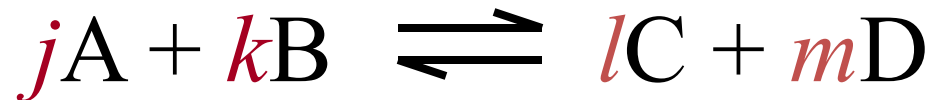
$$a_B = \frac{[B]}{c_B^0} = \gamma_B [B]$$

Atividade de B

Coeficiente de  
atividade de B

$c_B^0$  estado padrão de referência  
= 1 mol L<sup>-1</sup> (cond. ideais)





$$K = \frac{[C]^l [D]^m}{[A]^j [B]^k}$$

- A, B, C, e D = espécies química.
- colchetes = concentração das espécies no equilíbrio.
- $j$ ,  $k$ ,  $l$ , e  $m$  = coeficientes da equação balanceada.
- $K$  = constante de equilíbrio.

Dois noruegueses,

**Cato Guldberg** (matemático)

**Peter Waage** (químico)

verificaram as relações entre as concentrações de reagentes e produtos, ao se verificar o equilíbrio químico.

Estabeleceram assim a chamada **constante de equilíbrio (K)**.

# Algumas conclusões sobre a expressão de equilíbrio

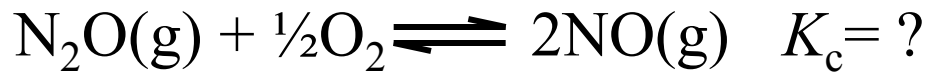
- **Expressão de equilíbrio de uma reação é o inverso daquela referente a da reação escrita no sentido inverso.**
- **Quando uma reação balanceada for multiplicada por um fator  $n$ , a expressão para a constante de equilíbrio será igual a expressão original elevada à potência  $n$   $K_{\text{nova}} = (K_{\text{original}})^n$ .**

## **Constante de equilíbrio da reação**

- depende somente da temperatura
- é adimensional porque no caso de gases cada termo de pressão esta dividido por 1 bar, e no caso de soluções, cada termo de concentração esta dividido por 1,0 mol/L

- ***Numa determinada temperatura,  $K$  terá sempre o mesmo valor independentemente das quantidades iniciais de reagentes e produtos.***
- **Para uma reação, numa determinada temperatura, pode haver várias posições de equilíbrio, mas apenas um valor de  $K$ .**
  - **Posição de equilíbrio é um conjunto de concentrações em equilíbrio.**

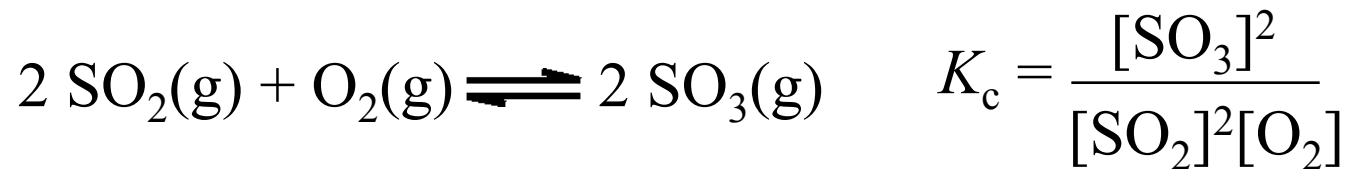
# Combinando Expressões



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]} = K_{c(3)} \frac{1}{K_{c(2)}} = 1.7 \times 10^{-13}$$

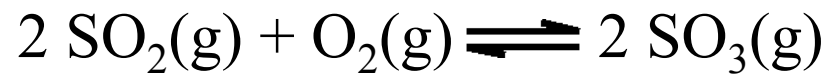
# Gases: A constante de Equilíbrio, $K_p$

- Mistura de gases são soluções como as de líquido.
- Use  $K_p$ : baseada nas *pressões parciais* dos gases.



$$[\text{SO}_3] = \frac{n_{\text{SO}_3}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{RT} \quad [\text{SO}_2] = \frac{n_{\text{SO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}$$



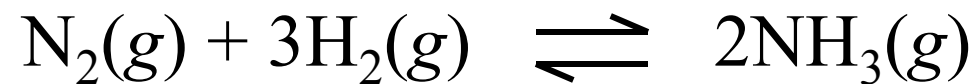
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^2 \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} RT$$

$$K_c = K_p(RT)$$

$$K_p = K_c(RT)^{-1}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

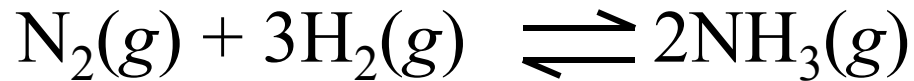




$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$$

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

# Outro exemplo

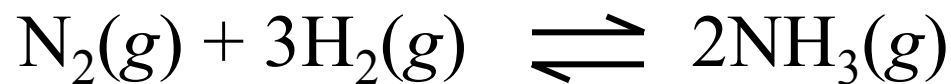


Pressões no equilíbrio numa dada temperatura:

$$P_{\text{NH}_3} = 2.9 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = 8.9 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ atm}$$



$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$$

$$K_p = \frac{(2.9 \times 10^{-2})^2}{(8.9 \times 10^{-1})(2.9 \times 10^{-3})^3}$$

$$K_p = 3.9 \times 10^4$$

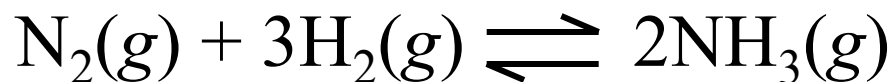
## A Relação entre $K$ and $K_p$

$$K_p = K(RT)^{\Delta n}$$

- $\Delta n$  = soma dos coeficientes dos produtos gasosos menos a soma dos coeficientes dos reagentes gasosos.
- $R = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$
- $T$  = temperatura (em kelvin)

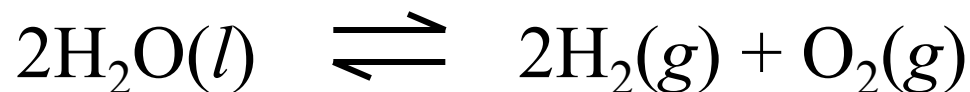
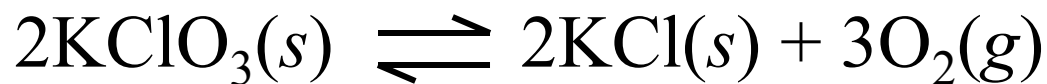
# Equilíbrio Homegêneo

- Equilíbrio homogêneo – envolve a mesma fase:



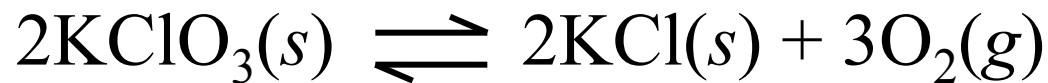
## Equilíbrio Heterogêneo

- Equilíbrio heterogêneo – envolve mais do que uma fase:



# Equilíbrio Heterogêneo

- A posição de um equilíbrio heterogêneo não depende das quantidades de sólidos e líquidos puros presentes.
  - A concentração de sólidos e líquidos é constante.



$$K = [\text{O}_2]^3$$

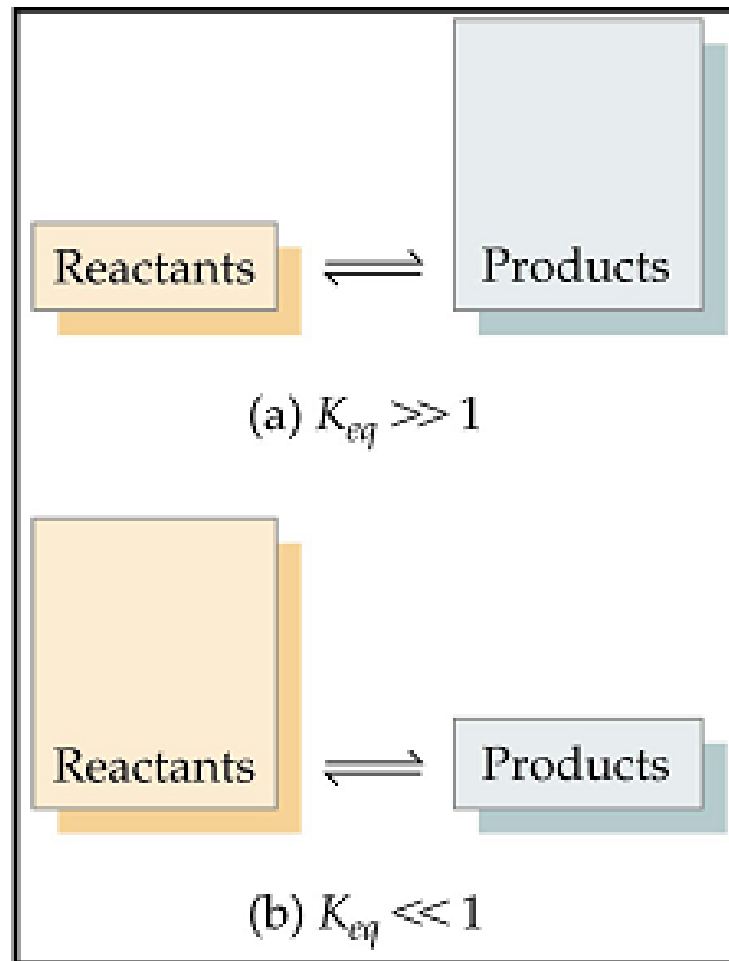
# Valor Numérico da Constante de Equilíbrio

TABLE 16.3 Equilibrium Constants of Some Common Reactions

Reaction	Equilibrium constant, $K_p$
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$1.4 \times 10^{83}$ at 298 K
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$1.9 \times 10^{-23}$ at 298 K 1.0 at about 1200 K
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	3.4 at 1000 K
$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$1.6 \times 10^{-21}$ at 298 K 10.0 at about 1100 K

# Qual o significado da magnitude de $K_{eq}$ ?

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

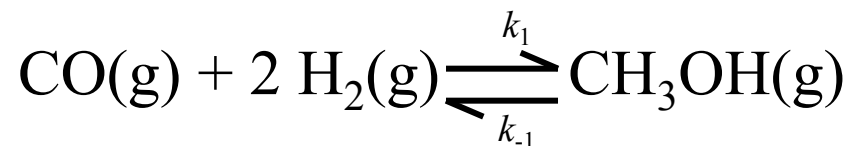




# Extensão da Reação

- Valor de  $K$  muito maior do que 1: no equilíbrio o sistema de reação consistirá principalmente de produtos – posição de equilíbrio deslocada para a *direita*.
  - Reação tende a proceder completamente.
- Valor muito pequeno de  $K$  significa que no equilíbrio o sistema consiste principalmente de reagente – posição de equilíbrio deslocada para a *esquerda*.
  - Reação não ocorre significativamente.

# O Quociente de Reação, $Q$ : Prevendo a Direção da Reação.



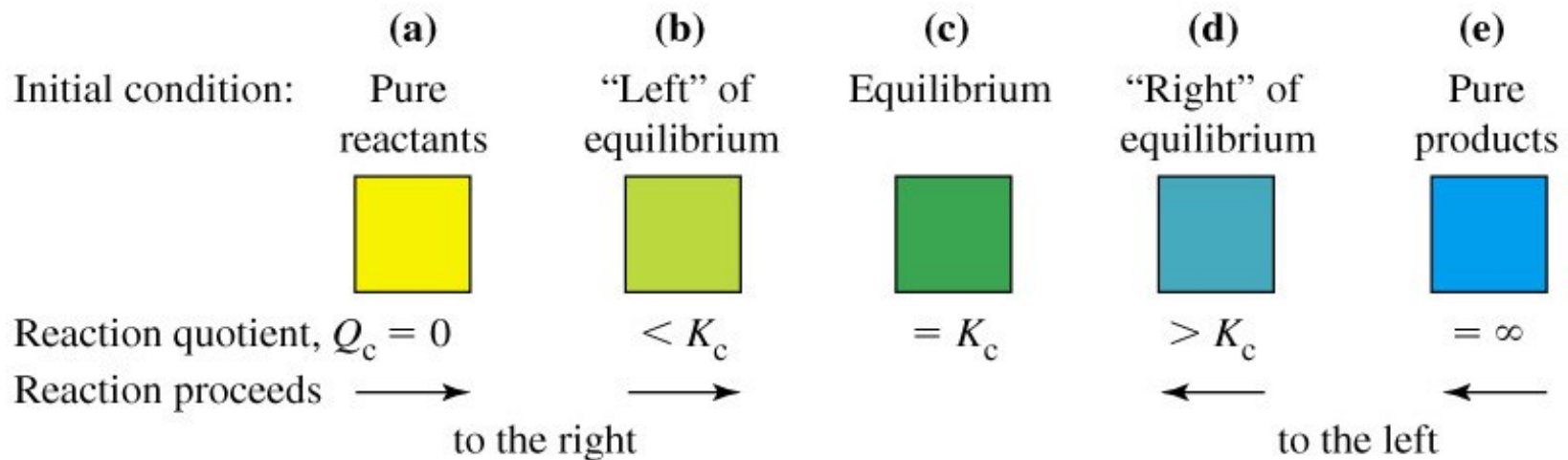
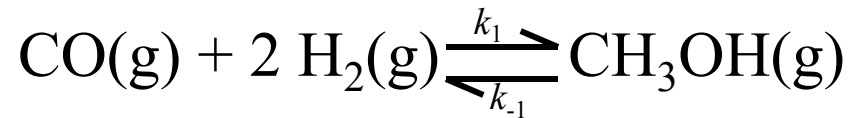
- O equilíbrio pode ser atingido de várias maneiras.
- Determinação qualitativa na mudança das condições iniciais.

$$Q_c = \frac{[\text{G}]_t^g [\text{H}]_t^h}{[\text{A}]_t^m [\text{B}]_t^n}$$

No equilíbrio  $Q_c = K_c$

# Quociente de Reação

$$Q_c = \frac{[G]_t^g [H]_t^h}{[A]_t^m [B]_t^n}$$



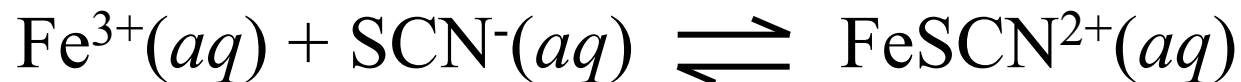


# Quociente de reação, $Q$

- $Q = K$ ; Sistema em equilíbrio. Não ocorrerá deslocamento.
- $Q > K$ ; Sistema se desloca para a esquerda.
  - Consumo de produto e formação de reagente, até atingir o equilíbrio.
- $Q < K$ ; Sistema se desloca para a direita.
  - Consumo de reagentes e formação de produtos, até atingir o equilíbrio.

# Exercício

Considere a reação:



6.00 M  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  e 10.0 M  $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$  são misturados numa temperatura determinada. A concentração de equilíbrio de  $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$  é 4.00 M.

Qual o valor da constante de equilíbrio da reação?



<b>Início</b>	<b>6.00</b>	<b>10.00</b>	<b>0.00</b>
<b>Reação</b>	<b>-4.00</b>	<b>-4.00</b>	<b>+4.00</b>
<b>Equilíbrio</b>	<b>2.00</b>	<b>6.00</b>	<b>4.00</b>

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]} = \frac{[4.00 \text{ M}]}{[2.00 \text{ M}][6.00 \text{ M}]}$$

$$K = 0.333$$

# Resolvendo Problemas de Equilíbrio

- 1) Escreva a equação balanceada para a reação.
- 2) Escreva a expressão de equilíbrio.
- 3) Liste as concentrações iniciais.
- 4) Calcule  $Q$  e determine a direção do deslocamento para o equilíbrio.
- 5) Defina a mudança necessária para atingir o equilíbrio e determine as concentrações de equilíbrio aplicando as variações nas concentrações iniciais.
- 6) Substitua as concentrações de equilíbrio na expressão para o equilíbrio e obtenha as quantidades desconhecidas.



# Alterando as Condições de Equilíbrio: O Princípio de Le Châtelier

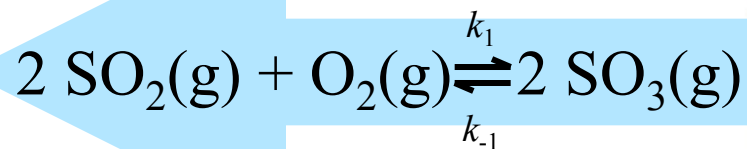
- Quando um sistema em equilíbrio for submetido a variação de temperatura, pressão, ou concentração (reagentes e produtos) o sistema responderá atingindo um novo estado de equilíbrio para atenuar o efeito da “força” externa atuando sobre ele.

1. Concentração: o Sistema se deslocará no sentido contrário ao componente adicionado. Se um component for removido, o deslocamento será no sentido de reposição.
2. Temperatura:  $K$  depende se a reação for endotérmica temperature (endotérmica – energia é reagent) ou exortérmica (exotérmica – energia é um producto).

### 3. Pressão:

- a) Adição de gás inerte não altera a posição de equilíbrio (altera a pressão total do sistema).
- b) Diminuição do volume: deslocamento no sentido de menor número de moles gasosos.

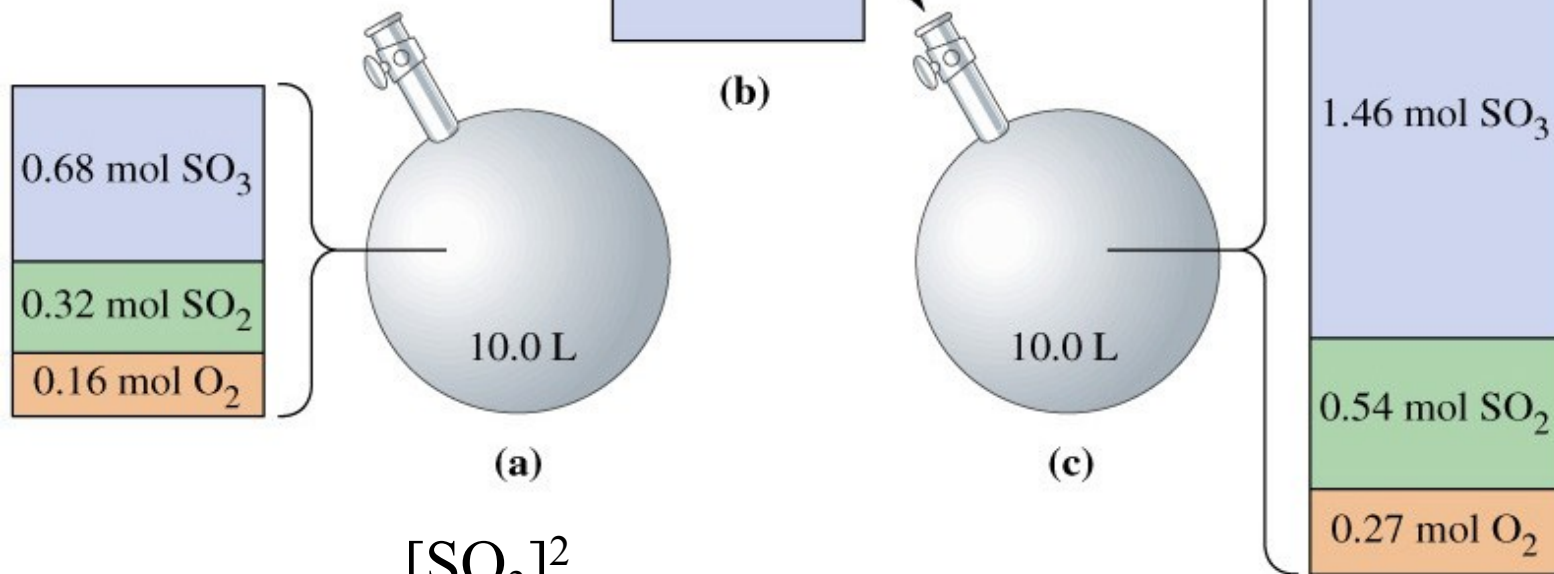
# Princípio de Le Châtelier



Add:

1.00 mol  $\text{SO}_3$

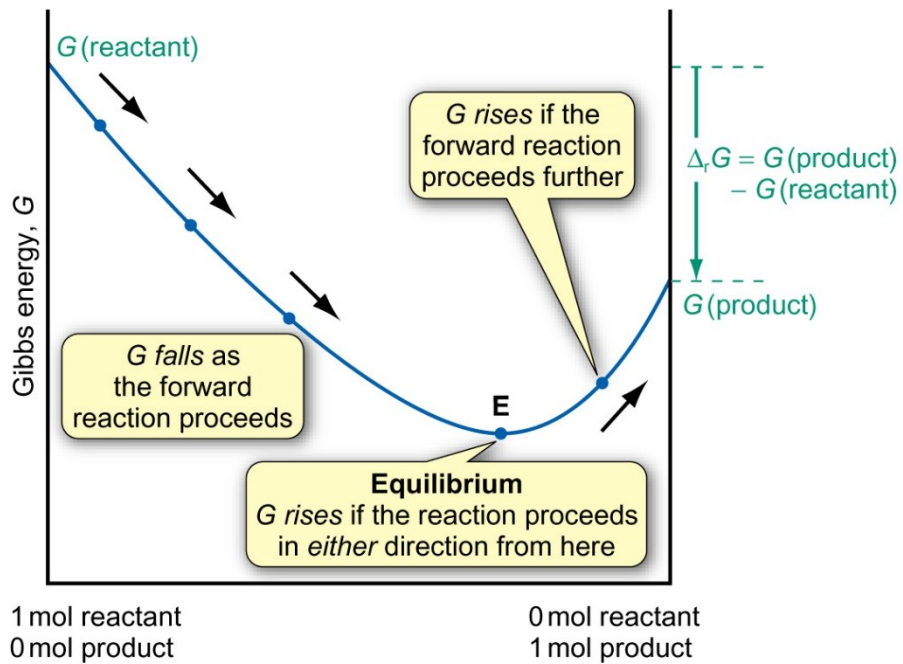
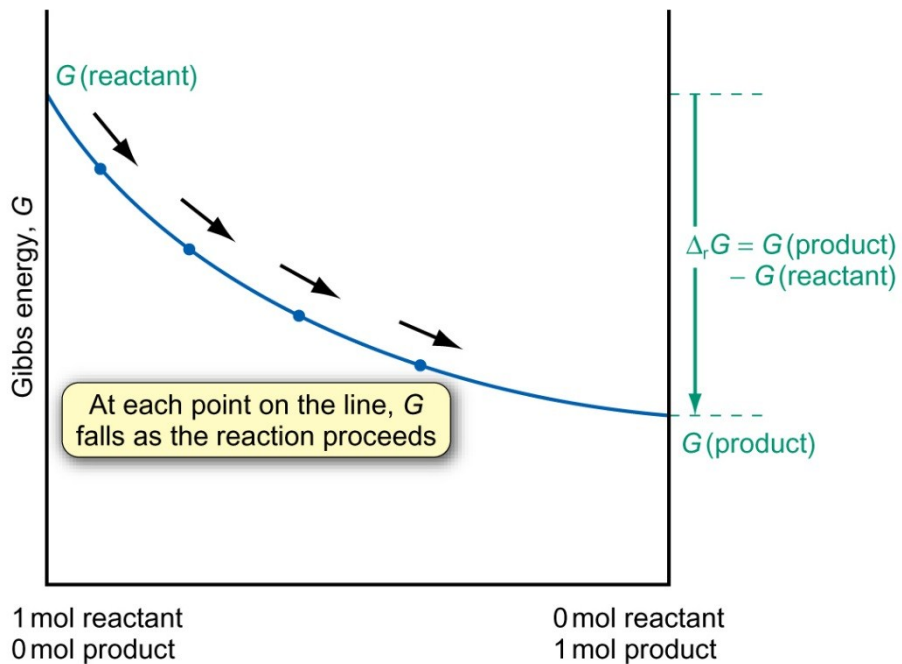
$$K_c = 2.8 \times 10^2, 1000\text{K}$$

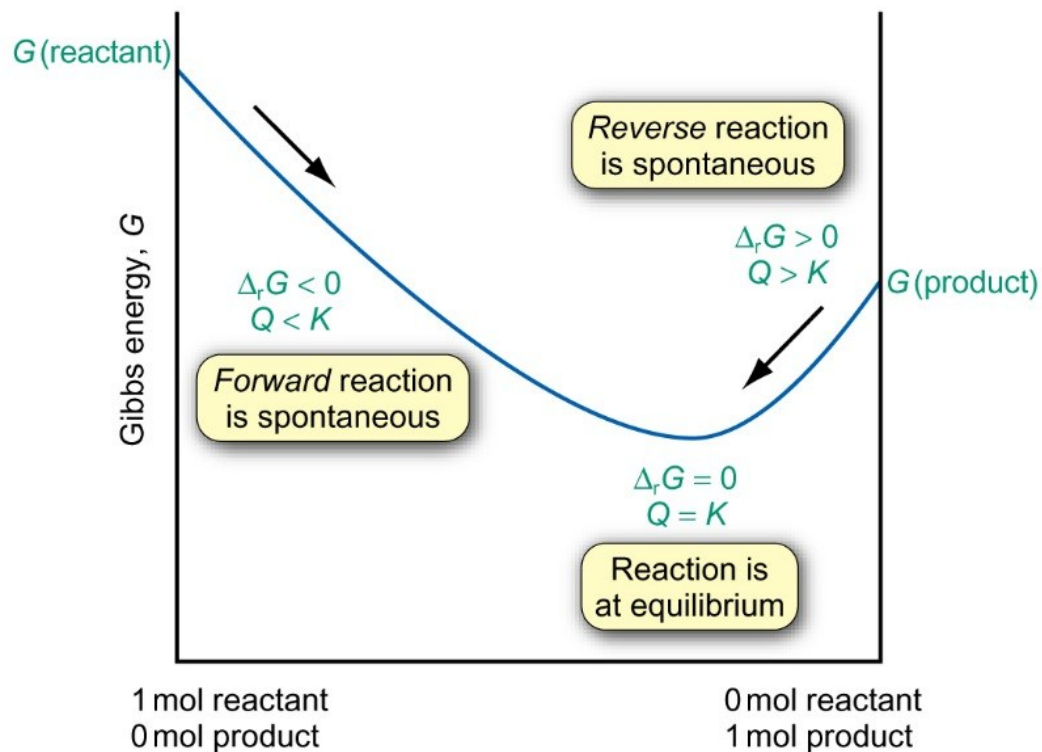
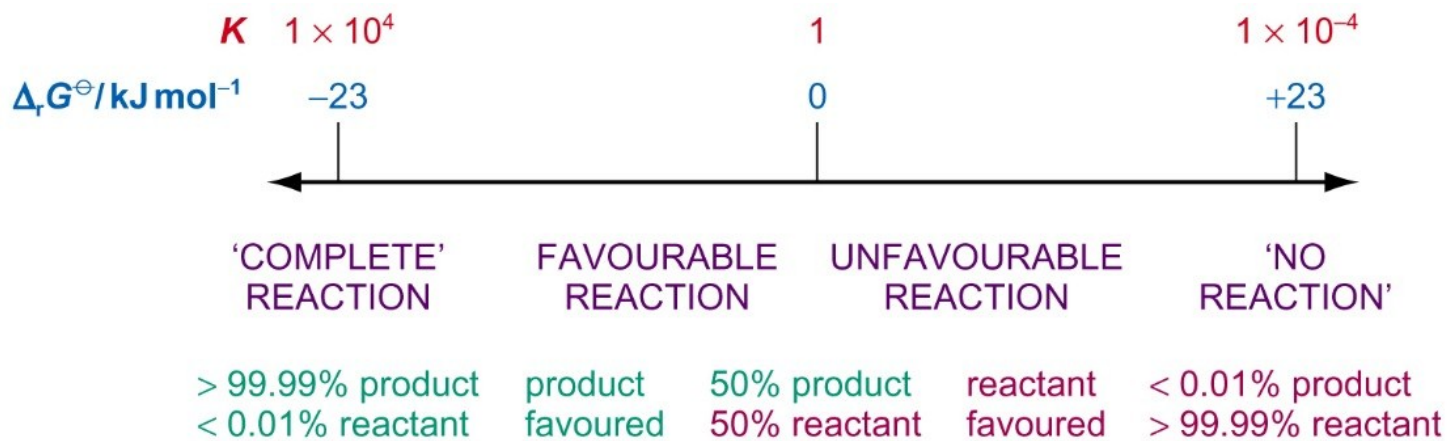


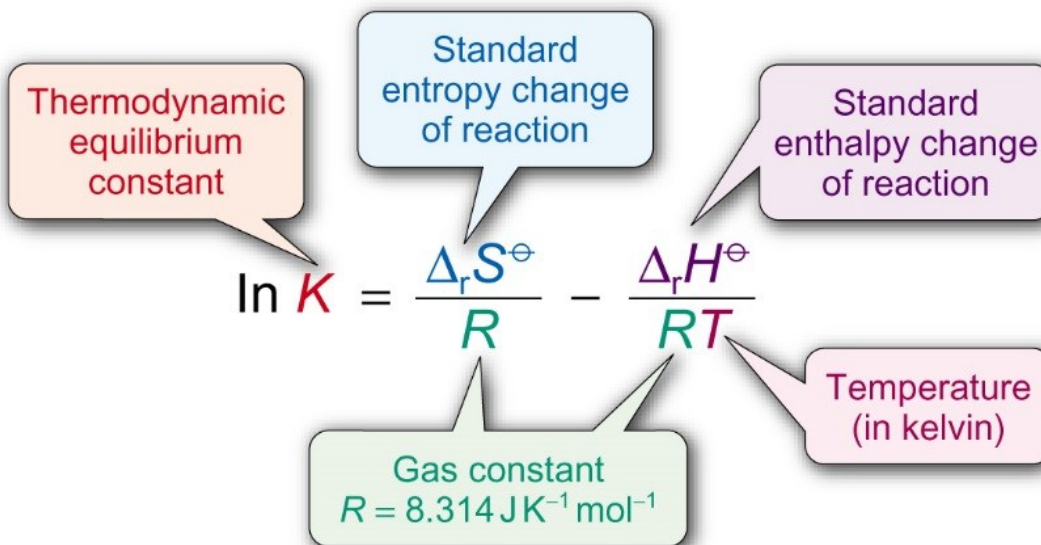
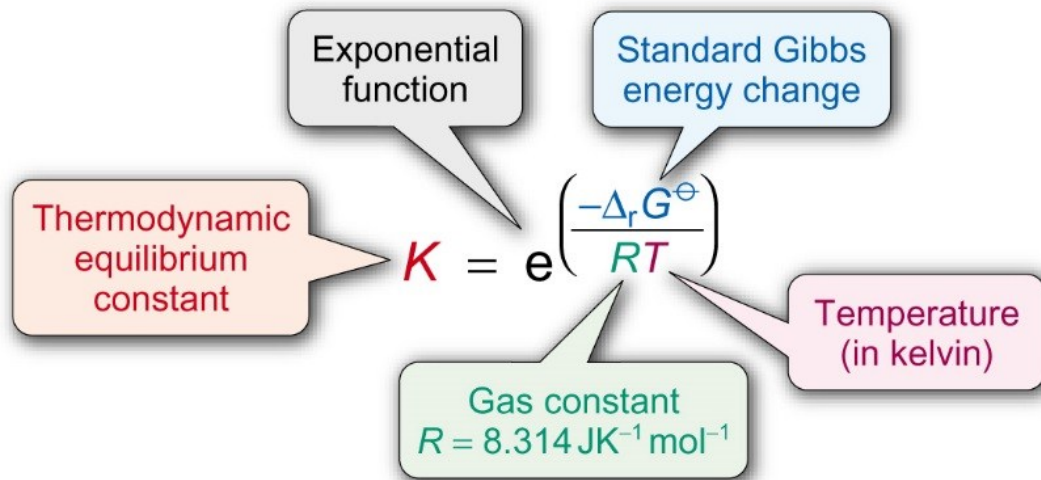
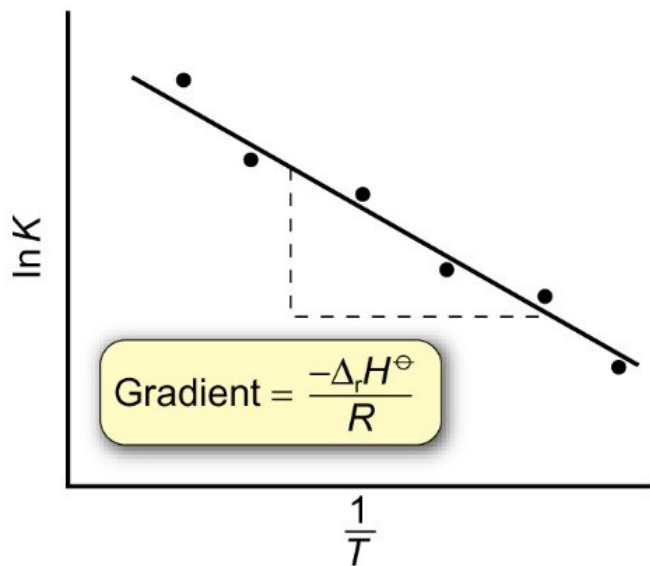
$$Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = K_c$$

$$Q > K_c$$

# Equilíbrio Termodinâmico



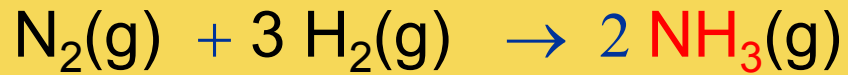




# Efeito do Catalisador Sobre o Equilíbrio

- Um catalisador atua no mecanismo da reação, diminuindo a energia de ativação.
- Um catalisador não tem nenhum efeito sobre a condição de equilíbrio.
  - No entanto, o catalisador altera a *velocidade* com a qual o equilíbrio é atingido.





$$\Delta H = - 92,22 \text{ KJ}$$

1 mol

3 mol

2 mol

4 volumes

2 volumes

Como a reação é **exotérmica**, a diminuição da **temperatura** provoca um deslocamento de equilíbrio para a direita.

O aumento de **pressão** provoca contração de volume, o que desloca o equilíbrio para o lado direito, ou seja, para o lado de menor volume.

Quanto mais intensa e rápida for a retirada do  $\text{NH}_3$ , mais intensamente o equilíbrio será deslocado para a direita.

**Temperatura: 400 a 600 °C**

**Pressão: 140 a 340 atm**

**Catalisador: FeO com pequenas impurezas de AlO, MgO, CaO e K<sub>2</sub>O**

A 500°C e 200 atm, embora o rendimento da reação seja de apenas 20%, o equilíbrio é alcançado **em menos de 1 minuto**. Se a elevação da **temperatura** diminui o rendimento da reação, os outros fatores que a favorecem – isto é, a **pressão**, o **catalisador** e a retirada rápida da amônia produzida – deslocam o equilíbrio no sentido de aumentar a produção de amônia, viabilizando economicamente esse processo.

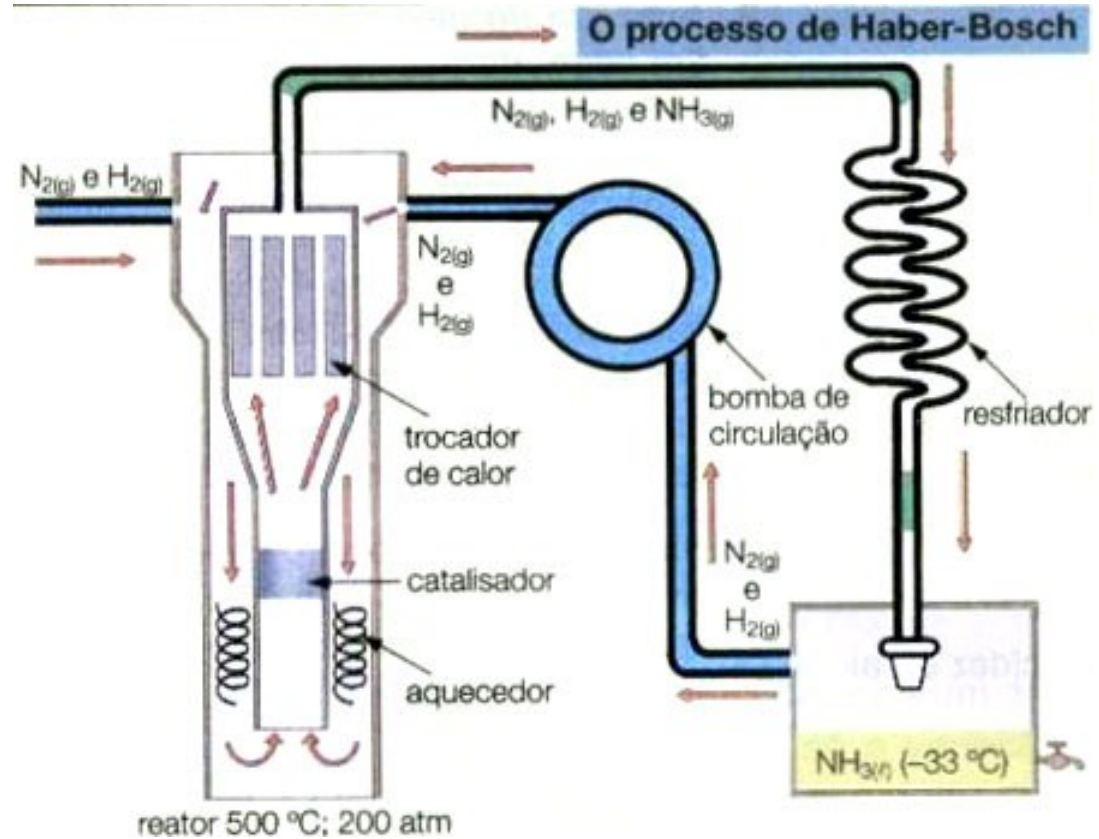
## Produção industrial de amônia



**Fritz Haber** (1868-1934), Prêmio Nobel de Química, em 1918, por ter desenvolvido um método eficaz de síntese da amônia, partir do azoto e do hidrogênio, o que possibilitou a produção de fertilizantes e adubos em larga escala. O processo criado por Haber permitiu que a Alemanha reduzisse consideravelmente o custo de fabricação de explosivos durante a primeira guerra mundial.



**Carl Bosch** – Físico, químico, industrial e metalúrgico inventou o processo de produção do amoníaco em escala industrial. Ganhou o Prêmio Nobel da Química (1931) pelo desenvolvimento de métodos para tratamento químico a alta pressão. Depois da primeira guerra mundial a indústria de fertilizantes de amoníaco estava amplamente consolidada e a técnica de alta pressão foi estendida para a síntese do metanol do monóxido de carbono e do hidrogênio.



A **amônia** ( $NH_3$ ) é um dos produtos químicos mais importantes para o ser humano, sendo uma das **cinco substâncias produzidas em maior quantidade no mundo**. Sua importância está relacionada ao seu uso direto como **fertilizante** e por se constituir matéria-prima para a fabricação de outros fertilizantes nitrogenados.

**Gases reais**

**Eq. de van der Waals**

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

**Fugacidade**,  $f$  = variável usada para substituir a pressão parcial

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left( \frac{f}{P^0} \right)$$

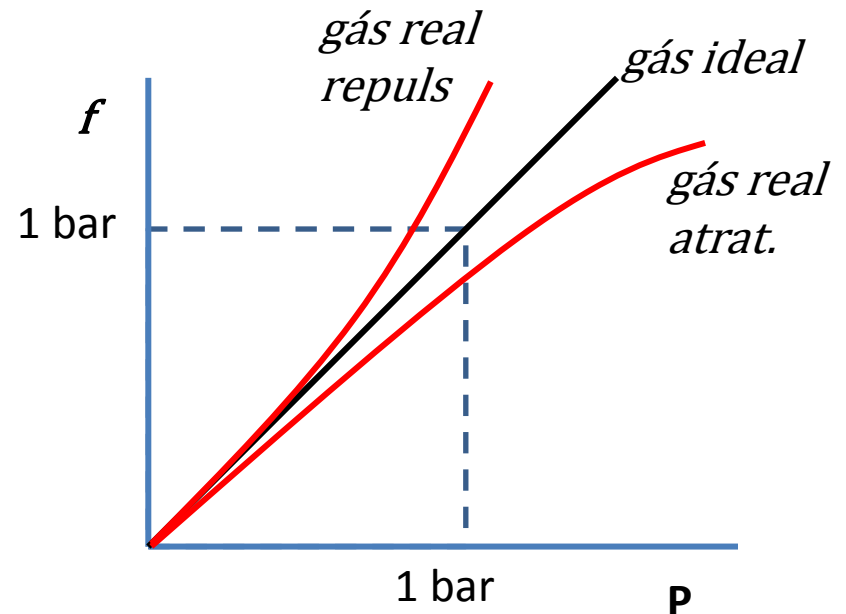
**Coefficiente de fugacidade**,  $\gamma = f/P$

$$\gamma = f/P$$

$\gamma = 1$  = gás ideal

$\gamma < 1$  = gás real, forças interm. atrativas

$\gamma > 1$  = gás real, forças interm. repulsivas



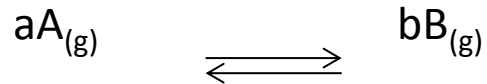
$$K_P = \frac{(P_B/P^0)^b}{(P_A/P^0)^a}$$

$$K_f = \frac{(f_B/P^0)^b}{(f_A/P^0)^a}$$

$$K_f = \frac{\gamma_B^b (P_B/P^0)^b}{\gamma_A^a (P_A/P^0)^a} = K_\gamma K_P$$

## Reações em solução

Para a reação genérica:



- “a” e “b” são os coeficientes estequiométricos
- Concentrações em molalidade ( $m$ , mol/Kg ou molal) ou molaridade ( $M$ , mol/L)

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln \left( \frac{m_A}{m^o} \right) \quad m^o = 1 \text{ mol/Kg ou 1 molal}$$

No equilíbrio

$$\Delta_r G^o = - RT \ln \frac{(m_B/m^o)^b}{(m_A/m^o)^a}$$

$$\Delta_r G^o = - RT \ln K_m$$

$$K_c = \frac{([B] / 1M)^b}{([A] / 1M)^a}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q$$

## Soluções reais

**Atividade**,  $a$  = variável usada para substituir a molalidade ou molaridade

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

**Coefficiente de atividade**,  $\gamma = a/m$  ou  $\gamma = a/[M]$

$$K_a = \frac{\gamma_B^b (m_B/m^0)^b}{\gamma_A^a (m_A/m^0)^a} = K_\gamma K_m$$

$$K_a = \frac{\gamma_B^b ([B] / 1M)^b}{\gamma_A^a ([A] / 1M)^a} = K_\gamma K_c$$