Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico-Química
Laboratório de Investigações em Ensino de Ciências Naturais

SLC0660 - QUÍMICA GERAL I (INTRODUÇÃO À QUÍMICA)

Equilíbrio Químico

Profª. Drª. Ana Cláudia Kasseboehmer
claudiaka@iqsc.usp.br

Monitor: Israel Rosalino
israel.rosalino@yahoo.com.br

Vídeo

O que aconteceu?

Com agitação

Em repouso

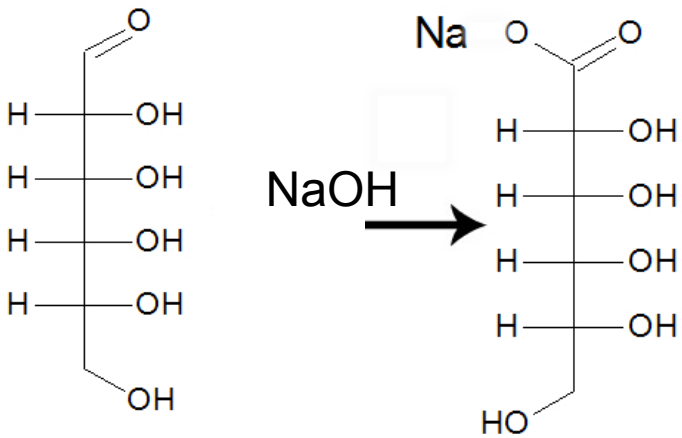
O que aconteceu?

Glicose + Hidróxido de sódio + Azul de metileno → Produto

Azul Incolor

O que aconteceu?

Início / Repouso



Glicose Gliconato de sódio

Oxidação

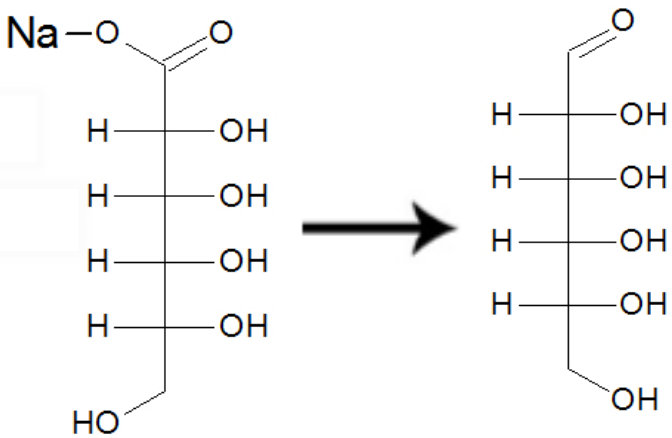
Azul de metileno → Leuco-metileno

Azul Incolor

Redução

O que aconteceu?

Agitação



Gliconato de sódio → Glicose

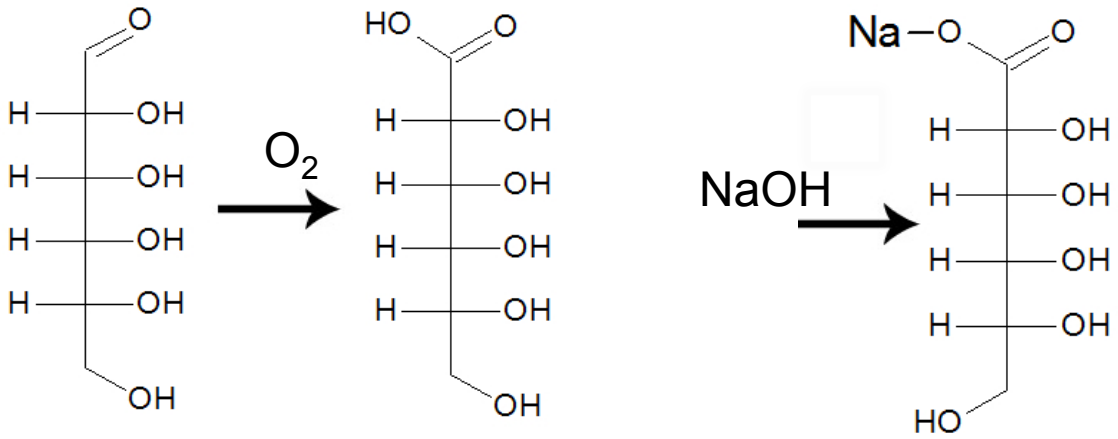
Redução

Leuco-metileno → Azul de metileno

Incolor → Azul

Oxidação

O que aconteceu?



Glicose Ácido Glicólico Gliconato de sódio

Azul de metileno $\rightleftharpoons$ Leuco-metileno

O_2

Azul Incolor

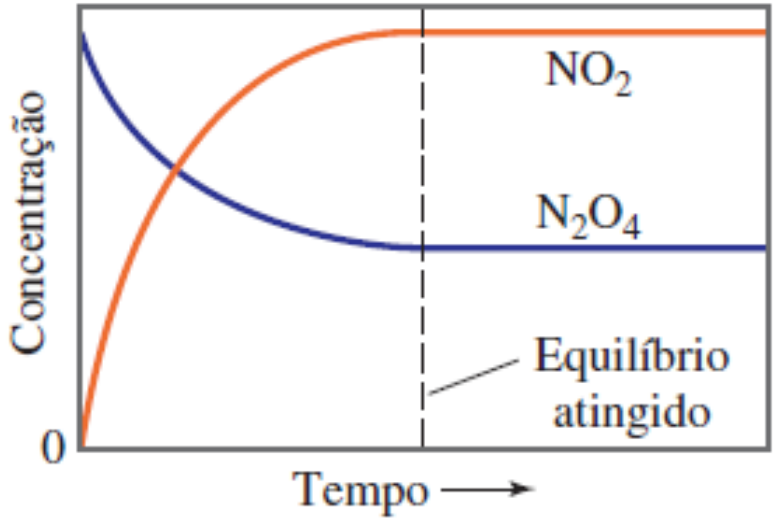
Conceito de equilíbrio

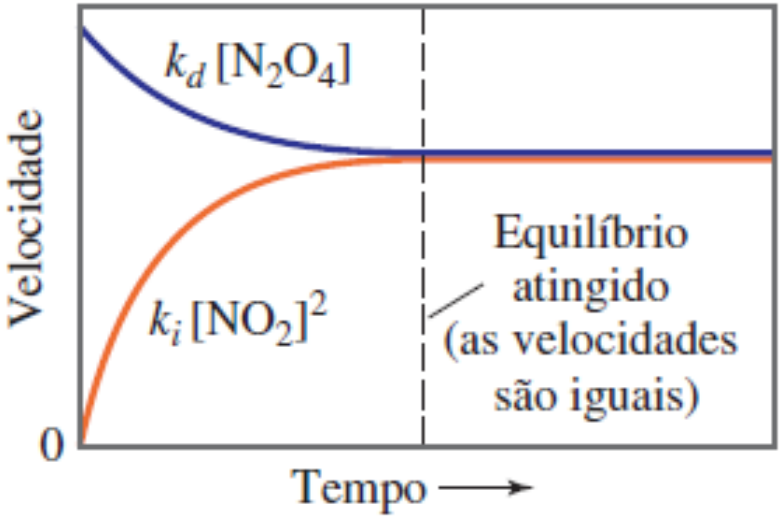
- ✓ Reação química atinge o *estado de equilíbrio* quando as concentrações de reagentes e produtos não mudam com o tempo - reação *reversível*.

- ✓ Ocorre apenas em sistemas fechados;
- ✓ Concentrações das substâncias tornam-se constantes;
- ✓ Velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa;

- ✓ O equilíbrio não corresponde a 50% da reação, tão pouco implica que a quantidade de reagentes e produtos seja a mesma!
- ✓ A reação química não cessa no equilíbrio!
- ✓ Um sistema em equilíbrio tende a retornar ao equilíbrio após uma perturbação.

Conceito de equilíbrio





BRADY, J. E.; RUSSELL, J. W.; HOLUM, J. R. **Química: a matéria e suas transformações.** LTC, 2000, 2vol.

Constante de equilíbrio

- ✓ No equilíbrio, uma determinada razão entre os termos de concentração é igual a uma constante.

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

- ✓ Lei de ação das massas: relação matemática entre [R] e [P];
- ✓ **Expressão da constante de equilíbrio (K_c):**

$$K_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \begin{array}{l} \longleftarrow \text{produtos} \\ \longleftarrow \text{reagentes} \end{array}$$

- ✓ Kc depende apenas da estequiometria da reação, e não do seu mecanismo;
- ✓ Valor de Kc depende apenas da reação em questão e da temperatura.

Constante de equilíbrio

Tipo de equilíbrio	Nome e Símbolo da Constante de Equilíbrio	Exemplo Típico	Expressão da Constante de Equilíbrio
Dissociação da água	Constante do produto iônico, K_w	$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_w = [H_3O^+][OH^-]$
Equilíbrios heterogêneos entre uma substância pouco solúvel e seus íons em uma solução saturada	Produto de solubilidade, K_{ps}	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
Dissociação de um ácido ou base fraca	Constante de dissociação, K_a ou K_b	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
		$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$
Formação de um íon complexo	Constante de formação, β_n	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Equilíbrio de oxidação-redução	K_{redox}	$MnO_4 + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	$K_{redox} = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$
Equilíbrio de partição para um soluto entre solventes imiscíveis	K_d	$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$	$K_d = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$

http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Aula-3-PG-Introducao-Volumetria-2S-2011-vers%C3%A3o-alunos.pdf

Constante de equilíbrio

- Reação química no estado gasoso - constante de equilíbrio em termos de pressões parciais K_p

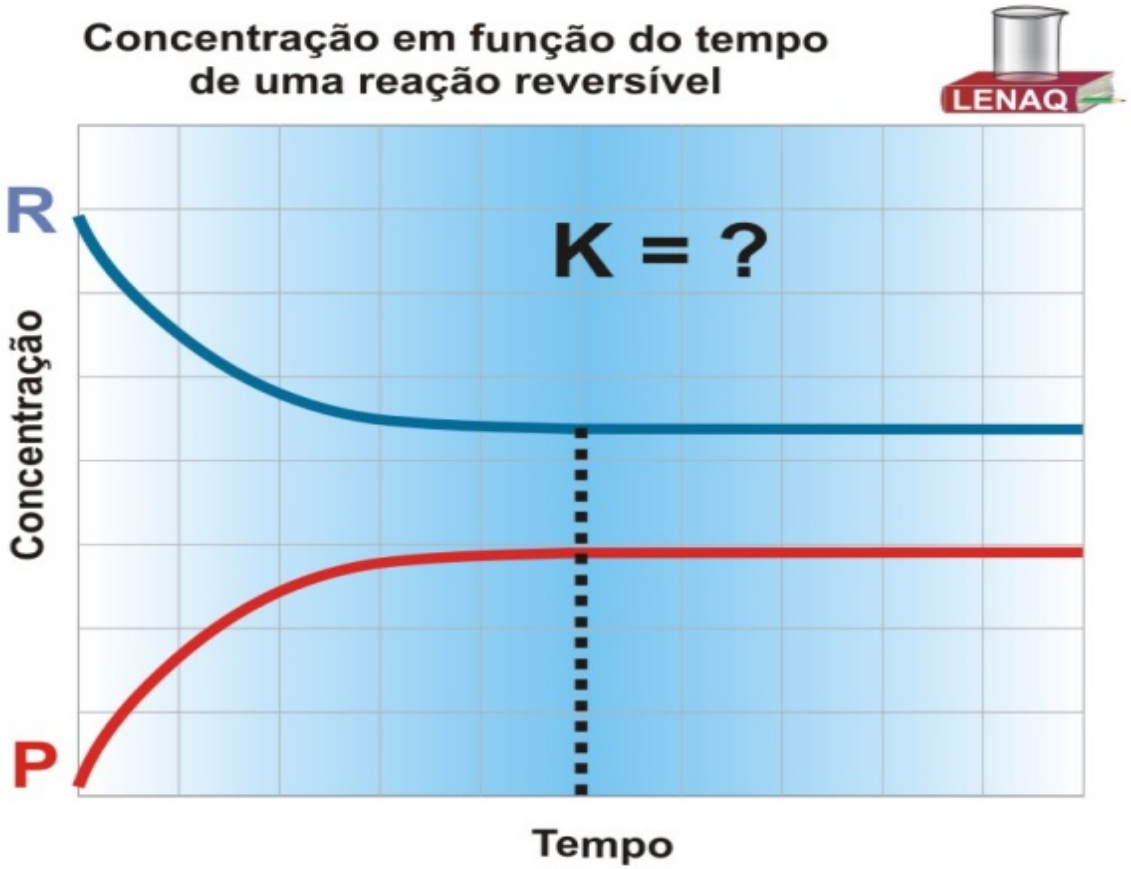
$$K_p = \frac{(P_D)^d (P_E)^e}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

- Relação entre K_c e K_p:

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

- Δn - variação na quantidade de matéria, em mols, de gás na equação química balanceada: soma dos coeficientes dos produtos gasosos menos a soma dos coeficientes dos reagentes gasosos.

Constante de equilíbrio



K >> 1 – reação favorável aos produtos;

K << 1 – reação favorável aos reagentes.

Fonte: Laboratório de Ensino e Aprendizagem de Química / LENAQ - UFSCar.

Concentração x Atividade

Considere uma solução de ácido acético (CH_3COOH) com nitrato de potássio (HNO_3)

Equilíbrio de ionização do ácido acético:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Íons CH_3COO^- e H_3O^+ ficam rodeados de eletrólitos de carga oposta;

Maior dificuldade de recombinação dos íons para formar a molécula não ionizada;

Maior ionização do ácido acético.

Força iônica independe do eletrólito adicionado.

Concentração x Atividade

Considere uma solução de $Hg_2(IO_3)_2$ em água destilada

Equilíbrio de dissociação

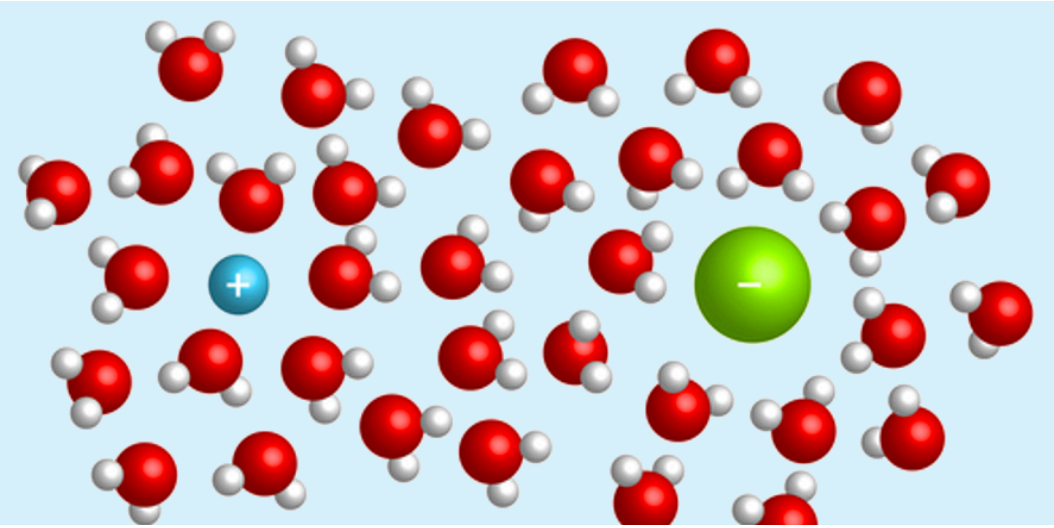
$$Hg_2(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}{}_{(aq)} + 2\ IO_3^{-}{}_{(aq)}$$

$[Hg_2^{2+}] = 6{,}9 \cdot 10^{-7}$ M

Com adição de 0,050M KNO_3 (sal interte),

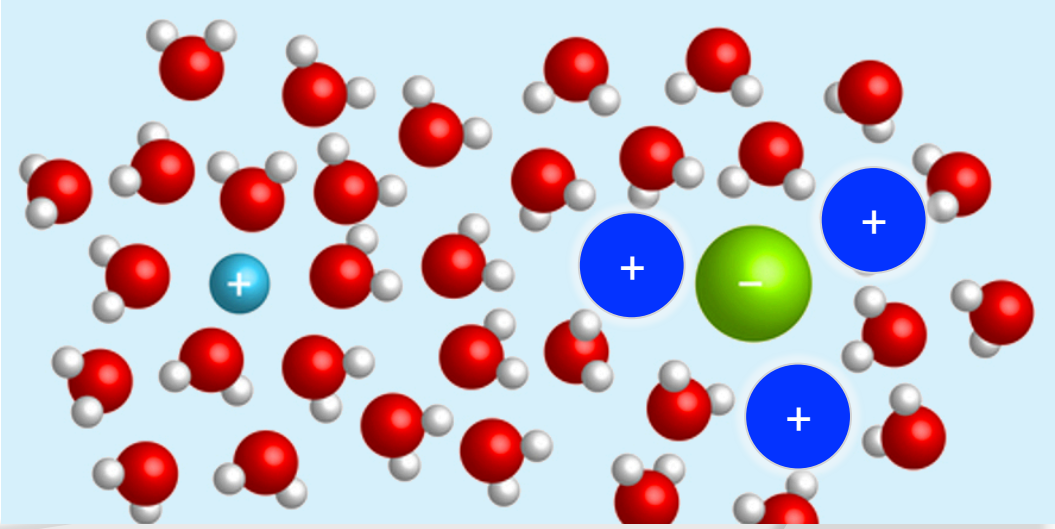
$[Hg_2^{2+}] = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$ M

Concentração x Atividade



Em água destilada

Presença de eletrólito forte



https://manualdaquimica.uol.com.br//fisico-quimica/concentracao-quantidade-materia-ions.htm

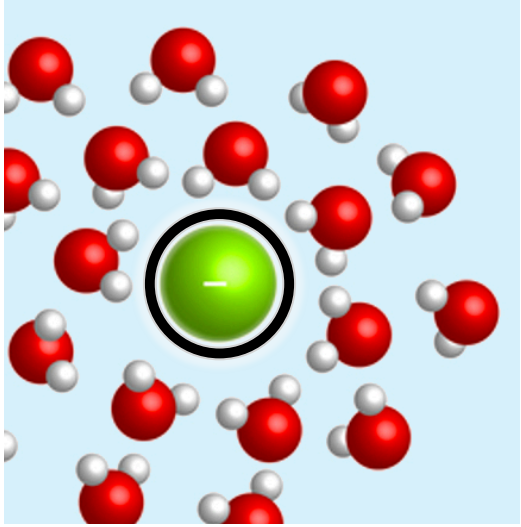
Concentração x Atividade

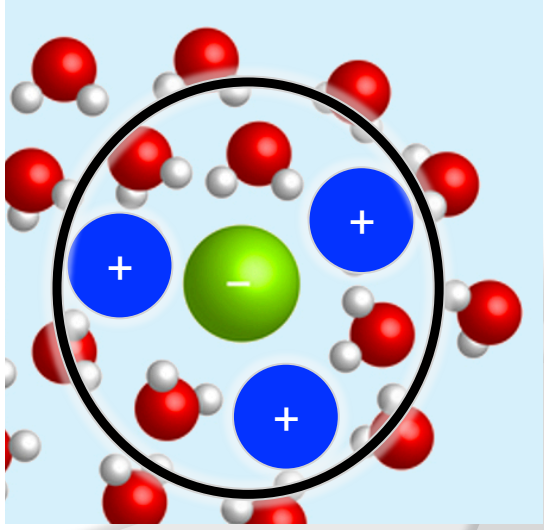
Íons do equilíbrio ficam rodeados de eletrólitos de carga oposta;

Maior dificuldade de recombinação dos íons para formar a molécula não ionizada;

Aumento da atmosfera iônica;

Maior dissociação / ionização.





Atmosfera iônica do ânion sozinho

Menor força iônica

Atmosfera iônica do ânion com eletrólito

Maior força iônica

Concentração x Atividade

Força iônica – medida da concentração total de íons em solução

Não depende do eletrólito adicionado, mas da carga

Força iônica = $\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \ldots) = \frac{1}{2}\Sigma c_i z_i^2$

c_i – concentração das espécies em solução;
z_i – carga das espécies.

Concentração x Atividade

$$wW + xX \qquad yY + zZ$$

$$K = \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_W^w a_X^x}$$

a – Atividade;

grandeza termodinâmica;

Concentração “real” dos íons em solução.

$$a_w = [w] \cdot Y_w$$

Y_w = coeficiente de atividade

Medida do desvio da idealidade

Constante de equilíbrio

- ✓ K da reação na direção direta inverso de K da reação na direção inversa;

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D} \quad K_1$$
$$\mathrm{C} + \mathrm{D} \rightleftharpoons \mathrm{A} + \mathrm{B} \quad K = 1/K_1$$

- ✓ Multiplicar uma reação por n – K é elevada à potência n;

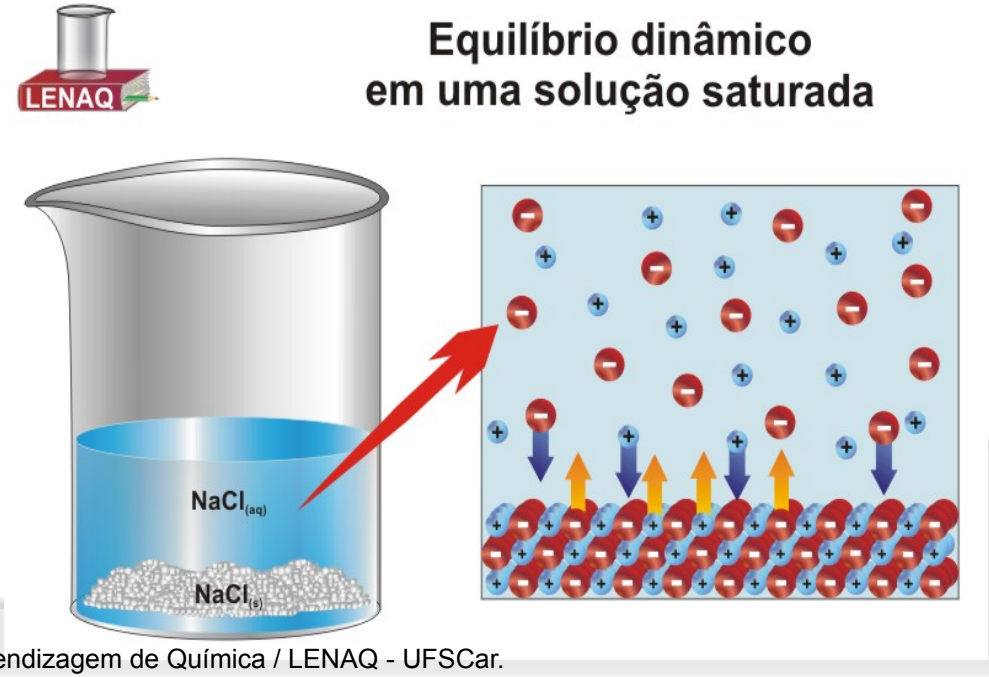
$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D} \quad K_1$$
$$n\mathrm{A} + n\mathrm{B} \rightleftharpoons n\mathrm{C} + n\mathrm{D} \quad K = K_1^n$$

- ✓ Soma de reações químicas – multiplica-se K;

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D} \quad K_1$$
$$\mathrm{C} + \mathrm{F} \rightleftharpoons \mathrm{G} + \mathrm{A} \quad K_2$$
$$\overline{\mathrm{B} + \mathrm{F} \rightleftharpoons \mathrm{D} + \mathrm{G} \quad K_3 = (K_1)(K_2)}$$

Equilíbrios heterogêneos

- ✓ Substâncias em equilíbrio estão em diferentes fases;
- ✓ Sólido ou líquido puro envolvidos em um equilíbrio heterogêneo não têm sua concentração incluída na expressão da constante de equilíbrio;
- ✓ A concentração de um sólido ou de um líquido puro tem um valor constante; a atividade de qualquer líquido ou sólido puro é sempre 1.



Fonte: Laboratório de Ensino e Aprendizagem de Química / LENAQ - UFSCar.

Aplicações das constantes de equilíbrio

- ✓ Permite prever a direção em que uma mistura reacional atinge o equilíbrio;

- ✓ **Quociente de reação**, Q - número obtido a partir da substituição de concentrações de reagentes e produtos, ou pressões parciais, em qualquer ponto de uma reação na expressão da constante de equilíbrio. Portanto, para a reação geral:

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightleftharpoons d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E}$$

$$Q_c = \frac{[\mathrm{D}]^d[\mathrm{E}]^e}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$$

Aplicações das constantes de equilíbrio

Comparação entre os valores de Qc e Kc ou Qp e Kp a uma dada temperatura:

- ✓ Q < K: a concentração dos produtos é muito pequena e a de reagentes é muito grande. A reação atinge o equilíbrio mediante a formação de mais produtos; prosseguindo da esquerda para a direita.
- ✓ Q = K: o quociente da reação é igual à constante de equilíbrio apenas se o sistema estiver em equilíbrio.
- ✓ Q > K: a concentração de produtos é muito grande e a de reagentes é muito pequena. A reação atinge o equilíbrio mediante a formação de mais reagentes; prosseguindo da direita para a esquerda.

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightleftharpoons d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E}$$

$$Q_c = \frac{[\mathrm{D}]^d[\mathrm{E}]^e}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$$

Cálculo da constante de equilíbrio

A uma determinada temperatura, são colocados 5,0 mols de N_2O em um recipiente fechado de 1,00 L, de forma que ocorra a sua decomposição de acordo com a reação:

$$2\ N_2O_{(s)} \rightleftharpoons 2\ N_{2(g)} + O_{2(g)}$$

Quando o equilíbrio é estabelecido, resta 1,10 mol de N_2O. Calcule a constante de equilíbrio para esta reação nessa temperatura.

	N_2O	**N_2**	**O_2**
Nº de mol inicial			
Nº de mol que reagiu			
Nº de mol que formou			
Nº de mol no equilíbrio			
Concentração no equilíbrio			

Cálculo da constante de equilíbrio

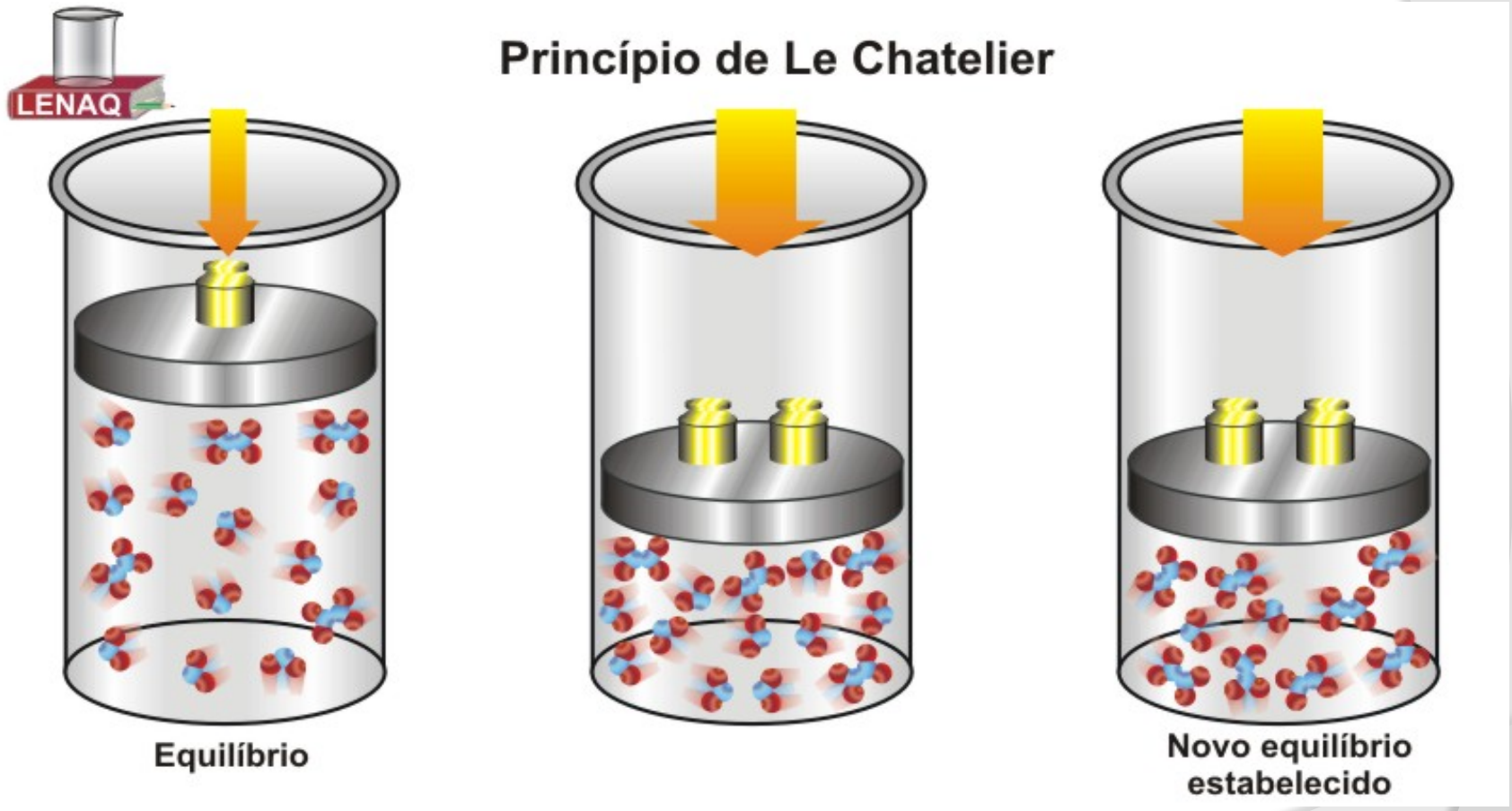
	N_2O	N_2	O_2
Nº de mol inicial	5,00	0	0
Nº de mol que reagiu	3,90	-	-
Nº de mol que formou	-	3,90	1,95
Nº de mol no equilíbrio	1,10	3,90	1,95
Concentração no equilíbrio	1,10 M	3,90 M	1,95 M

$$K = [N_{2(g)}]^2 \cdot [O_{2(g)}]$$

$$K = (3{,}90)^2 \cdot (1{,}95)$$

$$K = 29{,}66\ M^3 \text{ ou } 29{,}7$$

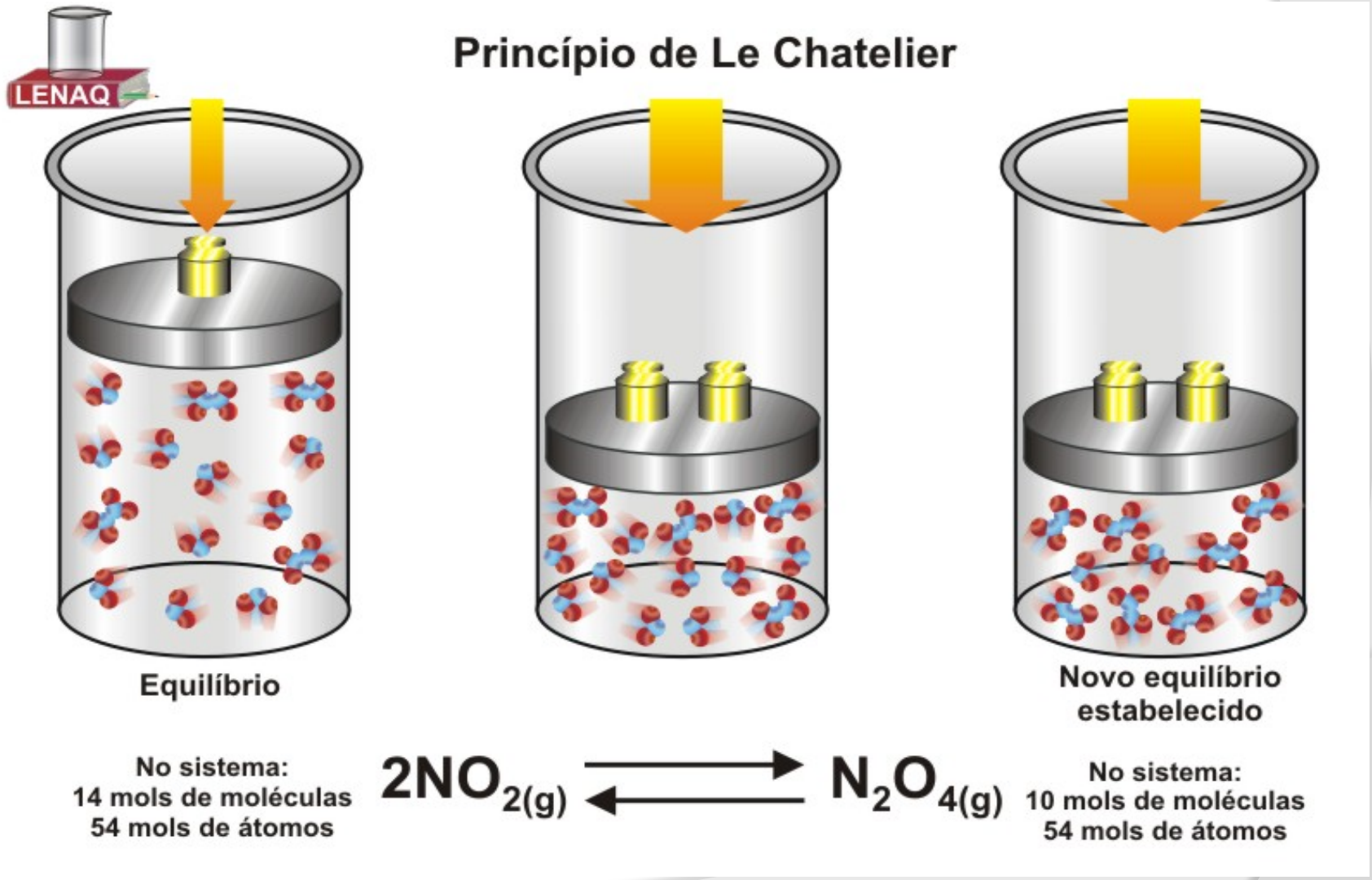
Princípio de Le Châtelier



*

Fonte: Laboratório de Ensino e Aprendizagem de Química / LENAQ - UFSCar.

Princípio de Le Châtelier



*

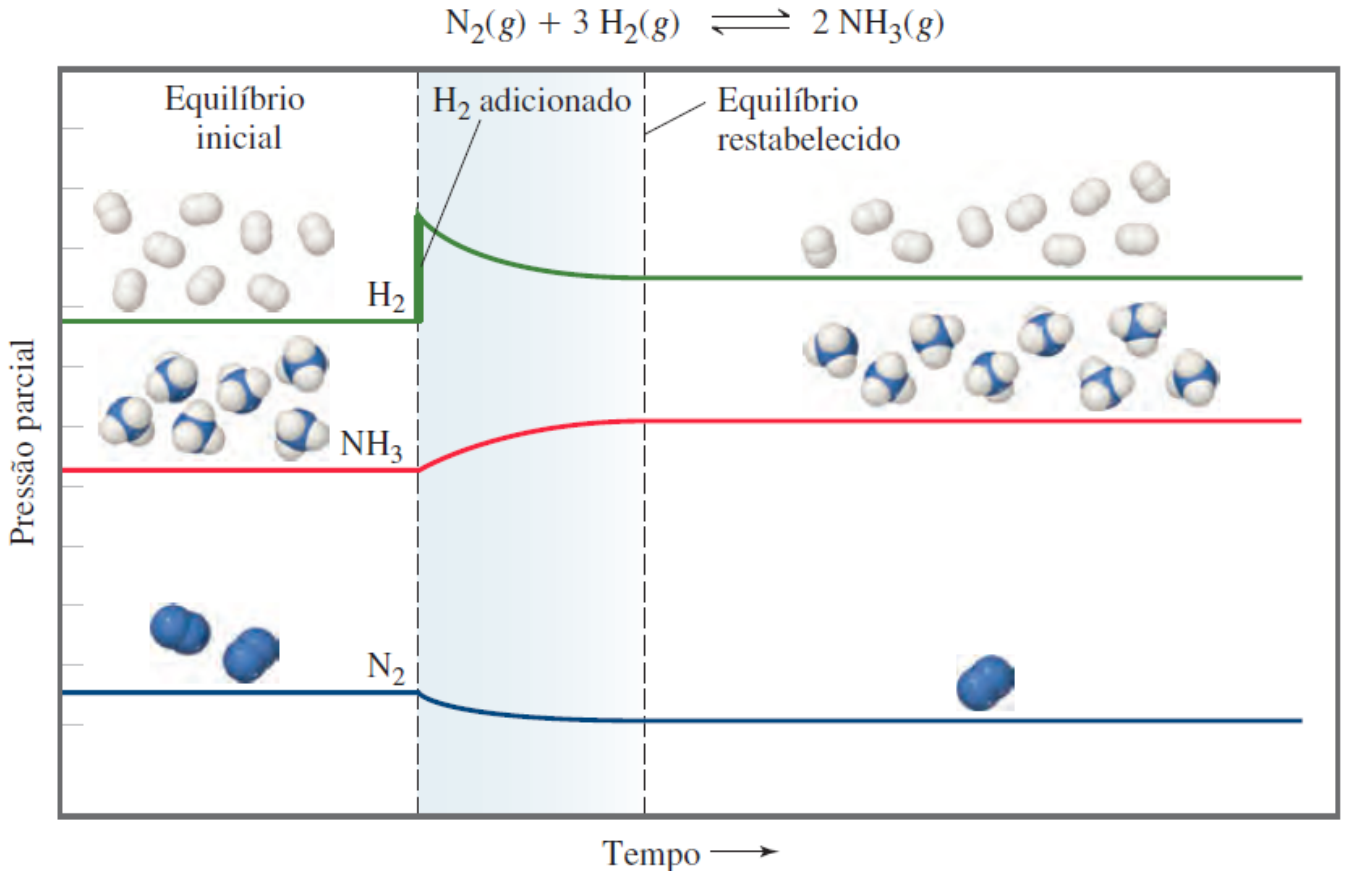
Fonte: Laboratório de Ensino e Aprendizagem de Química / LENAQ - UFSCar.

Princípio de Le Châtelier

- ✓ Quando o estado de equilíbrio é perturbado, as concentrações de reagentes e produtos mudam ao longo do tempo para se adaptar à nova situação;

- ✓ A constante de equilíbrio permanece igual;

Princípio de Le Châtelier



- ✓ Aumento na concentração de uma substância do equilíbrio (reagente ou produto) - sistema reage para consumir um pouco dessa substância;
- ✓ Equilíbrio desloca no sentido oposto do que foi adicionado.

BRADY, J. E.; RUSSELL, J. W.; HOLUM, J. R. **Química: a matéria e suas transformações.** LTC, 2000, 2vol.

Princípio de Le Châtelier

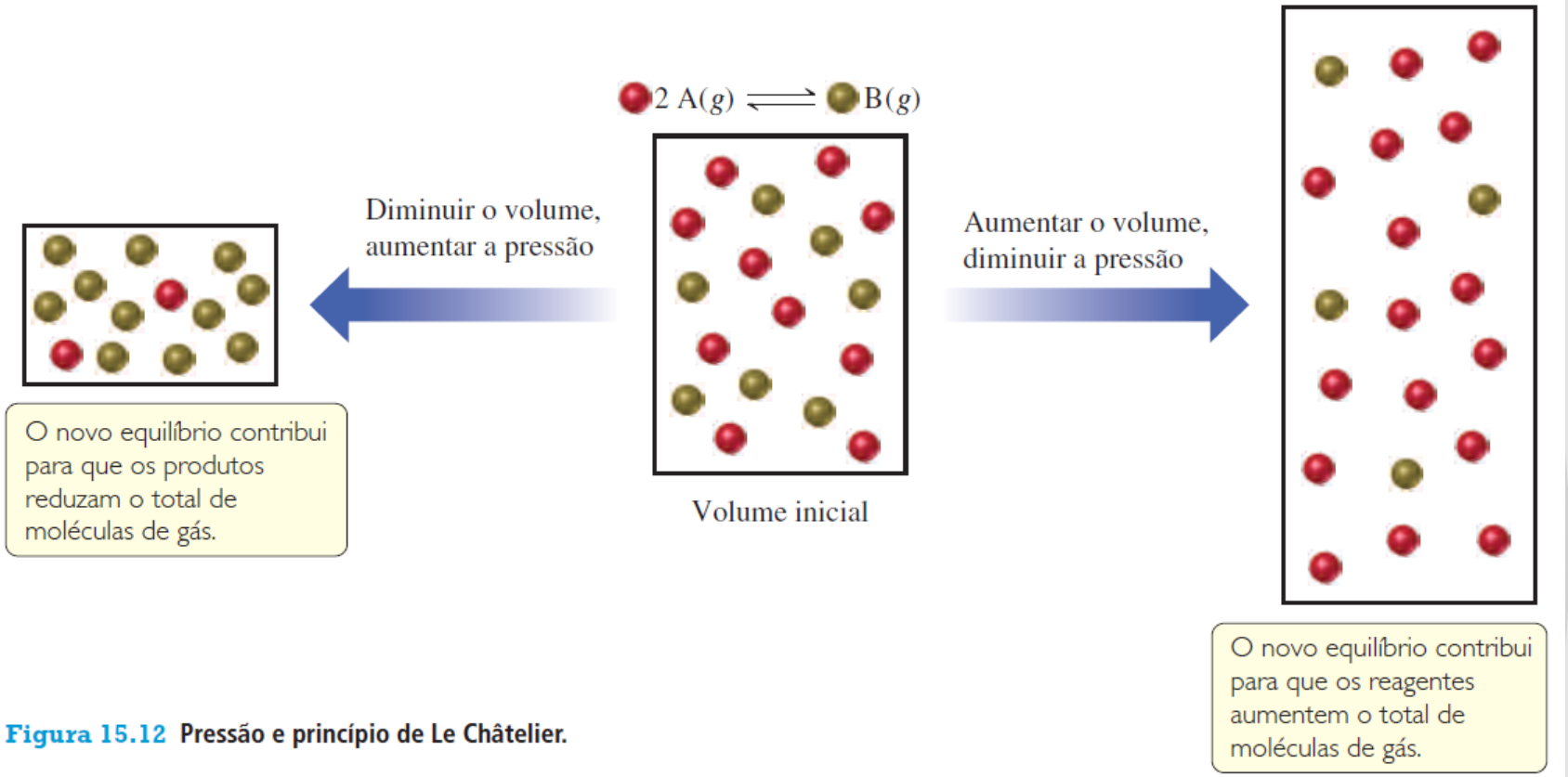


Figura 15.12 **Pressão e princípio de Le Châtelier.**

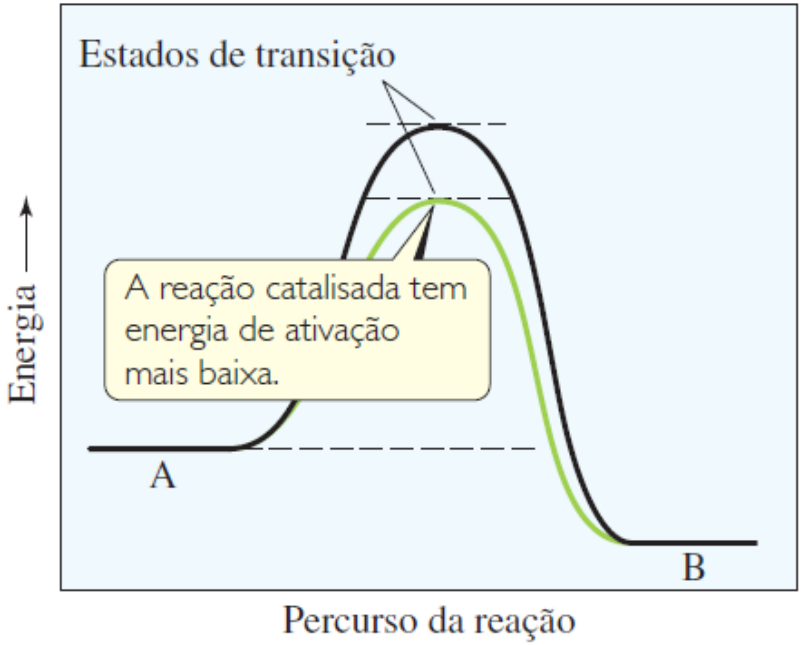
- ✓ Aumento da pressão total de um sistema gasoso em equilíbrio:
  - ✓ Sistema desloca sua posição de equilíbrio para reduzir a pressão;
  - ✓ Sistema se desloque na direção em que se reduz o número de moléculas do gás.

BRADY, J. E.; RUSSELL, J. W.; HOLUM, J. R. **Química: a matéria e suas transformações.** LTC, 2000, 2vol.

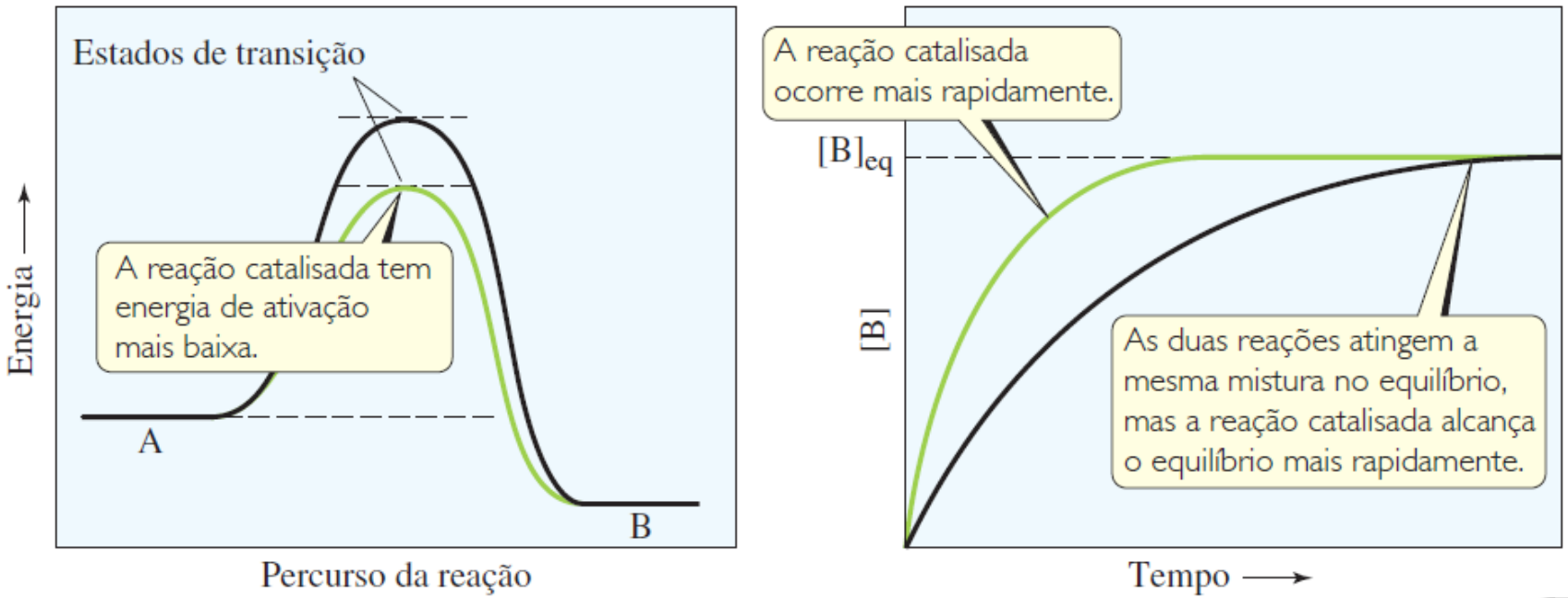
Princípio de Le Châtelier

- ✓ K não se altera com variações nas concentrações ou nas pressões parciais;
- ✓ K se altera com variações de temperatura.
- ✓ Reação endotérmica: considera-se o calor como um reagente;
- ✓ Reação exotérmica: considera-se o calor um produto;
- ✓ Aumento da temperatura de um sistema em equilíbrio:
  - ✓ Como adicionar reagente a uma reação endotérmica, ou um produto a uma reação exotérmica.

Princípio de Le Châtelier



Princípio de Le Châtelier



- ✓ Um catalisador aumenta a velocidade com que o equilíbrio é atingido, mas não altera a composição da mistura no equilíbrio, nem a constante de equilíbrio.

BRADY, J. E.; RUSSELL, J. W.; HOLUM, J. R. **Química: a matéria e suas transformações.** LTC, 2000, 2vol.