

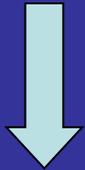


# EQUILÍBRIO QUÍMICO

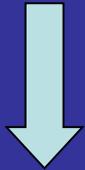


# Transformações da Matéria

**Físicas**



**Mudanças dos  
Estados de  
Agregação**



**Sólido**  
**Líquido**  
**Gás**

**Químicas**



**Reações  
Químicas**



**Térmica**  
**Fotoquímica**  
**Eletroquímica**

**Nucleares**



**Reações  
Nucleares**



**Fusão**  
**Fissão**

# Reações Químicas

**Reagentes → Produtos**

**Ocorre em uma  
determinada condição?**

**Ocorre em que  
extensão?**

**(quanto forma?)**

**Ocorre com qual  
velocidade?**

**(rápido/lento?)**



Ocorre? **X**

## Reagentes → Produtos



Ocorre? ✓

Ocorre em que extensão?

✓ Completamente

Ocorre com qual velocidade?

Moderada/Rápida

## Reação inversa:



Ocorre? **X**



- Completa
- Irreversível
- Controle termodinâmico



Ocorre?

Depende!!



Nunca

✓ Ativação/Catalisador

Ocorre em que  
extensão?

✓ Completamente

Ocorre com  
qual  
velocidade?

Extremamente Rápida  
(explosiva)

Reação inversa:



Ocorre? **X**



- Completa**
- Irreversível**
- Controle cinético**



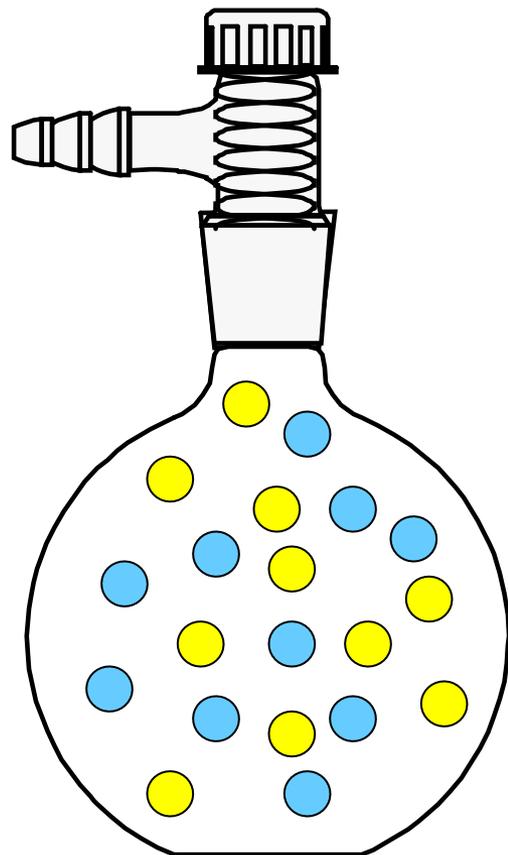
Ocorre? ✓

Ocorre em que  
extensão?

✓ Parcialmente

Ocorre com qual  
velocidade?

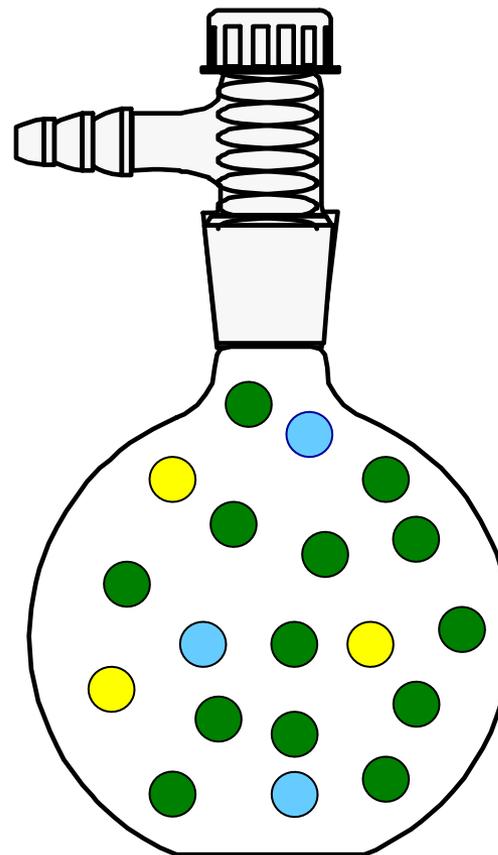
Moderada



$H_2 =$  ●

$I_2 =$  ●

$HI =$  ●



$T = 525\text{ }^\circ\text{C}$

t	$H_2$	$I_2$	HI
inic.	$1 \times 10^{-3}\text{ M}$	$1 \times 10^{-3}\text{ M}$	0

t	$H_2$	$I_2$	HI
final	$0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$	$0,3 \times 10^{-3}\text{ M}$	$1,3 \times 10^{-3}\text{ M}$

## Reação inversa:



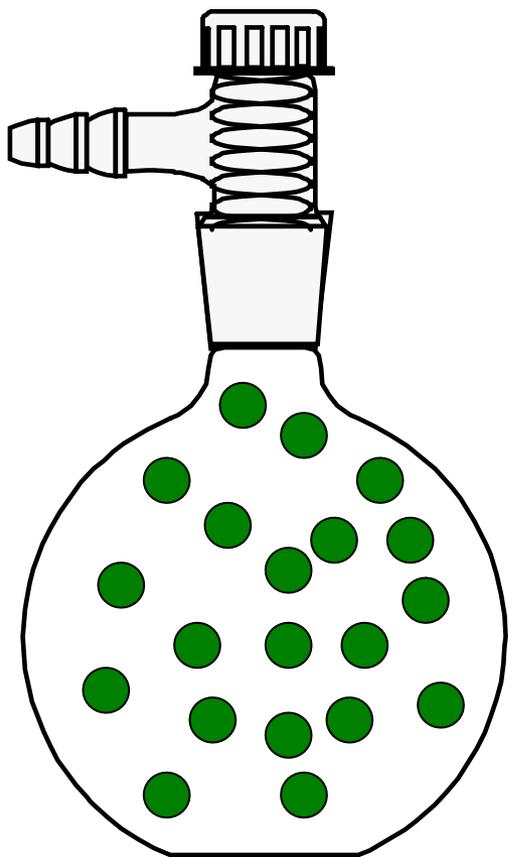
Ocorre? ✓

Ocorre em que  
extensão?

✓ Parcialmente

Ocorre com  
qual  
velocidade?

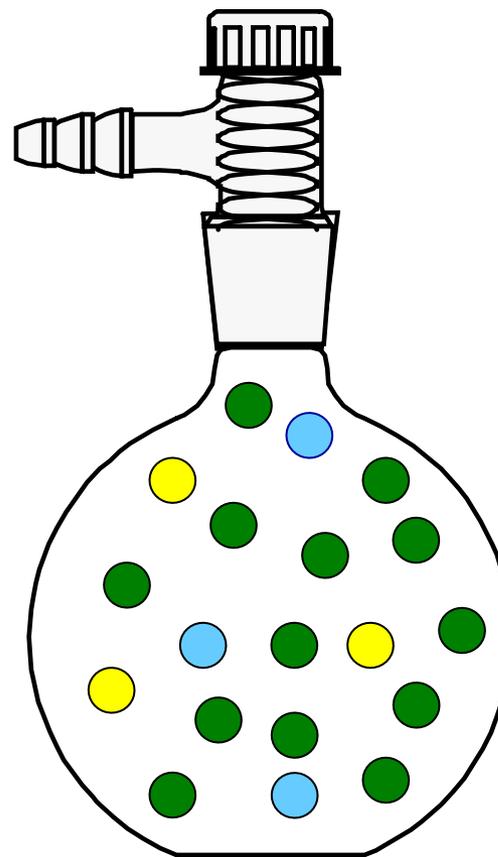
Moderada



$H_2 =$  

$I_2 =$  

$HI =$  



$T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$

t	HI	$H_2$	$I_2$
inic.	$2 \times 10^{-3} \text{ M}$	0	0

t	HI	$H_2$	$I_2$
final	$1,3 \times 10^{-3}$	$0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$	$0,3 \times 10^{-3} \text{ M}$



Formação HI

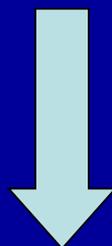


Decomposição HI

- ❑ Incompleta
- ❑ Reversível
- ❑ Controle Termodinâmico



## Reação em equilíbrio



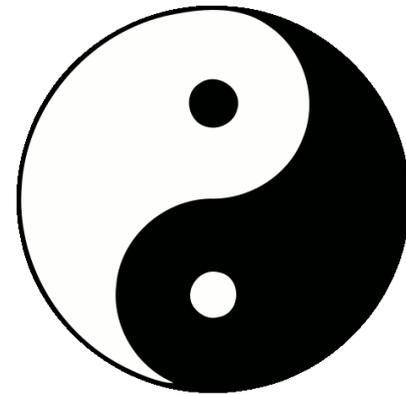
Processo reversível no qual as quantidades dos reagentes e produtos não mudam após ter sido estabelecido o estado de equilíbrio em uma determinada condição

# Natureza do Equilíbrio

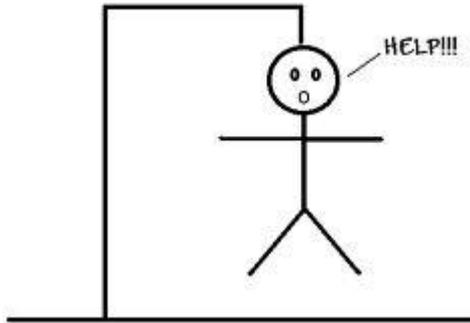
Equilíbrio Estático



Equilíbrio Dinâmico



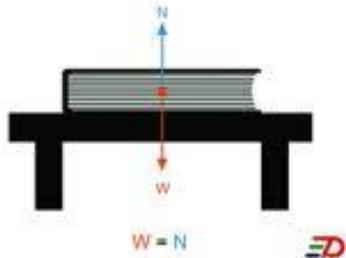
# Equilíbrio Estático

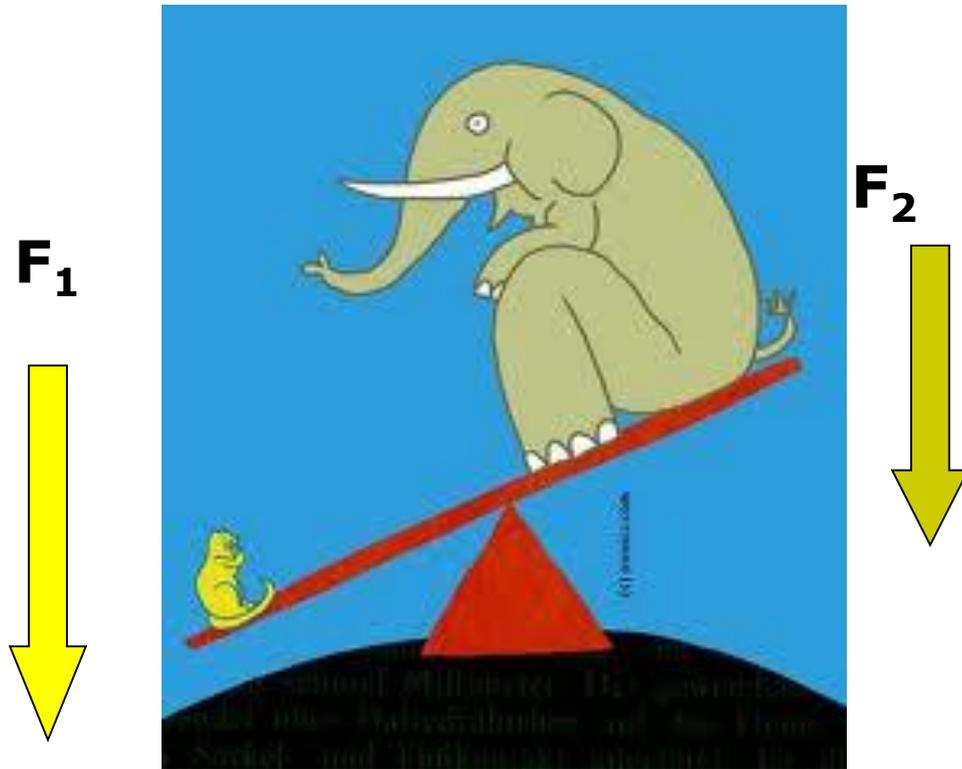


$$F_1 = F_2$$

## Balanced Force (1)

Book resting on a table

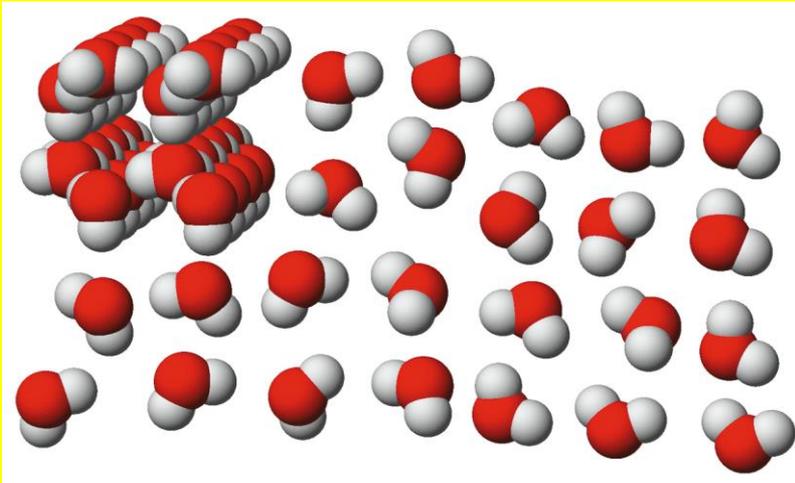




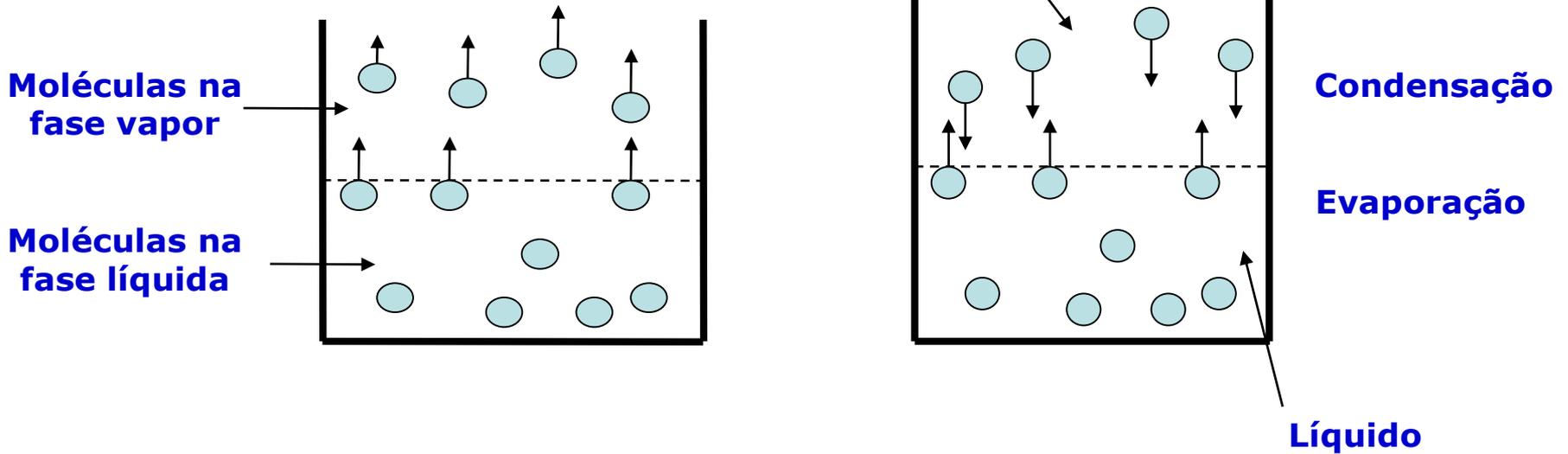
$$F_1 > F_2$$

# Dinâmico

## Equilíbrio entre fases



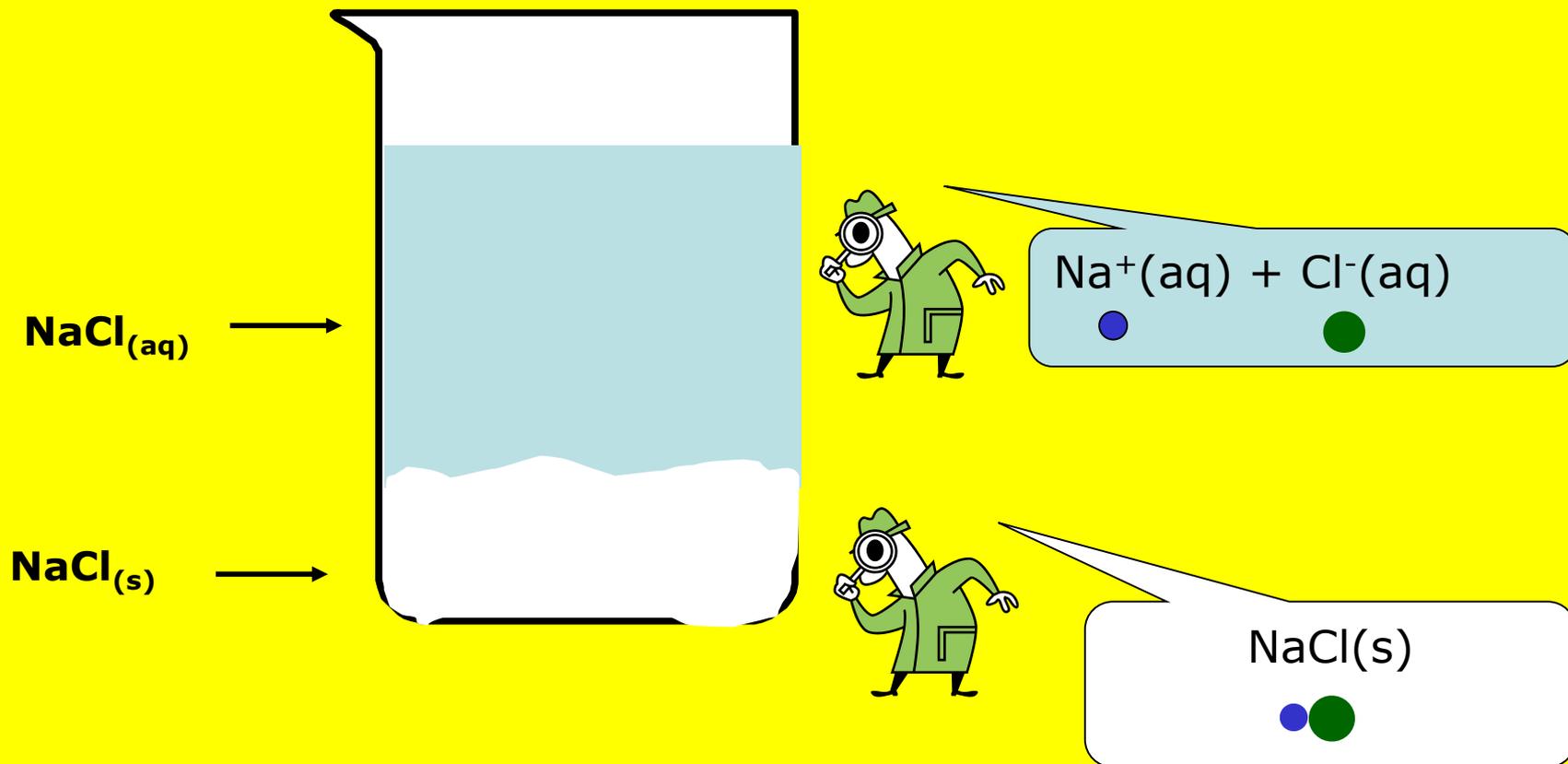
# Equilíbrio Líquido-Vapor



**Pressão de Vapor de um Líquido!!!!**

# Como Provar que o Equilíbrio é Dinâmico?

## Solubilidade: Solução Saturada NaCl



**$^{35}\text{Cl}$  isótopo mais estável.**

**Portanto com uma amostra de NaCl comum:**

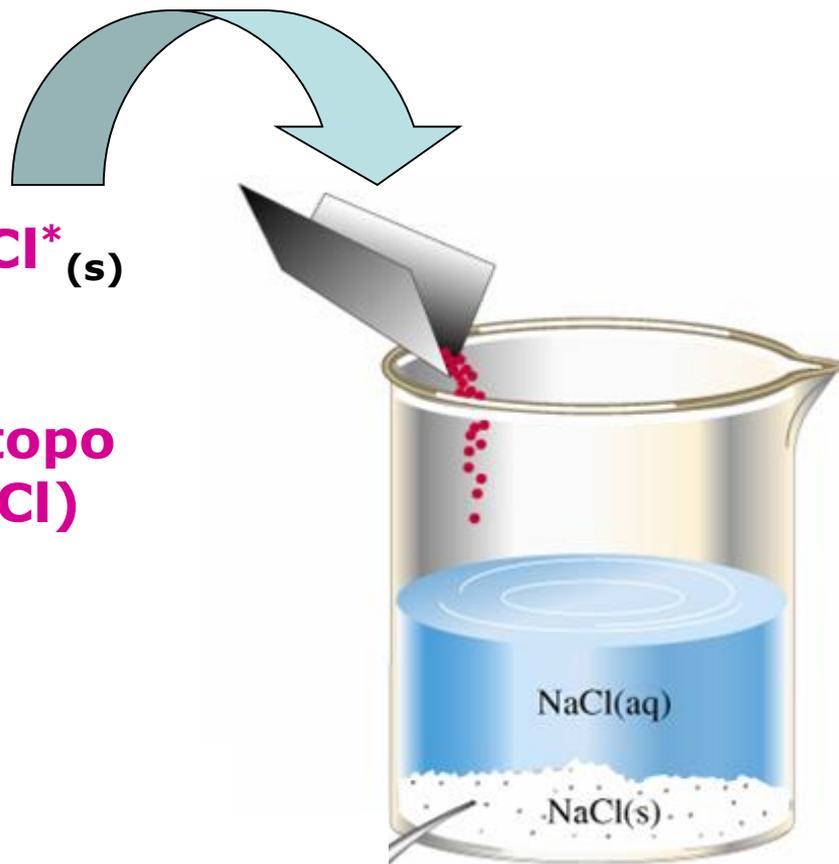
**☐ Sólido  $\text{Na}(^{35}\text{Cl})$**

**☐ Solução  $^{35}\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$**

# Adição de $\text{NaCl}^*_{(s)}$ a uma solução saturada de $\text{NaCl}$ com corpo de fundo

Adição de  $\text{NaCl}^*_{(s)}$

Onde  $\text{Cl}^*$  = isótopo radioativo ( $^{36}\text{Cl}$ )



Estático: O que deve ocorrer após um determinado tempo?

Dinâmico: O que deve ocorrer após um determinado tempo?





**Estático: O que deve ocorrer após um determinado tempo?**

**Composição do sólido:  $\text{NaCl}_{(s)} + \text{NaCl}^*_{(s)}$**

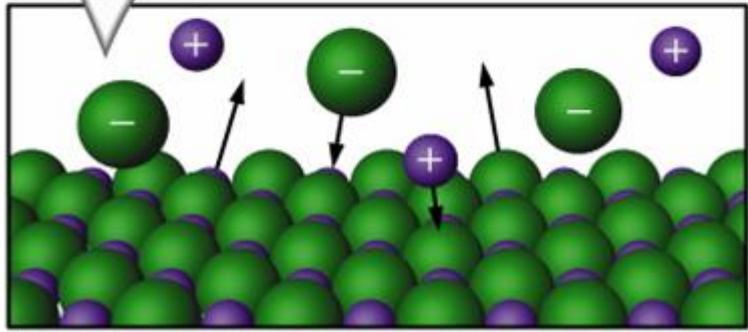
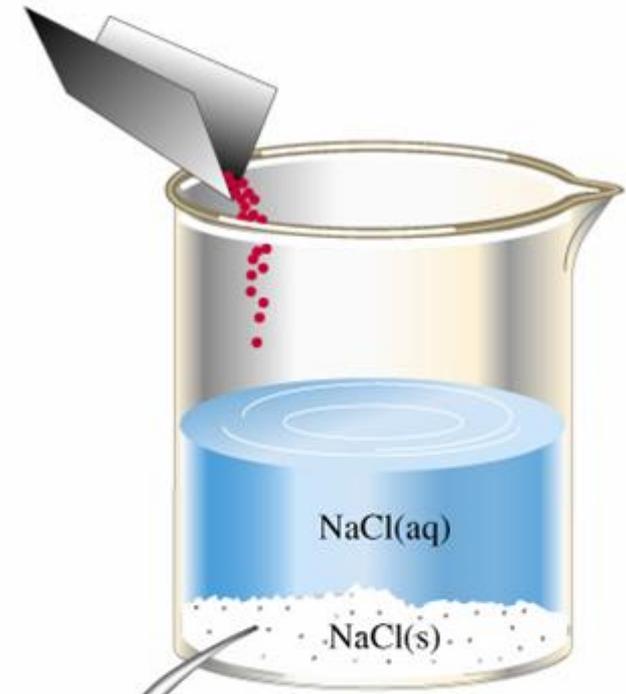
**Composição da solução:  $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$**



**Dinâmico: O que deve ocorrer após um determinado tempo?**

**Composição do sólido:  $\text{NaCl}_{(s)} + \text{NaCl}^*_{(s)}$**

**Composição da solução:  $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} + \text{Cl}^{-*}_{(aq)}$**



# **A Constante de Equilíbrio**

**Enfoque Macroscópico da Observação do Estabelecimento do Equilíbrio Químico**

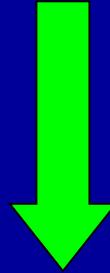


**Enfoque Cinético**

**Achtung!!!**

**Attenzione!!!**

**Caution!!!**



**Origem microscópica do equilíbrio químico:  
TERMODINÂMICA**

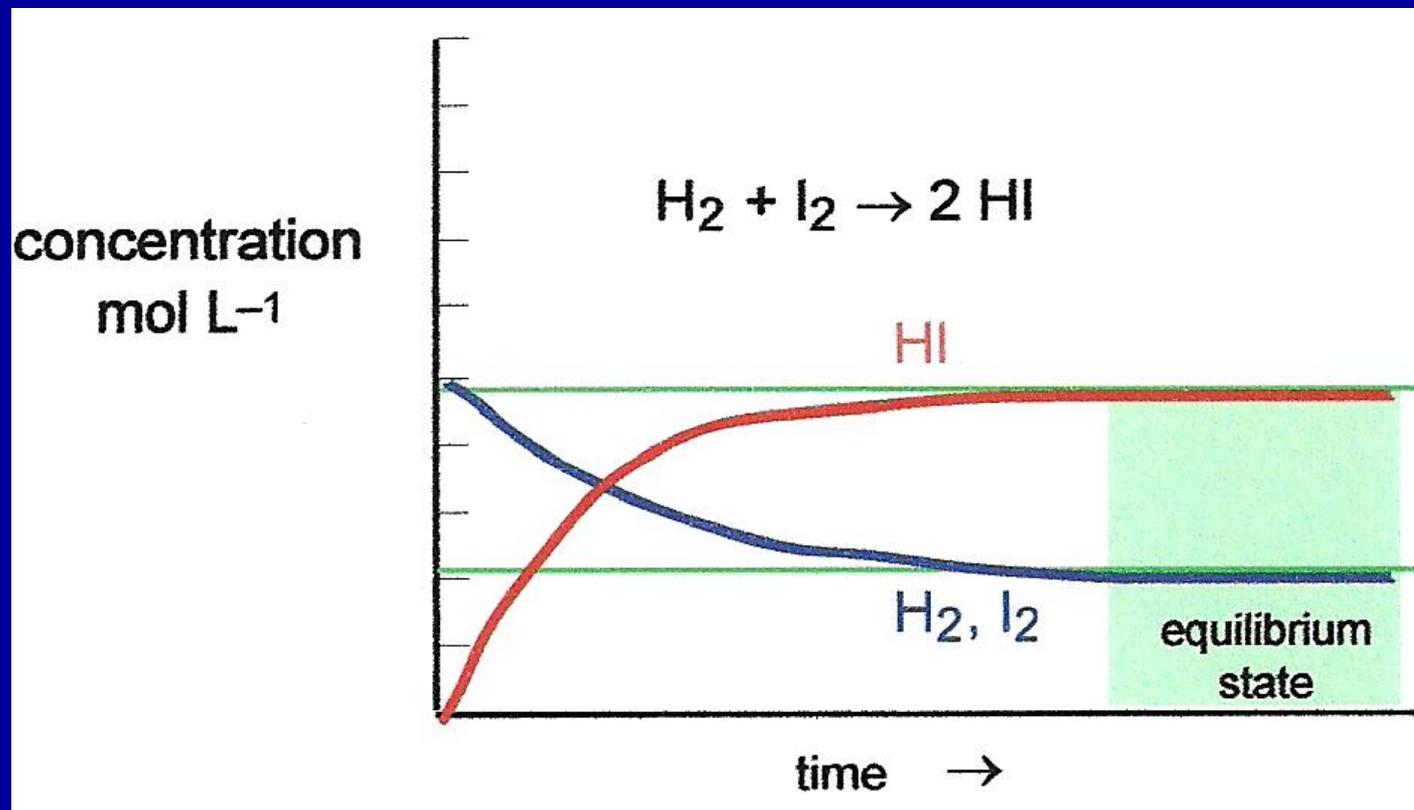
# **Observação Cinética do Estabelecimento do Equilíbrio**

$t = 0$

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

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

$HI = 0$



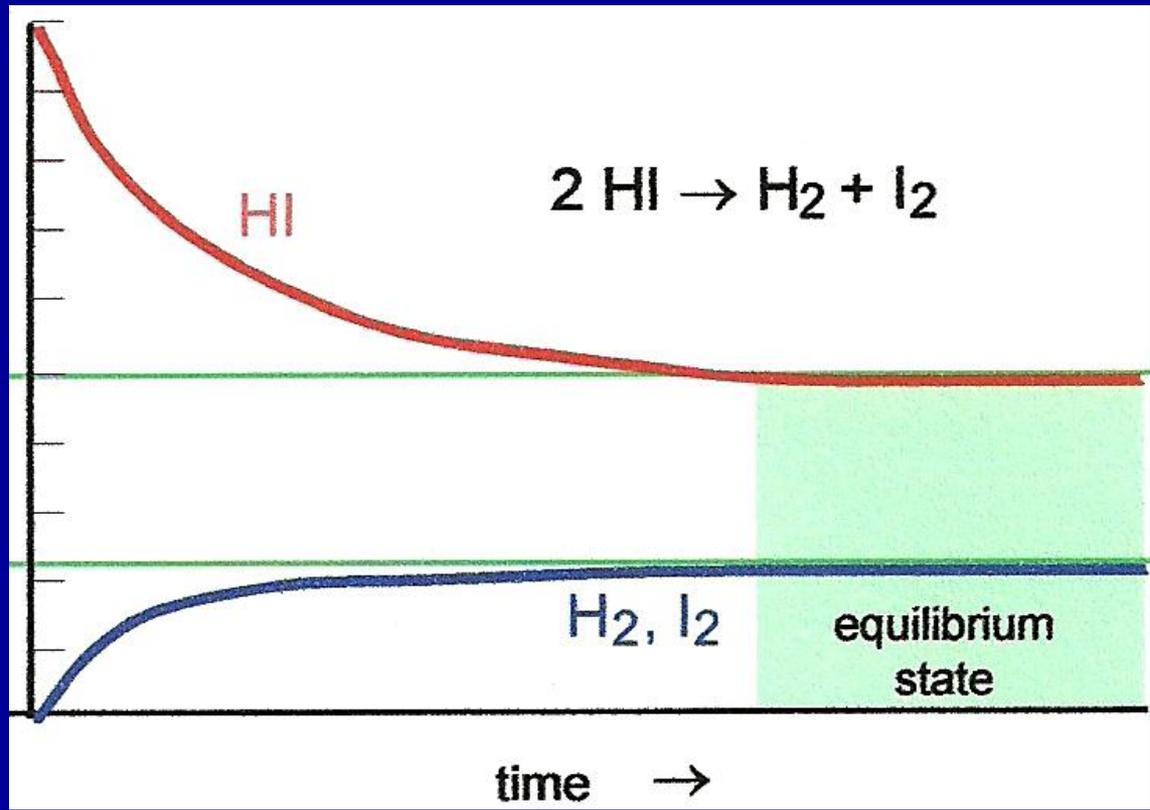
$t = 0$

$\text{HI} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$

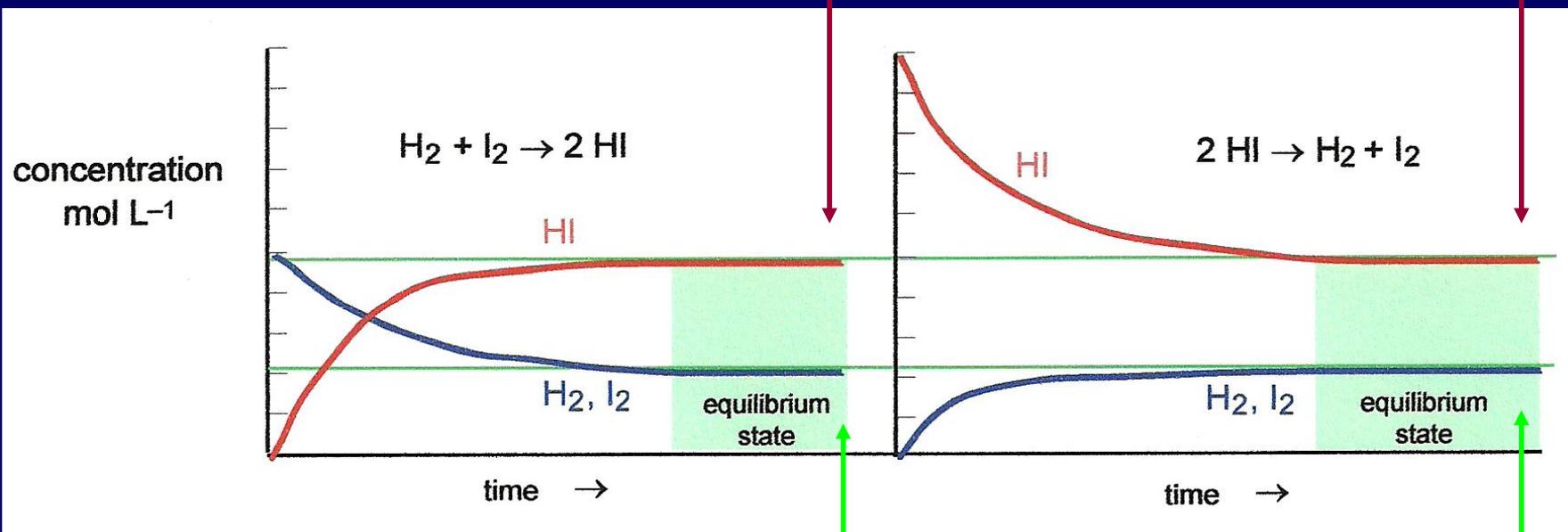
$\text{H}_2 = 0$

$\text{I}_2 = 0$

concentration  
 $\text{mol L}^{-1}$

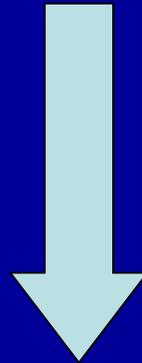


mesma composição no estado de equilíbrio



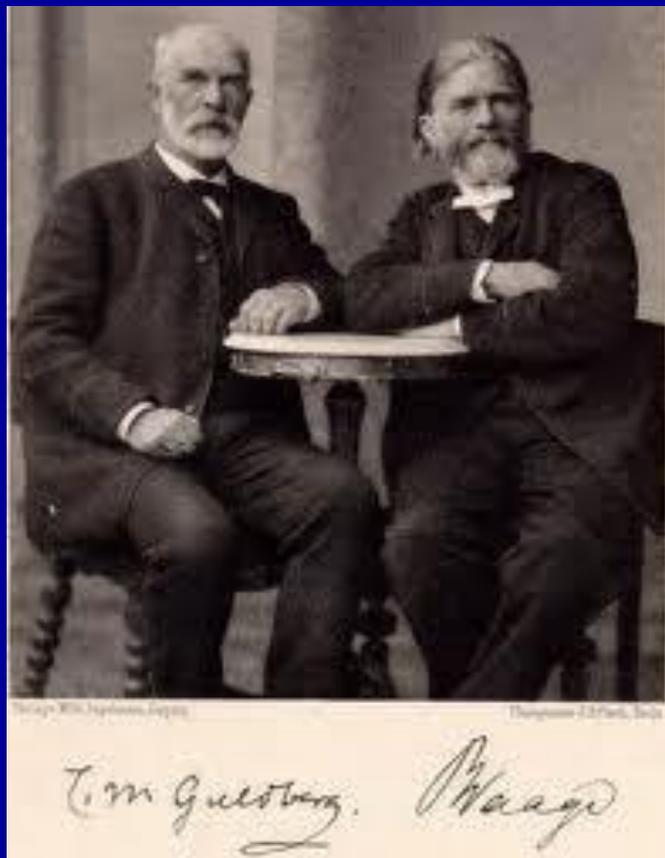
mesma composição no estado de equilíbrio

**A Constante de Equilíbrio**



**Aspectos Quantitativos**

# Lei da Ação das Massas: Guldberg e Waage



Estudos  $\approx$  1865-1879

No estado de equilíbrio:

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

Para uma reação genérica:



Constante de Equilíbrio para a reação direta



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

Para uma reação genérica:



Constante de Equilíbrio para a reação inversa



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

# Achtung!!! Attenzione!!! Caution!!!

Erro comum apresentado em muitos livros!!!

$$v_d = v_i$$

$$k_d[A]^a[B]^b = k_i[C]^c[D]^d$$

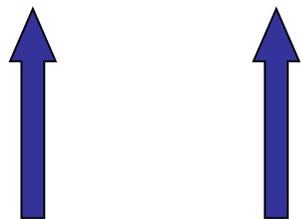
$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

$$\frac{k_d}{k_i} = K_{eq} = K_d$$

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



**Coeficientes estequiométricos  
não são normalmente os  
encontrados na Lei de  
Velocidade**



$$\text{Rate} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n$$
Two yellow arrows pointing downwards from the exponents 'm' and 'n' in the rate law to the chemical equation above.

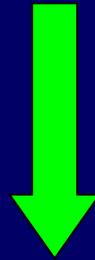
$$K_d = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

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



$$K_i = \frac{1}{K_d} = (K_d)^{-1}$$

**$K_{eq}$  independe do mecanismo (cinética)**



**$K_{eq}$  é uma constante termodinâmica**

Exemplo  $K_{eq}$ :



$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

<b>EXPERIMENTO 1 (210 °C/recipiente 10L)</b>			
	<b>CO<sub>(g)</sub></b>	<b>H<sub>2(g)</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub></b>
<b>Conc. Inicial (M)</b>	<b>0,100</b>	<b>0,100</b>	<b>0,000</b>
<b>Conc. Equilíbrio (M)</b>	<b>0,0911</b>	<b>0,0822</b>	<b>0,00892</b>

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = K_{\text{exp1}} = \frac{[0,00892]}{[0,0911][0,0822]^2} = 14,5$$

<b>EXPERIMENTO 2 (210 °C/recipiente 10L)</b>			
	<b>CO<sub>(g)</sub></b>	<b>H<sub>2(g)</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub></b>
<b>Conc. Inicial (M)</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,100</b>
<b>Conc. Equilíbrio (M)</b>	<b>0,0753</b>	<b>0,151</b>	<b>0,0247</b>

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = K_{\text{exp2}} = \frac{[0,0247]}{[0,0753][0,151]^2} = 14,5$$

<b>EXPERIMENTO 3 (210 °C/recipiente 10L)</b>			
	<b>CO<sub>(g)</sub></b>	<b>H<sub>2(g)</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>OH<sub>(g)</sub></b>
<b>Conc. Inicial (M)</b>	<b>0,100</b>	<b>0,100</b>	<b>0,100</b>
<b>Conc. Equilíbrio (M)</b>	<b>0,138</b>	<b>0,176</b>	<b>0,0620</b>

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = K_{\text{exp3}} = \frac{[0,0620]}{[0,138][0,176]^2} = 14,5$$



Definição **termodinâmica** utiliza *atividades (a)* ao invés de concentração ou pressões parciais.

**Para uma reação genérica:**



$$K_{eq} = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}{a_{\text{CO}} (a_{\text{H}_2})^2}$$

$$K_{eq} = \frac{a_{CH_3OH}}{a_{CO} (a_{H_2})^2}$$

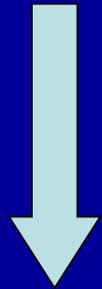
$$a_{CH_3OH} = \frac{[CH_3OH]}{c^\circ}$$

$$a_{CO} = \frac{[CO]}{c^\circ}$$

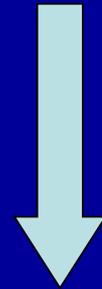
$$a_{H_2} = \frac{[H_2]}{c^\circ}$$

$c^{\circ}$  = concentração padrão

Para uma solução ideal:



$c^{\circ} = 1 \text{ M}$



$c^{\circ} = 1 \text{ atm}$

## Atividades (a) para o Exp. 3

EXPERIMENTO 3 (210 °C/recipiente 10L)			
	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	CH <sub>3</sub> OH <sub>(g)</sub>
Conc. Inicial (M)	0,100	0,100	0,100
Conc. Equilíbrio (M)	0,138	0,176	0,0620

$$a_{CH_3OH} = \frac{[CH_3OH]}{c^\circ} = \frac{0,0620M}{1M} = 0,0620$$

$$a_{H_2} = \frac{[H_2]}{c^\circ} = \frac{0,176M}{1M} = 0,176$$

$$a_{CO} = \frac{[CO]}{c^\circ} = \frac{0,138M}{1M} = 0,138$$

$$K_{\text{exp 3}} = \frac{[0,0620]}{[0,138][0,176]^2} = 14,5$$

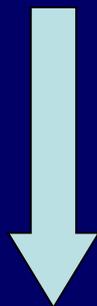
**Ainda sobre coeficientes de atividade:**

**Líquidos e Sólidos Puros**



$$a = 1$$

## Balanceamento de Equações e $K_{eq}$

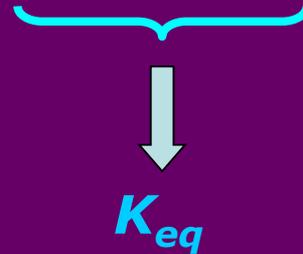


x2





$$K''_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]^2}{[\text{CO}]^2[\text{H}_2]^4} = \left( \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} \right)^2$$



$$K''_{eq} = (K_{eq})^2$$

$$K''_{eq} = (14,5)^2 = 2,10 \times 10^2$$

# Gases: Pressões Parciais e Constantes de Equilíbrio

$$P_X \propto [X]$$

$P_X$  = pressão parcial de X

$[X]$  = concentração molar de X

Para gases muitas vezes conveniente usar  $K_p$



$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^2}$$

## Relação entre $K_p$ e $K_c$

Concentração Molar:

$$c = \frac{n}{V}$$

Lei dos Gases Ideais:

$$PV = nRT$$

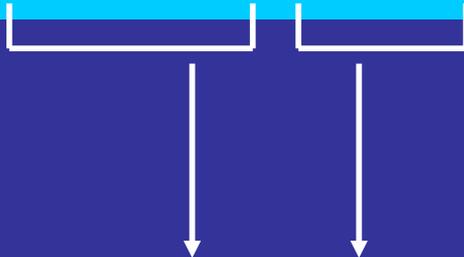
Concentração Molar de gás em um volume  $V$ :

$$c = \frac{n}{V} = \frac{PV}{RTV} = \frac{P}{RT}$$

Considerando o sistema:



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \frac{\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{RT}}{\frac{P_{\text{CO}}}{RT} \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{RT} \right)^2} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^2} \times \frac{1}{\left( \frac{1}{RT} \right)^3}$$


$$K_c = K_p (RT)^2$$

$$K_c = K_p (RT)^2$$

**Generalizando para uma reação gasosa qualquer tem-se:**

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

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

$$\Delta n = n_{prod} - n_{rea}$$

# Equilíbrios que envolvem líquidos ou sólidos puros

**Expressão da constante de equilíbrio em equilíbrios heterogêneos**



**A expressão da constante de equilíbrio não inclui termos de concentração para líquidos ou sólidos puros**

## A) Concentração de sólidos ou líquidos puros não muda

Cálculo da concentração molar pex H<sub>2</sub>O:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{(n)(MM)}{V} = (c)(MM)$$

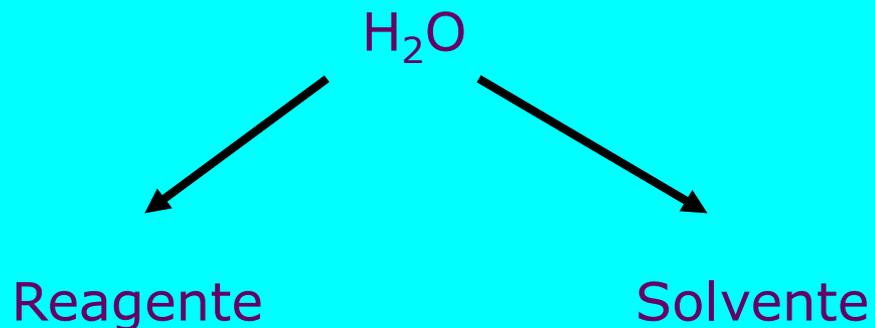
$$c = \frac{d}{MM}$$

$$d_{H_2O} = 1,00(g/mL) = 1000,0(g/L)$$

$$MM_{H_2O} = 18(g/mol)$$

$$c = \frac{d}{MM} = \frac{1000,0(g/L)}{18(g/mol)} = 55,55(mol/L) = 55,55M$$

## Exemplo: reações de hidrólise

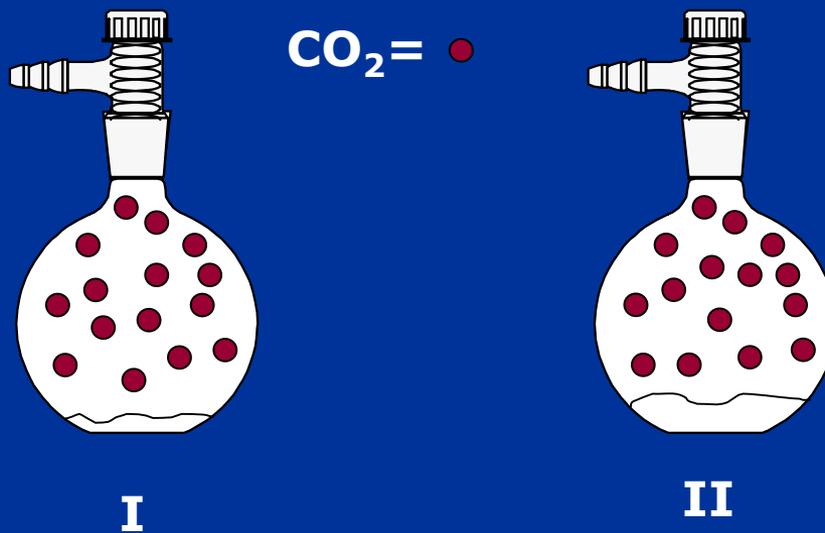


$$K = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

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



$$P_{\text{CO}_2}^I = P_{\text{CO}_2}^{II}$$

# Equilíbrios Heterogêneos: Constante de Equilíbrio e Atividades

$$K = \frac{(a_{CaO(s)})(a_{CO_2(g)})}{a_{CaCO_3(s)}}$$

Líquidos e Sólidos Puros:  $a=1$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{CaO(s)} = 1 \\ a_{CaCO_3(s)} = 1 \end{array} \right.$$

$$K = a_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P^0} = \frac{P_{CO_2}}{1atm} = P_{CO_2}$$

## Combinando Constantes de Equilíbrio



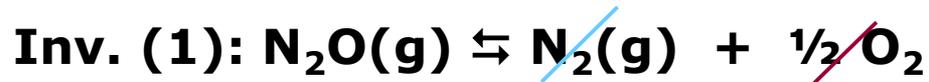
$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}}$$



$$K = 2,7 \times 10^{-18}$$



$$K = 4,7 \times 10^{-31}$$



$$K_1^{\text{Inv}} = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$K_1^{Inv} \times K_2 = \frac{[N_2][O_2]^{1/2}}{[N_2O]} \times \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

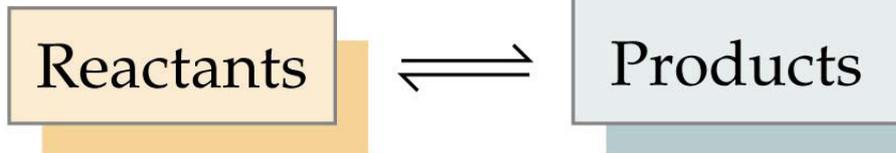


$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2O][O_2]^{1/2}}$$

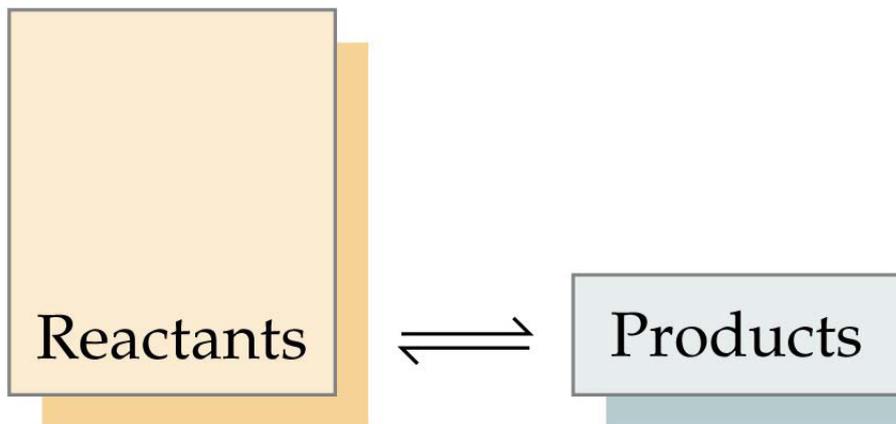
$$(2,7 \times 10^{-18})^{-1} \times 4,7 \times 10^{-31} = 3,7 \times 10^{17} \times 4,7 \times 10^{-31} = 1,7 \times 10^{-13}$$



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



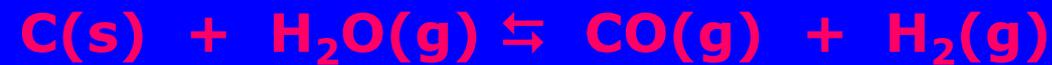
(a)  $K_{eq} \gg 1$



(b)  $K_{eq} \ll 1$



$$K_p = 1,4 \times 10^{83} \quad (\text{T} = 298\text{K})$$



$$K_p = 1,6 \times 10^{-21} \quad (\text{T} = 298\text{K})$$

$$K_p = 10,0 \quad (\text{T} = 1100\text{K})$$



$$K_p = 3,4 \quad (\text{T} = 1000\text{K})$$

**O Quociente de Reação  $Q$ :**



**O que significa?**



**Qual a sua utilidade?**



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

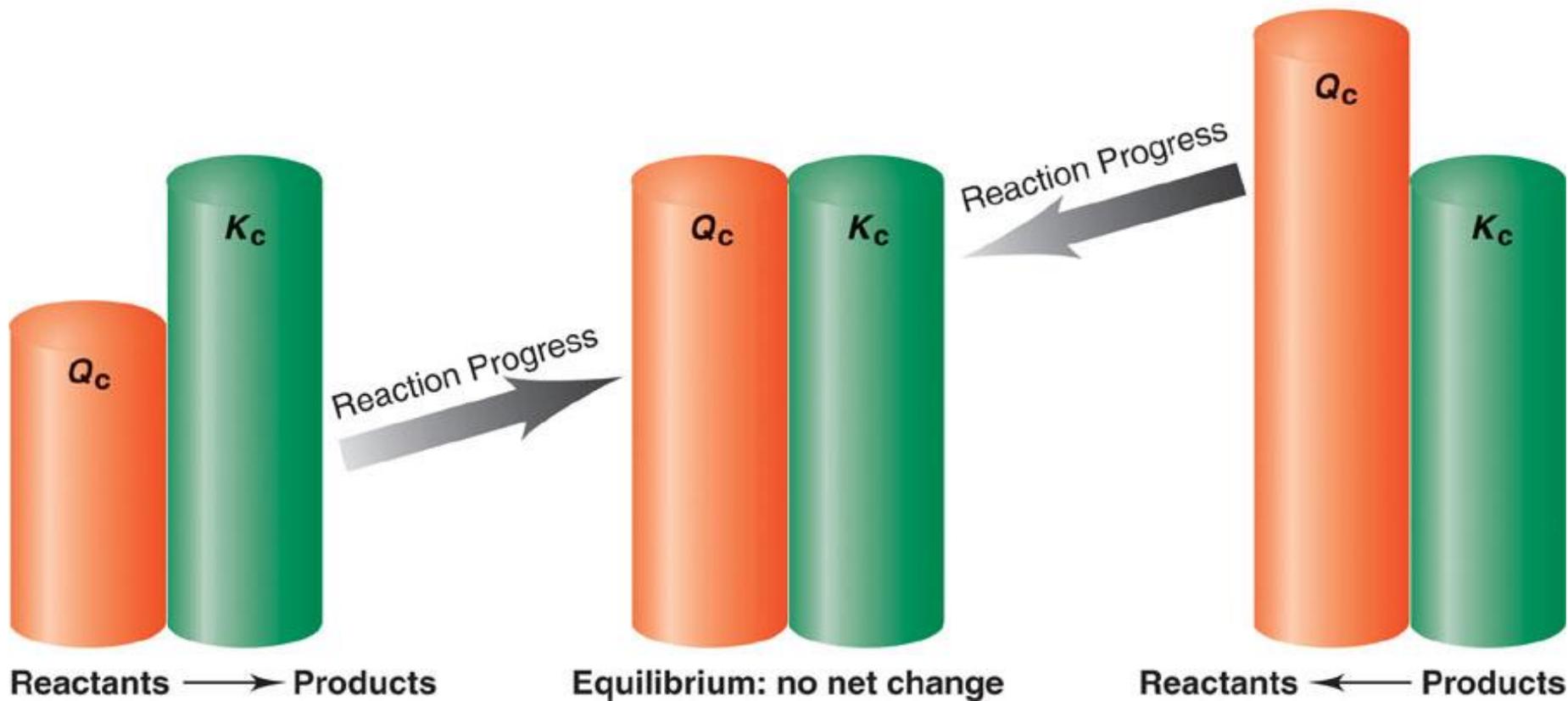
**Concentrações não necessariamente em equilíbrio**

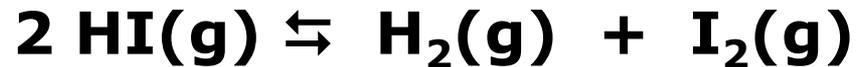
**Q: Medida do progresso da reação**

**$Q < K_{eq}$ : Reação está progredindo para a direita  
(formação produtos)**

**$Q = K_{eq}$ : Reação se encontra em equilíbrio**

**$Q > K_{eq}$ : Reação está progredindo para a  
esquerda (formação dos reagentes)**





$$T \gg (K=65,0)$$

$$[\text{HI}] = 0,500 \text{ M}; [\text{H}_2] = 2,80 \text{ M e } [\text{I}_2] = 3,40 \text{ M}$$

**Está em equilíbrio?**

$$Q = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$Q = \frac{[2,80][3,40]}{[0,500]^2} = 38,1$$

**Está em equilíbrio?**

$$Q = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} \qquad Q = \frac{[2,80][3,40]}{[0,500]^2} = 38,1$$

$$Q \neq K$$

**Não se encontra em equilíbrio**

**Em que sentido a reação está ocorrendo?**

$$Q < K$$



**Progredindo para a direita**



**Reagentes → Produtos**