

5930231 – Química Geral

AULA 33 – Equilíbrio Químico

Profa. Sofia Nikolaou (bacharelado)

Prof. Antonio G. S. de Oliveira Filho (licenciatura)

2º semestre de 2020

P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5ª edição, editora Bookman

Capítulo 10

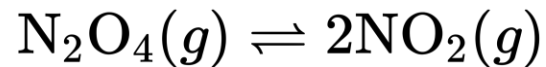
Brown, Química: uma ciência central, 13ª edição

Capítulo 15

Equilíbrio Químico

Da mesma forma que vimos para os equilíbrios físicos, uma reação química em equilíbrio é aquela na qual a reação direta tem a mesma velocidade da reação reversa

APARENTEMENTE O SISTEMA
NÃO ESTÁ SOFRENDO
NENHUMA MUDANÇA



O EQUILÍBRIO É
DINÂMICO



REAÇÕES OPOSTAS OCORRENDO COM A
MESMA TAXA

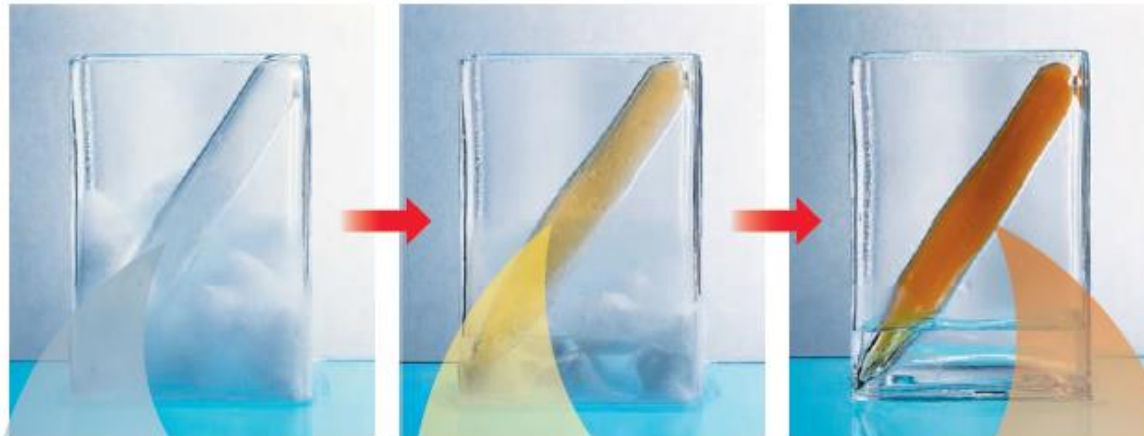
IMPLICAÇÕES

1. A reação em questão precisa ser reversível
2. A mistura reacional, independente das concentrações iniciais de reagentes misturados, tem uma composição característica do equilíbrio. Se essa composição mudar, a reação sai do equilíbrio
3. Uma mistura reacional em equilíbrio só tem sua composição alterada por meio de uma perturbação externa (não tem tendência alguma de sair do ponto de equilíbrio já que não tem força motriz em nenhuma das duas direções, $\Delta G = 0$)
4. Se a composição de equilíbrio for alterada por qualquer perturbação externa, a reação prosseguirá no sentido de reestabelecer o equilíbrio

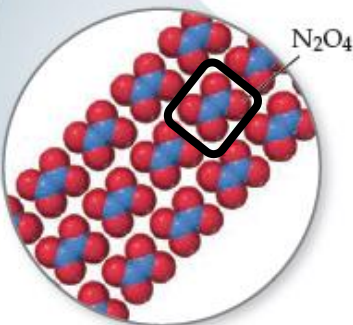
Equilíbrio Químico

$N_2O_4(g)$
incolor

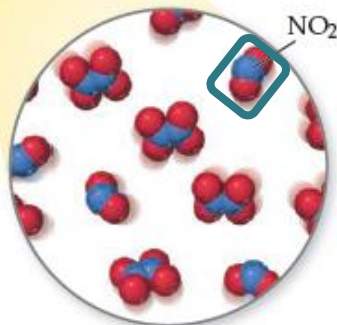
$NO_2(g)$
marrom



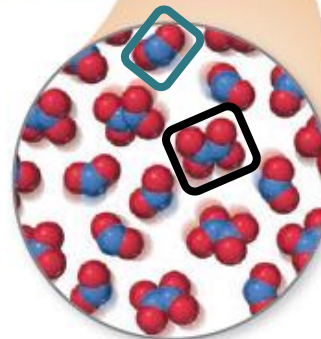
Mistura com a
composição do
equilíbrio



Frozen N_2O_4 sample is
nearly colorless

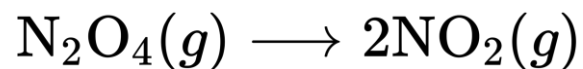


On warming, the N_2O_4
becomes a gas and
partially dissociates to
form brown $NO_2(g)$



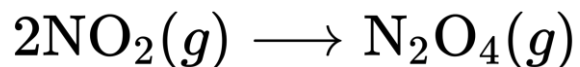
Colors stop changing, equilibrium
reached: rate of reaction
 $N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$ = rate of
reaction $2 NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$

Equilíbrio Químico



$$\text{Velocidade}_f = k_f[\text{N}_2\text{O}_4]$$

REAÇÃO DIRETA



$$\text{Velocidade}_r = k_r[\text{NO}_2]^2$$

REAÇÃO REVERSA

$$k_f[\text{N}_2\text{O}_4] = k_r[\text{NO}_2]^2$$

COMO ESTÃO EM, EQUILÍBRIO SUAS VELOCIDADES SÃO IGUAIS



constante



constante

$$\frac{k_f}{k_r} = K$$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

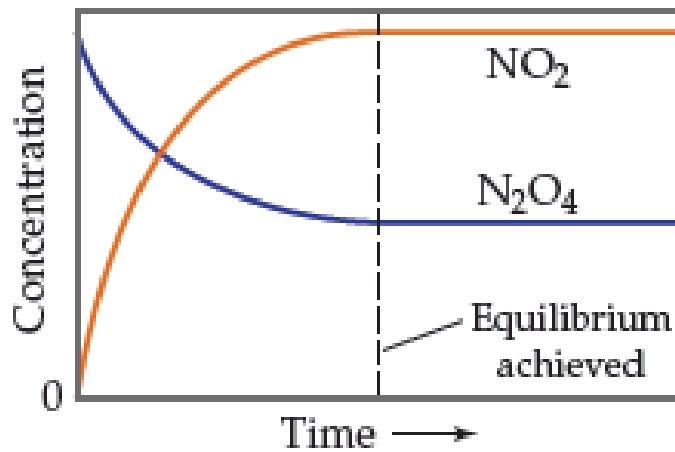
$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{k_f}{k_r}$$

constante

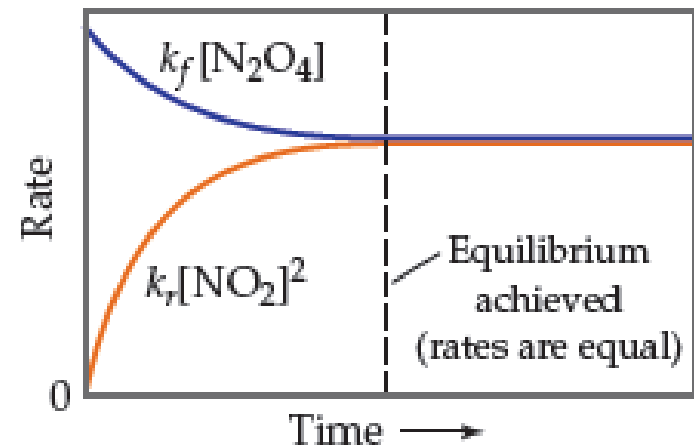
Reparem que, se variamos a temperatura, variamos os valores de constante de velocidade....
Portanto, K (constante de equilíbrio) é definida para uma T fixa.
Variou T , muda o valor de K !

Equilíbrio Químico

Ponto no qual as constantes de velocidade da reação direta e da reação reversa se igualam

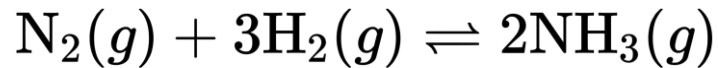


Ponto no qual as concentrações param de mudar

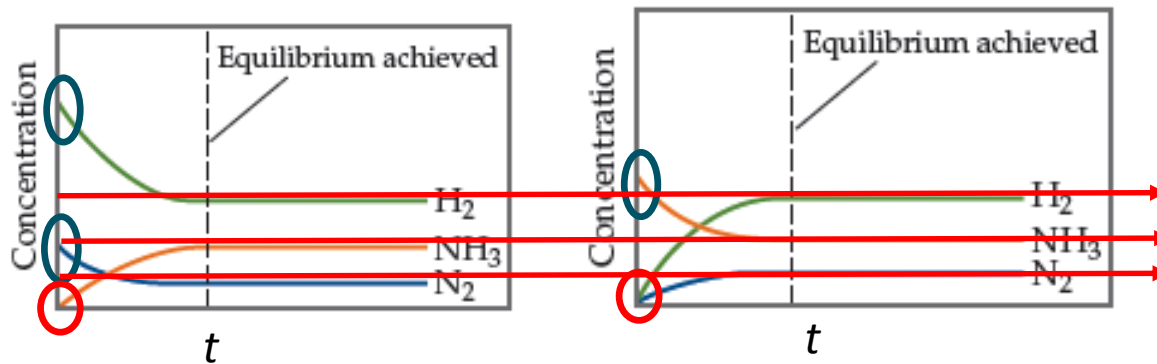


No equilíbrio, as concentrações de reagentes e produtos **PARAM DE MUDAR**. Não há nenhum compromisso de que essas reações sejam iguais!

Equilíbrio Químico - o processo Haber de produção de amônia



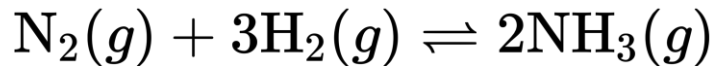
- Do ponto de vista da entropia, o processo não é espontâneo. A constante de equilíbrio é baixa...



A concentração da composição de equilíbrio será alcançada nas duas direções de reação, e será sempre a mesma em uma dada T

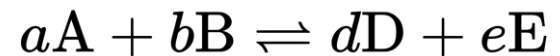
- Não importa se começamos a reação com C_{inicial} dos reagentes e zero de produtos, ou se começamos a reação somente com produto. O equilíbrio será atingido no mesmo tempo t , já que a velocidade da reação de formação da amônia é igual à reação de decomposição da mesma no equilíbrio!

Equilíbrio Químico - o processo Haber de produção de amônia



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

- K_c depende só da estequiometria da reação e não de seu mecanismo
- K_c depende da temperatura
- **Por definição, usa-se concentrações molares (molaridade)**



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

← produtos
← reagentes



Expressão geral chamada de Lei de ação das massas

Expressão observada empiricamente, pra uma grande variedade de reações e condições, por Gulberg e Waage, no século XIX

Equilíbrio Químico – exemplo experimental

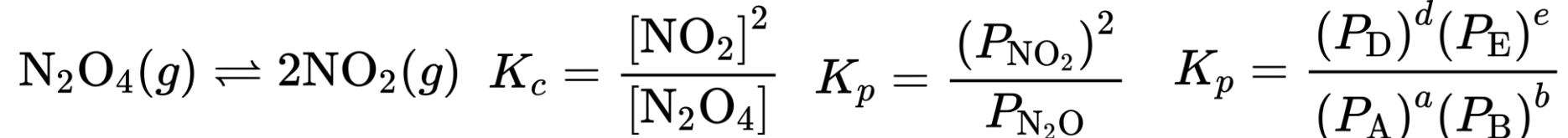


Table 15.1 Initial and Equilibrium Concentrations of $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ and $\text{NO}_2(g)$ at 100°C

Experiment	Initial $[\text{N}_2\text{O}_4] (\text{M})$	Initial $[\text{NO}_2] (\text{M})$	Equilibrium $[\text{N}_2\text{O}_4] (\text{M})$	Equilibrium $[\text{NO}_2] (\text{M})$	K_c
1	0.0	0.0200	0.00140	0.0172	0.211
2	0.0	0.0300	0.00280	0.0243	0.211
3	0.0	0.0400	0.00452	0.0310	0.213
4	0.0200	0.0	0.00452	0.0310	0.213

Será que K_c e K_p são iguais? Não....

$PV = nRT$ usamos a expressão dos gases ideais para derivar uma relação entre pressão parcial e molaridade

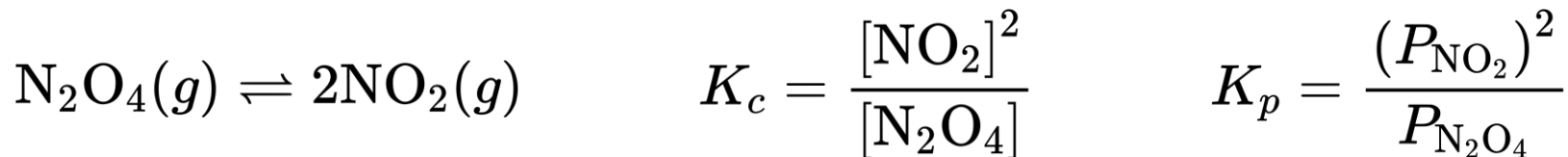
$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

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

Substituindo os valores de P_A na expressão K_p
 $\Delta n = n(\text{produto}) - n(\text{reagentes})$

Expressão geral para constante de equilíbrio em uma reação que envolve apenas gases, em termos de suas pressões parciais

Equilíbrio Químico – exemplo experimental



Até aqui estávamos olhando os aspectos cinéticos....

No entanto, pode-se construir uma base para as constantes de equilíbrio a partir na termodinâmica



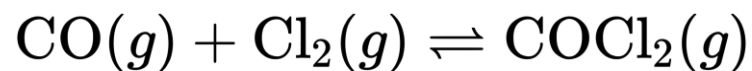
Table 15.1 Initial and Equilibrium Concentrations of $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ and $\text{NO}_2(g)$ at 100°C

Experiment	Initial $[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M)	Initial $[\text{NO}_2]$ (M)	Equilibrium $[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M)	Equilibrium $[\text{NO}_2]$ (M)	K_c
1	0.0	0.0200	0.00140	0.0172	0.211
2	0.0	0.0300	0.00280	0.0243	0.211
3	0.0	0.0400	0.00452	0.0310	0.213
4	0.0200	0.0	0.00452	0.0310	0.213

Sempre reportada sem unidades....por que?

- Constantes de equilíbrio termodinâmicas tem a mesma forma, porém não são escritas em termos de concentrações ou pressões parciais e sim em termos da grandeza *atividade a*.
- *a* (atividade) se refere ao comportamento de gases e soluções em condições reais (não-ideais)
- Em soluções ideais, a atividade é a razão da concentração (pressão parcial) em relação a um valor padrão, 1 M (1 atm) por definição.
- Em certas condições experimentais (próximas do comportamento ideal), podemos aproximar valores de atividade para valores de concentração.
- Por causa disso, as unidades se cancelam!!!!

Equilíbrio Químico – significado e como usar

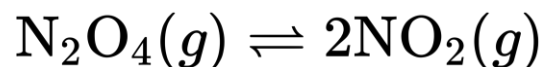


$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = 4,56 \times 10^9$$

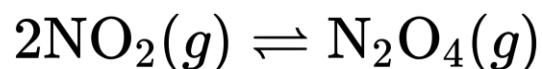
- Se $K \gg 1$ (valor grande), o equilíbrio está deslocado para a direita, ou seja, para os produtos
- Se $K \ll 1$ (valor pequeno), o equilíbrio está deslocado para a esquerda, ou seja, para os reagentes

Equilíbrio Químico – como usar: operando com constantes de equilíbrio

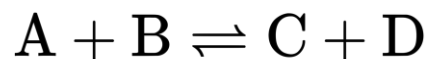
Sempre usar reações balanceadas!



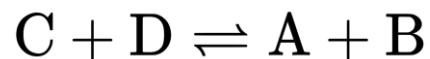
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0,212$$



$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{0,212} = 4,72$$



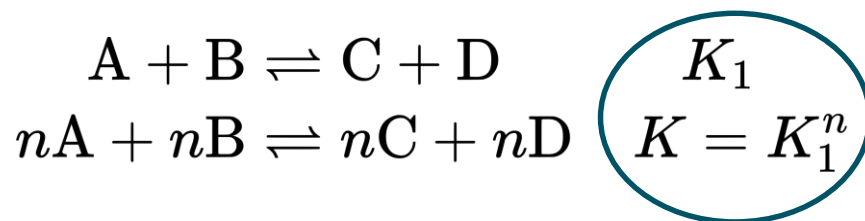
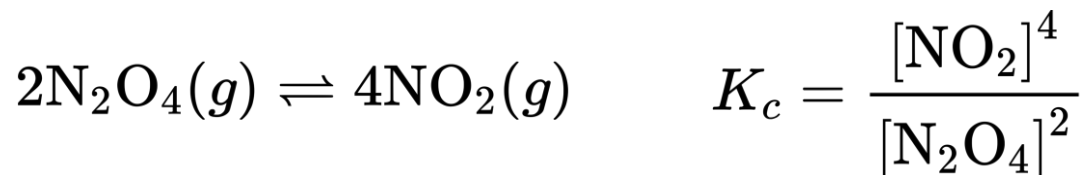
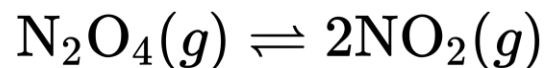
$$K_1$$



$$K = 1/K_1$$

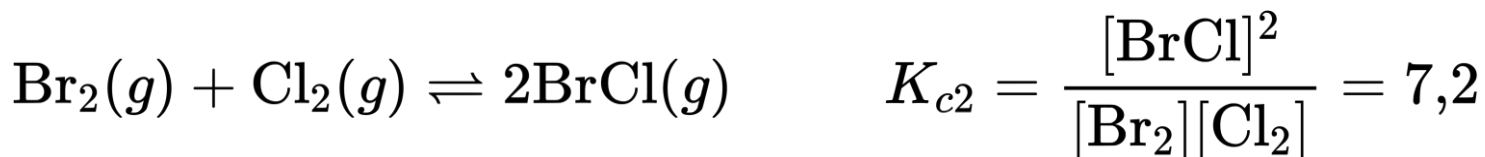
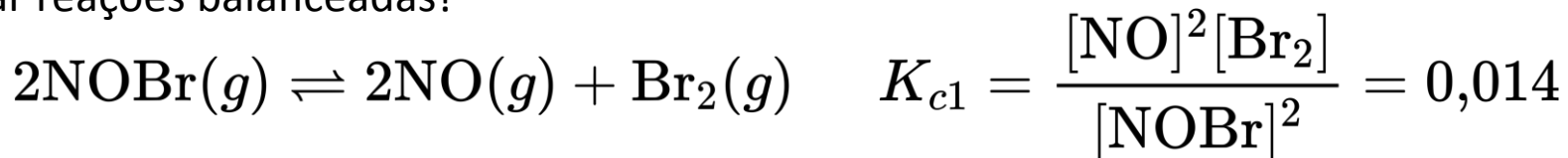
Equilíbrio Químico – como usar: operando com constantes de equilíbrio

Sempre usar reações balanceadas!

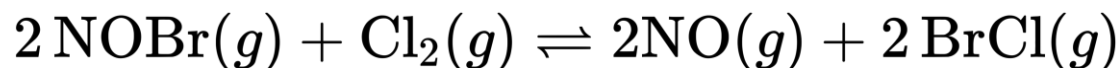


Equilíbrio Químico – como usar: operando com constantes de equilíbrio

Sempre usar reações balanceadas!



A soma dessas duas equações é



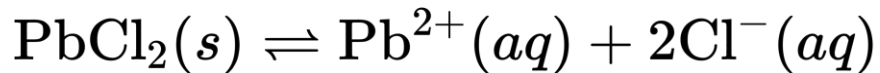
$$K_{c3} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{BrCl}]^2}{[\text{NOBr}]^2[\text{Cl}_2]} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \times \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}$$

$$K_{c3} = (K_{c1})(K_{c2}) = (0,014)(7,2) = 0,10$$



Equilíbrio Químico – equilíbrio homogêneo e heterogêneo

- Homogêneo: quando todos os reagentes e produtos estão na mesma fase
- Heterogêneo: quando reagentes e/ou produtos estão em fases diferentes



$$K_c = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2$$

Empiricamente observa-se que valores de concentração para sólidos e líquidos puros não fazem parte da expressão da constante de equilíbrio

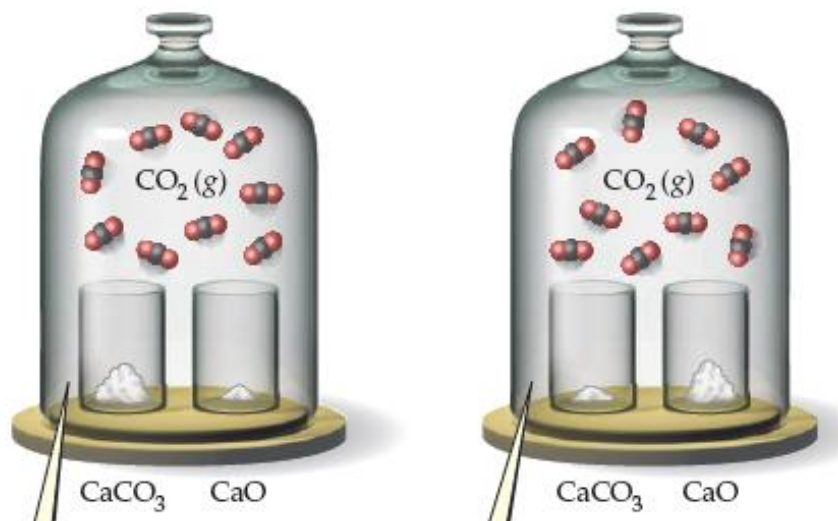
Considera-se que a concentração de sólidos e líquidos puros é constante, pois se houver aumento de massa, seu volume aumentará de maneira proporcional, mantendo a relação constante!

Equilíbrio Químico – equilíbrio homogêneo e heterogêneo



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

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



Apesar da expressão da constante de equilíbrio não depender dos valores de concentração nem de reagente nem de produto em estado sólido, O EQUILÍBRIO SÓ SE ESTABELECE NA PRESENÇA DESSAS ESPÉCIES QUÍMICAS!

Equilíbrio Químico – PREDIZENDO A DIREÇÃO DE UMA REAÇÃO

- Vimos que, a partir da Lei de ação das massas, obtemos a expressão para a constante de equilíbrio, que relaciona as concentrações da mistura reacional **na composição equilíbrio**.
- E se escrevêssemos uma expressão com o mesmo formato, porém para um momento qualquer da reação que não corresponda ao tempo t do equilíbrio?

Quociente de reação (Q): expressão com o mesmo formato da lei de ação das massas, que vale para qualquer composição de mistura reacional

* K_c (K_p) é o valor de Q na composição de equilíbrio

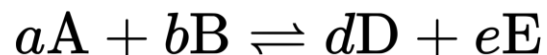
Exemplo: reação de formação de amônia a partir de uma mistura de 2 mol de H_2 , 1 mol de N_2 e 2 mols de NH_3 , a $472^\circ C$. Nessa temperatura, $K_c = 0,105$

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(2,00)^2}{(1,00)(2,00)^3} = 0,500$$

$Q = 0,500 > K_c = 0,105...$ para qual direção a reação irá prosseguir para alcançar o equilíbrio?

Preciso aumentar as concentração dos reagentes; a reação se desloca para a esquerda, no sentido dos reagentes!!

Equilíbrio Químico – PREDIZENDO A DIREÇÃO DE UMA REAÇÃO



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

- $Q < K_c (K_p) \rightarrow$ a reação irá ocorrer na direção dos produtos para alcançar a composição do equilíbrio
- $Q > K_c (K_p) \rightarrow$ a reação irá ocorrer na direção dos reagentes para alcançar a composição do equilíbrio
- $Q = K_c (K_p) \rightarrow$ a reação está em equilíbrio dinâmico e não sofrerá deslocamento para nenhum dos lados

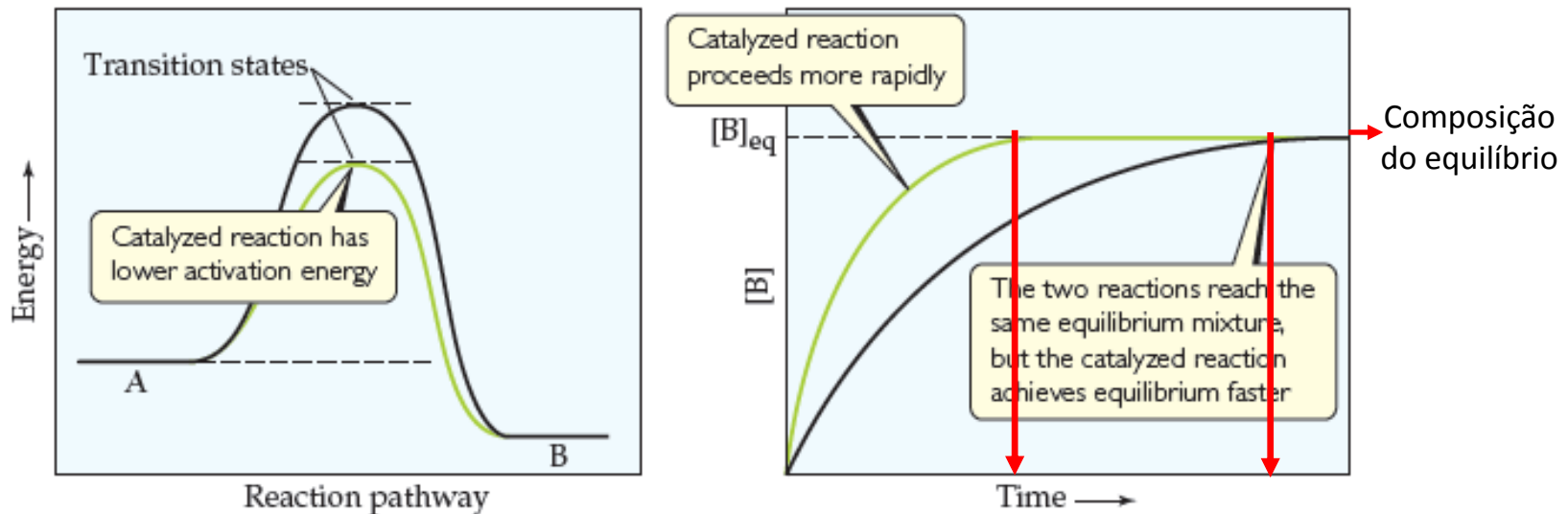
Equilíbrio Químico – perturbando o equilíbrio

* Sabemos que uma reação em equilíbrio não tem tendência termodinâmica de mudar sua condição, pois $\Delta G = 0$. Então, o que pode variar a constante de equilíbrio?

- Variação de temperatura: a variação de T faz variar as constantes cinéticas (k_f e k_r). No entanto a mesma variação de T não muda proporcionalmente k_f e k_r , de modo que o valor de K muda!
- Catalisador – K não muda
- Variações de outras condições como concentrações de reagentes e produtos, pressão e volume – **Princípio de Le Châtelier**

Equilíbrio Químico

Definição de catalisador: é uma espécie química que **não aparece na reação global balanceada** de uma transformação, mas que **altera o mecanismo da reação**. **Aumenta a velocidade por que diminui a E_a !**

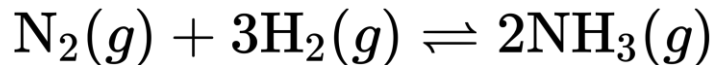


O catalisador faz com que a mistura de equilíbrio seja atingida mais rapidamente, mas não altera sua composição. Ou seja: não muda o valor de K !

Equilíbrio Químico – Le Châtelier - CONCENTRAÇÃO

* Verificar o efeito da perturbação a partir da expressão de K_c (K_p)

Todo sistema que sofre um perturbação externa irá se modificar para cancelar a alteração causada pela perturbação, ou seja, para atingir o equilíbrio novamente.



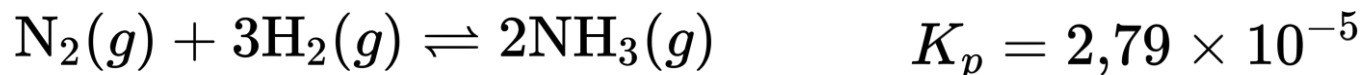
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

- Se remover amônia....valor de K_c diminuiria...desloca o equilíbrio no sentido de produção de amônia para reestabelecer o valor da constante!
- Se remover reagentes....valor de K_c aumentaria...desloca o equilíbrio no sentido de decomposição de amônia para reestabelecer o valor da constante!
- Se adicionar amônia....valor de K_c aumentaria... desloca o equilíbrio no sentido de decomposição de amônia para reestabelecer o valor da constante!
- Se adicionar reagentes....valor de K_c diminuiria...desloca o equilíbrio no sentido de formação de amônia para reestabelecer o valor da constante!

Equilíbrio Químico – Le Châtelier - PRESSÃO

* Verificar o efeito da perturbação a partir da expressão de K_c (K_p)

Todo sistema que sofre um perturbação externa irá se modificar para cancelar a alteração causada pela perturbação, ou seja, para atingir o equilíbrio novamente.



No início: 7,38 atm de H_2 ; 2,46 atm de N_2 e 0,166 atm de NH_3 ;

No instante t : volume foi diminuído pela metade; pressões dobram

$$Q_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(0,332)^2}{(4,92)(14,76)^3} = 6,97 \times 10^{-6} \neq K_p$$

Como $Q_p < K_p$, o equilíbrio se deslocará no sentido de abaixar as pressões parciais dos reagentes e aumentar a pressão parcial do produto para aumentar numericamente o valor de Q_p e igualá-lo à K_p .