



Instituto de Química de São Carlos

Química Geral

(7500012)

Tópico III - Equilíbrio Químico

1

EQUILÍBRIO QUÍMICO

2

ΔG ???

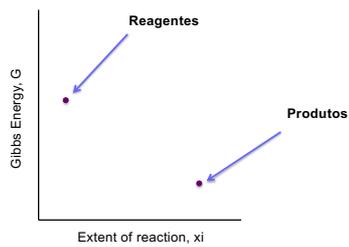
3

Reação Completa:

Reagentes (A e B) ; Produtos (C e D)

4

Cinética Química x Termodinâmica Química



5

Reação Completa:

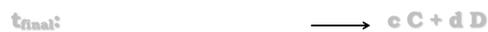
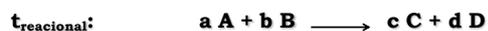
Reagentes (A e B) ; Produtos (C e D)



6

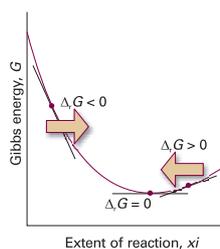
Reação Incompleta:

Reagentes (A e B) ; Produtos (C e D)



7

Cinética Química x Termodinâmica Química



Atkins, P., Paula, J., Physical Chemistry, 8a Ed., Brooks/Cole USA, 2006, 1100 p.

8

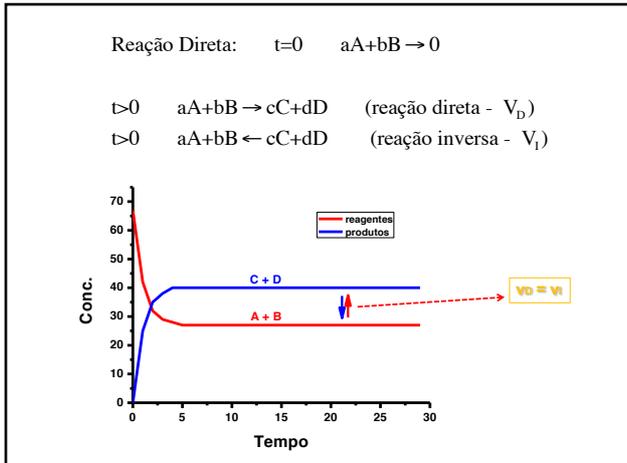
Reações químicas nas quais todas as espécies envolvidas são solúveis no meio reacional

Lei da ação das massas (1867):

- ✓ A velocidade de uma reação química à temperatura constante é proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes.
- ✓ Reações reversíveis: ocorrem nos “dois sentidos” (\rightleftharpoons) ao mesmo tempo, com velocidades características.

OBS: Em soluções diluídas: $a_x \approx [X]$
(a_x = atividade)

9



10

Lei do Equilíbrio Químico

Considere a reação hipotética:

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$$

Para essa reação, Q é definido como:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} \Rightarrow Q = \text{expressão da lei da ação das massas ou quociente de reação}$$

e

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

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

Q pode ter qualquer valor (exceto valores negativos), porque depende da extensão da reação

11

Lei do Equilíbrio Químico

A Constante de Equilíbrio

Considere 3 experimentos para: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

Em um recipiente de 1 L (350 °C) é adicionado dois dos gases:

Experiência	Concentração inicial, mol litro ⁻¹			Concentração de equilíbrio, mol litro ⁻¹			Q no equilíbrio, $\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
	N ₂	H ₂	NH ₃	N ₂	H ₂	NH ₃	
1	1,000	3,000	0	0,325	0,975	1,350	
2	1,000	1,000	0	0,781	0,343	0,438	
3	1,000	1,000	1,000	0,885	0,655	1,230	

Adkins, P.; Jones, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, Porto Alegre, 2002.

12

Lei do Equilíbrio Químico

A Constante de Equilíbrio

Considere 3 experimentos para: $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$

Em um recipiente de 1 L (350 °C) é adicionado dois dos gases:

Experiência	Concentração inicial, mol litro ⁻¹			Concentração de equilíbrio, mol litro ⁻¹			Q no equilíbrio, $\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$
	N ₂	H ₂	NH ₃	N ₂	H ₂	NH ₃	
1	1,000	3,000	0	0,325	0,975	1,350	6,05
2	1,000	1,000	0	0,781	0,343	0,438	6,09
3	1,000	1,000	1,000	0,885	0,655	1,230	6,08

Adkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, Porto Alegre, 2002.

13

Lei do Equilíbrio Químico

A Constante de Equilíbrio

$\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$

Q no equilíbrio, $\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$

6,05

6,09

6,08

O valor de Q, depois de estabelecido o equilíbrio, apresente valores muito próximos entre os experimentos, portanto, pode ser feita a seguinte generalização:

14

Lei do Equilíbrio Químico

A Constante de Equilíbrio

$\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$

Q no equilíbrio, $\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$

6,05

6,09

6,08

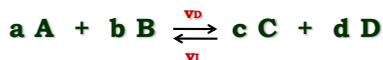
O valor de Q, depois de estabelecido o equilíbrio, apresente valores muito próximos entre os experimentos, portanto, pode ser feita a seguinte generalização:

Lei do Equilíbrio Químico: A uma dada temperatura o valor da expressão da lei da ação das massas, para uma certa reação em equilíbrio, é constante (K)

Q = K

15

Considerando-se a reação:



No equilíbrio a velocidade de formação dos produtos (v_D) é igual à velocidade de regeneração dos reagentes (v_I).

$$v_D = v_I$$

Sendo: $v_D = k_D \cdot [A]^a \cdot [B]^b$ e $v_I = k_I \cdot [C]^c \cdot [D]^d$

[A]- concentração molar das substâncias, atm para gases e corresponde à unidade para sólidos e solventes

16

No equilíbrio:

$$v_D = v_I$$

$$k_D [A]^a [B]^b = k_I [C]^c [D]^d$$

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

Onde K é a constante de equilíbrio da reação na temperatura T .

$K \gg 1 \rightarrow$ prevalece equilíbrio para direita = favorável aos produtos (\rightarrow)
 $K \ll 1 \rightarrow$ prevalece equilíbrio para esquerda = favorável aos reagentes (\leftarrow)

Para cálculos envolvendo equilíbrio, tem-se:

- as concentrações dos solutos devem ser expressas em mol/L
- as concentrações de gases devem ser expressas em pressão (bar)
- as concentrações de sólidos e substâncias puras (líquidos e solventes) são omitidas (assume-se o valor 1).

17

Considerações Gerais:

- ✓ As expressões de constante de equilíbrio não fornecem informações sobre se uma reação é rápida o suficiente para ser usada em um método analítico.
- ✓ As reações químicas não cessam no equilíbrio. Ao invés disso, as quantidades de reagentes e produtos são constantes porque as velocidades das reações direta e inversa são iguais.
- ✓ As constantes de equilíbrio são grandezas adimensionais.
- ✓ A posição de um equilíbrio químico independe do "caminho" pelo qual o equilíbrio é atingido.

18

Equilíbrio e Termodinâmica

A constante de equilíbrio de uma reação química é obtida a partir dos dados termodinâmicos associados a ela:

O calor absorvido ou desprendido pela reação (Entalpia, ΔH) e o grau de desordem dos reagentes e produtos (Entropia, ΔS) contribuem de forma independente no sentido de favorecer ou desfavorecer uma reação.

$\Delta H = (+)$ \Rightarrow absorção de calor (processo endotérmico)

$\Delta H = (-)$ \Rightarrow desprendimento de calor (processo exotérmico)

$\Delta S = (+)$ \Rightarrow os produtos estão mais desordenados que os reag.

$\Delta S = (-)$ \Rightarrow os reagentes estão mais desordenados que os prod.

19

Energia Livre de Gibbs:

Representa a variação dos estados energéticos antes e depois da reação, correlacionando a entalpia e a entropia do sistema.

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

sendo...

$\Delta G = (+)$ \Rightarrow a reação é desfavorável

$\Delta G = (-)$ \Rightarrow a reação é favorável

20

Exemplo:

A dissolução do HCl em meio aquoso a 25 °C é ou não favorável? Considere $\Delta H = -74,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S = -130,4 \text{ J K mol}^{-1}$ nessa temperatura.

21

Exemplo:

A dissolução do HCl em meio aquoso a 25 °C é ou não favorável? Considere $\Delta H = -74,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S = -130,4 \text{ J K mol}^{-1}$ nessa temperatura.

Resolução:

Temp em K: $T = 273,15 + 25 = 298,15 \text{ K}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-74.850) - (298,15 \cdot -130,4) = -35.970 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta G = (-) \Rightarrow$ **reação favorável!**

22

Princípio de Le Châtelier:

“Se um sistema em equilíbrio for perturbado por ação da pressão, temperatura e concentração dos reagentes, o sistema se deslocará no sentido de anular o efeito dessa perturbação”

Fatores que afetam o equilíbrio:

- Concentração de reagentes e/ou produtos
- Temperatura
- Pressão
- Composição do solvente
- Concentração de outros constituintes na solução

23

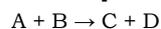
Efeito da Concentração:

As alterações das concentrações de um reagente ou produto, resulta na perturbação do equilíbrio, fazendo com que a reação se desloque para a esquerda (reagentes) ou para a direita (produtos) para restabelecer um novo equilíbrio.

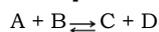
O comportamento do equilíbrio pode ser verificado algebricamente através do Quociente de Reação (Q), da mesma forma que calculamos a constante de equilíbrio (K).

Q é calculado para qualquer concentração que esteja presente e que não esteja em equilíbrio, considere:

Antes do Equilíbrio



No Equilíbrio



24

Efeito da Concentração:

<p>Antes do Equilíbrio</p> <p>$A + B \rightarrow C + D$</p> <p>$Q \neq K$</p> <p>$Q < K \Rightarrow$ a reação se desloca para a direita (produtos)</p> <p>$Q > K \Rightarrow$ a reação se desloca para a esquerda (reagentes)</p>	<p>No Equilíbrio</p> <p>$A + B \rightleftharpoons C + D$</p> <p>$Q = K$</p> <p>K for muito pequeno: o sistema precisa de pequenas quantidades dos produtos para alcançar o equilíbrio</p> <p>K for muito grande: a concentração dos produtos é superior às concentrações dos reagentes: reação completa</p>
--	--

25

Efeito da Concentração:

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \uparrow$

\longleftarrow

Em meio ácido (\downarrow pH = \uparrow $[H^+]$) equilíbrio tende a deslocar para esquerda prevalecendo a forma molecular do ácido acético.

Efeito do ion comum:

O efeito do ion comum é o deslocamento que ocorre no equilíbrio químico de uma reação reversível, quando se adiciona um íon já existente (ion comum) no equilíbrio.

26

Efeito da Concentração:

Dentro do estômago a concentração de H^+ é elevada o que desloca o equilíbrio para esquerda, prevalecendo a forma molecular e facilitando a absorção do fármaco

Fonte: Profa. Iara L. T. Dias

27

Efeito da Concentração:

Dentro do estômago a concentração de H^+ é elevada o que desloca o equilíbrio para esquerda, prevalecendo a forma molecular e facilitando a absorção do fármaco

Forma Molecular consegue atravessar membranas

Fonte: Profa. Iara L. T. Dias

28

Efeito da Concentração:

O funcionamento dos indicadores ácido-base se baseia no fato dos mesmos serem ácidos fracos e que estão em equilíbrio em meio aquoso. As colorações variam dependendo $[OH^-]$ e $[H^+]$ na solução e que favorecem o deslocamento do equilíbrio.

O aumento de $[OH^-]$ desloca equilíbrio para direita = cor 2

Colourless Phenolphthalein pKa 9,4 Red

O aumento de $[H^+]$ desloca equilíbrio para esquerda = cor 1

29

Efeito da Concentração:

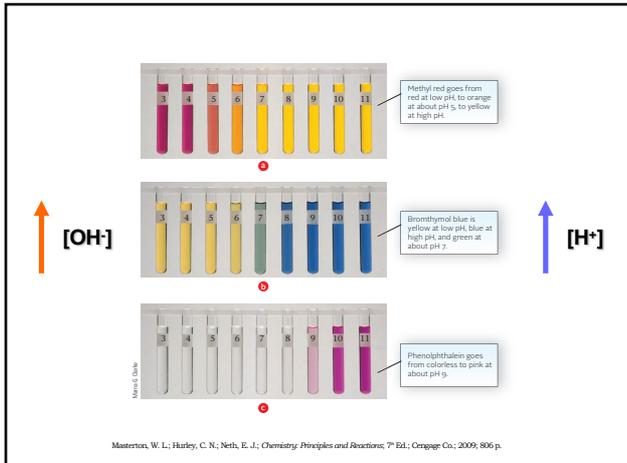
O funcionamento dos indicadores ácido-base se baseia no fato dos mesmos serem ácidos fracos e que estão em equilíbrio em meio aquoso. As colorações variam dependendo $[OH^-]$ e $[H^+]$ na solução e que favorecem o deslocamento do equilíbrio.

O aumento de $[OH^-]$ desloca equilíbrio para direita = cor 2

Colourless Phenolphthalein pKa 9,4 Red

O aumento de $[H^+]$ desloca equilíbrio para esquerda = cor 1

30



31

Efeito da Temperatura:

Quando se varia a temperatura de um sistema, muda-se o valor da constante de equilíbrio, pois:

$$K = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = e^{-(\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ})/RT}$$

↑
Termo dependente da Temperatura

Reações endotérmicas ⇒ são favorecidas com o aumento da T

Reações exotérmicas ⇒ são desfavorecidas com o aumento da T, pois K diminui

Em uma reação endotérmica o calor pode ser tratado como sendo um reagente, enquanto que na reação exotérmica, como um produto.

32

Efeito da Temperatura:

Para uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$)

$$\text{reagentes} \rightleftharpoons \text{produtos} + \text{calor} \uparrow$$

$$k = \frac{[\text{produtos}][\text{calor}]}{[\text{reagentes}]}$$

Para uma reação endotérmica ($\Delta H > 0$)

$$\uparrow \text{calor} + \text{reagentes} \rightleftharpoons \text{produtos}$$

$$k = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{calor}][\text{reagentes}]}$$

33

Efeito da Temperatura:

Descrição quantitativa de uma constante de equilíbrio com a variação da temperatura

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

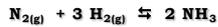
- Em uma reação exotérmica (ΔH° é negativo), quando se aumenta a temperatura, sendo $T_2 > T_1$, $K_1 > K_2$.
- Em uma reação endotérmica (ΔH° é positivo), quando se aumenta a temperatura, sendo $T_2 > T_1$, $K_2 > K_1$.

34

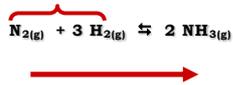
Efeito da Pressão:

O aumento da pressão em um sistema em equilíbrio, favorece os componentes (reagentes ou produtos) que ocupam um volume total menor.

Ex:

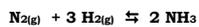


Com o aumento da pressão, o equilíbrio se desloca no sentido de diminuir o número de moléculas de gás, com a formação de amônia.



35

Efeito da Pressão:

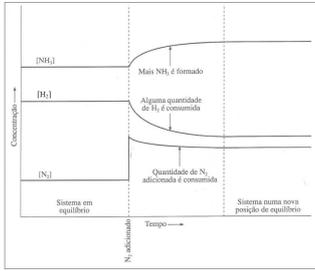
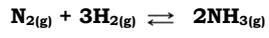


O que acontece quando se adiciona um gás inerte?

Não ocorre mudança no equilíbrio, pois as concentrações de N_2 , H_2 e NH_3 não são afetadas pela adição de um gás inerte, já que o volume do recipiente é mantido constante.

36

Efeito da Pressão:



Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, Porto Alegre, 2002.
