

Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

AULA 30 – Equilíbrio Químico

Profa. Sofia Nikolaou (bacharelado)

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

Capítulo 10

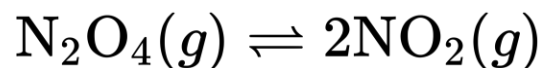
Brown, Química: uma ciência central, 13ª edição

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

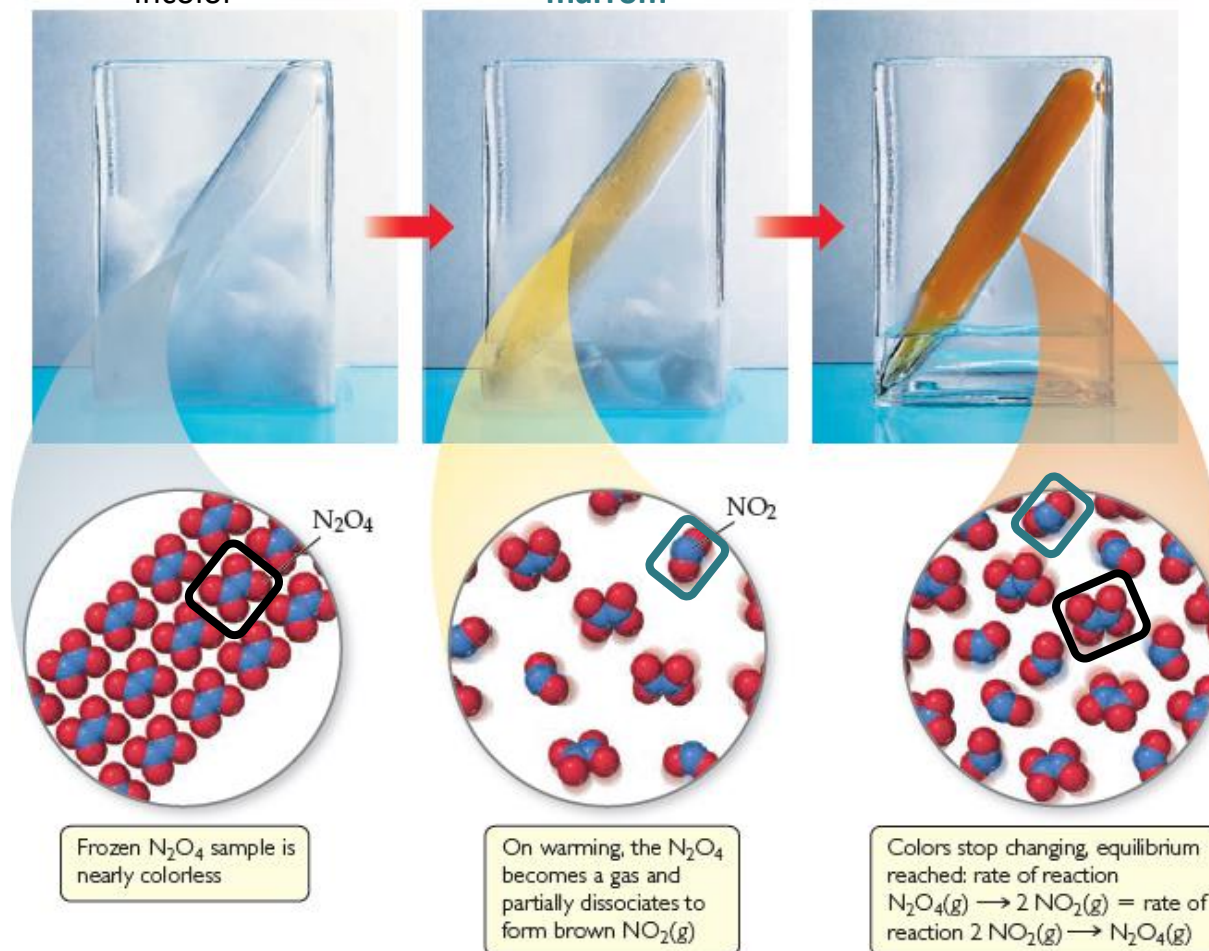
1. A reação em questão precisa ser reversível
2. A mistura reacional, independente das concentrações iniciais de reagentes misturados, tem uma composição característica do equilíbrio. Se essa composição mudar, a reação sai do equilíbrio
3. Uma mistura reacional em equilíbrio só tem sua composição alterada 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

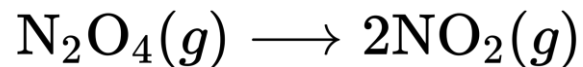
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
incolor

$\text{NO}_2(\text{g})$
marrom

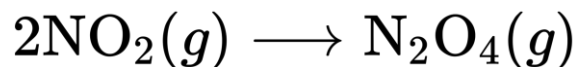
Mistura com a
composição do
equilíbrio



Equilíbrio Químico



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



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

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

COMO ESTÃO EM, **EQUILÍBRIO** SUAS **VELOCIDADES SÃO IGUAIS**



constante



constante

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

CONSTANTE DE
EQUILÍBRIO

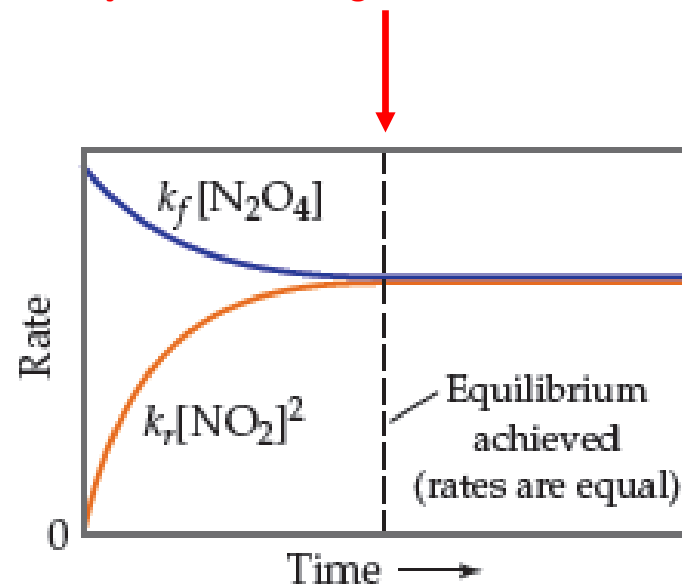
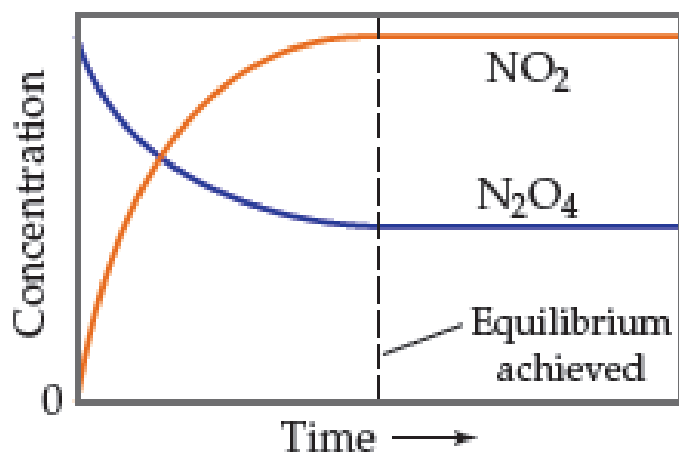
$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{k_f}{k_r}$$

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

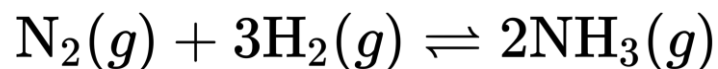
Ponto no qual as constantes de velocidade da reação direta e da reação reversa se igualam



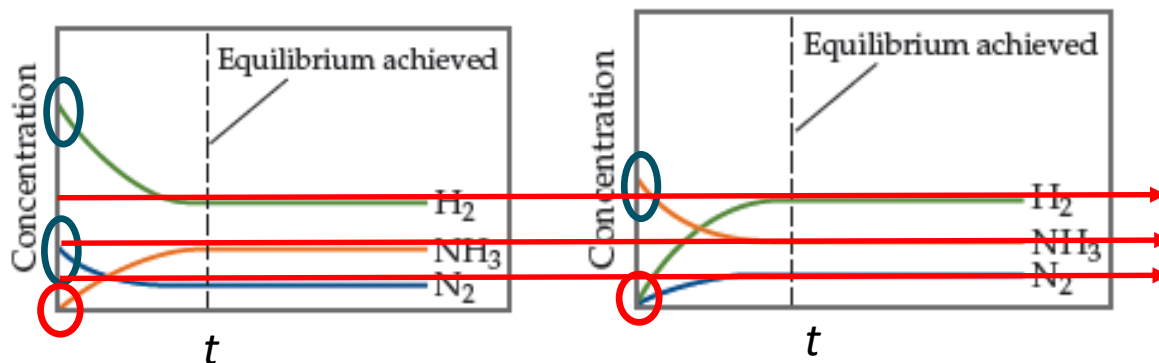
Ponto no qual as concentrações param de mudar

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



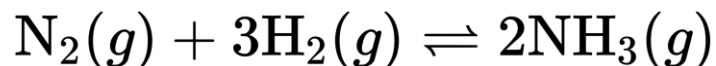
- Do ponto de vista da entropia, o processo não é espontâneo. A constante de equilíbrio é baixa...



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

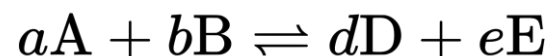
- Não importa se começamos a reação com C_{inicial} dos reagentes e zero de produtos, ou se começamos a reação somente com produto. O equilíbrio será atingido no mesmo tempo t , já que a velocidade da reação de formação da amônia é igual à reação de decomposição da mesma no equilíbrio!

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, para uma grande variedade de reações e condições, por Gulberg e Waage, no século XIX

Equilíbrio Químico – exemplo experimental

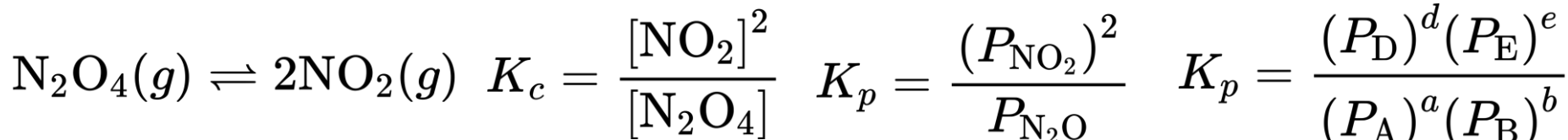


Table 15.1 Initial and Equilibrium Concentrations of $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ and $\text{NO}_2(g)$ at 100 °C

Experiment	Initial [N_2O_4] (M)	Initial [NO_2] (M)	Equilibrium [N_2O_4] (M)	Equilibrium [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

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

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

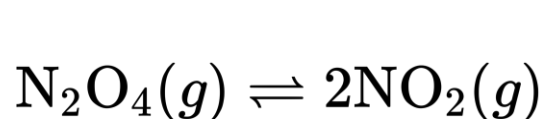
$PV = nRT$ usamos a expressão dos gases ideais para derivar uma relação entre pressão parcial e molaridade

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

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

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

Equilíbrio Químico – exemplo experimental



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

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Até aqui estávamos olhando os aspectos cinéticos....

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



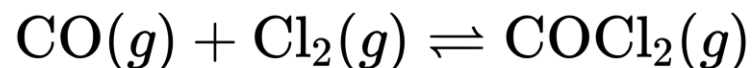
Table 15.1 Initial and Equilibrium Concentrations of $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ and $\text{NO}_2(g)$ at 100 °C

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

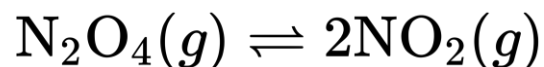


$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = 4,56 \times 10^9$$

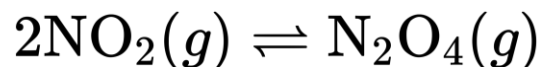
- Se $K \gg 1$ (valor grande), o equilíbrio está deslocado para a direita, ou seja, para os produtos
- Se $K \ll 1$ (valor pequeno), o equilíbrio está deslocado para a esquerda, ou seja, para os reagentes

Equilíbrio Químico – como usar: operando com constantes de equilíbrio

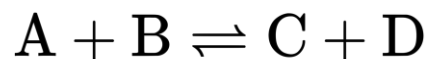
Sempre usar reações balanceadas!



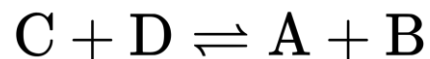
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0,212$$



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



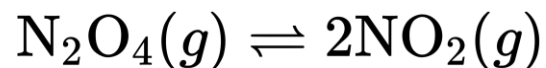
$$K_1$$



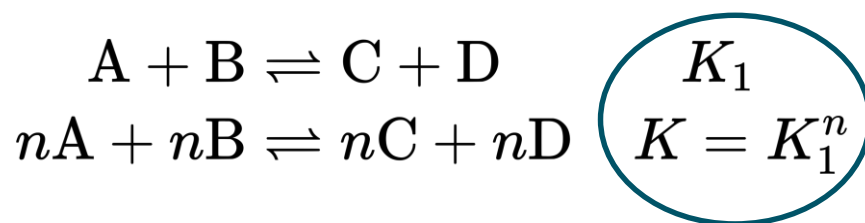
$$K = 1/K_1$$

Equilíbrio Químico – como usar: operando com constantes de equilíbrio

Sempre usar reações balanceadas!

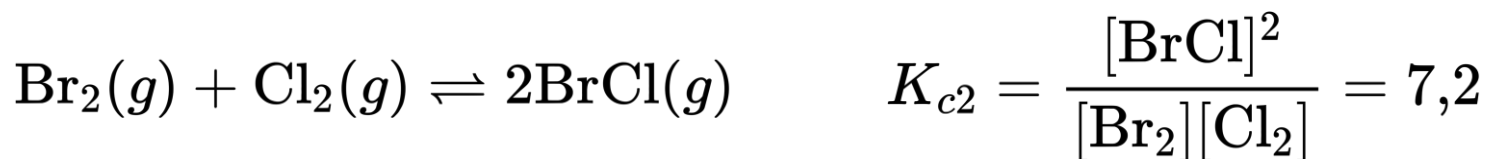
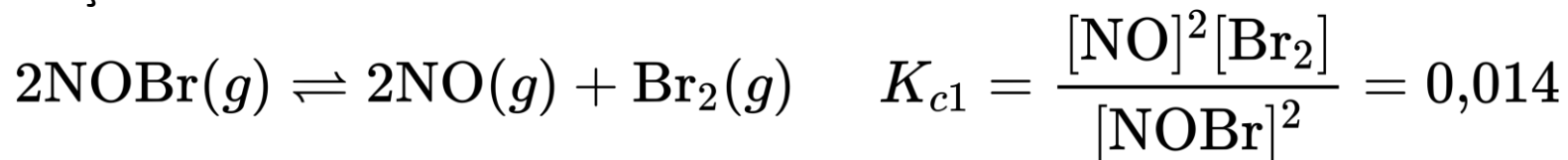


$$2\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(g) \quad K_c = \frac{[\text{NO}_2]^4}{[\text{N}_2\text{O}_4]^2}$$

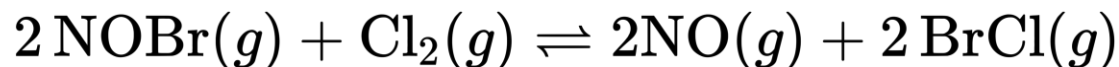


Equilíbrio Químico – como usar: operando com constantes de equilíbrio

Sempre usar reações balanceadas!



A soma dessas duas equações é



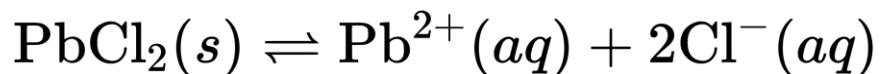
$$K_{c3} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{BrCl}]^2}{[\text{NOBr}]^2[\text{Cl}_2]} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \times \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}$$

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



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

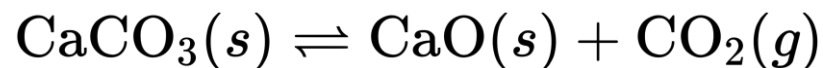


$$K_c = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2$$

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

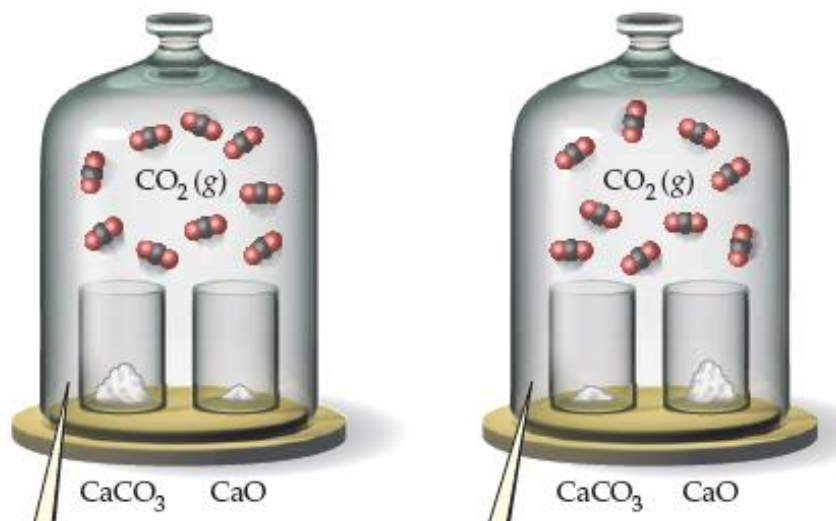
Considera-se que a concentração de sólidos e líquidos puros é constante, pois se houver aumento de massa, seu volume aumentará de maneira proporcional, mantendo a relação constante!

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

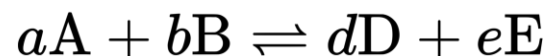
Exemplo: reação de formação de amônia a partir de uma mistura de 2 mol de H_2 , 1 mol de N_2 e 2 mols de NH_3 , a $472^\circ C$. Nessa temperatura, $K_c = 0,105$

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

$Q = 0,500 > K_c = 0,105...$ 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

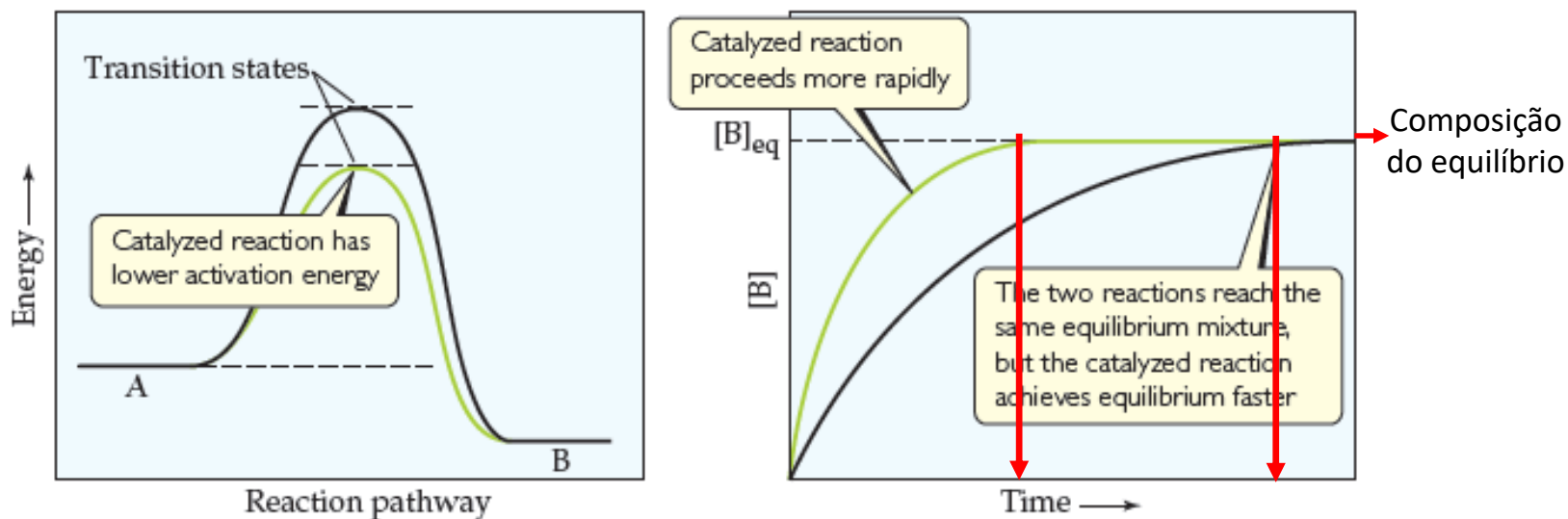
Equilíbrio Químico – perturbando o equilíbrio

* 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 !**

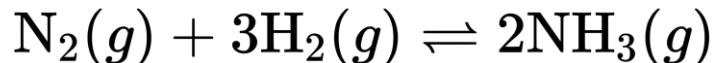


O catalisador faz com que a mistura de equilíbrio seja atingida mais rapidamente, mas não altera sua composição. Ou seja: não muda o valor de K !

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.



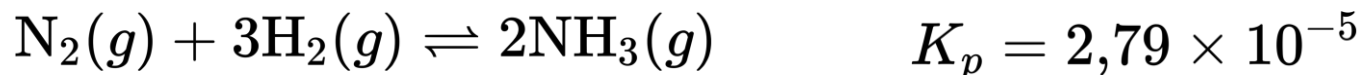
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

- 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 ;

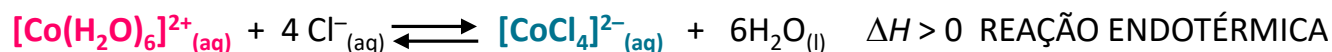
No instante t : volume foi diminuído pela metade; pressões dobram

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

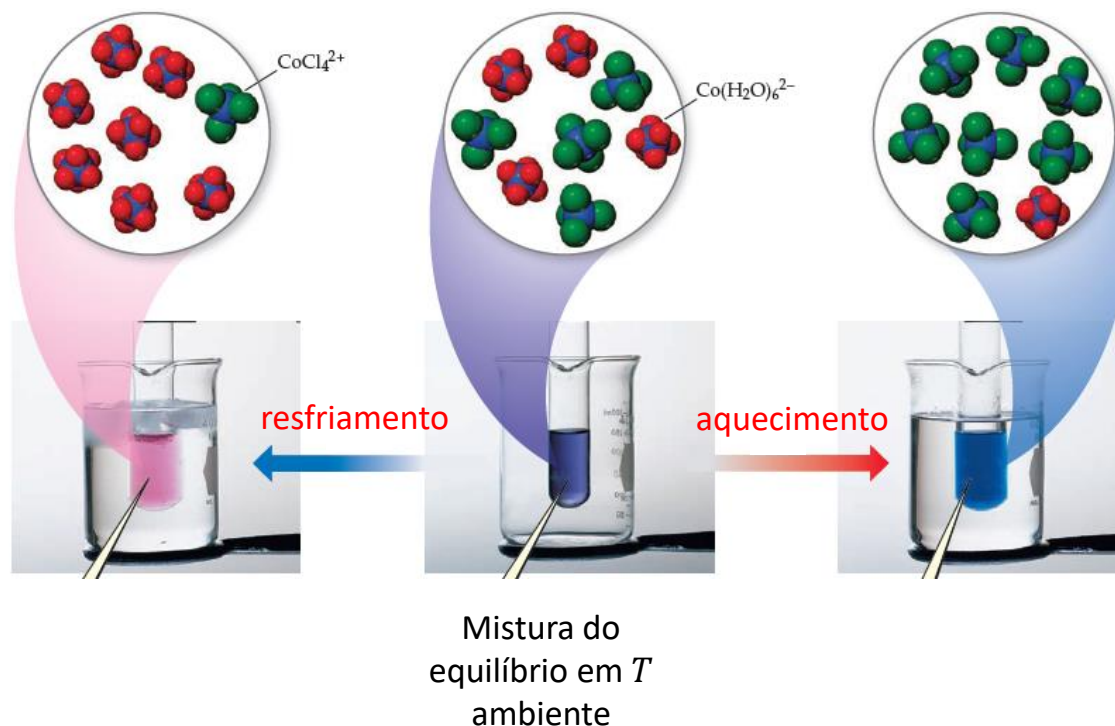
Como $Q_p < K_p$, o equilíbrio se deslocará no sentido de abaixar as pressões parciais dos reagentes e aumentar a pressão parcial do produto para aumentar numericamente o valor de Q_p e igualá-lo à K_p .

Equilíbrio Químico – Efeito da temperatura

Uma reação que envolve espécies químicas coloridas para ilustrar o efeito da temperatura



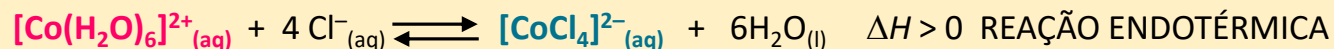
Ao esfriar a solução e esperar a reação se ajustar ao equilíbrio, o meio reacional NÃO apresenta a mesma cor, mostrando que a composição do equilíbrio mudou!!!
A nova cor observada para o meio reacional é característica do reagente rosa



Ao aquecer a solução e esperar a reação se ajustar ao equilíbrio, o meio reacional NÃO apresenta a mesma cor, mostrando que a composição do equilíbrio mudou!!!
A nova cor observada para o meio reacional é característica do produto azul

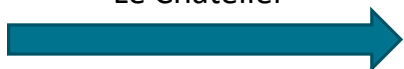
Equilíbrio Químico – Efeito da temperatura

Portanto, **PRESTEM ATENÇÃO**: a sutileza aqui é que, se para as **outras perturbações externas** estudadas, o sistema reage para reestabelecer a **MESMA posição de equilíbrio**, no caso da **temperatura**, os sistema reage **MUDANDO a composição** e **estabelecendo um NOVO equilíbrio**



- Este exemplo nos mostra que, se uma reação é ENDOTÉRMICA, o fornecimento de calor desloca a posição do equilíbrio no sentido da formação dos produtos
- Então...o contrário deve ser verdadeiro: para uma reação EXOTÉRMICA, o fornecimento de calor desloca a posição do equilíbrio no sentido dos reagentes.

Paralelismo com
Le Châtelier



Para saber se a posição de equilíbrio de uma reação se deslocará no sentido da reação direta ou no sentido da reação reversa, basta considerar o calor como um reagente



Equilíbrio Químico – relação entre ΔG e K

Relembrando: Energia livre de formação de uma substância ΔG_f^0 : energia livre associada à formação de uma substância a partir de seus elementos em **estado padrão**.

Estado da matéria	Estado padrão
Sólido	Sólido puro à pressão padrão ($p^\circ = 1 \text{ bar}$)
Líquido	Líquido puro à pressão padrão ($p^\circ = 1 \text{ bar}$)
Gás	Estado (hipotético) da substância pura à pressão padrão ($p^\circ = 1 \text{ bar}$), apresentando comportamento de gás ideal
Solução	Solvente: substância pura à pressão padrão ($p^\circ = 1 \text{ bar}$) Soluto: estado (hipotético) do soluto na concentração padrão ($c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$), pressão padrão ($p^\circ = 1 \text{ bar}$), e comportando-se como numa solução infinitamente diluída.

Não se atribui variação de concentração para sólidos e líquidos PUROS, considera-se que aumento de massa é acompanhada de aumento proporcional de volume, portanto não se altera a relação. Por definição, então:

$$a = 1$$

1 bar e 1 mol L⁻¹ são condições padrão adotadas por definição. Levam às relações EM SITUAÇÃO DE IDEALIDADE:

$$a_g = \frac{P}{P^\circ} = \frac{P}{1 \text{ bar}} \rightarrow a_g = P_{\text{parcial}}/\text{bar}$$

$$a_{\text{sol}} = c/c^\circ = \frac{c}{1 \text{ mol L}^{-1}} \rightarrow a_{\text{sol}} = c/\text{mol L}^{-1}$$

Normalmente adota-se $T = 25^\circ\text{C}$ como temperatura convencional para tabelar dados. Porém, na maior parte do tempo precisaremos calcular o valor de ΔG associados à reações químicas que estão ocorrendo em outras condições, que não as condições padrão!!!

Equilíbrio Químico – relação entre ΔG e K

- A constante de equilíbrio K é uma grandeza que pode ser medida experimentalmente
- ΔG_f^0 , ou seja, os **valores padrão**, são tabelados
- Portanto, relacionar essas duas grandezas conhecidas nos permite calcular valores de ΔG para reações que estão ocorrendo **fora das condições padrão** (a maioria dos casos!)



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

- Nas **condições padrão**, a concentração (atividade) de TODOS os reagentes e produtos é 1 (vide tabela do slide anterior)
- Então $\ln Q = 0$
 $\Delta G = \Delta G^0$
- **FORA das condições padrão**, temos que calcular Q e, a partir da relação acima e de dados de ΔG^0 tabelados,
- Podemos calcular qualquer valor de ΔG
- No **equilíbrio**:
 - $Q = K_c(K_p)$ e $\Delta G = 0!!!$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Equilíbrio Químico – relação entre ΔG e K

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Essa relação é MUITO importante:

1. Permite relacionar a constante de equilíbrio com a espontaneidade da reação
2. Permite relacionar a constante de equilíbrio K com valores de entropia e de entalpia a partir da expressão $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Equilíbrio Químico – relação entre ΔG e K

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

1. Permite relacionar a constante de equilíbrio com a espontaneidade da reação

- $\Delta G < 0 \rightarrow$ reação espontânea

Para $\Delta G < 0 \rightarrow \ln K > 0 \rightarrow K > 1$

- $K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$
- Então, para $K > 1 \rightarrow [\text{produtos}] > [\text{reagentes}]$

Em reações espontâneas, a posição de equilíbrio está deslocada no sentido dos PRODUTOS!

- $\Delta G > 0 \rightarrow$ reação não-espontânea

Para $\Delta G > 0 \rightarrow \ln K < 0 \rightarrow K < 1$

- $K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$
- Então, para $K < 1 \rightarrow [\text{reagentes}] > [\text{produtos}]$

Em reações não-espontâneas, a posição de equilíbrio está deslocada no sentido dos REAGENTES!

Equilíbrio Químico – relação entre ΔG e K

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

2. Permite relacionar a constante de equilíbrio K com valores de entropia e de entalpia a partir da expressão $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Vamos reescrever:

$$* \ln K = -\Delta G^\circ/RT$$

$$* \text{COMO } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Em duas temperaturas diferentes, T_1 e T_2 , e assumindo que ΔH° e ΔS° não variam muito com a temperatura:

$$\begin{aligned} \ln K_1 &= -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln K_2 &= -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

Equilíbrio Químico – relação entre ΔG e K

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

Se reação endotérmica: $\Delta H^\circ > 0$

$$\text{Se } T_2 > T_1 \rightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} > 0$$

$$\frac{K_2}{K_1} > 1 \rightarrow K_2 > K_1$$

O aumento da temperatura favorece a formação de produtos se a reação é endotérmica.

Se reação exotérmica: $\Delta H^\circ < 0$

$$\text{Se } T_2 > T_1 \rightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} < 0$$

$$\frac{K_2}{K_1} < 1 \rightarrow K_2 < K_1$$

O aumento da temperatura favorece a formação de reagentes se a reação é exotérmica.