

Princípios de equilíbrio químico

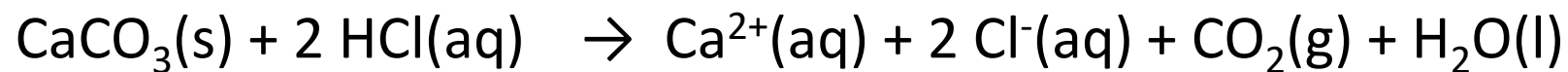
Reações Químicas

Reagentes → Produtos

Ocorre?

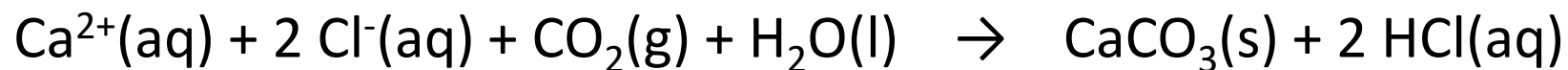
Ocorre em que
extensão?
(quanto forma?)

Ocorre com
qual
velocidade?
(rápido/lento?)



Ocorre?	✓
Ocorre em que extensão?	✓ Completamente
Ocorre com qual velocidade?	Moderada/Rápida

Reação inversa:

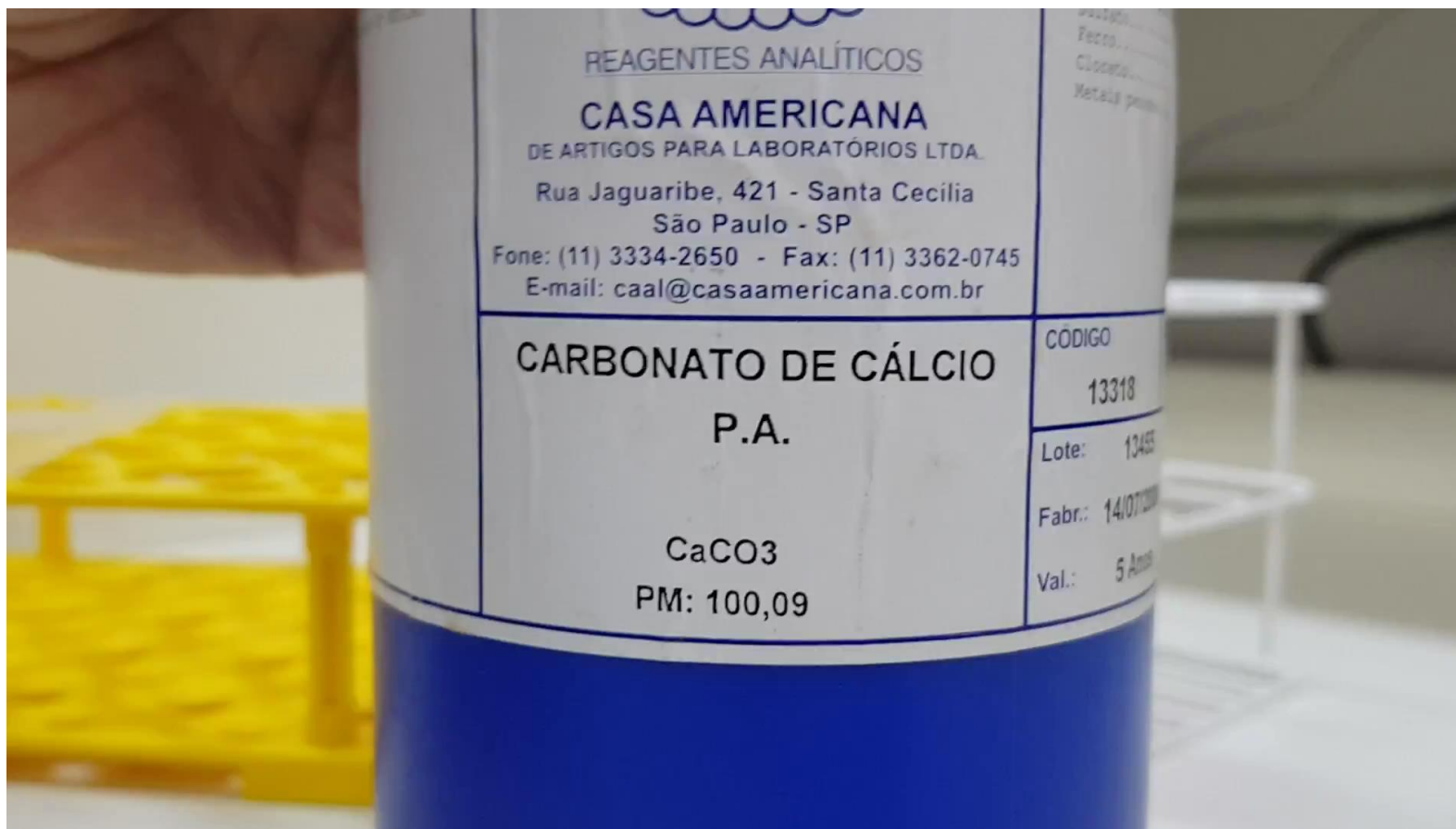


Ocorre? ✗

Uma reação espontânea não significa necessariamente uma reação instantânea.

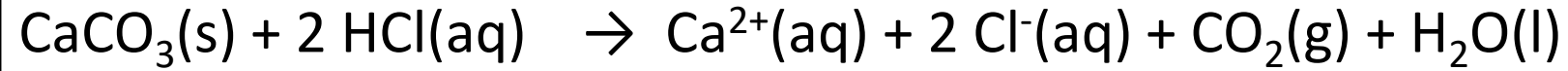


Um processo espontâneo é um não espontâneo.
© Harry Bliss. Publicado originalmente na New Yorker Magazine.





<https://pt.wikipedia.org/wiki/Fenolftale%C3%ADna>



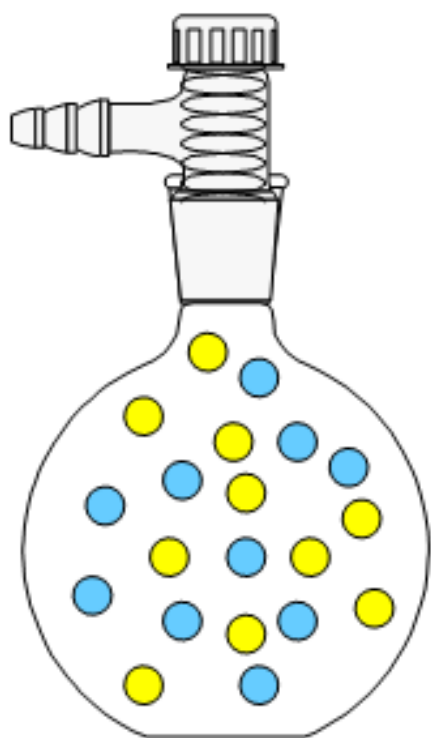
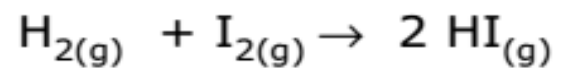


- Completa
- Irreversível

E a reação com a fenolftaleína?

pH	<0	0–8.2	8.2–12.0	>12.0
Condições	fortemente ácida	ácida ou próximo do neutro	básica	fortemente básica
Cor	laranja	incolor	rosa a magenta	incolor
Imagem				

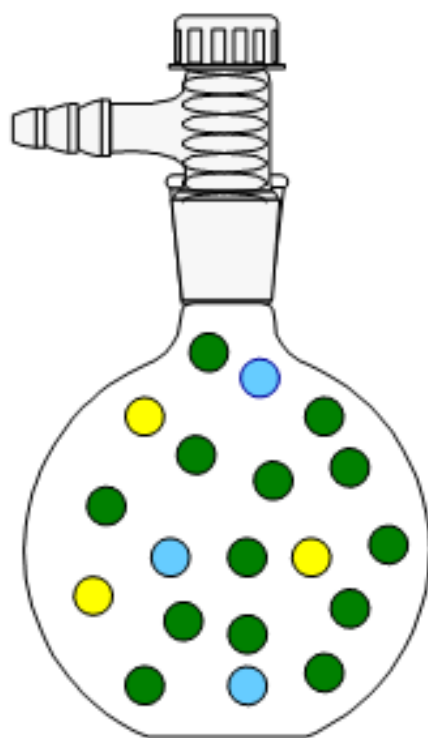
- Incompleta
- Reversível



H₂ = ●

I₂ = ●

HI = ●



Ocorre? ✓

Ocorre em que extensão?

✓ Parcialmente

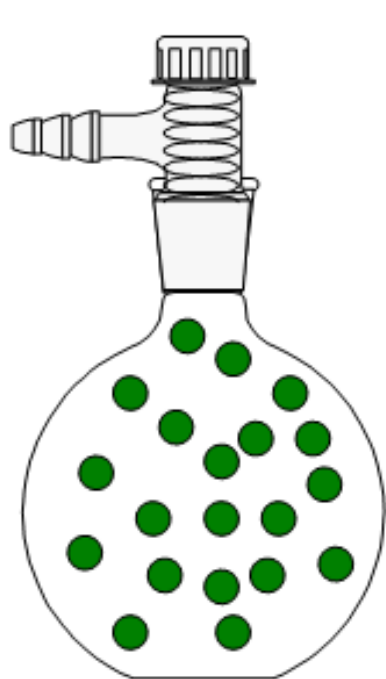
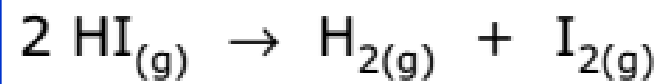
Ocorre com qual velocidade?

Moderada

T = 525 °C

t	H ₂	I ₂	HI
inic.	1x10 ⁻³ M	1x10 ⁻³ M	0

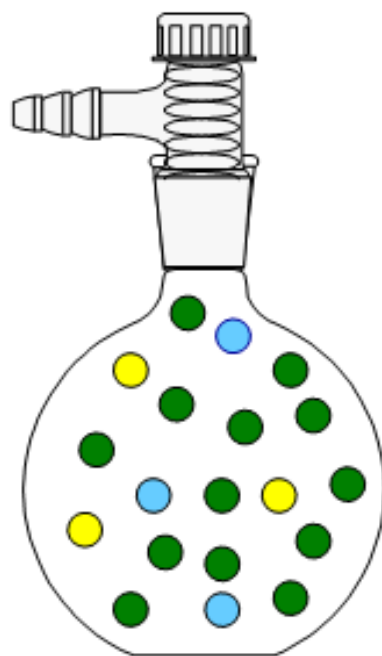
t	H ₂	I ₂	HI
final	0,3x10 ⁻³ M	0,3x10 ⁻³ M	1,3x10 ⁻³ M



$\text{H}_2 =$ ● (yellow)

$\text{I}_2 =$ ● (light blue)

$\text{HI} =$ ● (green)



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

Ocorre? ✓

Ocorre em que extensão?

✓ Parcialmente

Ocorre com qual velocidade?

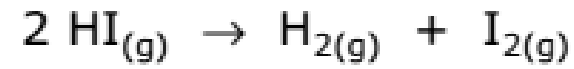
Moderada

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



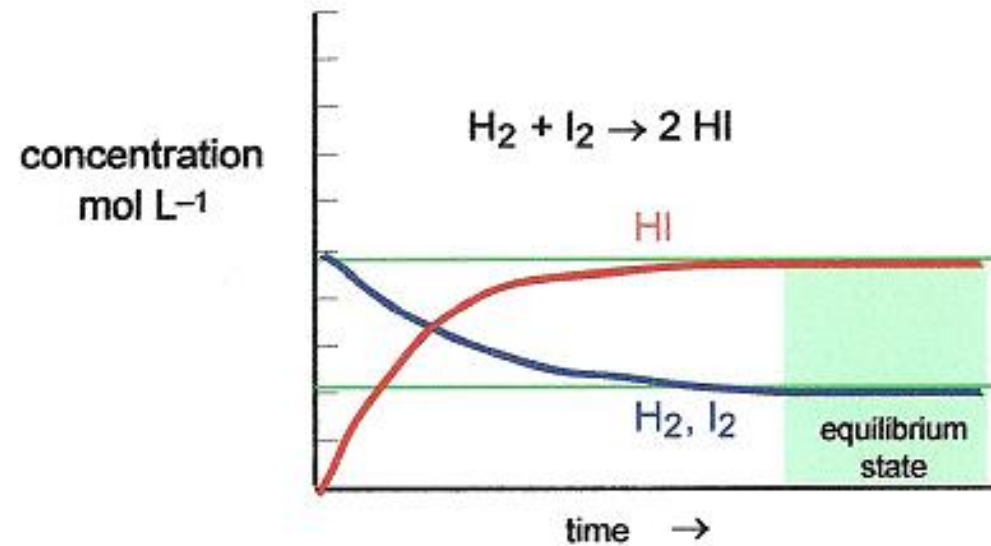
Decomposição HI

- Incompleta
- Reversível
- Controle Termodinâmico

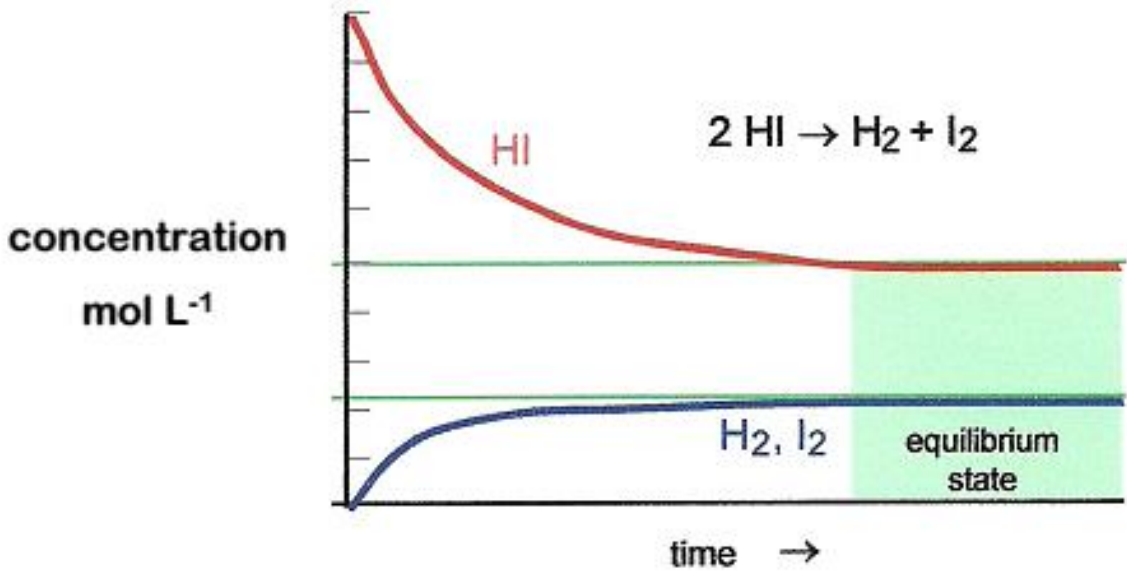


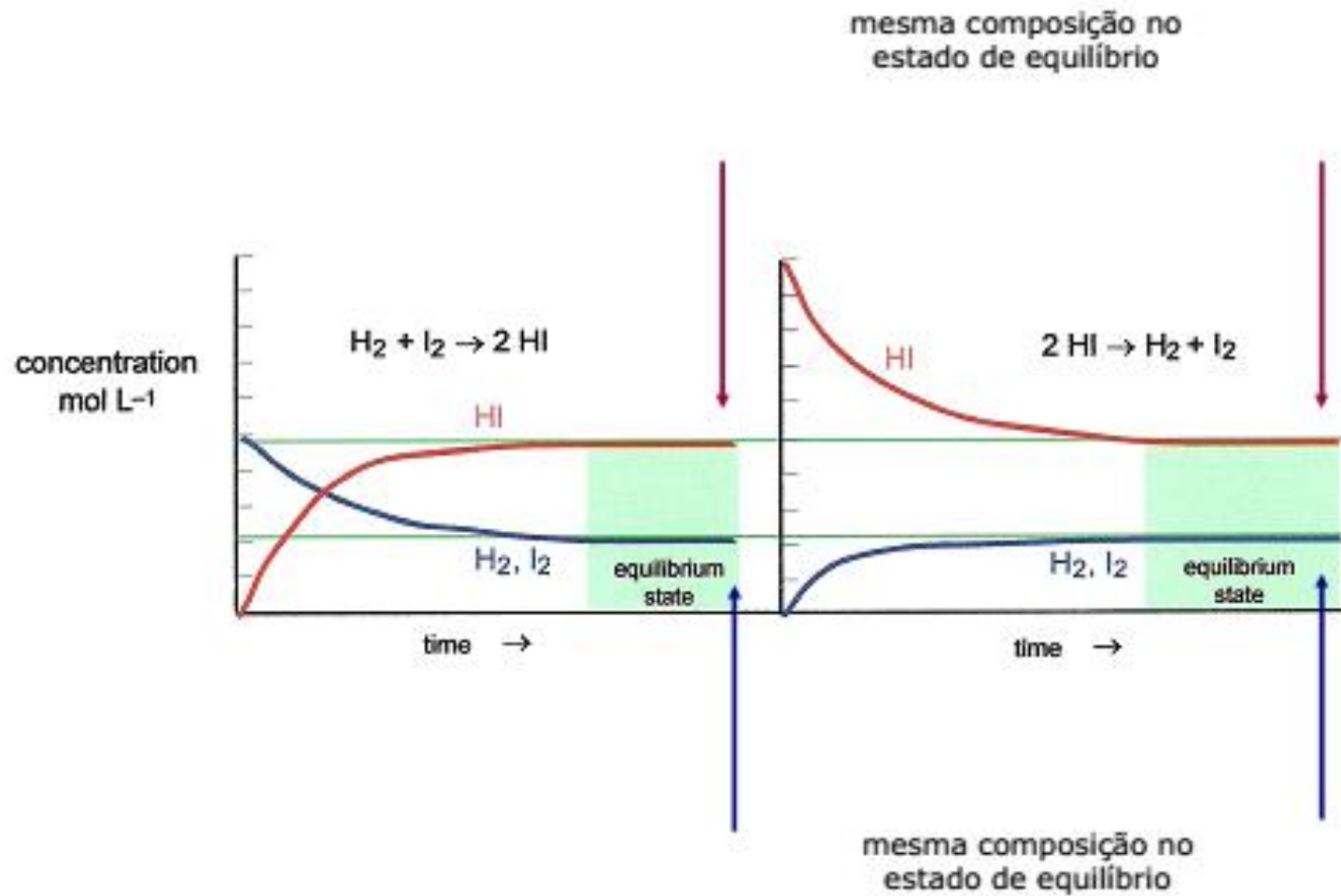
Macroscopicamente o estabelecimento do equilíbrio químico pode ser observado através do estudo da cinética da reação

$t = 0$
 $H_2 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$
 $I_2 = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$
 $HI = 0$



$t = 0$
 $\text{HI} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$
 $\text{H}_2 = 0$
 $\text{I}_2 = 0$





v = velocidade da reação

Portanto, no estado de equilíbrio:

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

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

Henri Louis Le Chatelier
(1850-1936)

"Se for imposta uma alteração, de concentrações ou de temperatura, a um sistema químico em equilíbrio, a composição do sistema deslocar-se-á no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeita."

"Quando um sistema está em equilíbrio químico, uma variação em um dos parâmetros do equilíbrio (concentração ou T) produz um deslocamento em uma direção de tal modo que, esse deslocamento leva a uma variação de sinal oposto ao parâmetro considerado."

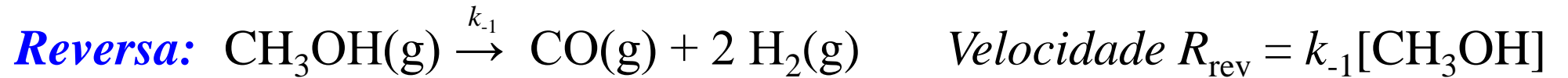
Equilíbrio Químico

- O estado no qual todas as concentrações de produtos e reagentes permanecem constantes com o tempo.
- Movimento continua em nível molecular.
- Equilíbrio não é estático, mas sim uma situação dinâmica.

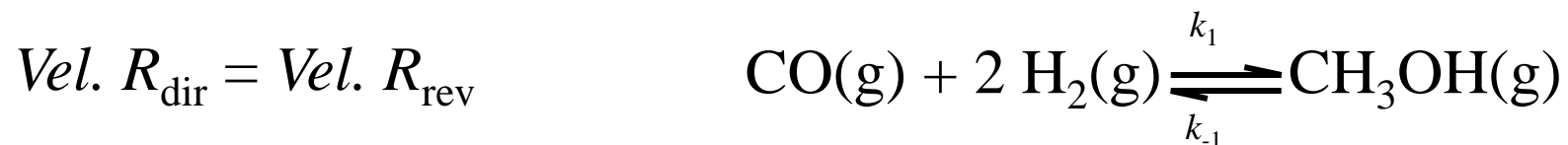
Equilíbrio é:

- Estático macroscopicamente.
- Dinâmico microscopicamente.

A Expressão para Constante de Equilíbrio K



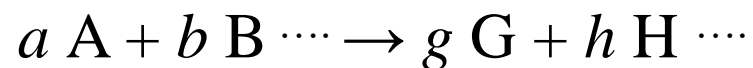
Equilíbrio:



$$k_1[\text{CO}][\text{H}_2]^2 = k_{-1}[\text{CH}_3\text{OH}]$$

Constantes de velocidade k minúsculo $\leftarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = K_c \rightarrow$ Constante de equilíbrio termodinâmico K maiúsculo, c representa concentração

Expressões Gerais



a, b, g e h são os coeficientes estequiométricos da reação

$$\text{Constante de Equilíbrio} = K_c = \frac{[G]^g [H]^h \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots}$$

Termodinâmica

$$\text{Constante de Equil.} = K_{\text{eq}} = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots}$$

$$a_B = \frac{[B]}{c_B^0} = \gamma_B [B] \quad c_B^0 \text{ estado padrão de referência} \\ = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ (cond. ideais)}$$

Atividade de B

Coeficiente de
atividade de B

Algumas conclusões sobre a expressão de equilíbrio

- **Expressão de equilíbrio de uma reação é o inverso daquela referente a da reação escrita no sentido inverso.**
- **Quando uma reação balanceada for multiplicada por um fator n , a expressão para a constante de equilíbrio será igual à expressão original elevada à potência n $K_{\text{nova}} = (K_{\text{original}})^n$.**

Constante de equilíbrio da reação

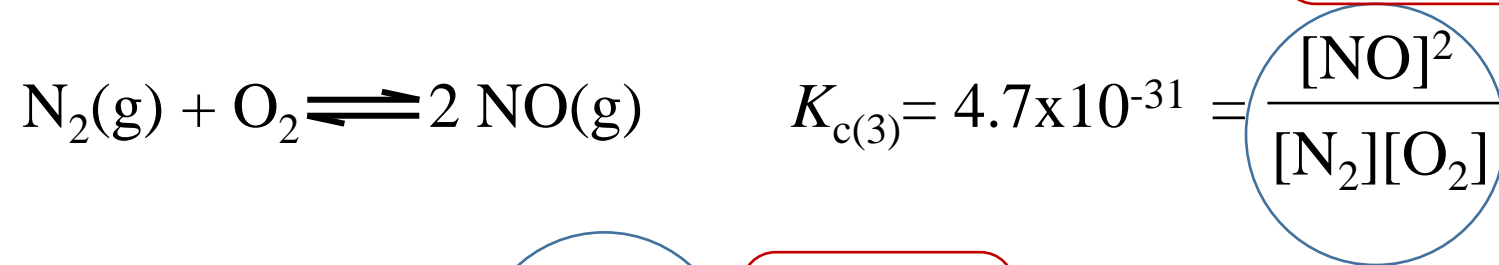
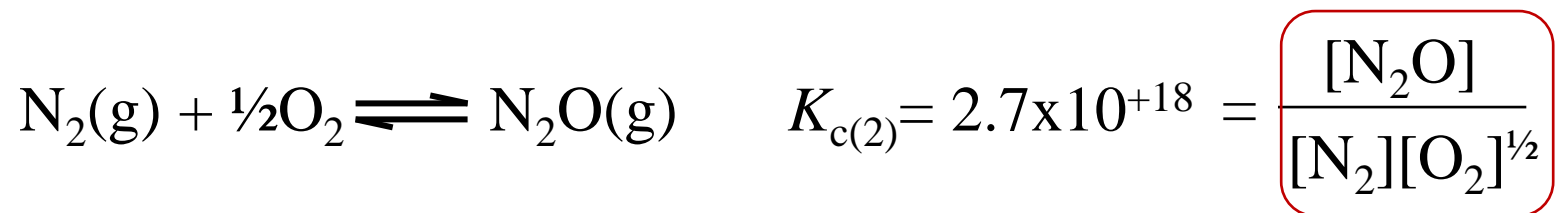
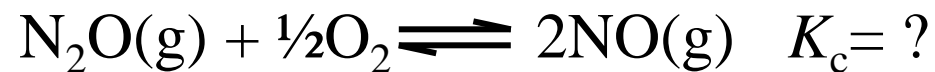
- depende somente da temperatura
- é adimensional porque no caso de gases cada termo de pressão está dividido por 1 bar, e no caso de soluções, cada termo de concentração está dividido por 1,0 mol/L

- ***Numa determinada temperatura, K terá sempre o mesmo valor independentemente das quantidades iniciais de reagentes e produtos.***
- **Para uma reação, numa determinada temperatura, pode haver várias posições de equilíbrio, mas apenas um valor de K .**
 - **Posição de equilíbrio é um conjunto de concentrações em equilíbrio.**

Concentrações Inicial e de Equilíbrio Para
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ a 445°C

Inicial			Equilíbrio			K
$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$
0,50	0,50	0,0	0,11	0,11	0,78	$\frac{[0,78]^2}{[0,11][0,11]} = 50$
0,0	0,0	0,50	0,055	0,055	0,39	$\frac{[0,39]^2}{[0,055][0,055]} = 50$
0,50	0,50	0,50	0,165	0,165	1,17	$\frac{[1,17]^2}{[0,165][0,165]} = 50$
1,0	0,5	0,0	0,53	0,033	0,934	$\frac{[0,934]^2}{[0,53][0,033]} = 50$

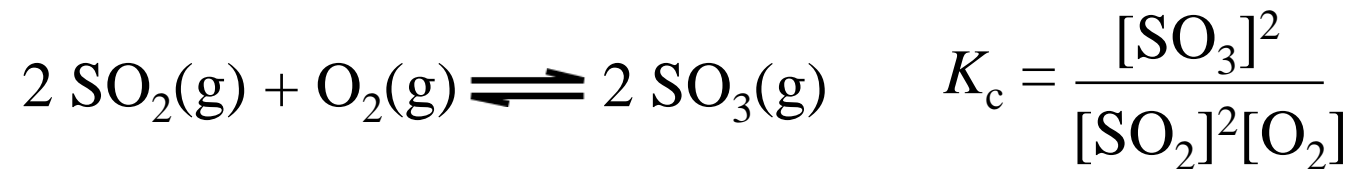
Combinando Expressões



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]} = K_{c(3)} \frac{1}{K_{c(2)}} = 1.7 \times 10^{-13}$$

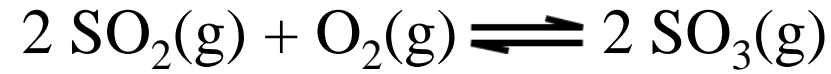
Gases: A constante de Equilíbrio, K_p

- Mistura de gases são soluções como as de líquidos.
- Use K_p : baseada nas *pressões parciais* dos gases.



$$[\text{SO}_3] = \frac{n_{\text{SO}_3}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{RT} \quad [\text{SO}_2] = \frac{n_{\text{SO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}$$



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^2 \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} RT$$

$$K_c = K_p(RT)$$

$$K_p = K_c(RT)^{-1}$$

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

Δn = soma dos coeficientes dos produtos gasosos menos a soma dos coeficientes dos reagentes gasosos. $\rightarrow \Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$

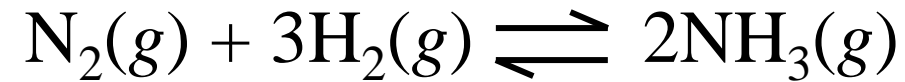
A Relação entre K_c and K_p

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

- Δn = soma dos coeficientes dos produtos gasosos menos a soma dos coeficientes dos reagentes gasosos.
- $R = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K}$
- T = temperatura (em Kelvin)

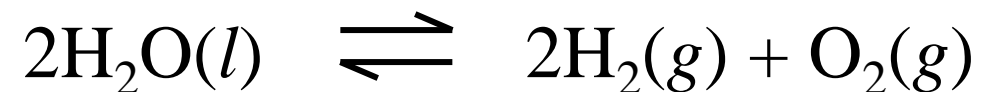
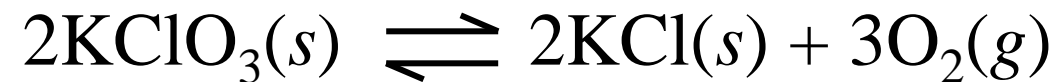
Equilíbrio Homegêneo

- Equilíbrio homogêneo – envolve a mesma fase:



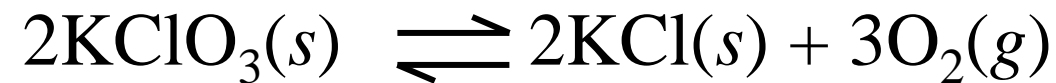
Equilíbrio Heterogêneo

- Equilíbrio heterogêneo – envolve mais do que uma fase:



Equilíbrio Heterogêneo

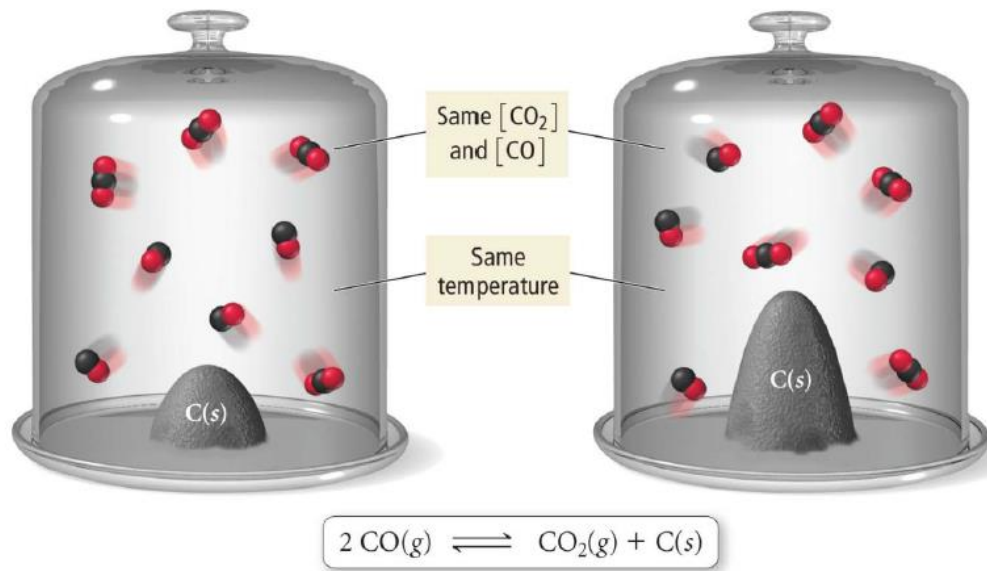
- A posição de um equilíbrio heterogêneo não depende das quantidades de sólidos e líquidos puros presentes.
 - A concentração de sólidos e líquidos é constante.



$$K = [\text{O}_2]^3$$

Equilíbrio Heterogêneo

A Heterogeneous Equilibrium



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

A quantia de C é diferente, mas as quantias de CO e CO₂ permanecem iguais. Portanto a quantia de C não afeta a posição do equilíbrio.

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$$

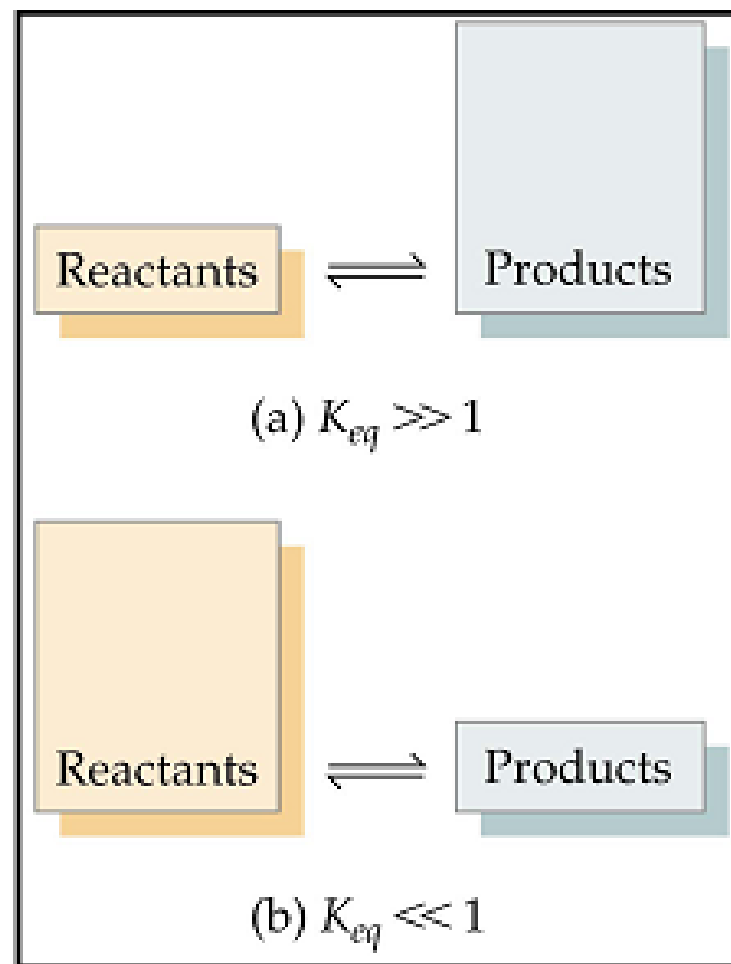
Valor Numérico da Constante de Equilíbrio

TABLE 16.3 Equilibrium Constants of Some Common Reactions

Reaction	Equilibrium constant, K_p
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.4×10^{83} at 298 K
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1.9×10^{-23} at 298 K
	1.0 at about 1200 K
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	3.4 at 1000 K
$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1.6×10^{-21} at 298 K
	10.0 at about 1100 K

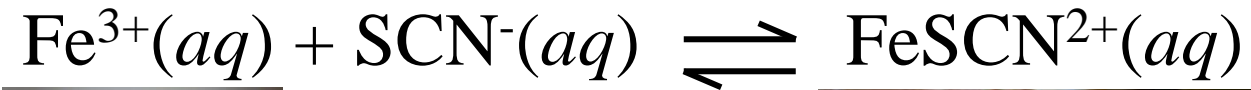
Qual o significado da magnitude de K_{eq} ?

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



Exercício

Considere a reação a 298 K:

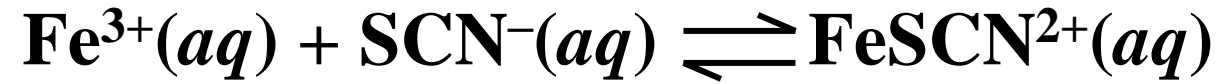


incolor



$6.00\text{ M Fe}^{3+}(aq)$ e $10.0\text{ M SCN}^{-}(aq)$ são misturados numa temperatura determinada. A concentração de equilíbrio de $\text{FeSCN}^{2+}(aq)$ é 4.00 M .

Qual o valor da constante de equilíbrio da reação?



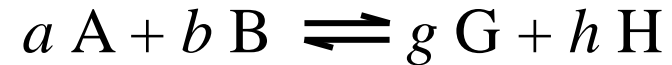
Início	6.00	10.00	0.00
Reação	- 4.00	- 4.00	+4.00
Equilíbrio	2.00	6.00	4.00

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]} = \frac{[4.00]}{[2.00][6.00]} = 0.333$$

Extensão da Reação

- Valor de K muito maior do que 1: no equilíbrio o sistema de reação consistirá principalmente de produtos – posição de equilíbrio deslocada para a *direita*.
 - Reação tende a proceder completamente.
- Valor muito pequeno de K significa que no equilíbrio o sistema consiste principalmente de reagente – posição de equilíbrio deslocada para a *esquerda*.
 - Reação não ocorre significativamente.

O Quociente de Reação, Q : Prevendo a Direção da Reação.



a, b, g e h são os coeficientes estequiométricos da reação

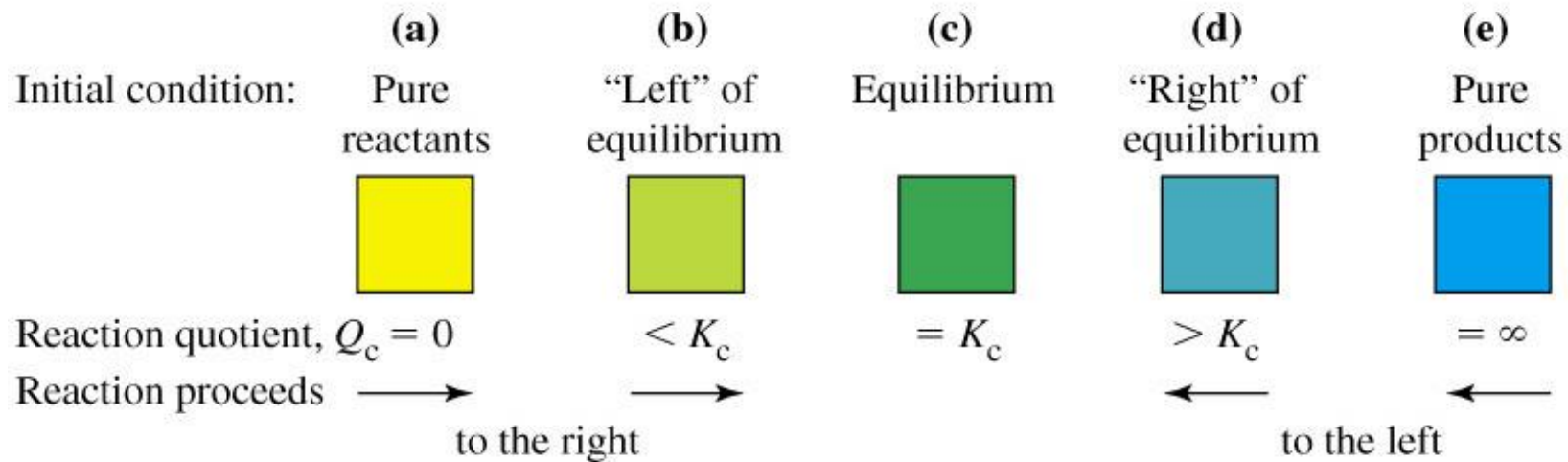
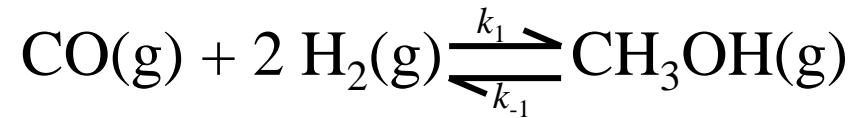
O quociente de reação Q é calculado após um tempo t qualquer de reação:

$$Q_c = \frac{[G]_t^g [H]_t^h}{[A]_t^m [B]_t^n}$$

No equilíbrio, $Q_c = K_c$

Quociente de Reação

$$Q_c = \frac{[G]_t^g [H]_t^h}{[A]_t^m [B]_t^n}$$



Quociente de reação, Q

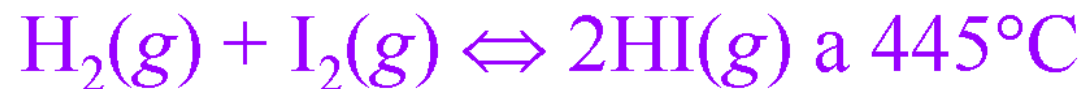
- $Q = K$; Sistema em equilíbrio. Não ocorrerá deslocamento.
- $Q > K$; Sistema se desloca para a esquerda.
 - Consumo de produto e formação de reagente, até atingir o equilíbrio.
- $Q < K$; Sistema se desloca para a direita.
 - Consumo de reagentes e formação de produtos, até atingir o equilíbrio.

Alterando as Condições de Equilíbrio: O Princípio de Le Châtelier

- Quando um sistema em equilíbrio for submetido a variação de temperatura, pressão ou concentração (reagentes e produtos) o sistema responderá atingindo um novo estado de equilíbrio para atenuar o efeito da “força” externa atuando sobre ele.

1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILIBRIO QUÍMICO

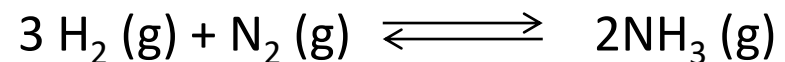
O sistema se deslocará no sentido contrário ao componente adicionado. Se um componente for removido, o deslocamento será no sentido de reposição.



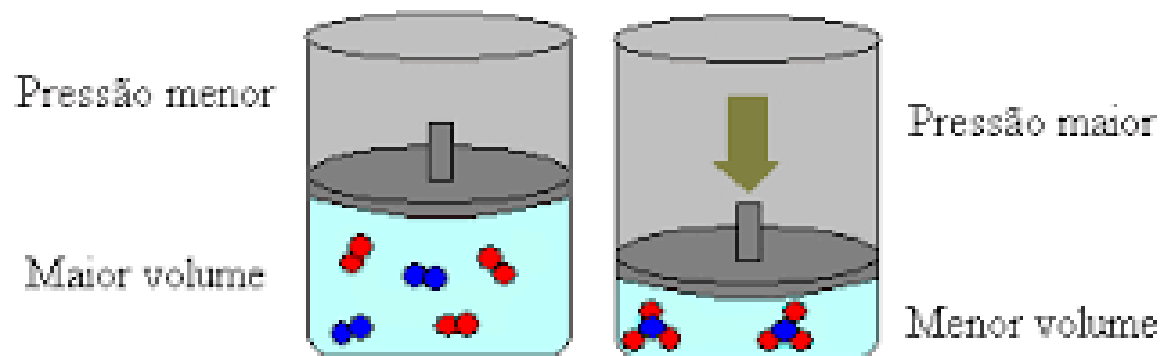
Inicial			Equilíbrio			K
$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$
0,50	0,50	0,0	0,11	0,11	0,78	$\frac{[0,78]^2}{[0,11][0,11]} = 50$
1,0	0,5	0,0	0,53	0,033	0,934	$\frac{[0,934]^2}{[0,53][0,033]} = 50$

2 x (indicated by a red arrow pointing to the second row of the table)

2. EFEITO DA PRESSÃO NO EQUILIBRIO QUIMICO



O que acontece com o equilíbrio, se P for aumentada, causando diminuição de volume (lei de Boyle)?

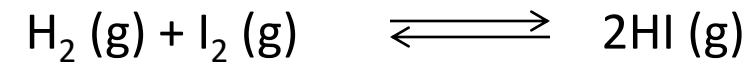


Resposta: desloca para o lado onde há o menor número de moléculas, portanto, aumentará a formação de NH_3

A resposta do sistema está sempre vinculada à concentração
Concentração = número de moléculas / volume

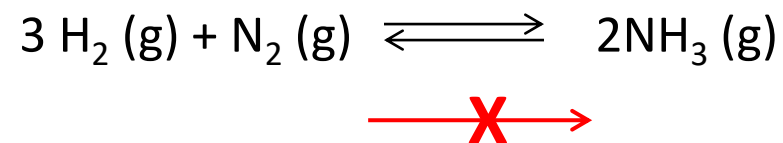
No equilíbrio, a concentração de todos (NH_3 , H_2 e N_2) aumentarão porque o volume diminuiu, mas teremos mais NH_3 e menos H_2 e N_2 .

O aumento de volume (diminuição de P) causará efeitos opostos.



Qual seria a resposta do sistema em equilíbrio, se o volume fosse diminuído (aumento de P)?

Qual seria a resposta do sistema em equilíbrio, se P fosse aumentada pela adição de um gás inerte, se o volume for mantido constante?



As concentrações de NH_3 , H_2 e N_2 , não são afetadas pela adição de um gás inerte porque V não foi alterado.

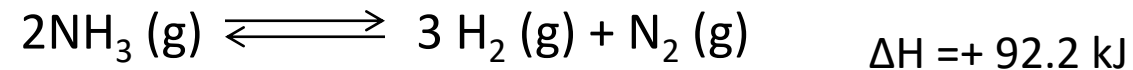
Conclusões:

- Adição de gás inerte não altera a posição de equilíbrio (altera a pressão total do sistema).
- Diminuição do volume: deslocamento para o lado que produz menos moléculas.

3. EFEITO DA TEMPERATURA NO EQUILIBRIO QUIMICO



Diminuição de T → desloca o equilíbrio no sentido exotérmico
Favorece a formação de NH_3
Consequência: Aumento da constante de equilíbrio



Aumento de T → desloca o equilíbrio no sentido endotérmico
Favorece a formação de H_2 e N_2
Consequência: Aumento da constante de equilíbrio

Efeito do Catalisador Sobre o Equilíbrio

- Um catalisador atua no mecanismo da reação, diminuindo a energia de ativação.
- Um catalisador não tem nenhum efeito sobre a condição de equilíbrio.
 - No entanto, o catalisador altera a **velocidade** com a qual o equilíbrio é atingido.

Equilíbrio químico

14

- 14.1 Conceito de equilíbrio e de constante de equilíbrio
- 14.2 Expressões para a constante de equilíbrio
- 14.3 Relação entre cinética química e equilíbrio químico
- 14.4 Que informações a constante de equilíbrio fornece?
- 14.5 Fatores que afetam o equilíbrio químico



O equilíbrio químico é um exemplo de equilíbrio dinâmico, do tipo que este malabarista está tentando alcançar aqui.