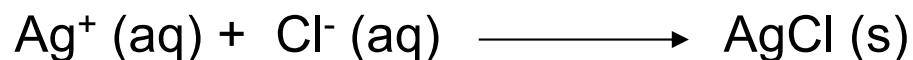
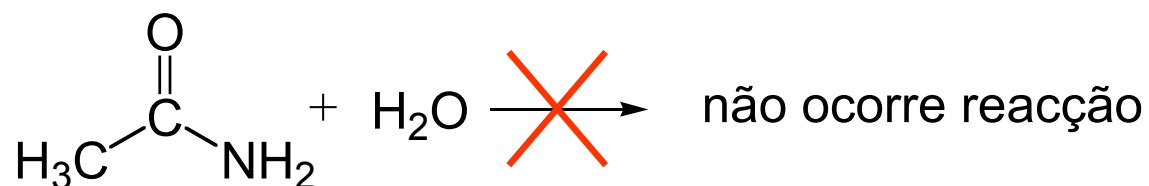
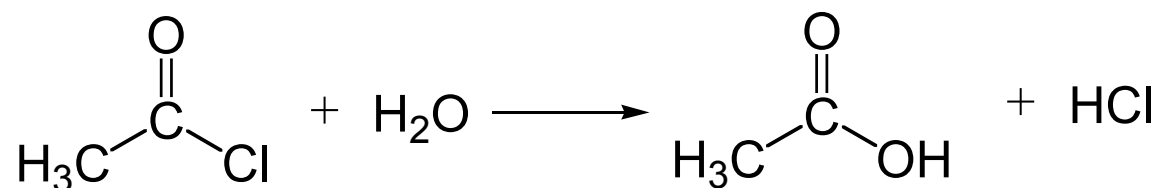


Porque acontecem as reacções químicas ?



Mas Ag^+ e NO_3^- não formam um precipitado e permanecem em solução



2ª Lei da termodinâmica

Equilíbrio Químico

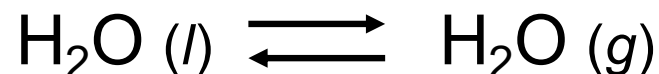
Equilíbrio e equilíbrio químico

Equilíbrio é um estado no qual não ocorrem mudanças observáveis com o passar do tempo.

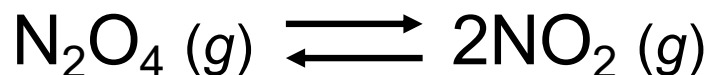
O equilíbrio químico é atingido quando:

- As velocidades da reação direta e inversa são iguais e
- As concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes

Equilíbrio físico

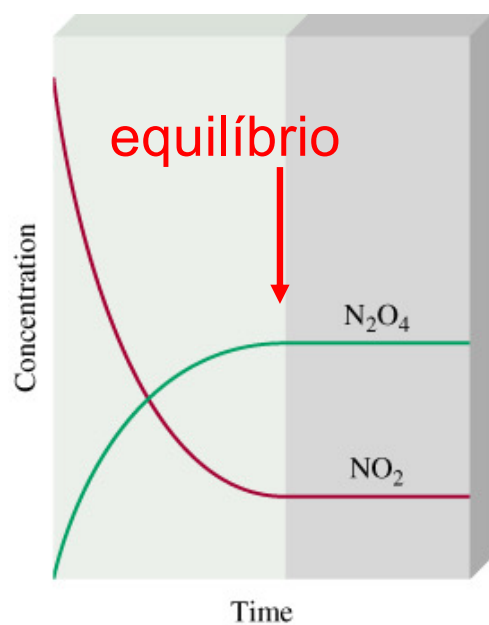
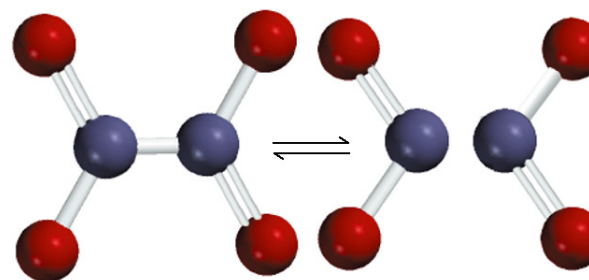
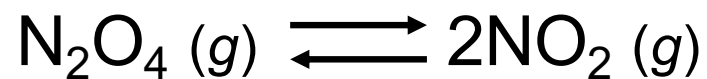


Equilíbrio químico

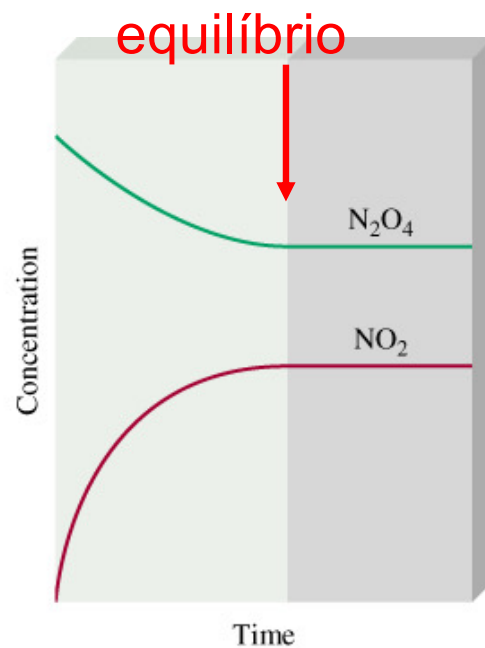


Equilíbrio Químico

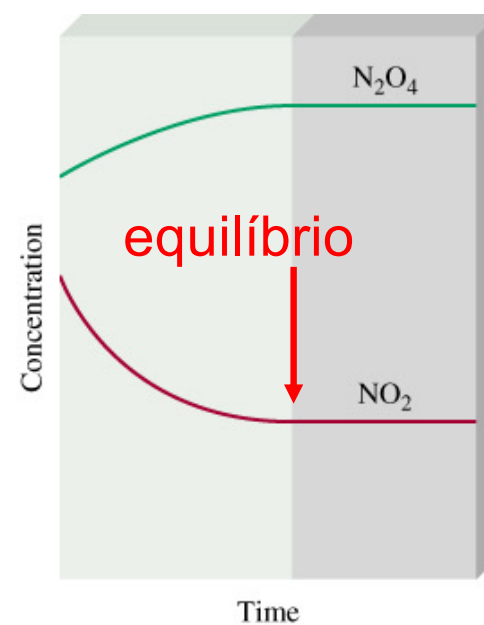
Equilíbrio químico



início NO_2



início N_2O_4



início NO_2 e N_2O_4

Entropia, Energia livre e Equilíbrio

Energia de Gibbs e equilíbrio

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

R constante dos gases perfeitos (8.314 J/K·mol)

T temperatura absoluta (K)

Q quociente de reacção

No equilíbrio

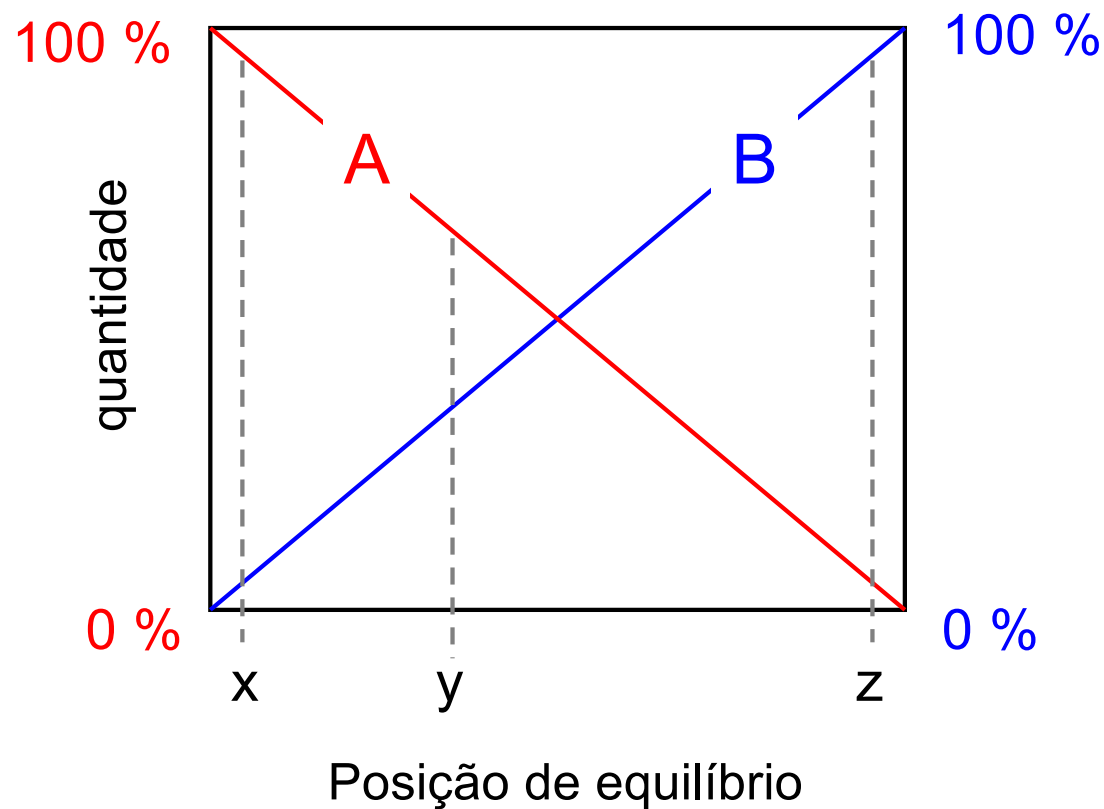
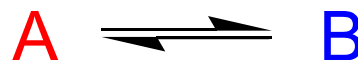
$$\Delta G = 0 \quad Q = K$$

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

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

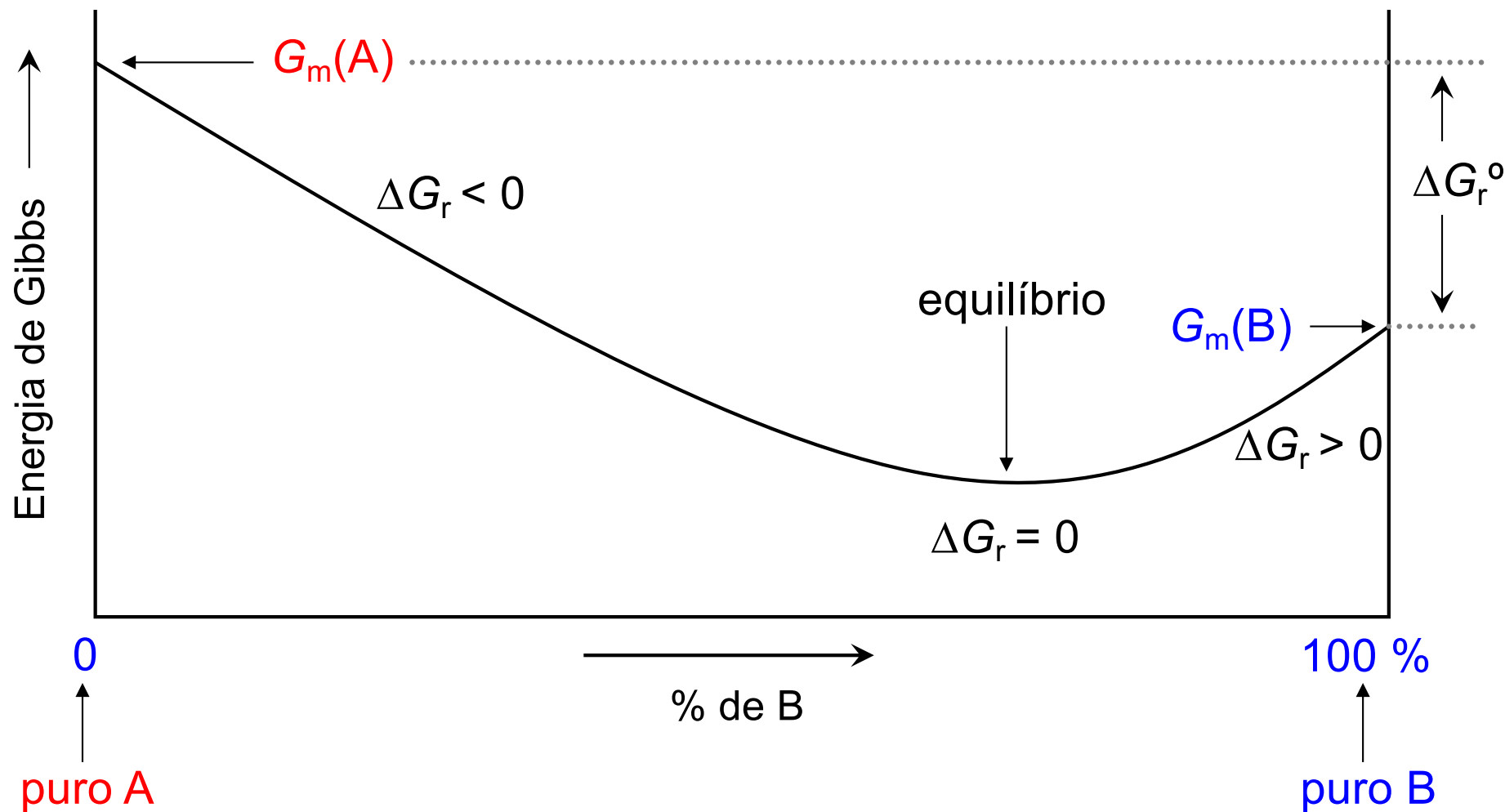
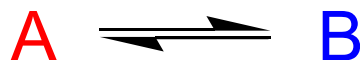
Equilíbrio Químico

A posição de equilíbrio



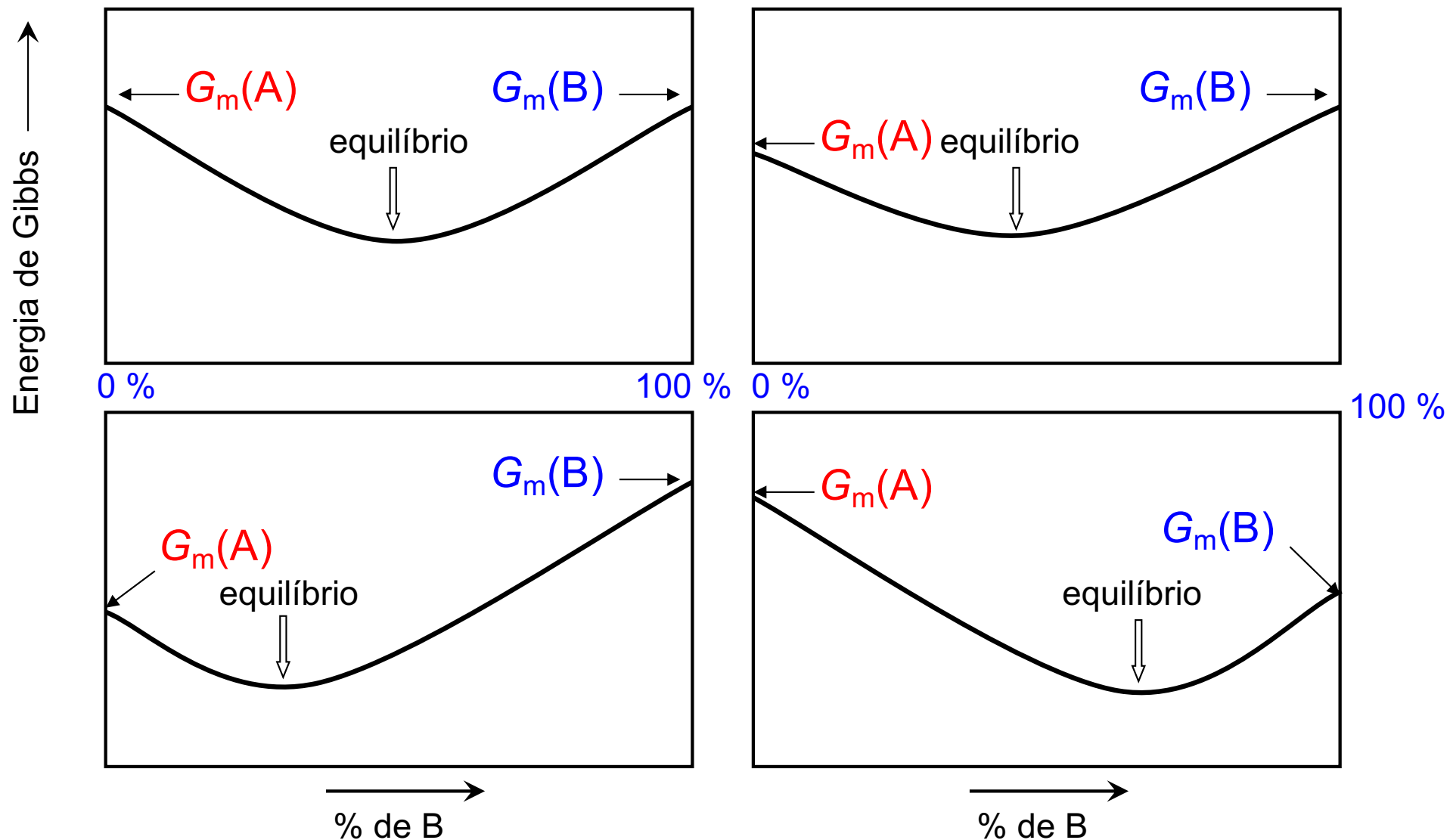
Equilíbrio Químico

A posição de equilíbrio



Equilíbrio Químico

A posição de equilíbrio $A \rightleftharpoons B$



Equilíbrio Químico

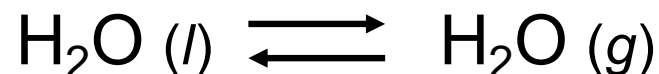
Equilíbrio e equilíbrio químico

Equilíbrio é um estado no qual não ocorrem mudanças observáveis com o passar do tempo.

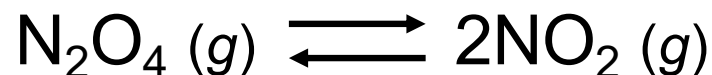
O equilíbrio químico é atingido quando:

- As velocidades da reacção directa e inversa são iguais e
- As concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes

Equilíbrio físico

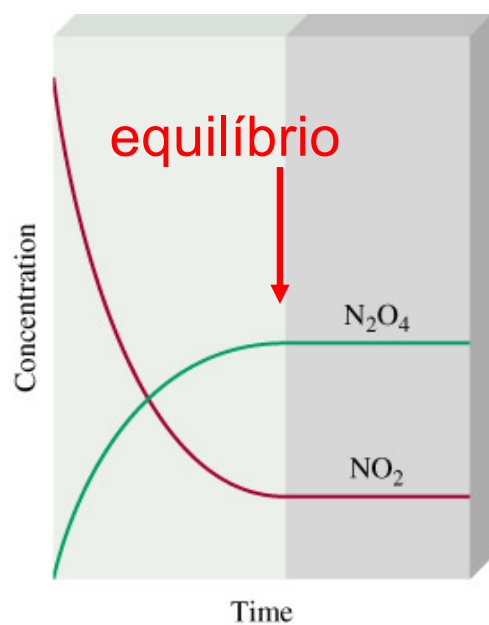
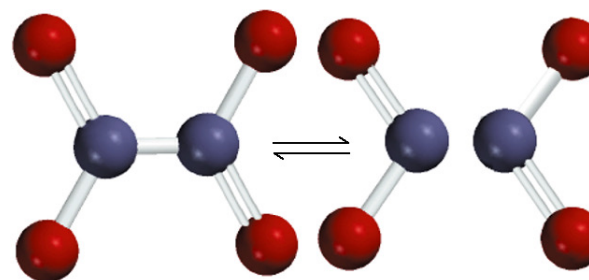
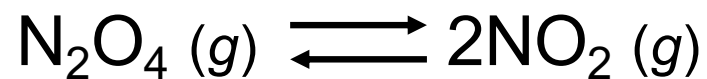


Equilíbrio químico

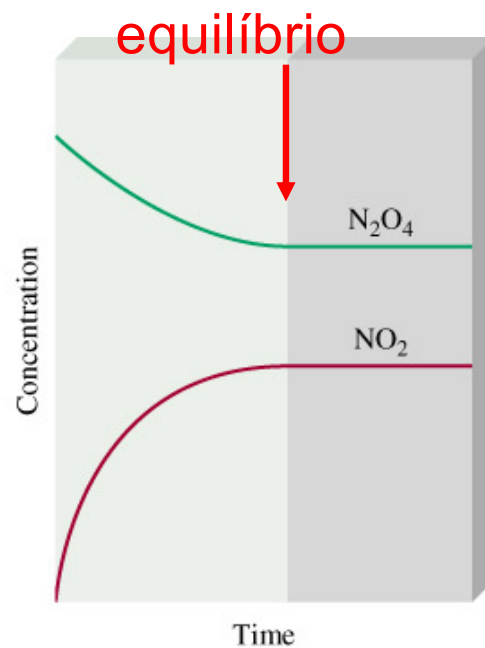


Equilíbrio Químico

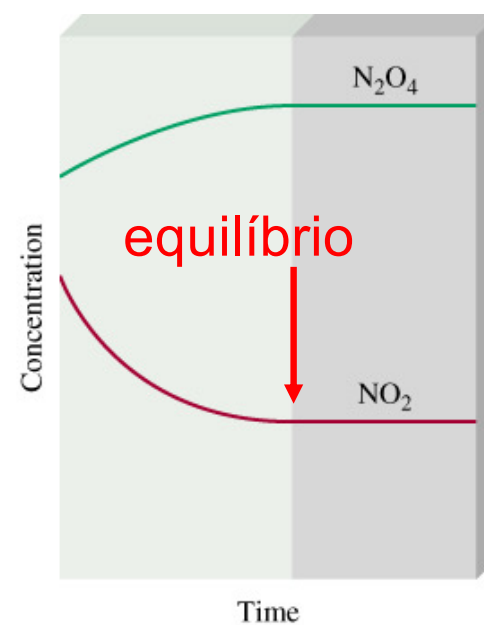
Equilíbrio químico



início NO_2



início N_2O_4

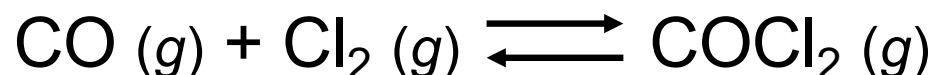


início NO_2 e N_2O_4

Equilíbrio Químico

Equilíbrio Homogéneo

As concentrações de equilíbrio para a reacção entre o monóxido de carbono e cloro molecular para formar $\text{COCl}_2 (g)$ a 74°C são $[\text{CO}] = 0.012 \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.054 \text{ M}$, e $[\text{COCl}_2] = 0.14 \text{ M}$. Calcule as constantes de equilíbrio K_c and K_p .



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0.14}{0.012 \times 0.054} = 220$$

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

$$\Delta n = 1 - 2 = -1 \quad R = 0.0821 \quad T = 273 + 74 = 347 \text{ K}$$

$$K_p = 220 \times (0.0821 \times 347)^{-1} = 7.7$$

Equilíbrio Químico

Equilíbrio Homogéneo

A constante de equilíbrio K_p para a reacção:



é 158 a 1000K. Qual é a pressão de equilíbrio do O_2 se $P_{\text{NO}} = 0.400$ atm e $P_{\text{NO}_2} = 0.270$ atm?

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = K_p \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = 158 \times (0.400)^2 / (0.270)^2 = 347 \text{ atm}$$

Equilíbrio Químico

Equilíbrio Heterogéneo

Equilíbrio Heterogéneo aplica-se em reacções onde reagentes e produtos se **encontram em fases diferentes**.



$$K_c' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$$\begin{aligned} [\text{CaCO}_3] &= \text{constante} \\ [\text{CaO}] &= \text{constante} \end{aligned}$$

$$K_c = [\text{CO}_2] = K_c' \times \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$$

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

As concentrações de **sólidos** e **líquidos puros** não são incluídas na expressão da constante de equilíbrio.

Equilíbrio Químico

Equilíbrio Heterogéneo

Considere o seguinte equilíbrio a 295 K:



A pressão parcial de cada gás é 0.265 atm. Calcule K_p e K_c para a reacção

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.265 \times 0.265 = 0.0702$$

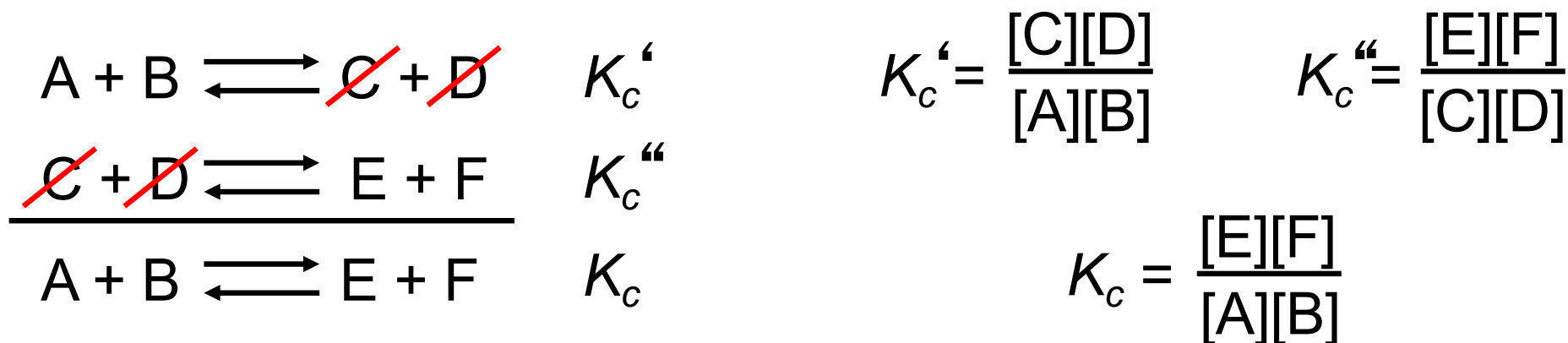
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

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

$$\Delta n = 2 - 0 = 2 \quad T = 295 \text{ K}$$

$$K_c = 0.0702 \times (0.0821 \times 295)^{-2} = 1.20 \times 10^{-4}$$

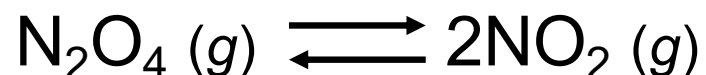
Equilíbrio Químico



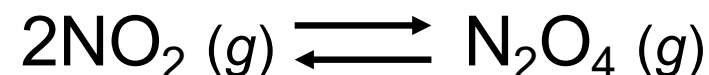
$$K_c = K_c' \times K_c''$$

Se uma reacção puder ser expressa como a soma de duas ou mais reacções, a constante de equilíbrio da reacção total é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reacções individuais.

Equilíbrio Químico



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



$$K' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K} = 216$$

Quando a equação de uma reacção reversível é escrita na direcção oposta a constante de equilíbrio é o recíproco da constante de equilíbrio original

Equilíbrio Químico

Acerca da escrita de constantes de equilíbrio

- As concentrações de sólidos puros, líquidos puros e solventes não aparecem nas expressões da constante de equilíbrio.
- A constante de equilíbrio é uma quantidade adimensional.
- Quando se faz referência ao valor de uma constante de equilíbrio é necessário especificar a equação acertada e a temperatura.
- Se uma reacção poder ser expressa como a soma de duas ou mais reacções, a constante de equilíbrio para o processo global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reacções individuais.

Equilíbrio Químico

Constante de equilíbrio e a extensão da reacção

Na expressão da constante de equilíbrio (K) os produtos aparecem no numerador e os reagentes no denominador. Um valor elevado de K significa que o sistema só atinge o equilíbrio quando a maioria dos reagentes foi convertida em produtos.

DE UM MODO GERAL

- $K > 10^3$: o equilíbrio favorece a formação de produtos
- $10^{-3} < K < 10^3$: nem os reagentes nem os produtos são favorecidos no equilíbrio
- $K < 10^{-3}$: o equilíbrio favorece os reagentes

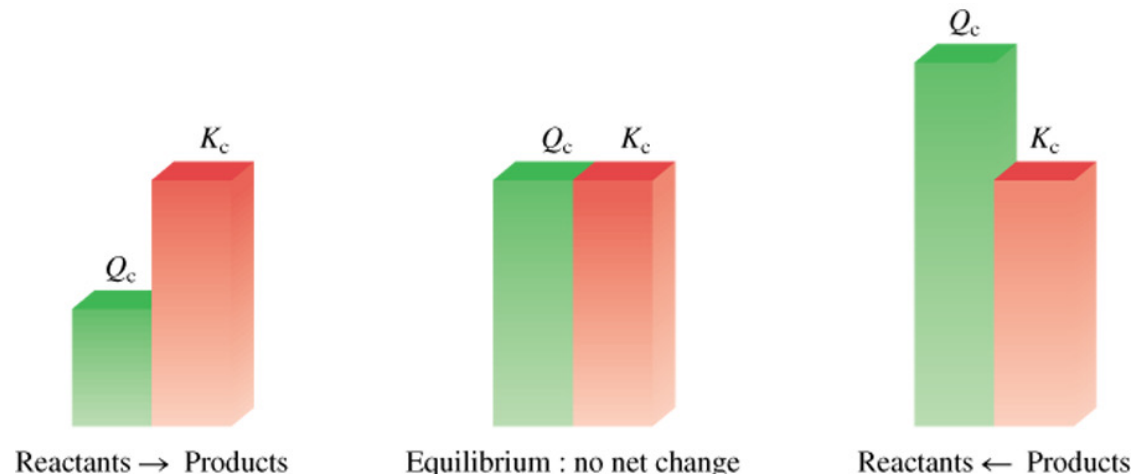
Equilíbrio Químico

Constante de equilíbrio e a direcção da reacção

O **quociente de reacção (Q)** é calculado substituindo as concentrações iniciais de reagentes e produtos na expressão da constante de equilíbrio (K).

SE

- $Q > K$ o sistema prossegue da direita para a esquerda para atingir o equilíbrio
- $Q = K$ o sistema está em equilíbrio
- $Q < K$ o sistema prossegue da esquerda para a direita para atingir o equilíbrio



Which of the following statements about the reaction quotient, Q , is FALSE?

(a) The reaction quotient and the equilibrium constant always have the same numerical value

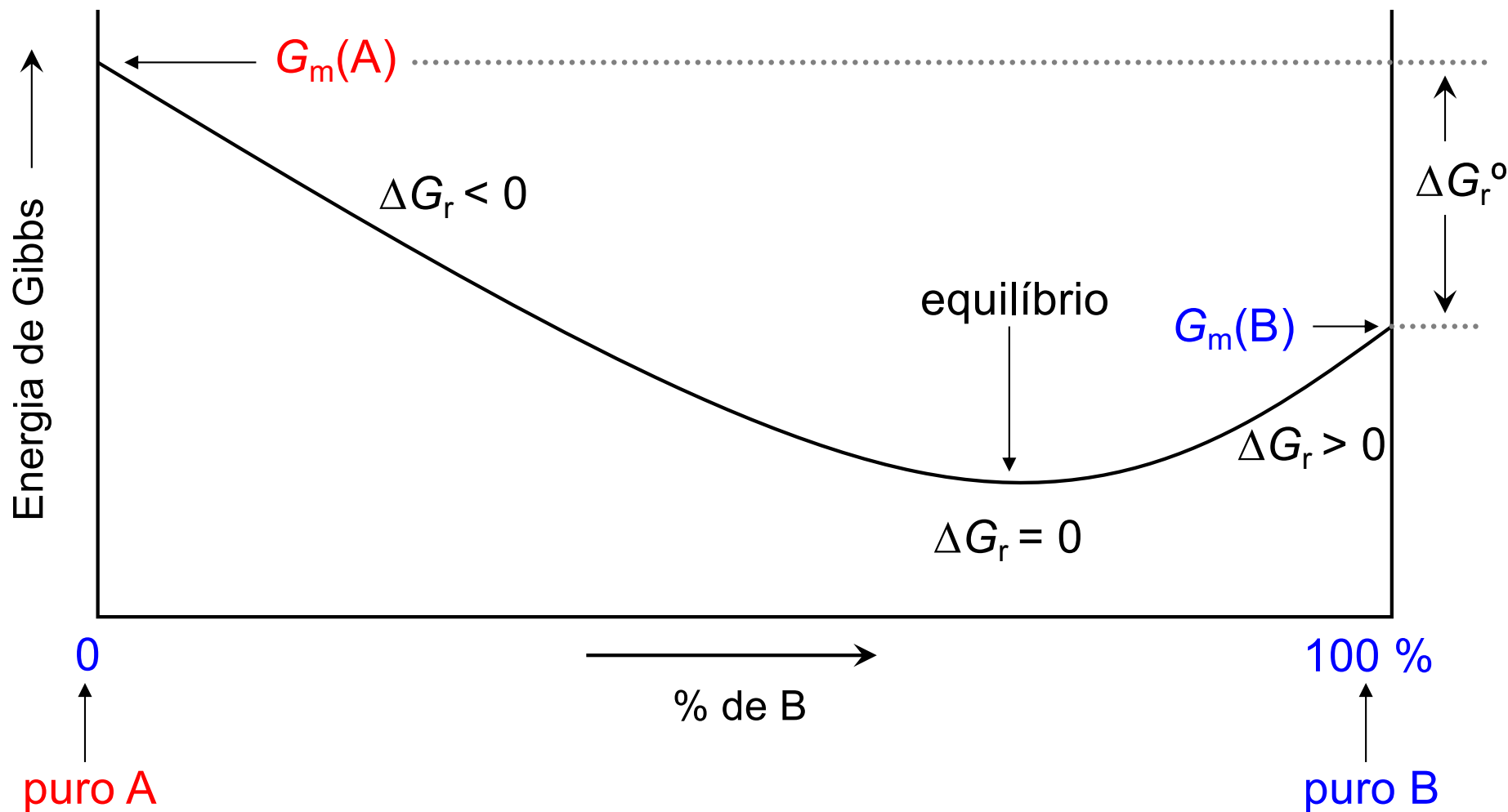
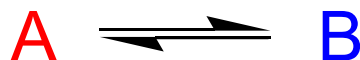
(b) The reaction quotient may sometimes be zero

(c) The reaction quotient may be larger than the equilibrium constant

(d) The numerical value of the reaction quotient changes as the reaction proceeds

Equilíbrio Químico

A posição de equilíbrio $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$

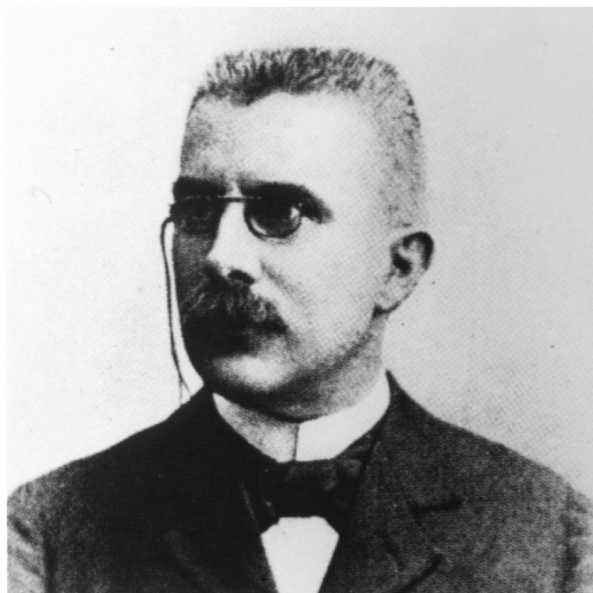


Equilíbrio Químico

Como influenciar a posição de equilíbrio

Princípio de Le Chatelier

Se for aplicada uma perturbação externa a um sistema em equilíbrio, o sistema ajusta-se de modo a que essa perturbação seja parcialmente compensada e o sistema possa atingir uma nova posição de equilíbrio.



Henri Le Chatelier
(1850-1936)

Equilíbrio Químico

Como influenciar a posição de equilíbrio - Temperatura

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

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$-RT \ln K = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\ln K = - \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

SE

ΔH_r° for positivo – reação endotérmica – o termo $(-\Delta H_r/RT)$ é negativo e um aumento de temperatura torna-o menos negativo – T aumenta logo $\ln K$ e K aumentam – *para uma reacção endotérmica o aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido da formação de produtos*

ΔH_r° for negativo – reação exotérmica – o termo $(-\Delta H_r/RT)$ é positivo e um aumento de temperatura torna-o menos positivo – T aumenta logo $\ln K$ e K diminuem – *para uma reacção exotérmica o aumento de temperatura desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes*

Equilíbrio Químico

Como influenciar a posição de equilíbrio - Temperatura

$$\Delta G_{r,1}^{\circ} = - RT_1 \ln K_1$$

$$\Delta G_{r,2}^{\circ} = - RT_2 \ln K_2$$

$$\Delta G_{r,1}^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T_1 \Delta S_r^{\circ}$$

$$\Delta G_{r,2}^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T_2 \Delta S_r^{\circ}$$

$$\ln K_1 = - \frac{\Delta H_r^{\circ}}{R} \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta S_r^{\circ}}{R}$$

$$\ln K_2 = - \frac{\Delta H_r^{\circ}}{R} \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta S_r^{\circ}}{R}$$

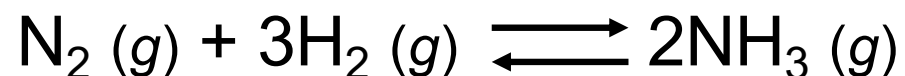
Qual a relação entre as constantes de equilíbrio para a mesma reacção a duas temperaturas diferentes ?

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

Equilíbrio Químico

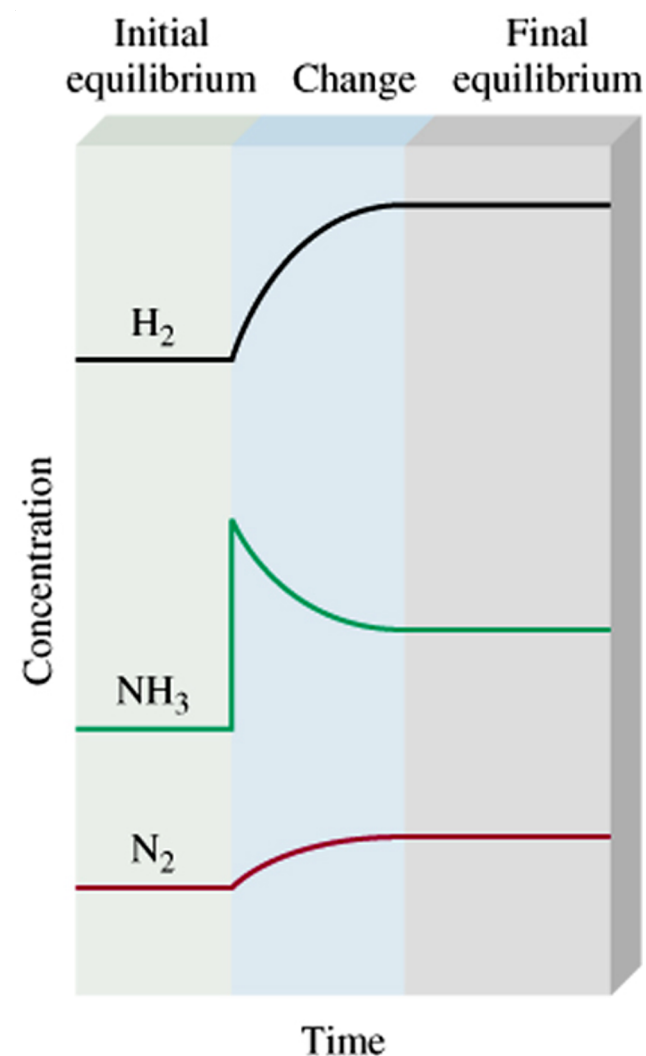
Princípio de Le Chatelier

- Alteração da concentração



Equilíbrio
desloca-se
para a
esquerda

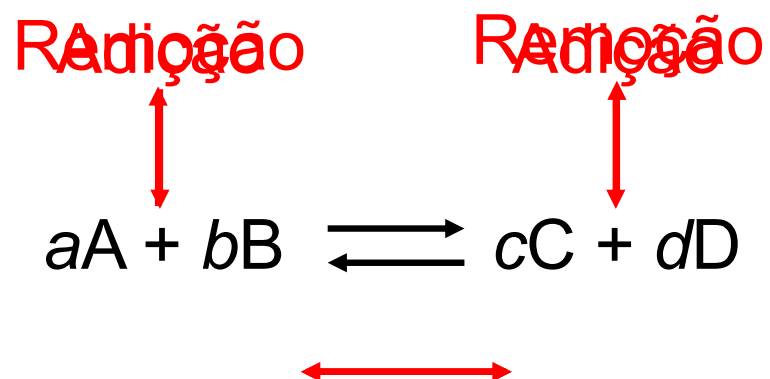
Adição
de NH_3



Equilíbrio Químico

Princípio de Le Chatelier

- Alteração da concentração (cont.)



Alteração

Deslocamento do Equilíbrio

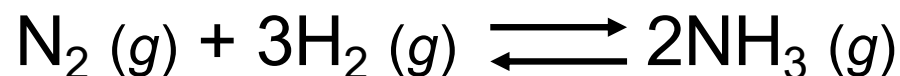
Aumento da concentração de produto(s)	esquerda
Diminuição da concentração de produto(s)	direita
Aumento da concentração de reagente(s)	direita
Diminuição da concentração de reagente(s)	esquerda

Equilíbrio Químico

Princípio de Le Chatelier

- Compressão – equilíbrio em fase gasosa

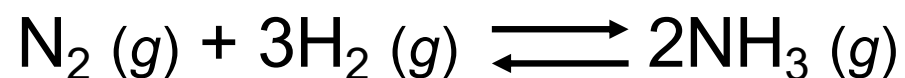
$$PV = nRT$$



↑
Compressão
da
mistura → Equilíbrio
desloca-se
para a
direita

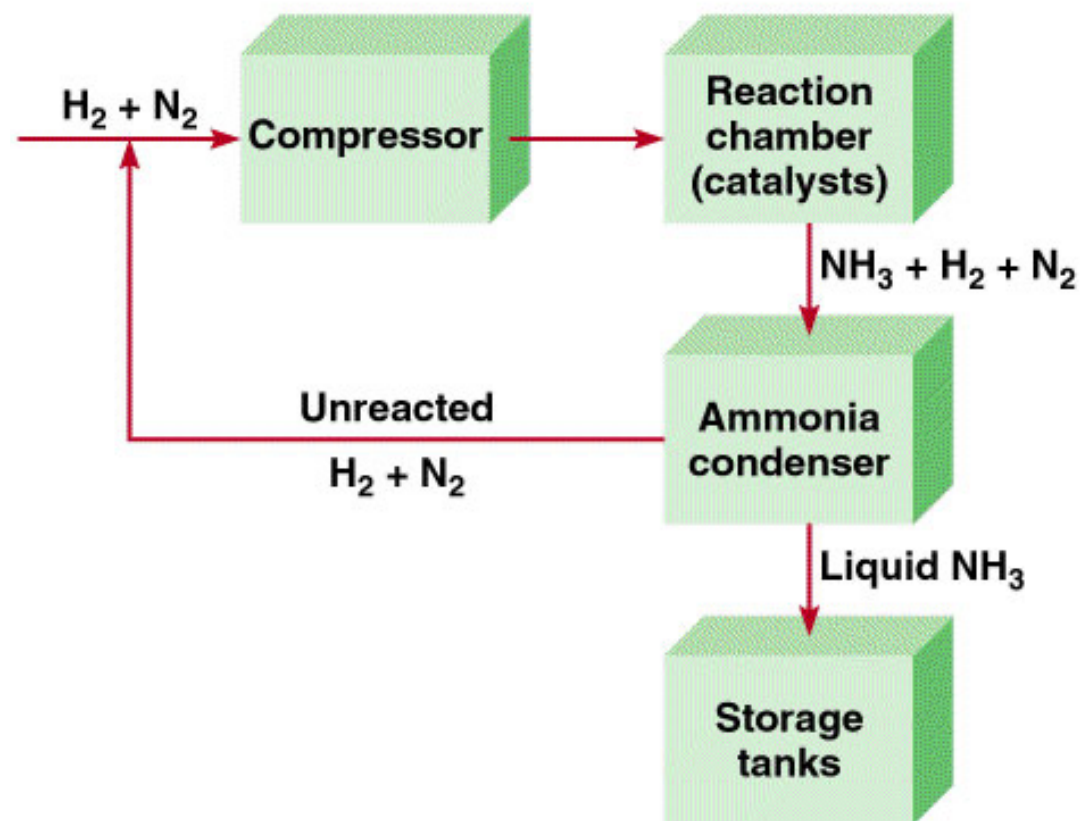
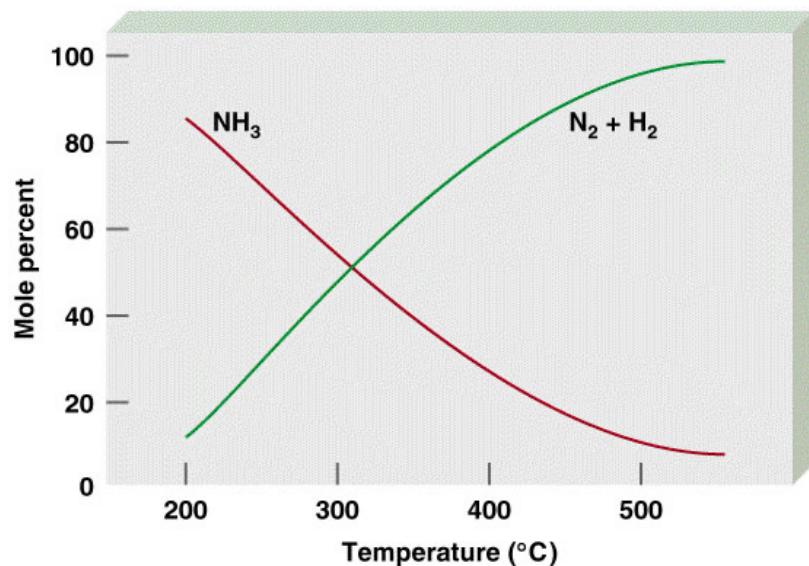
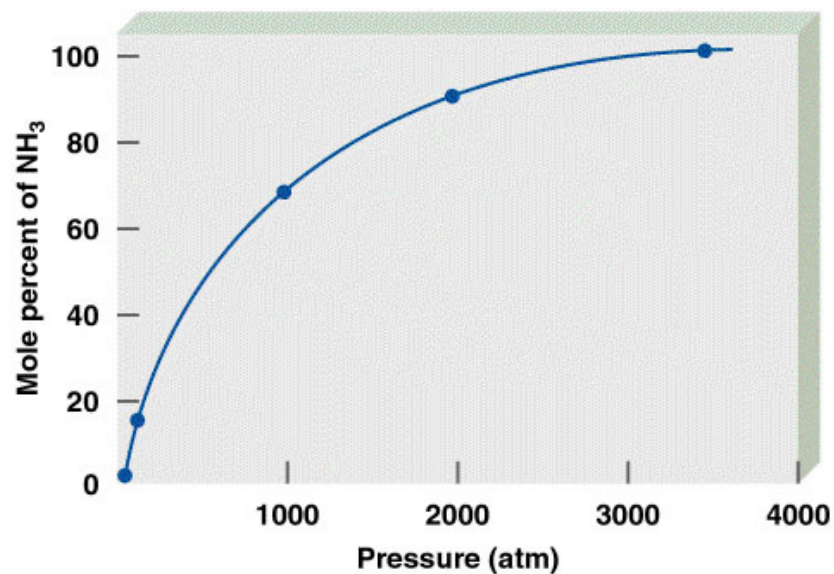
Equilíbrio Químico

Princípio de Le Chatelier e a síntese de amoníaco



$$\Delta H_f^\circ (\text{NH}_3, g) = -46.11 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

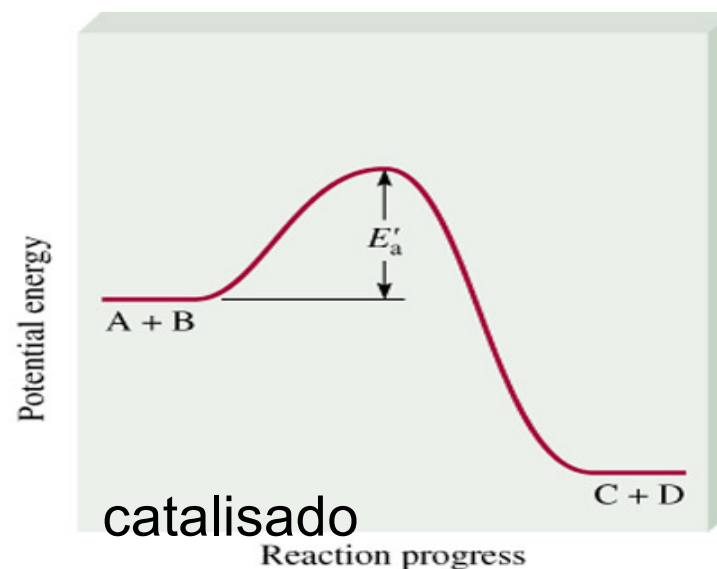
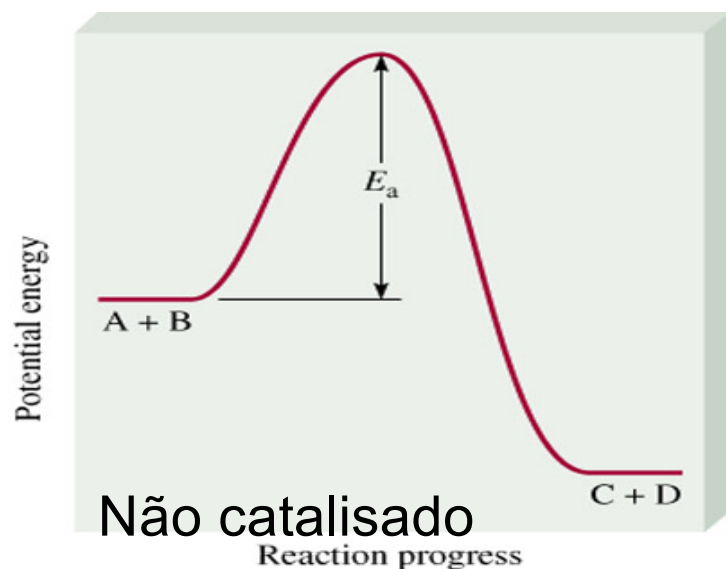
O Processo de Haber



Equilíbrio Químico

Acção de catalisadores

- Adição de um catalisador
 - não modifica K
 - não altera a posição de um sistema em equilíbrio
 - o sistema atinge o equilíbrio mais cedo

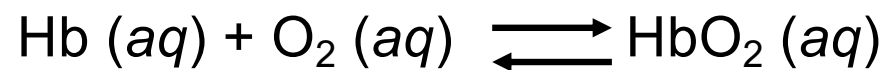


O catalisador reduz a E_a **tanto** para a reacção directa como para a inversa.

O catalisador não modifica a constante de equilíbrio nem desloca o equilíbrio.

Química em Acção

A Vida a alta Altitude e a produção de hemoglobina



$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$



Equilíbrio Químico

Cálculo de concentrações de equilíbrio

A 1280°C a constante de equilíbrio (K_c) para a reacção



é 1.1×10^{-3} . Se as concentrações iniciais forem $[\text{Br}_2] = 0.063 \text{ M}$ e $[\text{Br}] = 0.012 \text{ M}$, calcule as concentrações destas espécies no equilíbrio.

Se x for a variação da concentração de Br_2

	$\text{Br}_2 (g) \rightleftharpoons 2\text{Br} (g)$	
Inicial (M)	0.063	0.012
Variação (M)	$-x$	$+2x$
Equilíbrio (M)	$0.063 - x$	$0.012 + 2x$

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} \quad K_c = \frac{(0.012 + 2x)^2}{0.063 - x} = 1.1 \times 10^{-3} \quad \text{Resolver para } x$$

$$K_c = \frac{(0.012 + 2x)^2}{0.063 - x} = 1.1 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 + 0.048x + 0.000144 = 0.0000693 - 0.0011x$$

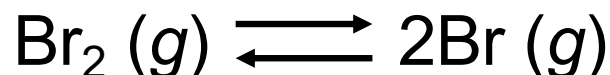
$$4x^2 + 0.0491x + 0.0000747 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = -0.0105$$

$$x = -0.00178$$



Inicial (M)	0.063	0.012
-------------	-------	-------

Variação (M)	-x	+2x
--------------	----	-----

Equilíbrio (M)	0.063 - x	0.012 + 2x
----------------	-----------	------------

No equilíbrio, $[\text{Br}] = 0.012 + 2x = -0.009 \text{ M}$ ou 0.00844 M

No equilíbrio, $[\text{Br}_2] = 0.062 - x = 0.0648 \text{ M}$

Equilíbrio Químico

Cálculo de concentrações de equilíbrio

1. Expressam-se as concentrações de equilíbrio de todas as espécies em termos da concentração inicial de uma única incógnita x , que representa a variação da concentração.
2. Escreve-se a expressão para a constante de equilíbrio em termos das concentrações de equilíbrio. Sabendo-se o valor da constante de equilíbrio resolve-se a equação para x .
3. Conhecido o valor de x , calculam-se as concentrações de equilíbrio de todas as espécies.

Consider a mixture of A, B, C & D in which the reaction



is at equilibrium. Adding some extra C will initially

- (a) increase the forward rate
- (b) increase the backward rate
- (c) decrease the forward rate
- (d) decrease the backward rate

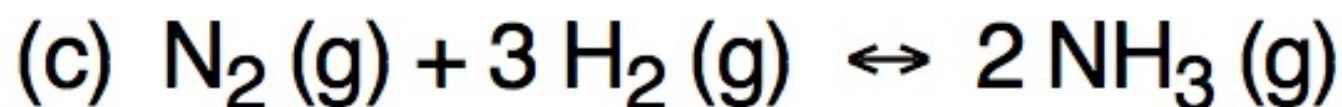
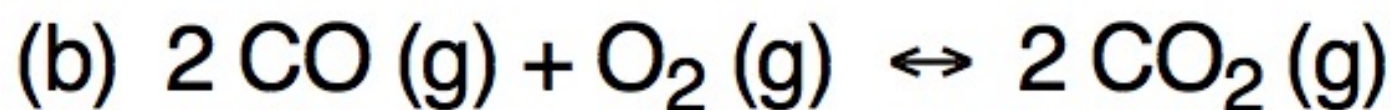
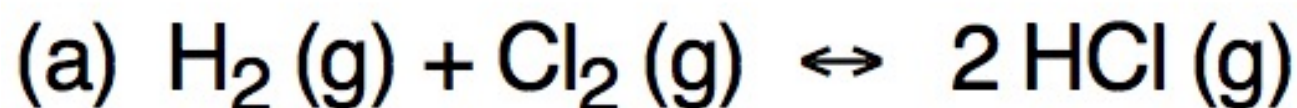
The amount of D will

- (a) increase
- (b) decrease
- (c) remain the same

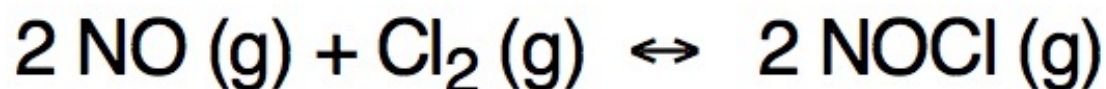
The amount of A and B will

- (a) increase
- (b) decrease
- (c) remain the same

For which of the following systems at equilibrium will doubling the volume cause a shift to the right?



Consider the system



at equilibrium. If the volume of the container is suddenly doubled at constant temperature, when the system returns to equilibrium

(a) the number of moles of NOCl will have increased

(b) the value of the equilibrium constant will have increased

(c) the number of moles of Cl_2 will have increased

(d) the number of moles of NO will have decreased