

Equilíbrio Químico (cap.14, Chang)

Equilíbrio — estado em que não existem alterações observáveis ao longo do tempo.

Equilíbrio físico



O **equilíbrio químico** é alcançado quando:

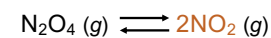
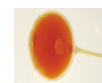
- As velocidades das reacções directa e inversa forem iguais; e
- As concentrações dos reagentes e dos produtos não variarem com o tempo.

Equilíbrio químico



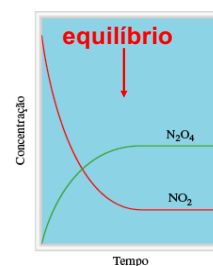
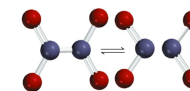
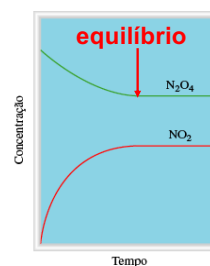
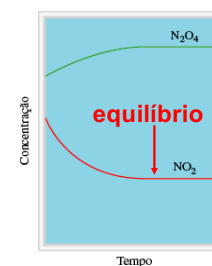
1

1



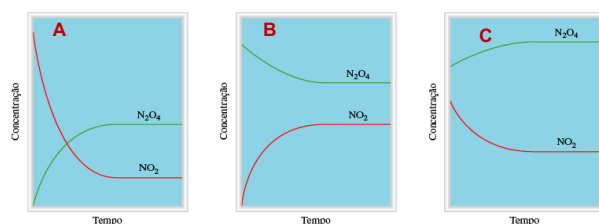
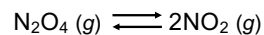
incolor

castanho

Início com NO₂Início com N₂O₄Início com NO₂ e N₂O₄

2

2



14.4

TABELA 14.4

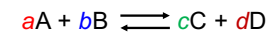
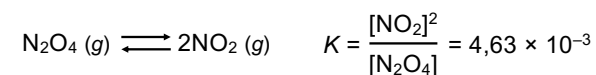
Sistema NO₂-N₂O₄ a 25°C

	Concentrações Iniciais (M)		Concentrações no Equilíbrio (M)		Razão das Concentrações no Equilíbrio	
	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
B →	0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	4,65 × 10 ⁻³
C →	0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	4,66 × 10 ⁻³
	0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	4,60 × 10 ⁻³
	0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	4,60 × 10 ⁻³
A →	0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	4,63 × 10 ⁻³

constante

3

3



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

Constante de equilíbrio

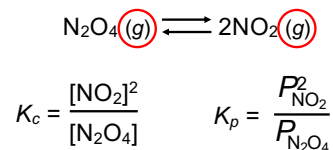
- $K \gg 1$ Deslocação para a direita Favorece os produtos
- $K \ll 1$ Deslocação para a esquerda Favorece os reagentes

4

4

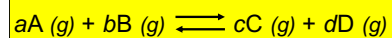
Formas de exprimir as constantes de equilibrio

O **equilíbrio homogéneo** aplica-se a reacções em que todas as espécies envolvidas se encontram na *mesma fase*.



Na maioria dos casos

$$K_c \neq K_p$$



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

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$$PV = nRT$$

$$P = n/V \cdot RT = [X] \cdot RT$$

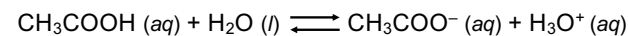
$$K_p = \frac{(n/V \cdot RT)^2}{n/V \cdot RT}$$

$$K_p = \frac{[\text{NO}_2]^2 (RT)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] \cdot RT} = K_c RT$$

$$R = 0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5

Equilíbrio Homogéneo



$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K'_c [\text{H}_2\text{O}]$$

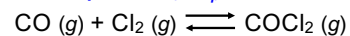


Repare que é comum **não incluir** unidades na constante de equilíbrio.

6



1. As concentrações de equilíbrio para a reacção entre o monóxido de carbono e o cloro molecular para formar $\text{COCl}_2(\text{g})$ 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 e K_p .



7



2. A constante de equilíbrio K_p para a reacção



é 158 a 1000K . Qual é a pressão de equilíbrio do O_2 se $P_{\text{NO}} = 0,400 \text{ atm}$ e $P_{\text{NO}_2} = 0,270 \text{ atm}$?

$$P_{\text{NO}} = 0,400 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}_2} = 0,270 \text{ atm}$$

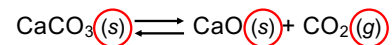
$$P_{\text{O}_2} = ?$$

8

7

8

O **equilíbrio heterogêneo** aplica-se a reacções nas quais os reagentes e os produtos **estão em fases diferentes**.



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad \begin{array}{l} [\text{CaCO}_3] = \text{constante} \\ [\text{CaO}] = \text{constante} \end{array}$$

$$K_c = [\text{CO}_2] = K'_c \times \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

As concentrações de **sólidos e líquidos puros** não estão incluídos na expressão da constante de equilíbrio.

9

9



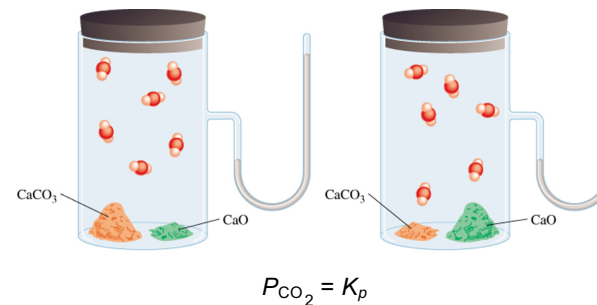
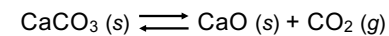
3. Considere o seguinte equilíbrio a 295 K:



A pressão parcial de cada gás é 0,265 atm. Calcule K_p e K_c da reacção?

11

11

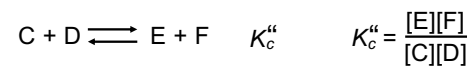
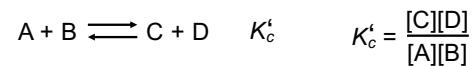
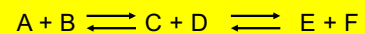


P_{CO_2} não depende da quantidade de CaCO_3 ou CaO

10

10

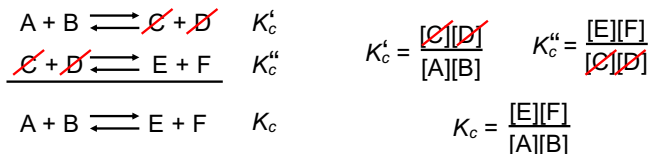
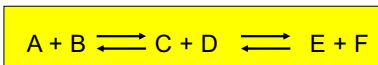
Equilíbrio múltiplo



12

12

Equilíbrio múltiplo



$$K_c = K'_c \times K''_c$$

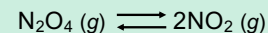


Se a reacção puder ser expressa como a soma de duas ou mais reacções, a constante de equilíbrio para a reacção global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio de cada uma das reacções.

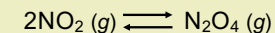
13

13

A forma de K e a equação de equilíbrio



$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4,63 \times 10^{-3}$$



$$K' = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K} = 216$$



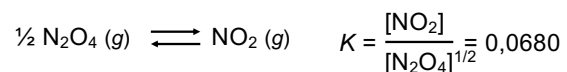
Quando a equação da reacção reversível for escrita no sentido oposto, a constante de equilíbrio é o inverso da constante de equilíbrio original.

É necessário especificar como é que está escrita a reacção para que a constante de equilíbrio possa ter significado.

14

14

O valor de K e a equação de equilíbrio



O valor de K depende da forma de acerto da equação da reacção

15

15

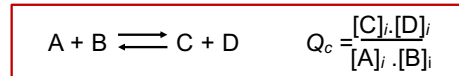
Escrever expressões da Constante de Equilíbrio

- Na **fase condensada**, as concentrações das espécies reagentes são expressas em **M (mol/L)**; em **fase gasosa**, as concentrações podem ser expressas em **M** ou em **atm**.
- As concentrações de **sólidos puros**, **líquidos puros** e **solventes** não aparecem nas expressões da constante de equilíbrio.
- A constante de equilíbrio (**K**) é tratada como uma **quantidade adimensional**.
- Ao atribuímos um valor à constante de equilíbrio, devemos **especificar as equações acertadas e a temperatura**.
- Se uma **reacção** puder ser expressa como **a soma de duas ou mais reacções**, a constante de equilíbrio da reacção global é dada pelo produto das constantes de equilíbrio das reacções individuais.

16

16

O **quociente relaccional (Q_c)** calcula-se substituindo as concentrações iniciais de reagentes e de produtos na expressão da constante de equilíbrio (K_c).



SE

- $Q_c < K_c \Rightarrow$ O sistema evolui da esquerda para a direita (consumindo reagentes, formando produtos) até se atingir o equilíbrio.
- $Q_c = K_c \Rightarrow$ O sistema está em equilíbrio.
- $Q_c > K_c \Rightarrow$ O sistema evolui da direita para a esquerda (consumindo produtos, formando reagentes) até se atingir o equilíbrio.



17



4. A 1280°C a constante de equilíbrio (K_c) da reacção



é $1,1 \times 10^{-3}$. 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.

Seja x a variação na 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

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} \quad K_c = \frac{(0,012 + 2x)^2}{0,063 - x} = 1,1 \times 10^{-3} \quad \text{Resolva em ordem a } x$$

19

19

Cálculo das Concentrações de Equilíbrio

1. Expressar as concentrações de todas as espécies no equilíbrio em função das concentrações iniciais e de uma única incógnita x , que representa a variação na concentração.
2. Escrever a expressão da constante de equilíbrio em função das concentrações no equilíbrio. Conhecendo o valor da constante de equilíbrio, resolver em ordem a x .
3. Depois de resolver em ordem a x , calcular as concentrações de todas as espécies no equilíbrio.



18

18

$$K_c = \frac{(0,012 + 2x)^2}{0,063 - x} = 1,1 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 + 0,048x + 0,000144 = 0,000693 - 0,0011x$$

$$4x^2 + 0,0491x + 0,0000747 = 0$$

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

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

$$x = -0,0105$$

$$x = -0,00178$$

	$\text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Br}(g)$	
Inicial (M)	0,063	0,012
Variação (M)	-x	+2x
Equilíbrio (M)	0,063 - x	0,012 + 2x

$$x = -0,0105$$

$$x = -0,00178$$

Em equilíbrio, $[\text{Br}] = 0,012 + 2x = -0,009 \text{ M}$	ou	0,00844 M
Em equilíbrio, $[\text{Br}_2] =$		0,063 - x = 0,0648 M

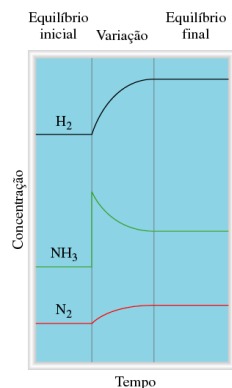
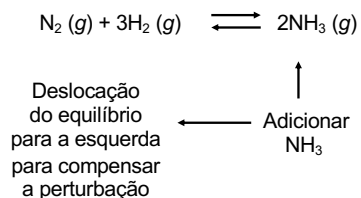
20

20

Princípio de Le Châtelier

Se um sistema em equilíbrio for perturbado externamente, o sistema ajusta-se de forma a minimizar a acção dessa perturbação.

• Variações na Concentração

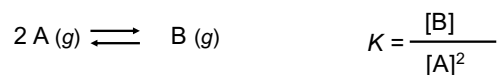


21

21

Princípio de Le Châtelier

• Alterações no Volume e na Pressão



$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow P = (n/V) \cdot R \cdot T$$

Alteração

Aumento da pressão
ou
Diminuição do volume

Diminuição da pressão
ou
Aumento do volume

Deslocações do Equilíbrio

Lado com menos moles de gás →

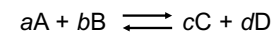
Lado com mais moles de gás ←

23

23

Princípio de Le Châtelier

• Variações na Concentração (continuação)



Alteração

Deslocações no equilíbrio

Aumenta a concentração de produto(s)	esquerda	←
Diminui a concentração de produto(s)	direita	→
Aumenta a concentração de reagente(s)	direita	→
Diminui a concentração de reagente(s)	esquerda	←

22

22

Princípio de Le Châtelier

• Alterações na Temperatura => alteração de K

Reação Exotérmica



Alteração

Aumento da temperatura	K diminui	←
Diminuição da temperatura	K aumenta	→

Reação Endotérmica



Alteração

Aumento da temperatura	K aumenta	→
Diminuição da temperatura	K diminui	←

24

24

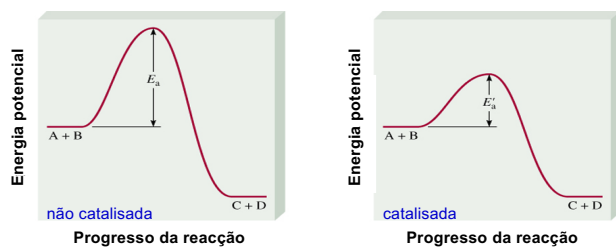
Princípio de Le Châtelier

• Adição de um catalisador

Não altera a constante de equilíbrio K

Não desvia a posição de um sistema em equilíbrio

O sistema atinge o equilíbrio mais rapidamente



- O catalisador **diminui a E_a** para as reacções directa e inversa.
- O catalisador **não altera a constante de equilíbrio** nem desloca o equilíbrio.

25

Princípio de Le Châtelier

<u>Alteração</u>	<u>Deslocação no equilíbrio</u>	<u>Alteração da constante de equilíbrio</u>
Concentração	sim	não
Pressão	sim	não
Volume	sim	não
Temperatura	sim	sim
Catalisador	não	não

26

26