

Capítulo 14

Equilíbrio Químico

- Conceito de Equilíbrio e de Constante de Equilíbrio
- Expressões para a Constante de Equilíbrio
- Relação entre Cinética Química e Equilíbrio Químico
- Que Informação nos Dá a Constante de Equilíbrio
- Factores que Afectam o Equilíbrio Químico

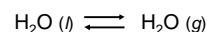
Cópia baseada na apresentação fornecida pelo editor e não dispensa a consulta do livro "QUÍMICA GERAL", Chang, McGraw-Hill

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

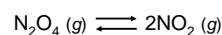
O **equilíbrio químico** é alcançado quando:

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

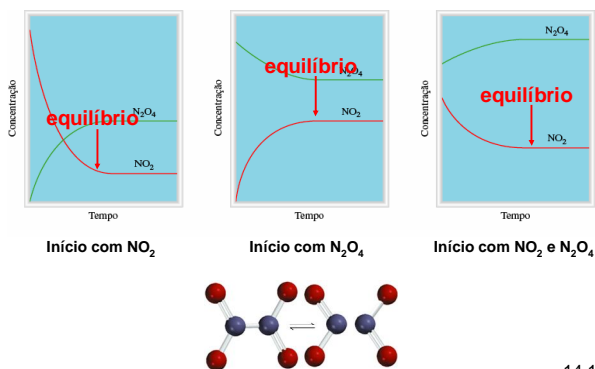
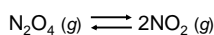
Equilíbrio físico



Equilíbrio químico



14.1



14.1

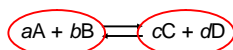
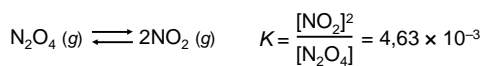
14.1

Sistema NO_2 - N_2O_4 a 25°C

constante

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

14.1



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

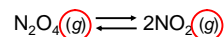
Lei da Acção das Massas

O **equilíbrio** irá provocar:

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

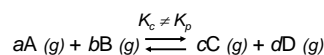
14.1

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



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

Na maioria dos casos

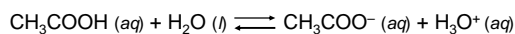


$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = \text{moles de produtos gasosos} - \text{moles de reagentes gasosos} = (c + d) - (a + b)$$

14.2

Equilíbrio Homogêneo



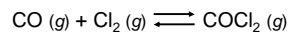
$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$$

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

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

14.2

As concentrações de equilíbrio para a reação entre o monóxido de carbono e o 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 e K_p .



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0,14}{0,012 \times 0,054} = \mathbf{220}$$

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

$$\Delta n = 1 - 2 = -1 \quad R = 0,0821 \quad T = 273 + 74 = 347 \text{ K}$$

$$K_p = 220 \times (0,0821 \times 347)^{-1} = \mathbf{7,7}$$

14.2

A constante de equilíbrio K_p para a reação



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

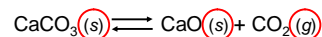
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

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

$$P_{\text{O}_2} = 158 \times (0,400)^2 / (0,270)^2 = \mathbf{347 \text{ atm}}$$

14.2

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



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

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

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

14.2

Considere o seguinte equilíbrio a 295 K:



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

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,265 \times 0,265 = \mathbf{0,0702}$$

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

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

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

$$K_c = 0,0702 \times (0,0821 \times 295)^{-2} = \mathbf{1,20 \times 10^{-4}}$$

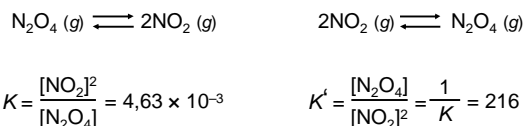
14.2



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

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

14.2



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

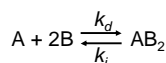
14.2

Escrever 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 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.

14.2

Cinética Química e Equilíbrio Químico



$$\text{velocidade}_d = k_d [\text{A}][\text{B}]^2 \quad \text{velocidade}_i = k_i [\text{AB}_2]$$

No equilíbrio

$$\text{velocidade}_d = \text{velocidade}_i$$

$$k_d [\text{A}][\text{B}]^2 = k_i [\text{AB}_2]$$

$$\frac{k_d}{k_i} = K_c = \frac{[\text{AB}_2]}{[\text{A}][\text{B}]^2}$$

14.3

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.



14.4

Cálculo das Concentrações de Equilíbrio

- Exprimir 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.
- 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 .
- Depois de resolver em ordem a x , calcular as concentrações de todas as espécies no equilíbrio.

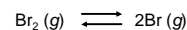
14.4

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



é $1,1 \times 10^{-3}$. Se as concentrações iniciais forem $[\text{Br}_2] = 0,063 M$ e $[\text{Br}] = 0,012 M$, calcule as concentrações destas espécies no equilíbrio.

Seja x a variação na concentração de Br_2



Inicial (M)	0,063	0,012
Variação (M)	$-x$	$+2x$
Equilíbrio (M)	$0,063 - x$	$0,012 + 2x$

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

14.4

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

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

$$4x^2 + 0,0491x + 0,000747 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$x = -0,0105$
 $x = -0,00178$

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

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

Em equilíbrio, $[\text{Br}_2] = 0,062 - x = 0,0648 \text{ M}$

14.4

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**

$$\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{g})$$

Deslocação do equilíbrio para a esquerda para compensar a perturbação

Adicionar NH_3

14.5

Princípio de Le Châtelier

• **Variações na Concentração (continuação)**

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Subtrair

Subtrair

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

14.5

Princípio de Le Châtelier

• **Alterações no Volume e na Pressão**

$$A (\text{g}) + B (\text{g}) \rightleftharpoons C (\text{g})$$

Alteração	Deslocações do Equilíbrio
Aumento da pressão	Lado com menos moles de gás
Diminuição da pressão	Lado com mais moles de gás
Aumento do volume	Lado com mais moles de gás
Diminuição do volume	Lado com menos moles de gás

• **Alterações na Temperatura**

Alteração	Reacção Exotérmica	Reacção Endotérmica
Aumento da temperatura	K diminui	K aumenta
Diminuição da temperatura	K aumenta	K diminui

14.5

Princípio de Le Châtelier

• **Adição um catalisador**

Não altera a constante de equilíbrio K

Não desvia a posição de um sistema em equilíbrio

O sistema atinge o equilíbrio mais cedo

O catalisador diminui a E_a para as reacções directa e inversa.

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

14.5

Princípio de Le Châtelier

Alteração	Deslocação no equilíbrio	Alteração da constante de equilíbrio
Concentração	sim	não
Pressão	sim	não
Volume	sim	não
Temperatura	sim	sim
Catalisador	não	não

14.5