

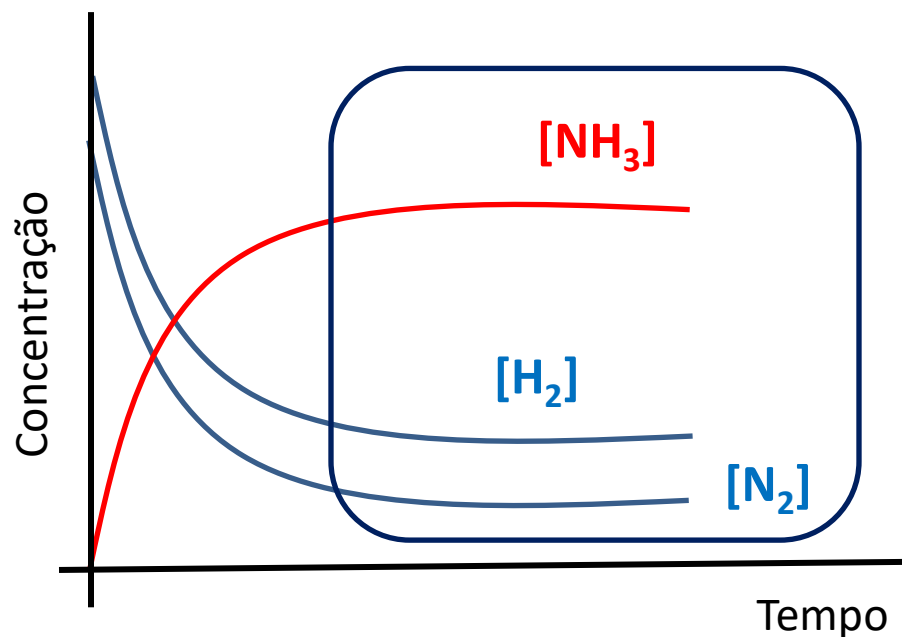
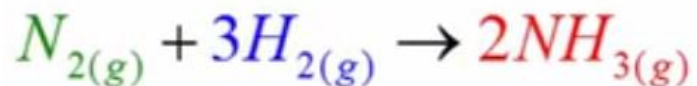


# Equilíbrio Químico

Profº Me. Flávio Olímpio Sanches Neto

# Conceitos

## Reversibilidade das reações



As reações atingem um equilíbrio dinâmico



Velocidade de reação direta e inversa são iguais



Ausência de transformações macroscópicas

# Conceitos



$P_{SO_2}(bar)$	$P_{O_2}(bar)$	$P_{SO_3}(bar)$
0,660	0,390	0,0840
0,0380	0,220	0,00360
0,110	0,110	0,00750
0,950	0,880	0,180
1,44	1,98	0,410

Equilíbrio atingido em 1000K

$$K = \frac{(P_{SO_3} / P^0)^2}{(P_{SO_2} / P^0)^2 (P_{O_2} / P^0)}$$

$$K = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})}$$



$P_{SO_2}(bar)$	$P_{O_2}(bar)$	$P_{SO_3}(bar)$	K
0,660	0,390	0,0840	0,0415
0,0380	0,220	0,00360	0,0409
0,110	0,110	0,00750	0,0423
0,950	0,880	0,180	0,0408
1,44	1,98	0,410	0,0409

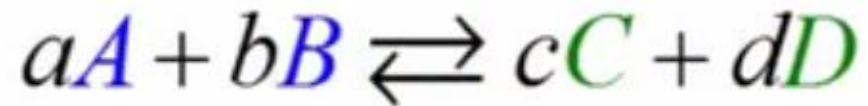
Equilíbrio atingido em 1000K

# Conceitos

## Lei da Ação das Massas

Lei de Guldberg-Waage

A composição da mistura de reação pode ser expressa em termos de uma constante de equilíbrio



$$K = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

*Independentemente da composição inicial de uma mistura de reação, a composição tende a se ajustar até que as atividades levem ao valor característico de  $K$ , na determinada temperatura*

$$K = f(T)$$

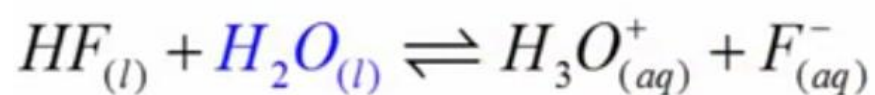
$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad K = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Substância	Atividade	Aproximação
Gás ideal	$a_j = P_j/P^0$	$a_j = P_j$
Soluto em solução ideal	$a_j = [J]_j/c^0$	$a_j = [J]_j$
Sólido ou líquido puro	$a_j = 1$	$a_j = 1$

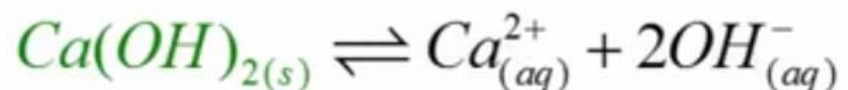
# Conceitos



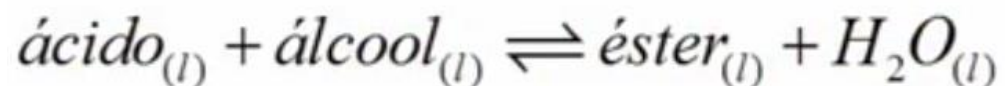
$$K_p = P_{CO_2}$$



$$K_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$



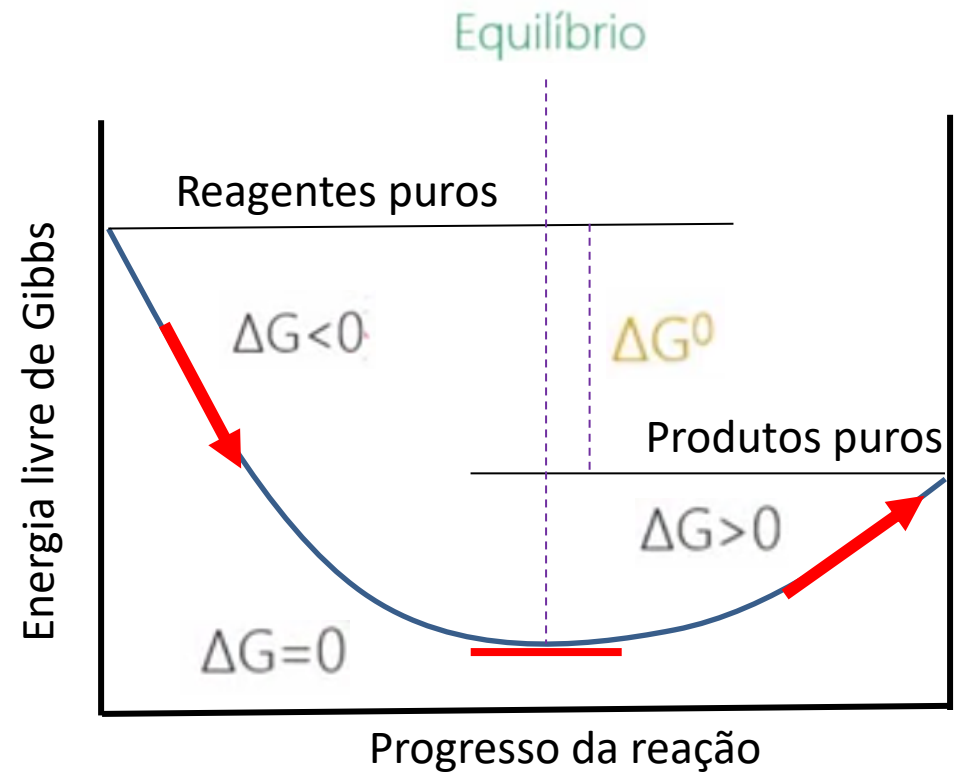
$$K_c = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$



$$K_c = \frac{[\text{éster}][H_2O]}{[\text{álcool}][\text{ácido}]}$$

# Conceitos

- Quando pouco produto é formado, a reação direta é espontânea,  $\Delta G < 0$
- Quando tem excesso de produto, a reação inversa é espontânea,  $\Delta G > 0$
- No equilíbrio não há tendência de espontaneidade,  $\Delta G = 0$





# Conceitos

O valor de  $\Delta G_r$  depende das pressões parciais/concentração em cada momento

$$\Delta G_r = \sum nG_m(\text{produtos}) - \sum nG_m(\text{reagentes})$$

O valor de  $\Delta G_r^0$  é uma constante do sistema, e é calculada nas condições padrão

$$\Delta G_r^0 = \sum nG_f^0(\text{produtos}) - \sum nG_f^0(\text{reagentes})$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

No Equilíbrio

$$Q = K$$

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

$$\Delta G_r = 0$$

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

# Conceitos

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

$$K = e^{-\Delta H_r^0 / RT} e^{\Delta S_r^0 / R}$$

- Se  $\Delta G_r^0 < 0$ ,  $K > 1$  – produtos favorecidos no equilíbrio
- Se  $\Delta G_r^0 > 0$ ,  $K < 1$  – reagentes favorecidos no equilíbrio

- Se  $K \gg 1$ , então  $\Delta H_r^0 < 0$  e  $\Delta S_r^0 > 0$
- Se  $K \ll 1$ , então  $\Delta H_r^0 > 0$  e  $\Delta S_r^0 < 0$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^0}{RT}$$

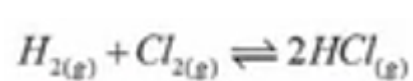
$$\ln K = -\frac{\Delta H_r^0}{RT} + \frac{\Delta S_r^0}{R}$$

$$K = e^{(-\Delta H_r^0 / RT + \Delta S_r^0 / R)}$$

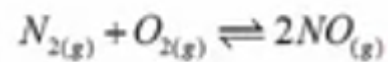
$$K = e^{-\Delta H_r^0 / RT} e^{\Delta S_r^0 / R}$$



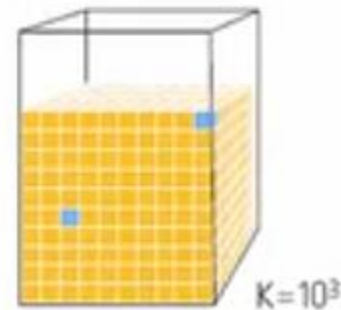
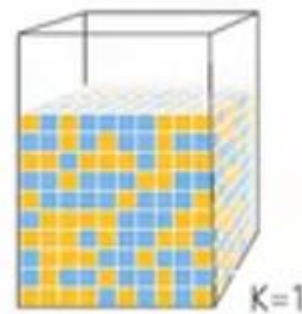
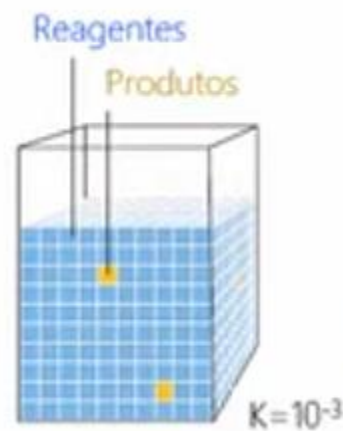
# Conceitos



$$K = \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2} P_{Cl_2}} = 4,0 \times 10^{18} \quad (500,0K)$$



$$K = \frac{(P_{NO})^2}{P_{N_2} P_{O_2}} = 3,4 \times 10^{-21} \quad (800,0K)$$

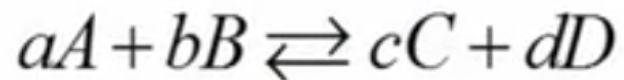


- Valores de  $K \sim 10^3$ , o equilíbrio favorece os produtos
- Valores de  $K \sim 10^{-3}$ , o equilíbrio favorece os reagentes
- Valores de  $K$  entre  $10^{-3} \sim 10^3$ , o equilíbrio possui quantidades parecidas de reagentes e produtos

# Conceitos

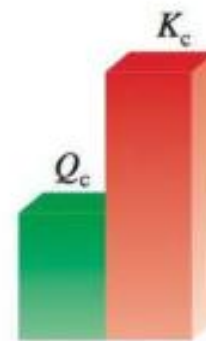
No Equilíbrio ...

$$Q = K$$



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

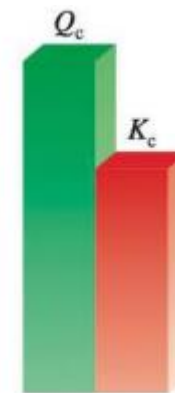
- Se  $Q < K$ , a reação caminha na formação dos produtos
- Se  $Q > K$ , a reação caminha na formação dos reagentes
- Se  $Q = K$ , a reação está em equilíbrio



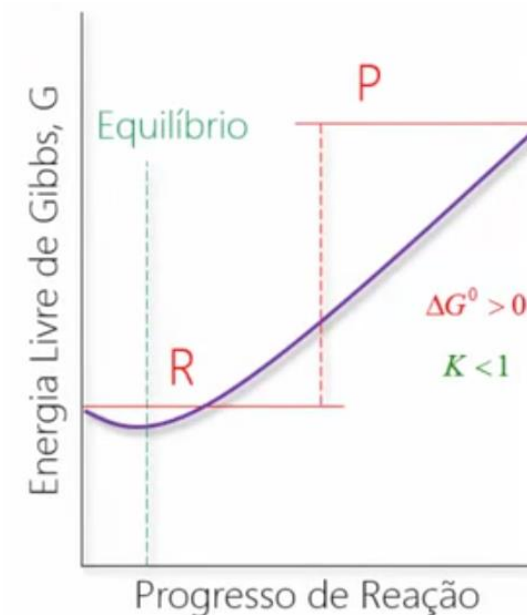
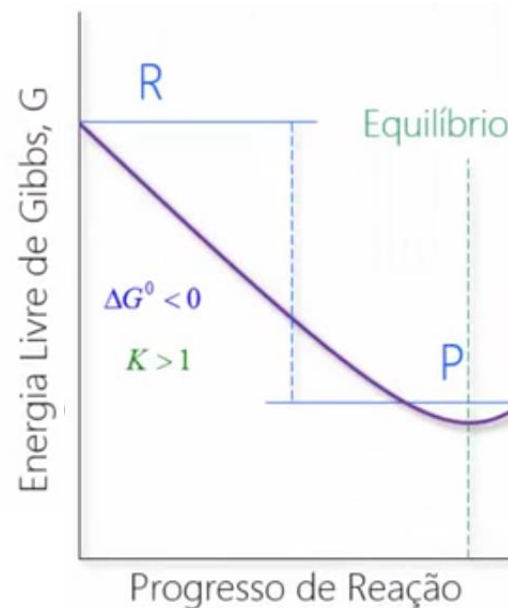
Reagentes → Produtos



Equilíbrio: não há alterações



Reagentes ← Produtos



# Conceitos



$$K = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad \left\{ \begin{array}{l} K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \\ K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \end{array} \right.$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad P_J = \frac{n_J RT}{V} \quad P_J = RT \frac{n_J}{V} \quad P_J = RT[J]$$

$$K_p = \frac{(RT[C])^c (RT[D])^d}{(RT[A])^a (RT[B])^b}$$

$$K_p = RT^{(c+d)-(a+b)} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

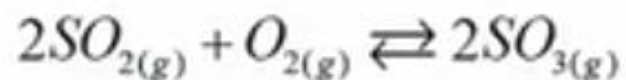
$$K_p = (RT)^{\Delta n} K_c$$

$$K_p = \left( \frac{c^0 RT}{P^0} \right)^{\Delta n} K_c$$

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

# Conceitos

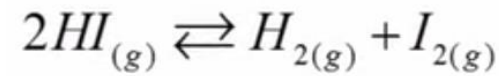
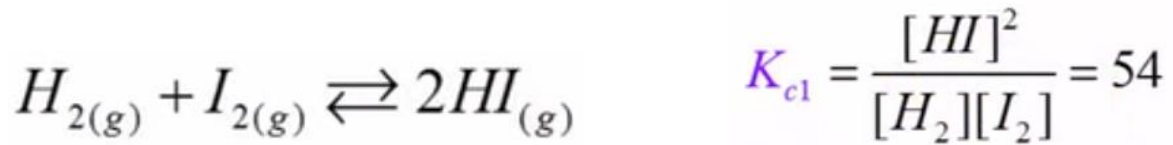
Em 400,0 °C, a constante de equilíbrio  $K_p$  da reação abaixo é  $3,1 \times 10^4$ . Qual o valor de  $K_c$  nessa temperatura?



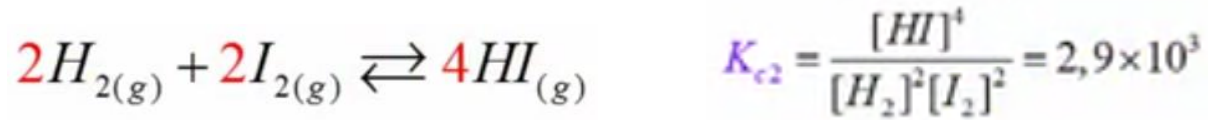
$$R = 8,3145 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Bar} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$1,7 \cdot 10^6$$

# Conceitos



$$K_{c1}^{-1} = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = 0,019$$



$$K_{c1}^{-1} = \frac{1}{K_{c1}}$$

$$K_{c2} = (K_{c1})^2 = \left( \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \right)^2$$

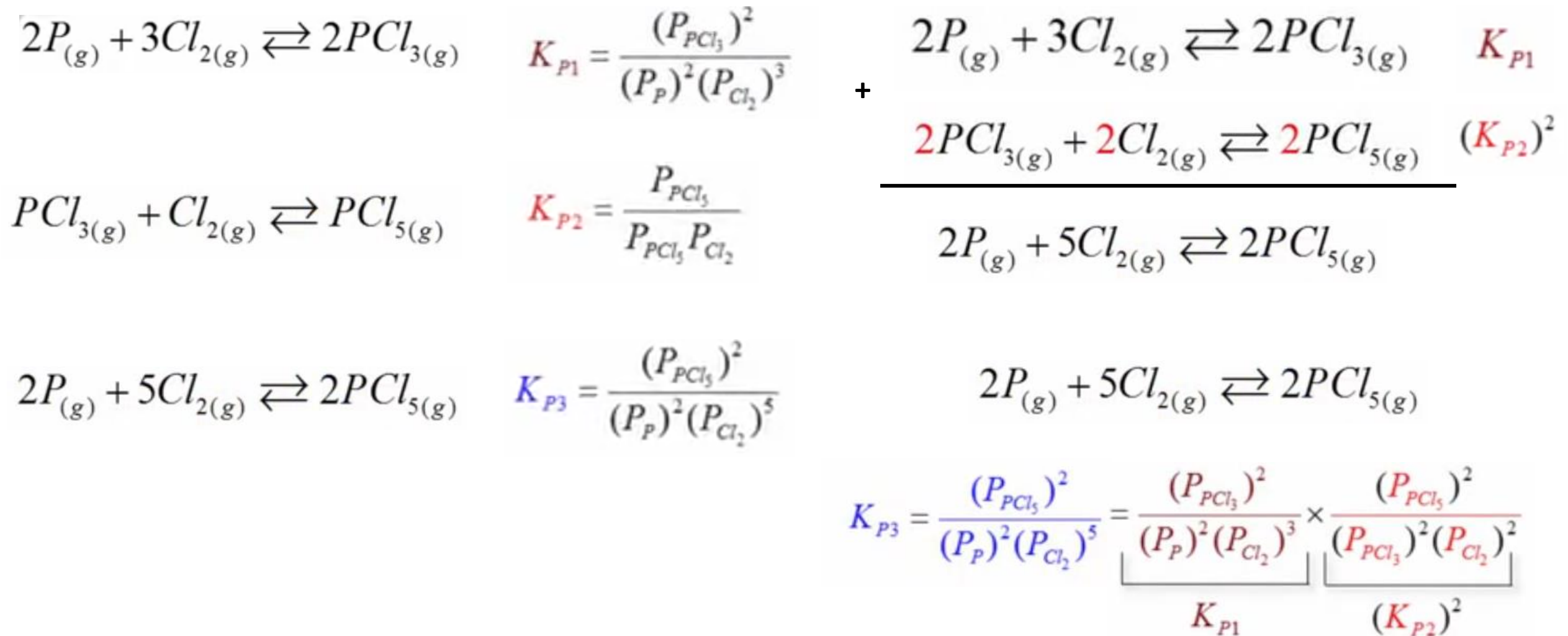
$$\frac{1}{54} = 0,019$$

$$(54)^2 = 2,9 \times 10^3$$

Multiplicar uma reação por um fator  $n$ , equivale elevar o valor da constante de equilíbrio a  $n$

A constante de equilíbrio da reação inversa, é o inverso matemático da constante de equilíbrio da reação direta

# Conceitos



A constante de equilíbrio da reação total é o produto da constante de equilíbrio das reações parciais

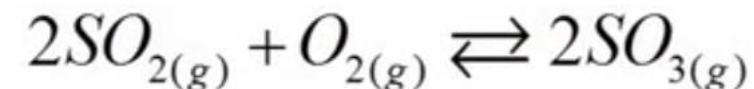


# Conceitos

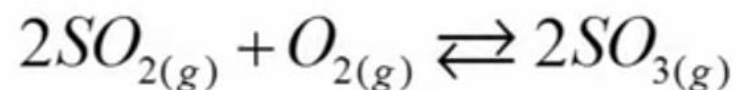
A composição de uma mistura de reação tende a ajustar-se até que atinja  $Q=K$

Concentração inicial dos reagentes

Constante de equilíbrio



	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Início	0,3	0,7	0
Variação	-2x	-x	+2x
Equilíbrio	0,3-2x	0,7-x	0 + 2x



$$K_p = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} = 3,1 \times 10^{14}$$

$$P_{SO_2} = 0,3 \text{ atm}$$

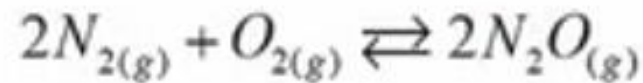
$$P_{O_2} = 0,7 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(2x)^2}{(0,3 - 2x)^2 (0,7 - x)}$$

$$x = ?$$

# Conceitos

Sob certas condições, nitrogênio e oxigênio reagem para formar óxido de dinitrogênio,  $N_2O$ . Imagine que uma mistura de 0,428 mol de  $N_2$  e 0,933 mol de  $O_2$  é colocada em um balão de volume 10,0L com formação de  $N_2O$  a 800K. Essa reação possui  $K_p = 3,2 \times 10^{-28}$ . Calcule as pressões parciais dos gases no equilíbrio ?



$$K_p = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{N_2})^2 \cdot P_{O_2}} = 3,2 \cdot 10^{-28}$$

$$K_p = 3,2 \cdot 10^{-28} \quad P_{O_2} = 6,23 \text{ Bar}$$

$$P_{N_2} = 3,21 \text{ Bar}$$



	$N_2$	$O_2$	$N_2O$
I	3,21	6,23	0
V	-2x	-x	+2x
E	3,21-2x	6,23-x	2x

$$K_p = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{N_2})^2 P_{O_2}} = \frac{(2x)^2}{(3,21-2x)^2 (6,23-x)}$$

$$K_p = 3,2 \cdot 10^{-28} \quad P_{N_2} = 3,21 \text{ Bar} \quad P_{O_2} = 6,23 \text{ Bar}$$

$$K_p = \frac{(2x)^2}{(3,21)^2 (6,23)} = \frac{4x^2}{64,0}$$

$$K_p = 3,2 \cdot 10^{-28} \quad P_{O_2} = 6,23 \text{ Bar}$$

$$P_{N_2} = 3,21 \text{ Bar}$$

$$3,2 \cdot 10^{-28} = \frac{4x^2}{64,0}$$

$$x = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-28} \cdot 64}{4}} = 7,1 \cdot 10^{-14}$$

$$P_{N_2} = 3,21 - 2(7,1 \cdot 10^{-14}) = 3,21 \text{ bar}$$

$$P_{O_2} = 6,23 - 7,1 \cdot 10^{-14} = 6,23 \text{ bar}$$

$$P_{N_2O} = 2 \cdot (7,1 \cdot 10^{-14}) = 14,2 \cdot 10^{-14} \text{ bar}$$

$$300 > K_p < P_j \quad 100 > K_c < [J]_0$$

$$K_p = \frac{(14,2 \cdot 10^{-14})^2}{(3,21)^2 \cdot 6,23} = 3,15 \cdot 10^{-28}$$

$$n_{N_2} = 0,428 \quad V = 10,0 \text{ L}$$

$$n_{O_2} = 0,933 \quad T = 800 \text{ K}$$

$$n_{N_2O} = 0 \quad PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P_{N_2} = \frac{0,428 \cdot 8,3145 \cdot 10^{-2} \cdot 800}{10,0} = 3,23 \text{ Bar}$$

$$P_{O_2} = \frac{0,933 \cdot 8,3145 \cdot 10^{-2} \cdot 800}{10,0} = 6,23 \text{ Bar}$$

# Conceitos

Os equilíbrios são dinâmicos



Respondem rapidamente as mudanças das condições reacionais



Mudanças na energia livre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

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

$$Q = K$$

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



"Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação"

- Adição /remoção dos reagentes
- Variação da pressão
- Variação da temperatura