

INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
RIO GRANDE DO NORTE

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO NORTE - IFRN
Campus Mossoró

Equilíbrio Químico

Albino O. Nunes

SUMÁRIO

- OBJETIVOS;
- INTRODUÇÃO;
- DEFINIÇÃO;
- CONCEITOS BÁSICOS DE EQUILÍBRIO;
- CONSTANTES DE EQUÍLÍBRIO;
- EXERCÍCIOS ELEMENTARES.

OBJETIVOS

- Compreender os mecanismos que envolvem as reações reversíveis;
- Predizer quantitativamente aspectos relativos ao equilíbrio químico.

INTRODUÇÃO



- ❖ Todas as reacções tendem alcançar o equilíbrio químico
- ❖ Quando as velocidades das reacções directa e inversa forem iguais e as concentrações dos reagentes e dos produtos não variarem com o tempo, atinge-se o **equilíbrio químico**.

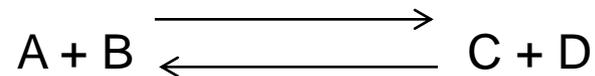
INTRODUÇÃO



- ❖ O equilíbrio químico não é alcançado instantaneamente.
- ❖ Segundo o Princípio de Le Châtelier, o equilíbrio químico pode ser perturbado (deslocado).

DEFINIÇÃO

Equilíbrio químico é a parte da físico-química que estuda as reações reversíveis e as condições para o estabelecimento desta atividade equilibrada.



Reacções e Equilíbrio

- ❖ Algumas reacções parecem gastar todos os reagentes:



- ❖ No entanto permanecem pequenas quantidades, sendo mais correcto escrever:



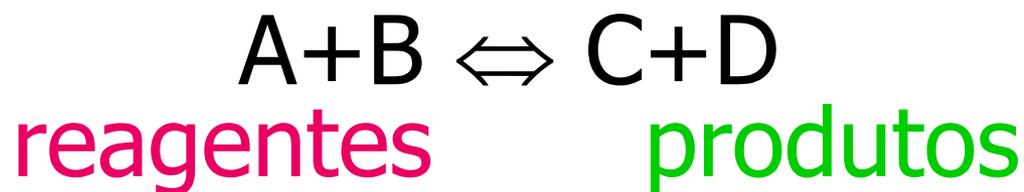
Estabelecer o equilíbrio

❖ Algumas reacções são muito rápidas, este exemplo é explosivo



O equilíbrio de uma reacção hipotética

- ❖ Reacção lenta, hipotética:



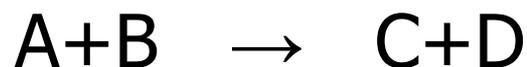
Evolução da reacção



t_0 : reagentes A+B



t_1 : reagentes A+B diminuíram, foram gastos parcialmente e houve formação de alguns produtos C+D

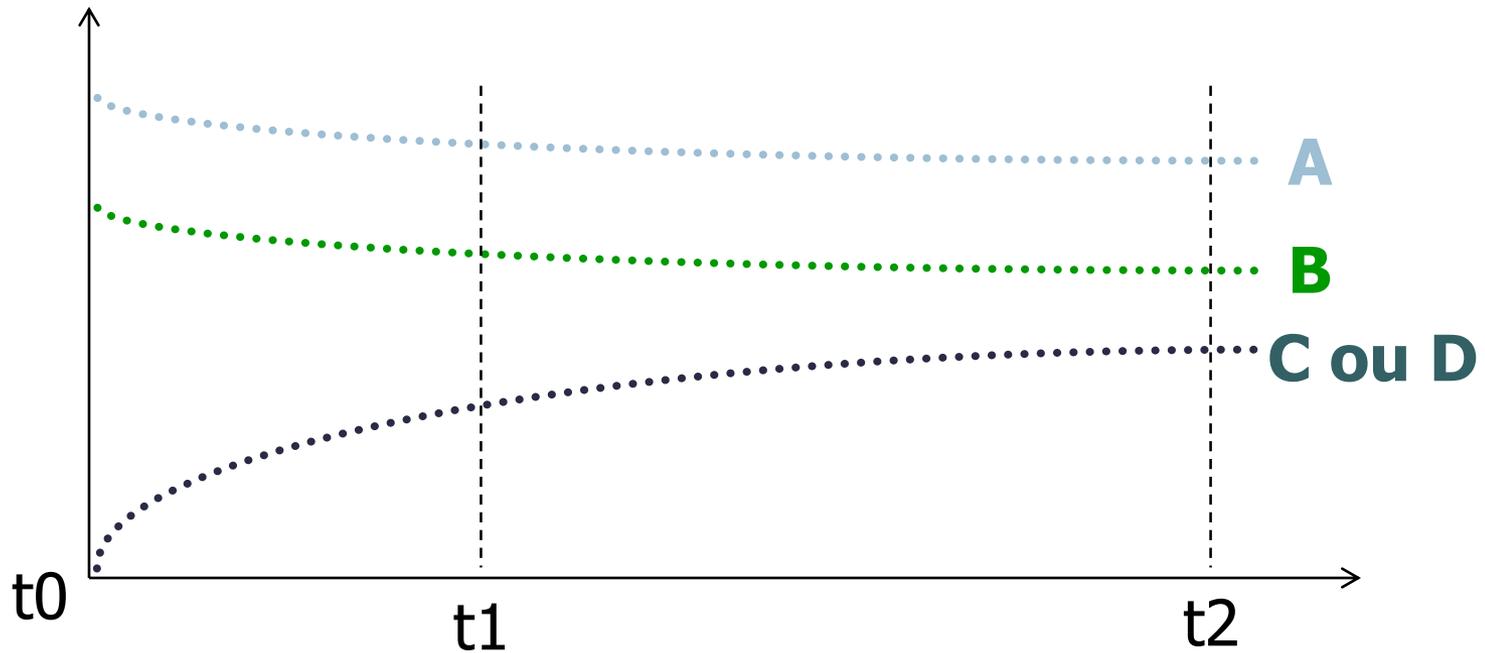


t_2 : o equilíbrio estabelecido, formação de C+D é compensada

pela formação de A+B

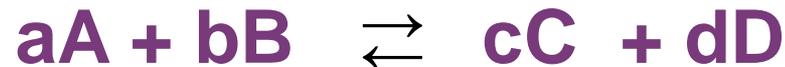


Equilíbrio e tempo



A estequiometria e o equilíbrio

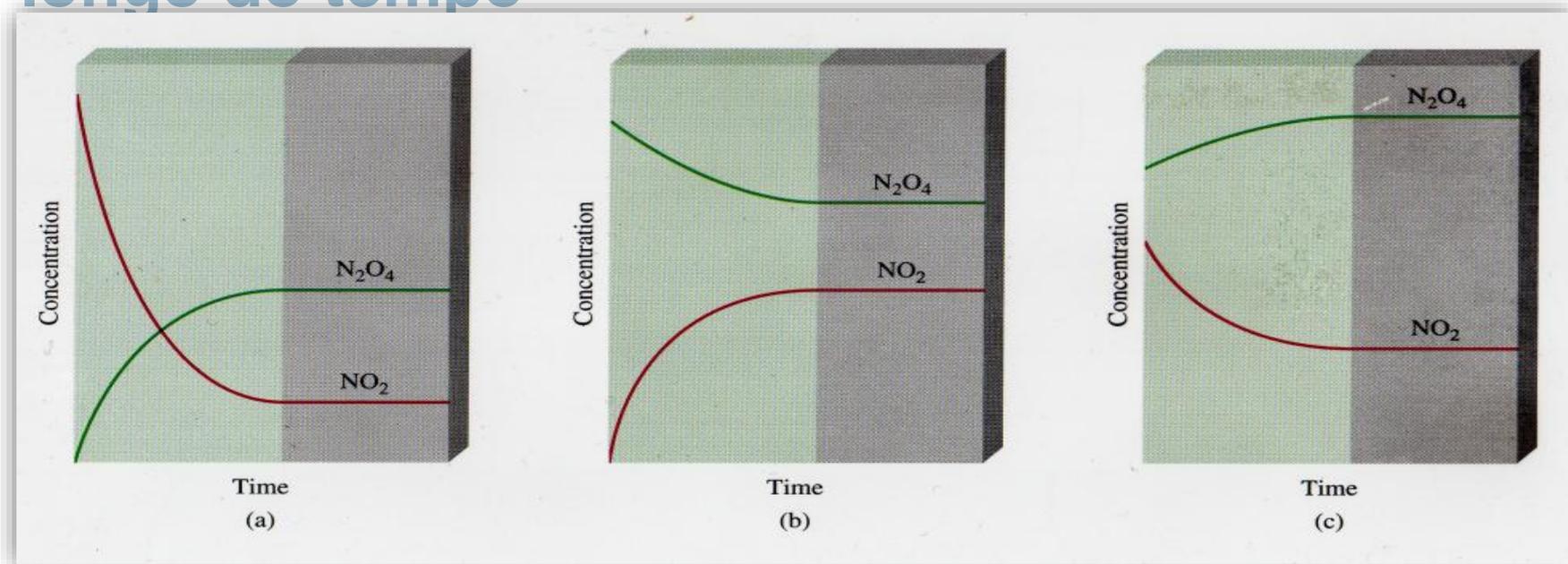
❖ Consideremos a seguinte reacção reversível:



Onde a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos das espécies A, B, C e D. A constante de equilíbrio da reacção a uma determinada temperatura é:

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

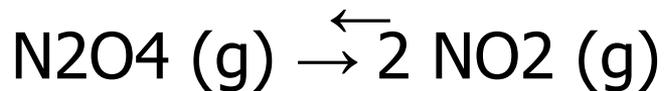
Variação das concentrações de NO_2 e N_2O_4 ao longo do tempo



t_0 : só está presente NO_2

t_0 : só está presente N_2O_4

t_0 : está presente mistura de NO_2 e N_2O_4



incolor

Castanho

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4,63 \times 10^{-3}$$

K_c : constante de equilíbrio

Consideremos o seguinte sistema em equilíbrio.



A constante de equilíbrio é dada por:

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

K_c – constante de equilíbrio

Concentrações das espécies reagentes são expressas em mol/l.

K_p : Constante de equilíbrio gasoso

Nas reacções em fase gasosa, as concentrações dos reagentes e dos produtos também podem ser expressas em termos das suas pressões parciais

Para seguinte sistema em equilíbrio.



Podemos escrever

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Onde P_{NO_2} e $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ são respectivamente, as pressões parciais (em atm) de NO_2 e N_2O_4 no equilíbrio.

K_p significa que as concentrações de equilíbrio estão expressas em termos de pressão.

Constante de equilíbrio: K

❖ K_c : s, l, e soluções

O índice em K_c , significa que nesta fórmula da constante de equilíbrio, as concentrações dos reagentes e dos produtos são expressas em moles por litro ou molar.

❖ K_p : g

Neste caso as concentrações dos reagentes e dos produtos são expressas em termos das suas pressões parciais.

Relação entre K_c e K_p

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

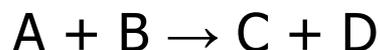
Em que :

$R = 0,0821 \text{ L.atm/K. mol}$

$\Delta n = \text{moles de produtos no estado gasoso} - \text{moles de reagentes no estado gasoso}$

Lei da acção das massas

❖ Considerando a reacção hipotética:



A quantidade Q é definida como:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

em que **Q é o coeficiente reaccional**

❖ Uma vez estabelecido o equilíbrio

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = Q = \text{constante}$$

em t_0 : $Q = 0$

em t_1 : $Q > 0$

No equilíbrio, **Q é constante**

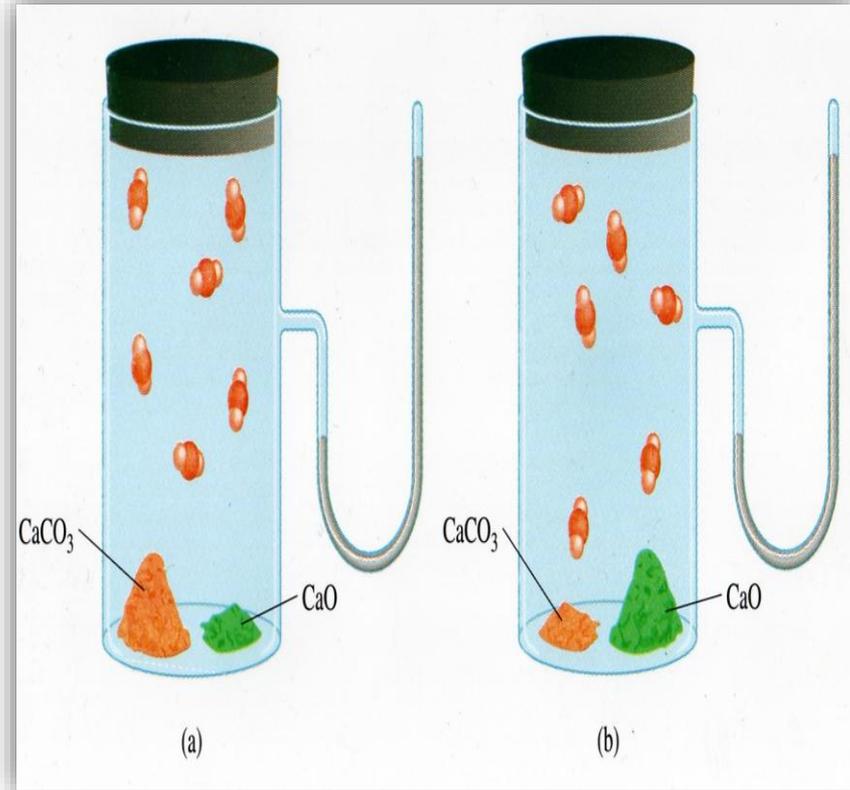
Q = K (K, a constante de equilíbrio)

Fases e equilíbrio

- ❖ Equilíbrios podem ser:
 - homogêneos (só uma fase)
 - heterogêneos (várias fases)
 - » simplifica-se considerando só uma fase

Equilíbrio heterogêneo

Sistemas fechados



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

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

A pressão de CO₂ no equilíbrio é a mesma independentemente das quantidades da fase sólida (neste caso, de CaCO₃ e CO₂) à mesma temperatura.

Cálculo da constante K_c - exemplo

O PCl_5 se decompõe, segundo a equação:



Ao iniciar havia 3,0 mols/L de PCl_5 e ao ser alcançado o equilíbrio restou 0,5 mol/L do reagente não transformado. Calcular K_c .

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Início	3,0	-	-
Equilíbrio	0,5	2,5	2,5
Reage	2,5	-	-

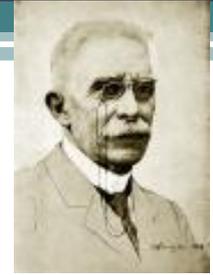
A constante de equilíbrio será:

$$K_c = [\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5] = [2,5] \cdot [2,5] / [0,5]$$

$$K_c = 12,5 \text{ mol/L}$$

Princípio Le Châtelier

Perturbação do equilíbrio



- ❖ Quando o equilíbrio é perturbado, desloca-se para compensar:
- **adição de reagentes:** resulta na formação de produtos
- **remoção de produtos:** resulta no consumo de reagentes
- **adição de produtos:** resulta na formação de reagentes
- **remoção de reagentes:** resulta no consumo de produtos

Factores que afectam o equilíbrio químico

- 1. Concentração**
- 2. Pressão e Volume**
- 3. Calor e Temperatura**

Concentração e equilíbrio



Para determinar o sentido a reacção até se atingir o equilíbrio, compara-se os valores de K e Q.

Podem ocorrer três situações:

$$Q < K$$

$$Q = K$$

$$Q > K$$

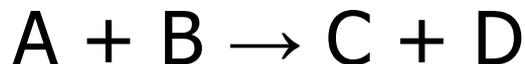
$Q < K$



A razão entre as concentrações iniciais dos produtos e dos reagentes é muito pequena.

Reagentes têm de ser convertidos em produtos.

Para que se atinja o equilíbrio o sistema evolui da esquerda para a direita até se atingir o equilíbrio.



$$Q = K$$



As concentrações iniciais são as concentrações de equilíbrio.

O sistema está em equilíbrio.



Q > K



A razão entre as concentrações iniciais dos produtos e as concentrações iniciais dos reagentes é muito grande.

Para que se atinja o equilíbrio, os **produtos têm de se converter nos reagentes.**

O sistema evolui da direita para a esquerda até se atingir o equilíbrio.





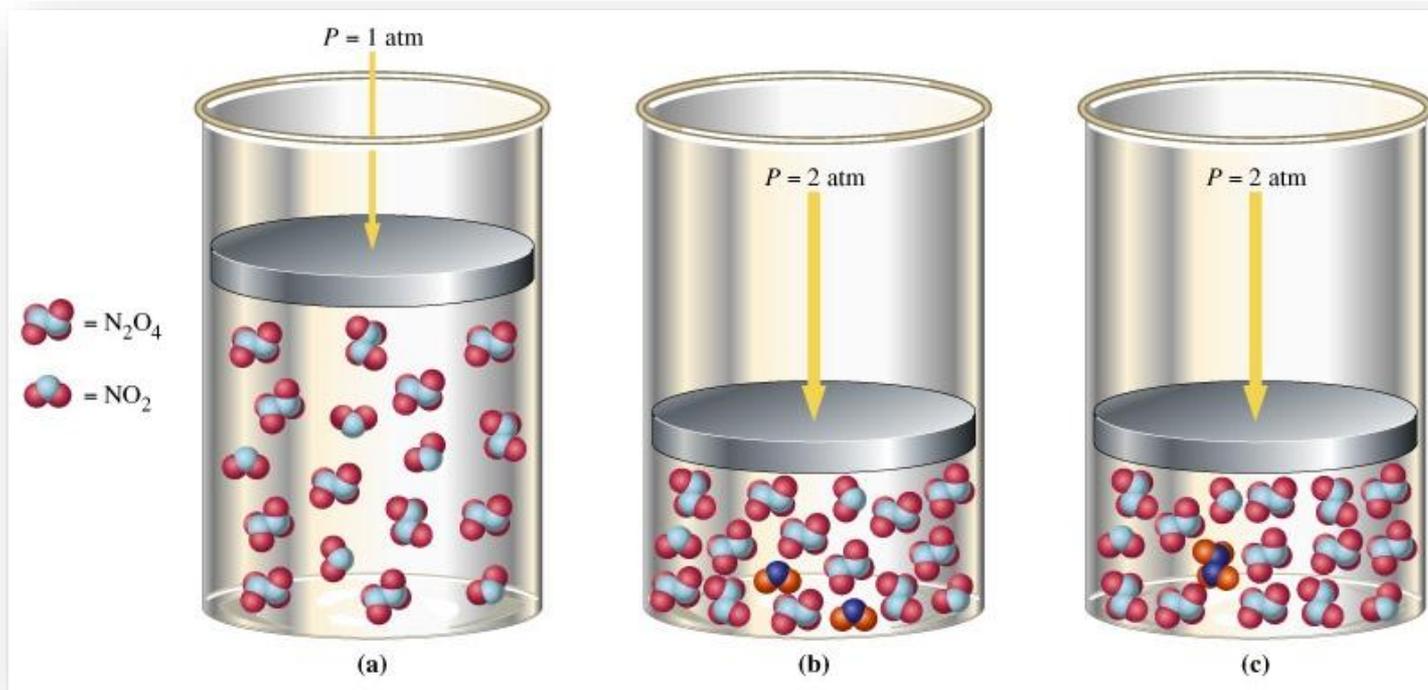
Perturbação do equilíbrio



Pressão e equilíbrio

- ❖ O aumento ou diminuição de **pressão** também desloca equilíbrios (especialmente quando reagente(s) ou produto(s) são **gasosos**).

Variações no volume e na pressão



- ❖ Em geral, um **aumento de pressão** (diminuição no volume) **favorece a reacção em que há uma diminuição do número total de moles de gases** (reacção inversa, neste caso)
- ❖ Uma **diminuição da pressão** (aumento no volume) **favorece a reacção em que há uma aumento do número total de moles de gases** neste caso, a reacção directa).

Variações no volume e na pressão

- ❖ **Variando a pressão num recipiente onde se encontra um sistema em equilíbrio**, em fase gasosa, o sistema evolui espontaneamente de acordo com o Princípio de Le Châtelier, isto é, de tal forma que tende a contrair a perturbação introduzida.
- ❖ Note-se, no entanto, uma vez que a pressão de um gás depende do número de moléculas desse gás no recipiente, **as reacções químicas cujo número de moléculas de reagentes for estequiometricamente igual ao número de moléculas de produtos não são afectadas por variações de pressão.**

Calor e equilíbrio

❖ A adição ou remoção de **calor** também pode deslocar o equilíbrio em reacções **endo e exotérmicas**

Variações na temperatura

Consideremos o sistema:



A formação de NO_2 a partir de N_2O_4 é um processo endotérmico:

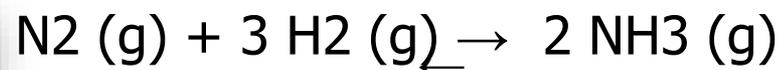
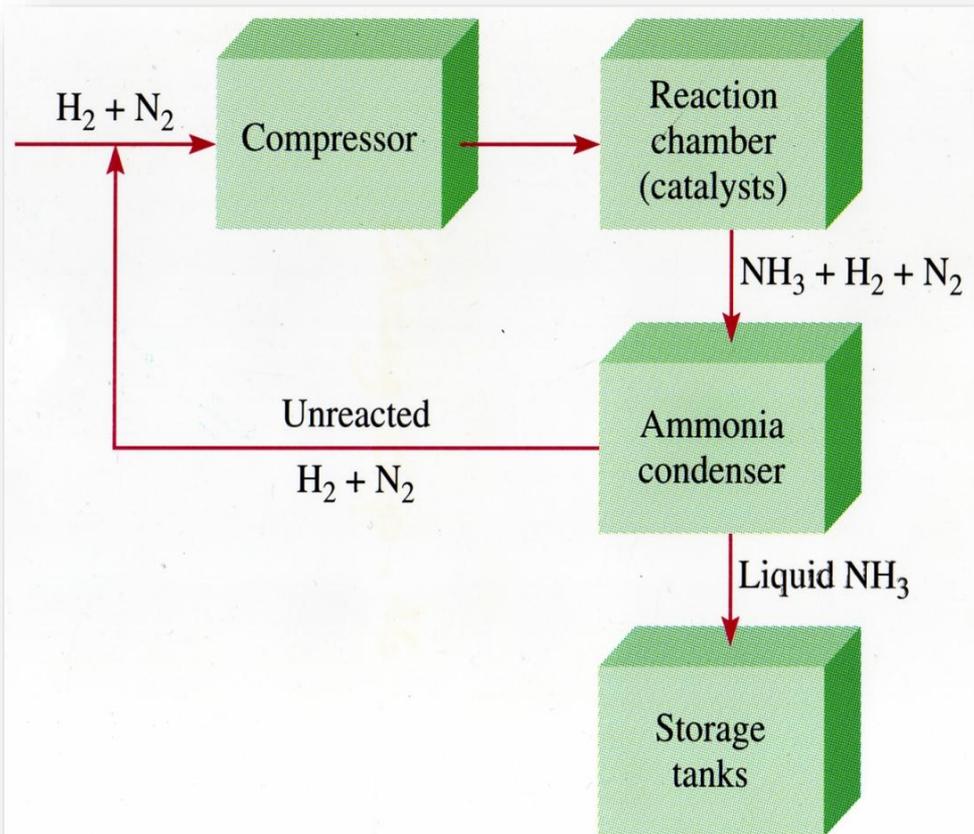


E a reacção inversa é um processo exotérmico



Um aumento de temperatura favorece reacções endotérmicas, e uma diminuição de temperatura favorece reacções exotérmicas.

Processo Haber: Síntese de NH₃



Condições ótimas:

- pressão elevada;
- Temperatura baixa.

Na indústria : Temperatura + catalisador: velocidade da produção (cinética).

A vida a altitudes elevadas e a produção de hemoglobina

Os alpinistas precisam de semanas ou mesmo meses para se ambientarem antes de escalarem montanhas de elevada altitude como o Monte Everest.



Como explicar este facto?

A vida a altitudes elevadas e a produção de hemoglobina

- Escalar uma montanha de elevada altitude pode causar **dores de cabeça, náuseas, fadiga não usual e outros incómodos**. Tudo isto são sintomas de **hipoxia**, uma deficiência na quantidade de O_2 quando chega aos tecidos do corpo.
- No entanto, **uma pessoa que vive a altitude elevada durante semanas ou meses** recupera gradualmente do enjoo de altitude e habitua-se ao teor do conteúdo de O_2 na atmosfera, sendo **capaz de funcionar normalmente**.

A vida a altitudes elevadas e a produção de hemoglobina

- Consideremos o seguinte sistema em equilíbrio, que representa a combinação do O₂ com a molécula de hemoglobina:



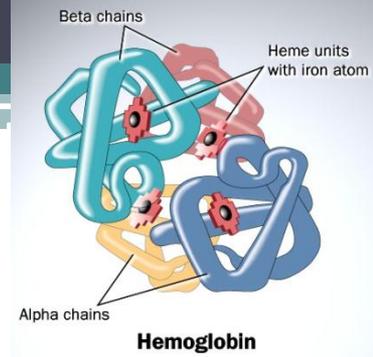
HbO₂ - oxi-hemoglobina que é o composto que transporta realmente o O₂ para os tecidos.

A constante de equilíbrio é:

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

De acordo com o Princípio de Le Châtelier, como evoluirá o sistema se a ocorrer uma diminuição da concentração de O₂?

A vida a altitudes elevadas e a produção de hemoglobina



- De acordo com o Princípio de Le Châtelier, **uma diminuição da concentração de O₂ deslocará o sistema da direita para a esquerda.**



- Esta variação elimina a oxi-hemoglobina, causando hipoxia.
- Desde que se dê tempo suficiente o corpo é capaz de se defender desta adversidade produzindo mais moléculas de hemoglobina. O equilíbrio desloca-se então gradualmente da esquerda para a direita novamente, favorecendo a produção de oxi-hemoglobina.

Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico

- As equações que nos dão as variações de energia de Gibbs e de energia padrão são, respectivamente,

É importante compreender as condições em que estas equações são aplicáveis e que tipo de informação podemos obter a partir de ΔG e de ΔG°

Consideremos a seguinte reacção:

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

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

Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico

- A variação da Energia de Gibbs padrão para esta reacção é dada por:

$$\Delta G^{\circ} = G^{\circ}(\text{produtos}) - G^{\circ}(\text{reagentes})$$

ΔG° - representa a variação da energia de Gibbs quando os reagentes no seu estado padrão são convertidos em produtos também no seu estado padrão.

Assim que a reacção tiver início, deixa de ser válida a condição de estado padrão para os reagentes e para os produtos, pois nenhum deles permanece em solução com uma concentração padrão.

Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico

- Quando não estamos sob condições padrão, devemos usar ΔG em vez de ΔG° para prever a direcção da reacção. A relação entre ΔG e ΔG° é:

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

Em que:

R – constante dos gases perfeitos (8,314 J/K . mol)

T – temperatura absoluta a que ocorre a reacção

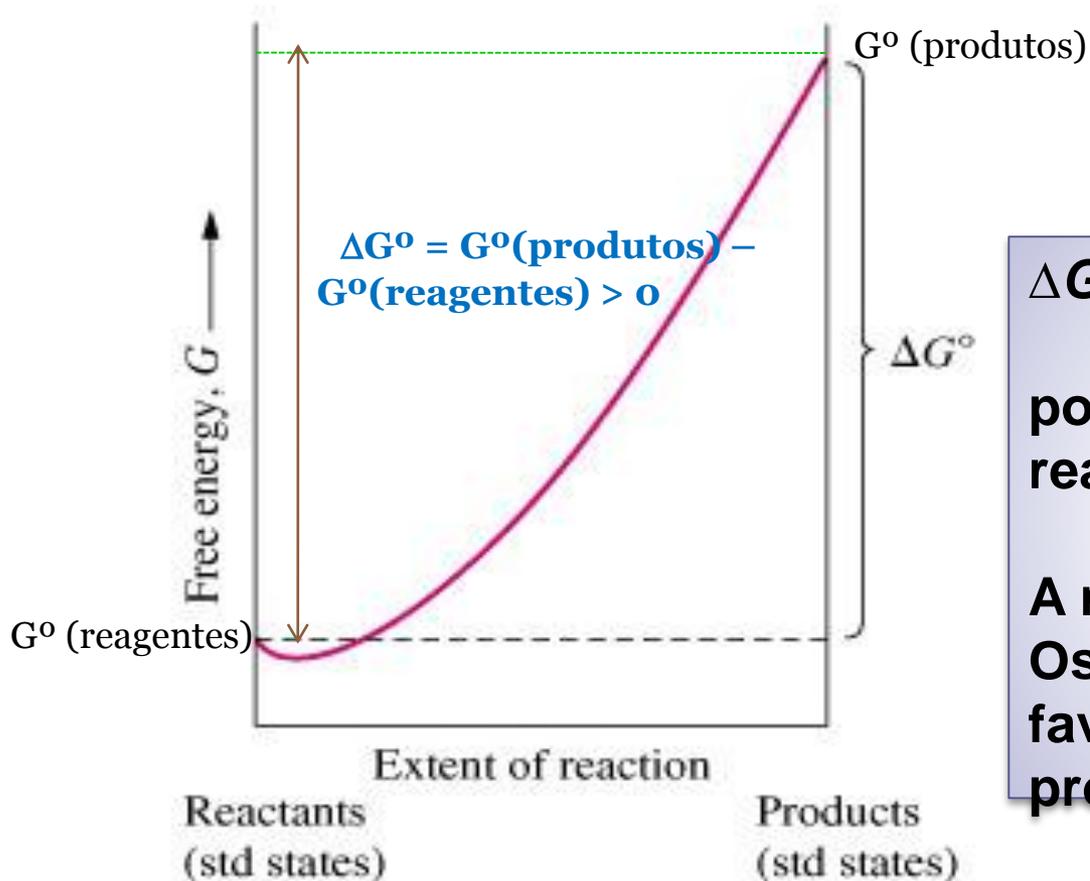
Q – quociente reaccional

No equilíbrio, $\Delta G = 0$ e $Q = K$

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

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

Reacção não espontânea

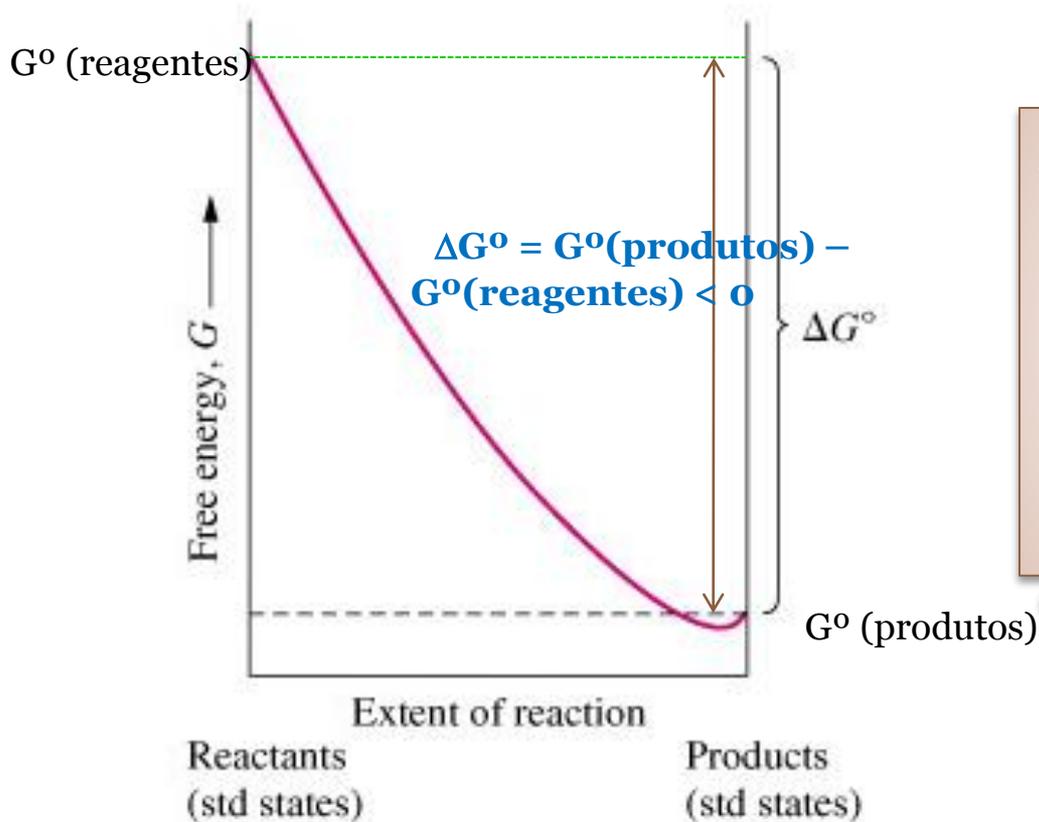


$$\Delta G^\circ > 0,$$

pois $G^\circ(\text{produtos}) > G^\circ(\text{reagentes})$

**A reacção não é espontânea.
Os reagentes são favorecidos em relação aos produtos.**

Reacção espontânea

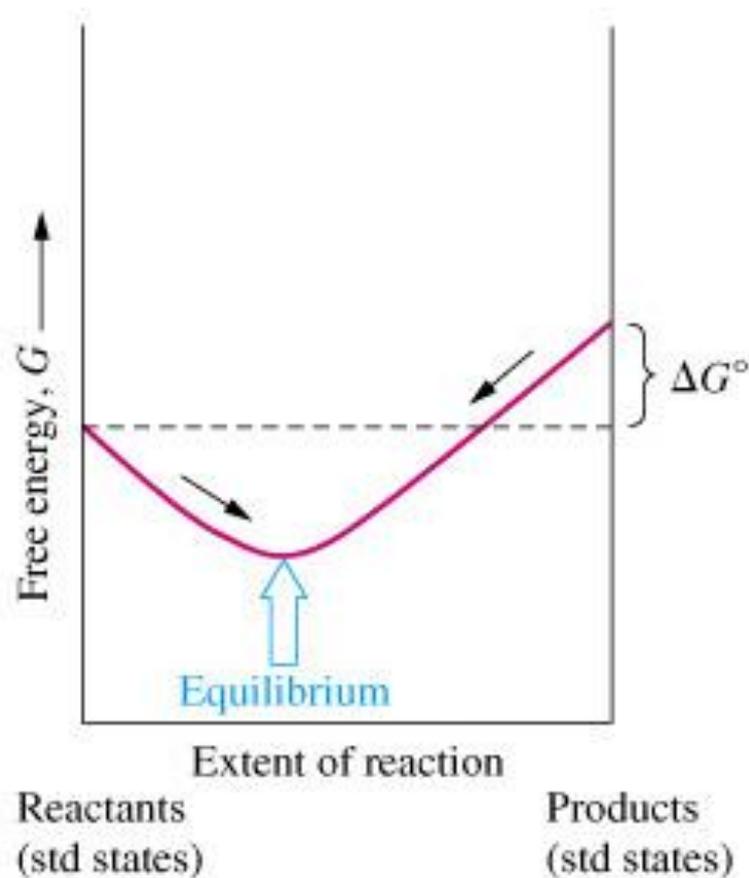


$$\Delta G^\circ < 0,$$

pois $G^\circ(\text{produtos}) < G^\circ(\text{reagentes})$

**A reacção é espontânea.
Os produtos são favorecidos
em relação aos reagentes.**

Reacção em Equilíbrio Químico



$$\Delta G^\circ = 0$$

Os produtos e os reagentes são igualmente favorecidos no equilíbrio.

Energia de Gibbs e Equilíbrio Químico

K	$\ln K$	ΔG°	Comentários
> 1	Positivo	Negativo	A reacção é espontânea. Os produtos são favorecidos em relação aos reagentes.
$= 1$	0	0	Os produtos e os reagentes são igualmente favorecidos.
< 1	Negativo	Positivo	A reacção não é espontânea. Os reagentes são favorecidos em relação aos produtos.

Referências