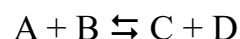


## Equilíbrio Químico

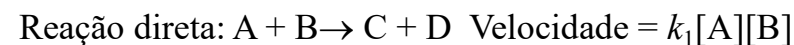
- Em um sistema fechado, um estado de equilíbrio entre reagentes e produtos sempre tende a ser atingido.
- Trata-se de um *equilíbrio dinâmico* entre duas reações reversíveis: uma direta e outra inversa.
- No equilíbrio a velocidade das reações direta e inversa são iguais.



- A seta dupla representa um estado de equilíbrio dinâmico.

© 2005 by Pearson Education

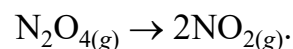
- Considerando as duas reações (direta e inversa) como processos elementares, podemos escrever:



- À medida que a reação progride [A] e [B] diminuem para uma constante enquanto [C] e [D] aumentam de zero para uma constante.
- Alternativamente  $k_1[A][B]$  diminuem para uma constante enquanto  $k_{-1}[C][D]$  aumenta de zero para uma constante.
- No equilíbrio  $k_1[A][B] = k_{-1}[C][D]$

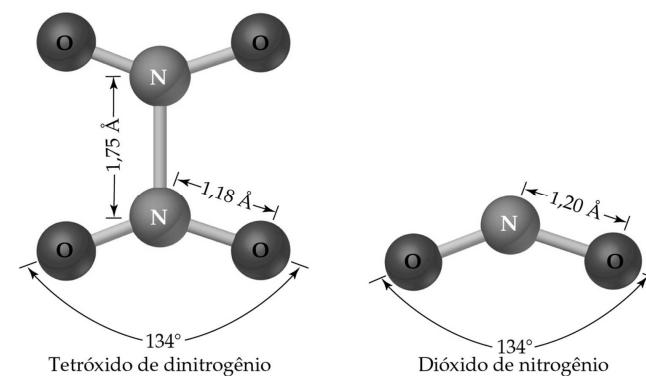
© 2005 by Pearson Education

- Considere o  $N_2O_4$  congelado e incolor. À temperatura ambiente, ele se decompõe em  $NO_2$  marrom:



- Em um determinado momento, a cor pára de se alterar e temos a mistura de  $N_2O_4$  e  $NO_2$ .
- Equilíbrio químico é o ponto em que as concentrações de todas as espécies são constantes, ou sejam, não variam mais.

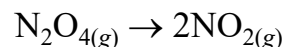
- À medida que a reação prossegue, a quantidade de  $NO_2$  aumenta e há uma chance de duas moléculas de  $NO_2$  se colidirem para formar  $N_2O_4$  (dimerização).
- No início da reação, não existe nenhum  $NO_2$ , então não ocorre a reação inversa,  $2NO_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}$ .



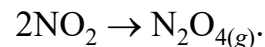
© 2005 by Pearson Education

© 2005 by Pearson Education

- O ponto no qual a velocidade de decomposição:



se iguala à velocidade de dimerização:

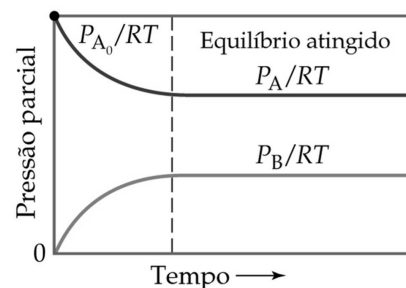
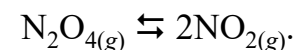


é o equilíbrio dinâmico.

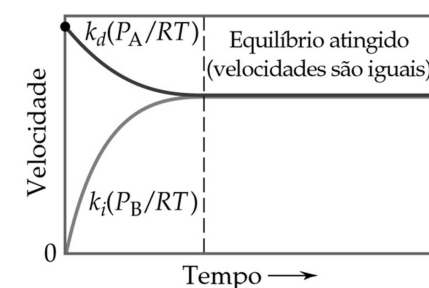
- O equilíbrio é dinâmico porque, embora não se percebam mudanças visuais macroscópicas, a reação não pára, mas as velocidades opostas são iguais.
- Considere o  $\text{N}_2\text{O}_4$  congelado: apenas o sólido branco está presente. Em nível microscópico, estão presentes apenas moléculas de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

© 2005 by Pearson Education

- No equilíbrio, tanto o  $\text{N}_2\text{O}_4$  reage para formar  $\text{NO}_2$  como o  $\text{NO}_2$  reage para “re-formar” o  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

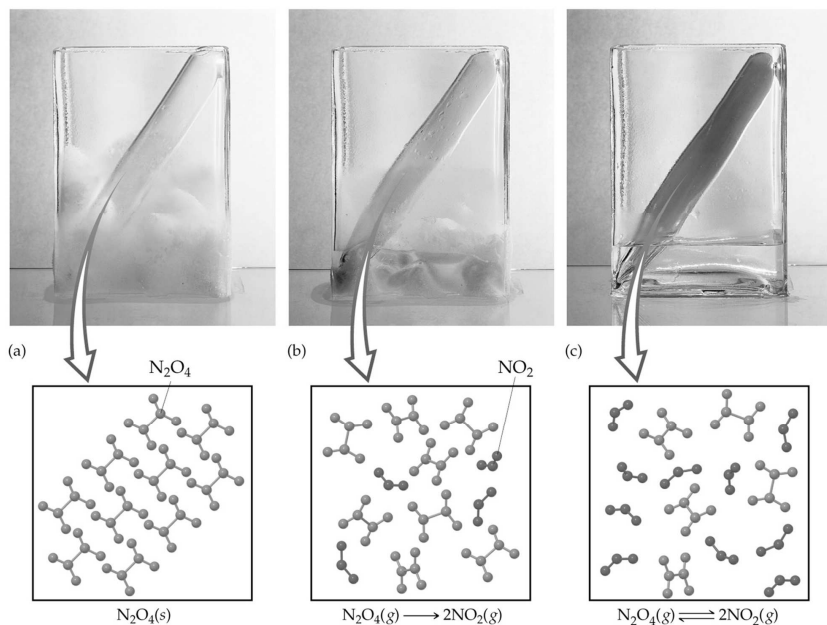


(a)



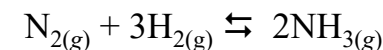
(b)

© 2005 by Pearson Education



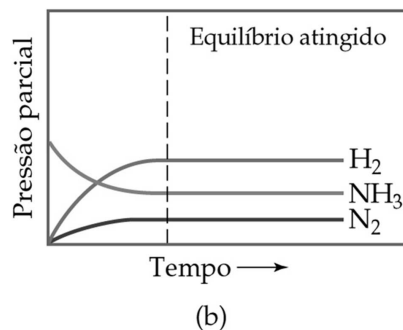
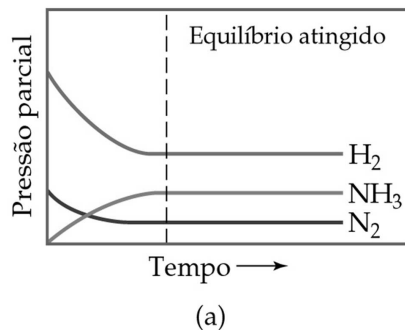
© 2005 by Pearson Education

- Considere o processo Haber de formação da amônia:



- Se começarmos com uma mistura contendo nitrogênio e hidrogênio (em quaisquer proporções), a reação alcançará o equilíbrio com uma concentração constante de nitrogênio, hidrogênio e amônia.
- Mesmo se começarmos apenas com amônia e nenhum nitrogênio ou hidrogênio, ainda assim a reação prosseguirá e  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  serão produzidos até que o equilíbrio seja alcançado.

© 2005 by Pearson Education



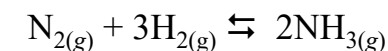
- Qualquer que seja a composição inicial de reagentes e produtos, a mesma proporção de concentrações é alcançada no equilíbrio.

© 2005 by Pearson Education

## Princípio de Le Châtelier

“Se um sistema em equilíbrio é submetido a qualquer perturbação exterior, o equilíbrio desloca-se no sentido de minimizar essa perturbação”.

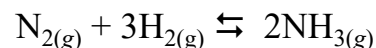
- Considere a reação de produção de amônia em equilíbrio:



- À medida que a pressão aumenta, a quantidade de amônia presente no equilíbrio aumenta.
- À medida que a temperatura diminui, a quantidade de amônia no equilíbrio aumenta.
- Isso pode ser previsto?

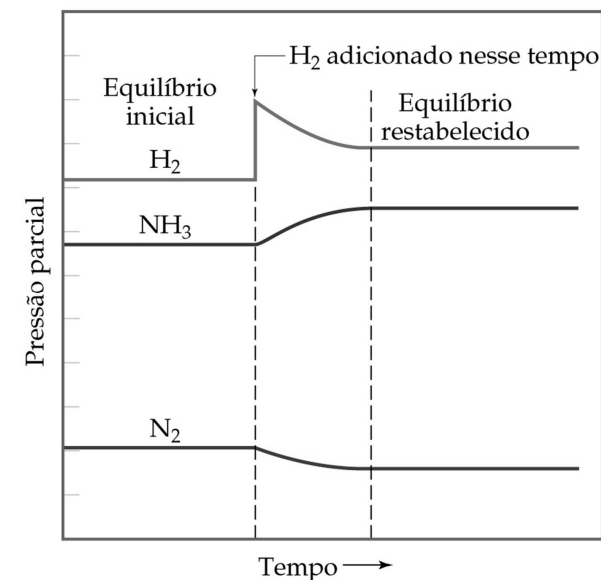
© 2005 by Pearson Education

## Variação nas concentrações de reagentes ou produto



- Se  $\text{H}_2$  é adicionado enquanto o sistema está em equilíbrio, o sistema deve responder para neutralizar o  $\text{H}_2$  adicionado.
- O sistema deve consumir o  $\text{H}_2$  e levar aos produtos até que um novo equilíbrio seja estabelecido.
- Portanto, a  $[\text{H}_2]$  e a  $[\text{N}_2]$  diminuirão e a  $[\text{NH}_3]$  aumentará.

© 2005 by Pearson Education



© 2005 by Pearson Education

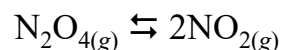
- A adição de um reagente ou produto desloca o equilíbrio no sentido que consome o componente adicionado.
- A remoção de um reagente ou produto desloca o equilíbrio no sentido que produz o componente removido.

© 2005 by Pearson Education

## Efeitos das variações de volume e pressão

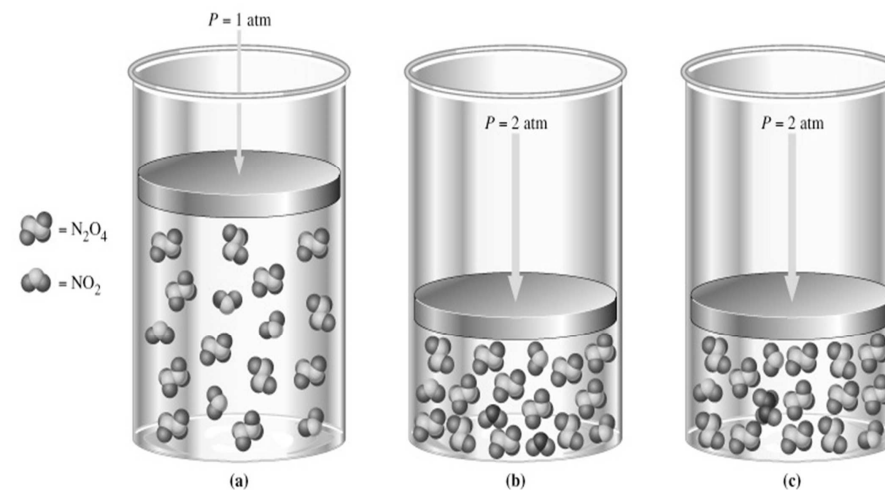
- Diminuindo-se o volume, a pressão sobre o sistema aumenta.
- Quando se aumenta a pressão sobre o sistema, o equilíbrio se desloca no sentido de diminuir a pressão interna, o que é conseguido diminuindo-se o número de moléculas de gás.
- Assim, um aumento na pressão favorece o lado da reação que tem menor quantidade de matéria de gás.
- Em uma reação com a mesma quantidade de matéria de produtos e reagentes gasosos, um aumento de pressão não tem qualquer efeito sobre o equilíbrio.

© 2005 by Pearson Education



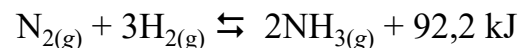
- Um aumento na pressão (pela diminuição do volume) favorece a formação de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (incolor).
- No instante em que a pressão aumenta, o sistema não está em equilíbrio e a concentração de ambos os gases aumenta.
- O sistema se desloca no sentido de reduzir a quantidade de matéria de gás (assim, a reação inversa é favorecida).
- Um novo equilíbrio é estabelecido no qual a mistura é mais clara porque o  $\text{N}_2\text{O}_4$  incolor é favorecido.

© 2005 by Pearson Education



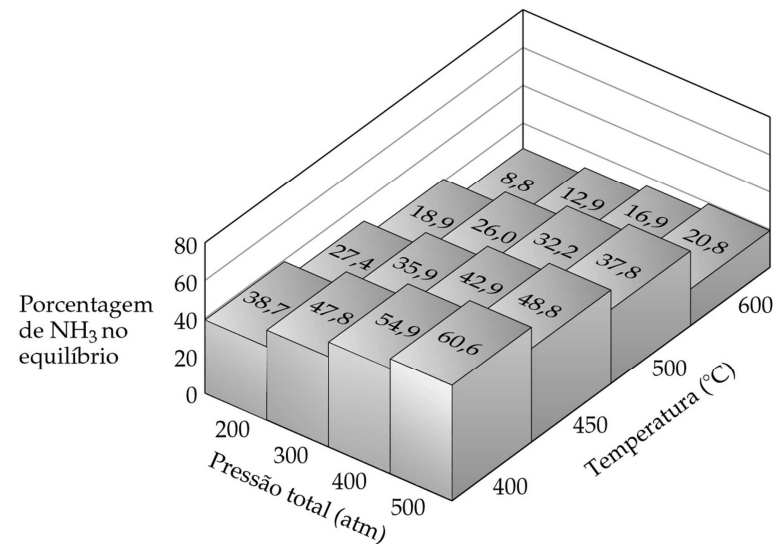
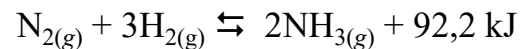
© 2005 by Pearson Education

## Efeito das variações de temperatura

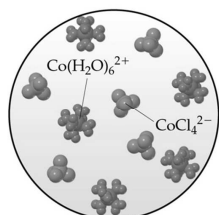


- Adição de calor (por ex. o aquecimento do recipiente):
  - se  $\Delta H > 0$ , a adição de calor favorece a reação direta,
  - se  $\Delta H < 0$ , a adição de calor favorece a reação inversa.
- Remoção de calor (por ex. o resfriamento do recipiente):
  - se  $\Delta H > 0$ , o resfriamento favorece a reação inversa,
  - se  $\Delta H < 0$ , o resfriamento favorece a reação direta.

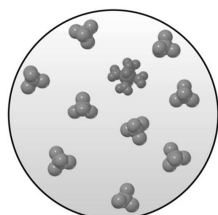
© 2005 by Pearson Education



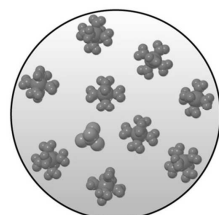
© 2005 by Pearson Education



(a) À temperatura ambiente tanto os íons rosa  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  quanto os íons azuis  $\text{CoCl}_4^{2-}$  estão presentes em quantidades significativas, dando cor violeta à solução.



(b) O aquecimento da solução desloca o equilíbrio para a direita, formando mais  $\text{CoCl}_4^{2-}$  azul.



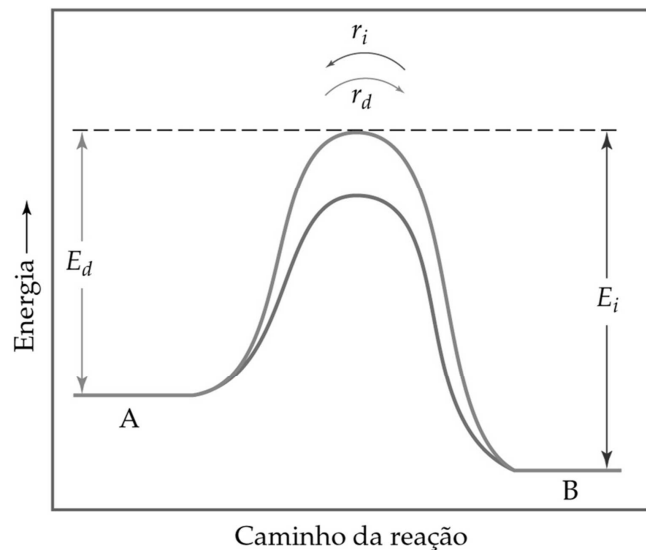
(c) O resfriamento da solução desloca o equilíbrio para a esquerda, no sentido do  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  rosa.

© 2005 by Pearson Education

## Efeito do catalisador

- Um catalisador proporciona um novo caminho com energia de ativação mais baixa pelo qual a reação pode se processar, acelerando a reação.
- Consequentemente, um catalisador diminui o tempo gasto para se alcançar o equilíbrio.
- Um catalisador não afeta a composição da mistura em equilíbrio.

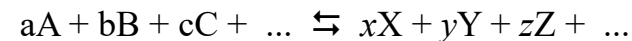
© 2005 by Pearson Education



© 2005 by Pearson Education

## Lei de Ação das Massas (Q)

- Para uma reação geral na fase gasosa

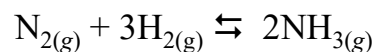


a expressão da lei de ação das massas é definida como o produto das concentrações de todos os produtos dividido pelo produto das concentrações de todos os reagentes, sendo cada termo elevado aos seus respectivos coeficientes estequiométricos:

$$Q = \frac{[X]^x [Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b [C]^c}$$

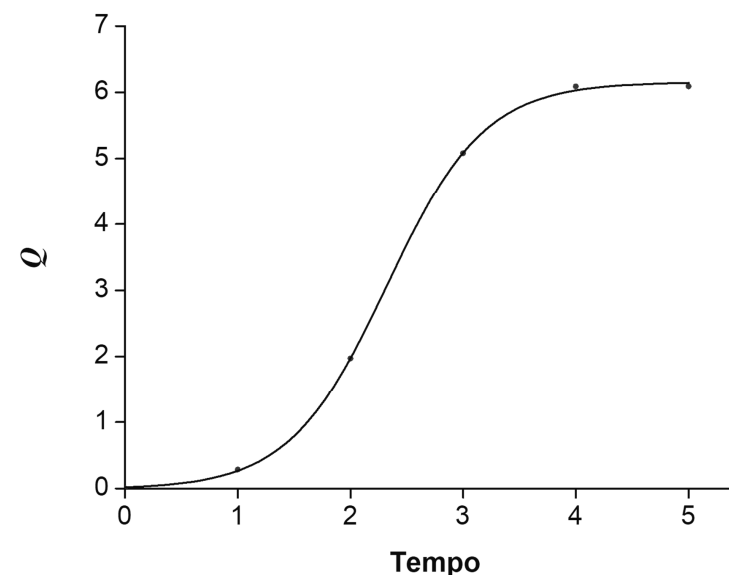
© 2005 by Pearson Education

Calcule o valor de  $Q$  quando 1 mol de  $N_2$  e 1 mol de  $H_2$  são colocados num recipiente a  $350^\circ C$ .



tempo	$[N_2]$ (mol/L)	$[H_2]$ (mol/L)	$[NH_3]$ (mol/L)	$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
0	1,000	1,000	0	0
1	0,874	0,634	0,252	0,285
2	0,814	0,442	0,372	1,97
3	0,786	0,358	0,428	5,08
4	0,781	0,343	0,438	6,09
5	0,781	0,343	0,438	6,09

© 2005 by Pearson Education



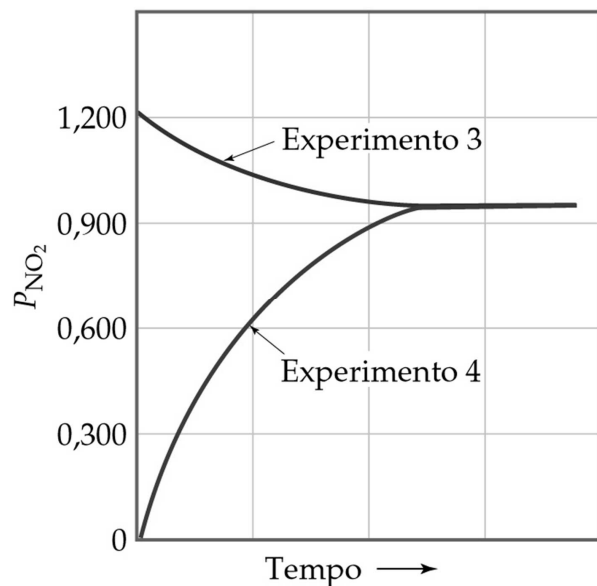
© 2005 by Pearson Education

## Constante de Equilíbrio (K)

Experimento	[N <sub>2</sub> ] inicial (mol/L)	[H <sub>2</sub> ] inicial (mol/L)	[NH <sub>3</sub> ] inicial (mol/L)
1	1,000	3,000	0
2	1,000	1,000	0
3	1,000	1,000	1,000

Experimento	[N <sub>2</sub> ] <sub>eq</sub> (mol/L)	[H <sub>2</sub> ] <sub>eq</sub> (mol/L)	[NH <sub>3</sub> ] <sub>eq</sub> (mol/L)	$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$ (eq)
1	0,325	0,975	1,350	6,05
2	0,781	0,343	0,438	6,09
3	0,885	0,655	1,230	6,08

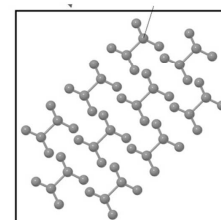
© 2005 by Pearson Education



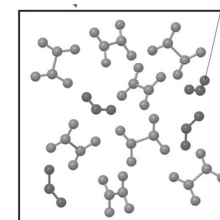
© 2005 by Pearson Education

Pressões parciais iniciais e no equilíbrio (P) de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NO<sub>2</sub> a 100 °C

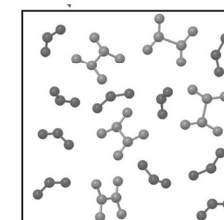
Experimento	Pressão parcial inicial de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (atm)	Pressão parcial inicial de NO <sub>2</sub> (atm)	Pressão parcial de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> no equilíbrio (atm)	Pressão parcial de NO <sub>2</sub> no equilíbrio (atm)	K <sub>eq</sub>
1	0,0	0,612	0,0429	0,526	6,45
2	0,0	0,919	0,0857	0,744	6,46
3	0,0	1,22	0,138	0,944	6,46
4	0,612	0,0	0,138	0,944	6,46



N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s)



N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) → 2NO<sub>2</sub>(g)



N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) ⇌ 2NO<sub>2</sub>(g)

© 2005 by Pearson Education

- A uma dada temperatura o valor da expressão da lei de ação das massas para um certa reação em equilíbrio é um constante.
- $Q = K$        $K = \text{constante de equilíbrio}$
- Quando a expressão da lei da ação das massas no equilíbrio é expressa em relação à concentração (mol/L), podemos escrever que:

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K_c$$

© 2005 by Pearson Education

## A Constante de Equilíbrio em termos da Pressão

- Para gases, podemos expressar a lei da ação das massas em função das pressões parciais.

$$\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = K_p$$

- Pode se demonstrar que:

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

$\Delta n$  = variação da quantidade de matéria de gás durante a reação.

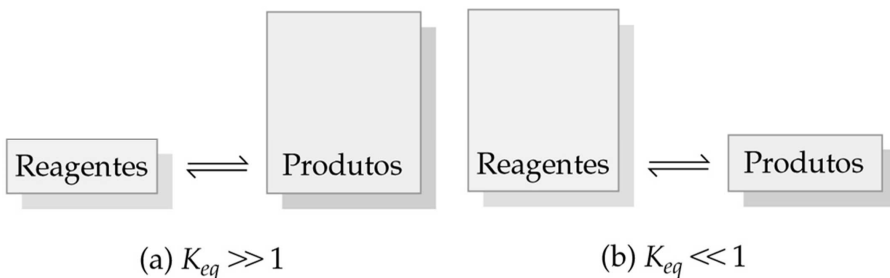
$K_c$  e  $K_p$  são adimensionais (não têm unidade).

© 2005 by Pearson Education

## Ordem de grandeza das constantes de equilíbrio

- A constante de equilíbrio,  $K$ , é a razão entre produtos e reagentes.
- Consequentemente, quanto maior for  $K$ , mais produtos estarão presentes no equilíbrio.
- De modo inverso, quanto menor for  $K$ , mais reagentes estarão presentes no equilíbrio.
- Se  $K \gg 1$ , então os produtos predominam no equilíbrio e o equilíbrio encontra-se à direita.
- Se  $K \ll 1$ , então os reagentes predominam no equilíbrio e o equilíbrio encontra-se à esquerda.

© 2005 by Pearson Education



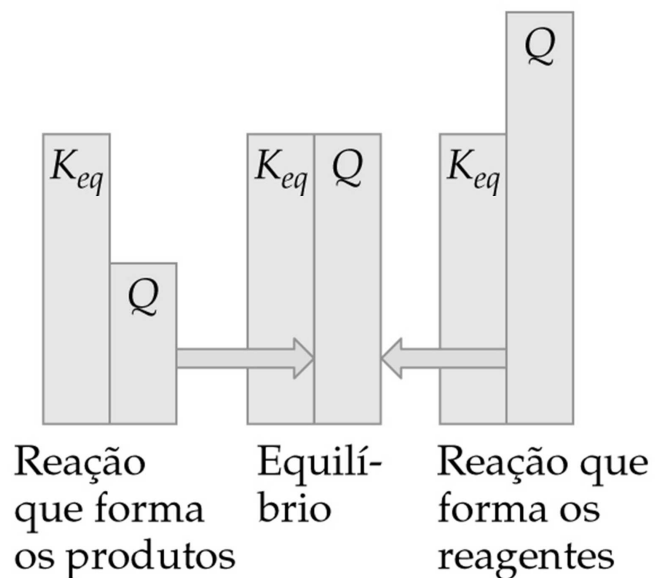
© 2005 by Pearson Education

## Previsão do sentido da reação

	Initial state	Net change
$Q = \frac{\text{---}}{\text{reactants}} = 0$	Pure reactants	→ (forms products)
$Q = \frac{\text{products}}{\text{reactants}} < K$	Mostly reactants	→ (forms products)
$Q = \frac{\text{products}}{\text{reactants}} = K$	At equilibrium	⇌ (none)
$Q = \frac{\text{products}}{\text{reactants}} > K$	Mostly products	← (forms reactants)
$Q = \frac{\text{products}}{\text{---}} = \infty$	Pure products	← (forms reactants)

© 2005 by Pearson Education





© 2005 by Pearson Education

## Exemplo

Considere a reação  $2\text{SO}_{3(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$  ( $K_c = 4,8 \times 10^{-3}$  a  $700^\circ\text{C}$ ) com as seguintes concentrações iniciais (em mol/L):  $[\text{SO}_2] = 0,15$ ,  $[\text{O}_2] = 0,025$  e  $[\text{SO}_3] = 0,60$ . Como as concentrações mudarão à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio?

$$Q = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} \Rightarrow \frac{(0,15)^2(0,025)}{(0,60)^2} = 1,6 \times 10^{-3}$$

$Q < K$ , logo a reação se processa da esquerda para a direita de modo que a concentração de  $\text{SO}_3$  diminui e as de  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  aumentam.

© 2005 by Pearson Education

## Equilíbrios Heterogêneos

- Quando todos os reagentes e produtos em uma reação estão em uma fase, o equilíbrio é homogêneo.
- Se um ou mais reagentes ou produtos estão em uma fase diferente, o equilíbrio é heterogêneo.
- Considere:

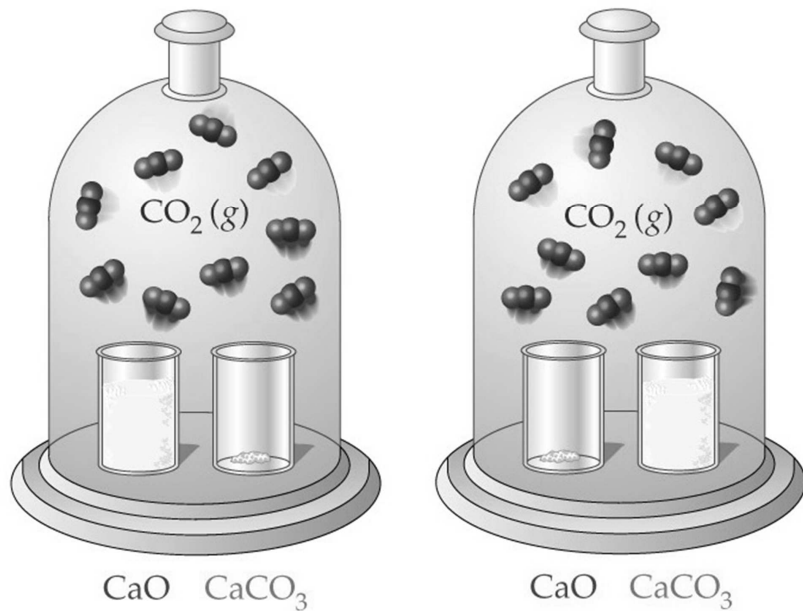


– experimentalmente, a quantidade de  $\text{CO}_2$  não parece depender das quantidades de  $\text{CaO}$  e  $\text{CaCO}_3$ . Por quê?

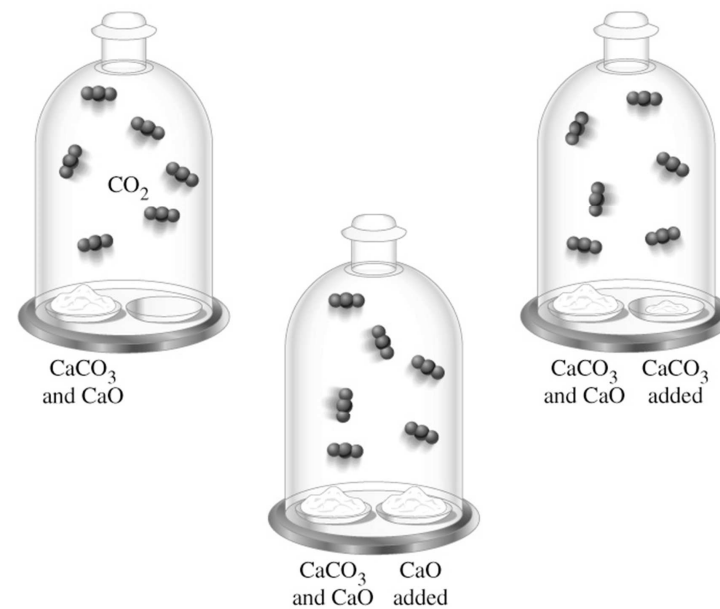
- A concentração de um sólido ou um líquido puro é sua densidade dividida pela massa molar.
- Nem a densidade nem a massa molar são variáveis, as concentrações de sólidos e líquidos puros são constantes.
- Propriedades que não dependem da quantidade de material presente são chamadas **propriedades intensivas**.
- As propriedades que dependem da quantidade de material presente são chamadas de **propriedades extensivas**.
- Nas expressões das constantes de equilíbrio devemos ignorar as concentrações de líquidos puros e sólidos puros.

© 2005 by Pearson Education

© 2005 by Pearson Education



© 2005 by Pearson Education



© 2005 by Pearson Education

### Cálculos envolvendo Constantes de equilíbrio

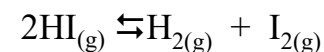
- 1) Para a reação:  $2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$  em equilíbrio a uma temperatura  $T = 458^\circ\text{C}$ ;  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 6,04 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{HI}] = 0,421 \text{ mol/L}$ . Calcule  $K_c$  a  $458^\circ\text{C}$ .

- 2) Calcule a concentração de  $[\text{H}_2]$  a  $458^\circ\text{C}$ , no equilíbrio quando a  $[\text{HI}] = 0,360 \text{ mol/L}$  e  $[\text{I}_2] = 0,150 \text{ mol/L}$

- Para calcular a composição de equilíbrio, partindo-se da equação química balanceada:
  - Coloque em uma tabela (IVE) as concentrações (ou pressões parciais) iniciais e no equilíbrio fornecidas.
  - Se a concentração inicial e no equilíbrio é fornecida para **uma espécie**, calcule a variação na concentração.
  - Use a estequiometria apenas para calcular as variações nas concentrações de todas as espécies.
  - Deduza ou calcule as concentrações no equilíbrio de todas as espécies.
- Normalmente, a concentração inicial de produtos é zero, (mas nem sempre é esse o caso.)

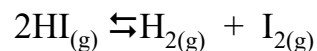
© 2005 by Pearson Education

- 3) Em outra experiência, 1,00 mol de HI é colocado num recipiente de 5,00 litros a 458°C. Quais são as concentrações de todas as espécies depois de atingido o equilíbrio?



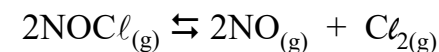
I  
V  
E

- 4) São colocados num recipiente de 1 litro a 458°C, 3,00 mols de HI, 2,00 mols de H<sub>2</sub> e 1,00 mols de I<sub>2</sub>. Quais são as concentrações de todas as espécies no equilíbrio?



I  
V  
E

- 5) Um mol do gás NOCl é colocado em um recipiente de 4,0 litros a 25°C. O NOCl sofre pequena decomposição formando os gases NO e Cl<sub>2</sub>. Se a constante de equilíbrio é  $2,0 \times 10^{-10}$  a 25°C, quais são as concentrações de todas as espécies no equilíbrio, nesta temperatura?



I	0,25	0	0
V	-2x	+2x	+x
E	0,25-2x	2x	x

$$\frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = K \Rightarrow \frac{(2x)^2 x}{(0,25 - 2x)^2} = 2,0 \times 10^{-10}$$

**Equação de 3º grau!!!**

Observamos que o valor de  $K = 2,0 \times 10^{-10}$  é muito pequeno. Isso quer dizer que  $2x \ll 0,25$ , ou seja, no equilíbrio há mais reagentes do que produtos. Sendo assim, podemos considerar que:

$$\frac{(2x)^2 x}{(0,25)^2} \approx 2,0 \times 10^{-10} \quad \text{Então temos que } 4x^3 \approx 1,25 \times 10^{-11}$$
$$\text{Logo, } x \approx 1,5 \times 10^{-4}$$

A suposição feita estava correta?

$$0,25 - 2x = 0,25 - 2(1,5 \times 10^{-4}) = 0,25 - 0,00030 = 0,2497$$

Então, de fato,  $0,25 - 2x \approx 0,25!$

© 2005 by Pearson Education

## Exercícios

- 1) Num dos experimentos executados por Haber foi utilizada uma mistura consistindo de 0,500 mol/L de  $N_2$  e 0,800 mol/L de  $H_2$ , que foi deixada para atingir o equilíbrio. No equilíbrio a certa temperatura, ele determinou a concentração de amônia, encontrando  $[NH_3] = 0,150$  mol/L. Calcule  $K$  para a reação nessa temperatura.
- 2) Nitrogênio e hidrogênio são deixados para reagir num recipiente de 1,0 L que inicialmente não continha amônia. Quando o equilíbrio é atingido a certa temperatura, as concentrações de  $NH_3$ ,  $N_2$  e  $H_2$  são 0,40 mol/L, 0,20 mol/L e 0,30 mol/L, respectivamente. Quais eram as concentrações iniciais de  $N_2$  e  $H_2$ ?

© 2005 by Pearson Education

- 3) Suponha que 1,50 mol de  $PCl_5$  sejam colocados em um recipiente de 500 mL e deixado para entrar em equilíbrio a 250 °C com os produtos de sua decomposição,  $PCl_3$  e  $Cl_2$ . Sabendo-se que a 250 °C,  $K = 1,80$  e todas as substâncias são gasosas, determine a composição da mistura em equilíbrio.
- 4) Cloro e flúor reagem a 2500 K para produzir  $ClF$  e a constante de equilíbrio para a reação é igual a 20. Se 0,200 mol de  $Cl_2$  e 0,100 mol de  $F_2$  forem colocados num recipiente e deixados para entrar em equilíbrio a 2500 K, qual a concentração e  $ClF$  em mol/L no equilíbrio?
- 5) Sob certas condições, nitrogênio e oxigênio reagem para formar o óxido de dinitrogênio,  $N_2O$ . Uma mistura consistindo de 0,482 mol de  $N_2$  e 0,933 mol de  $O_2$  é colocada num recipiente de 10,0 L para formar  $N_2O$  a uma temperatura na qual  $K = 2,0 \times 10^{-13}$ . Qual será a composição da mistura em equilíbrio?

© 2005 by Pearson Education

- 6) As concentrações iniciais de nitrogênio e hidrogênio são 0,010 mol/L e 0,020 mol/L, respectivamente. A mistura é aquecida a uma temperatura na qual  $K = 0,11$  para a reação de formação de amônia. Qual a composição de equilíbrio da mistura?
- 7) O cloreto de hidrogênio (gasoso) é adicionado a um recipiente contendo iodo sólido, até que sua concentração seja de 0,012 mol/L. Na temperatura do experimento,  $K = 3,5 \times 10^{-32}$ , para a reação que produz  $HI_{(g)}$  e  $Cl_{2(g)}$ . Qual a composição de equilíbrio da mistura?

© 2005 by Pearson Education