

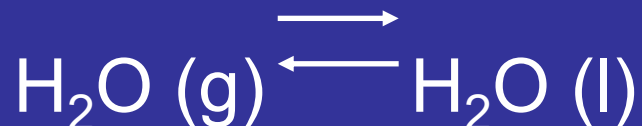
# Equilíbrio Químico



T13 - José Pestana

# Sistemas em equilíbrio

- **Equilíbrio Físico:** Equilíbrio entre 2 fases da mesma substância. Porque as variações que ocorrem são processos físicos.



no equilíbrio, a uma dada temperatura, a água no estado líquido evapora à mesma velocidade que a água no estado gasoso condensa.

- **Equilíbrio Químico:**



# Equilíbrio Químico

- A maioria das reações são reversíveis (dão-se nos dois sentidos), em maior ou menor extensão.
- Quando as **velocidades** das reações **direta** e **inversa** forem **iguais** e as **concentrações** dos **reagentes** e dos **produtos não variarem** com o tempo, atinge-se o **Equilíbrio Químico**.



**Equilíbrio  
dinâmico**

**Os produtos transformam-se em reagentes e os reagentes em produtos, à mesma velocidade.**

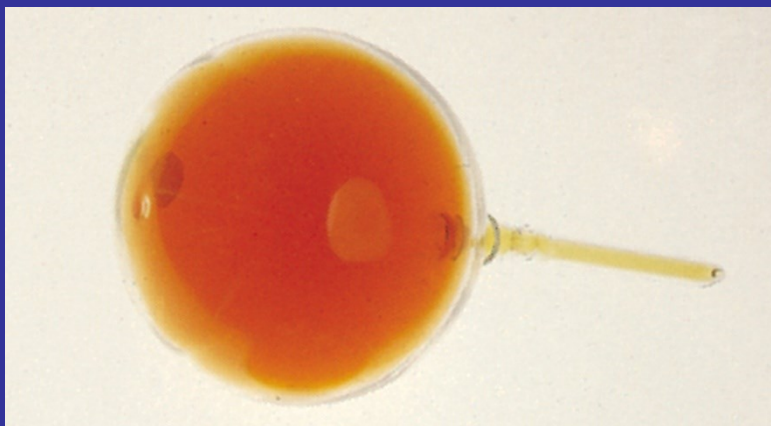
# Caraterização do estado de equilíbrio

- Quando um **sistema** está em **equilíbrio**, as **propriedades macroscópicas** do sistema mantêm-se **constantes** no tempo. (ex: cor)
- Contudo, a uma **escala microscópica**, a reação prossegue nos dois sentidos com **igual velocidade** (**equilíbrio dinâmico**).

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

O **equilíbrio químico** é alcançado quando:

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



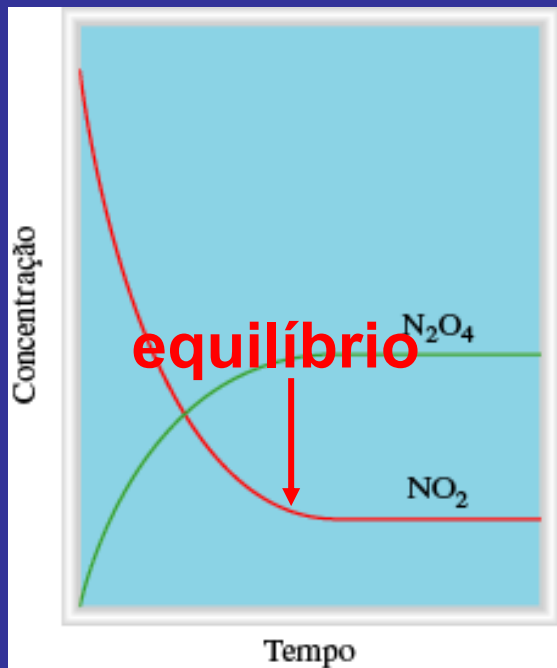
Tetróxido de diazoto ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ); Dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) em equilíbrio

### Equilíbrio físico

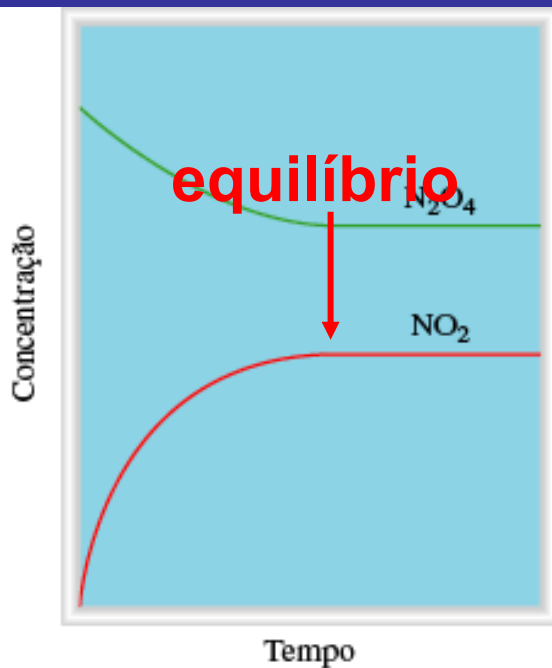


### Equilíbrio químico

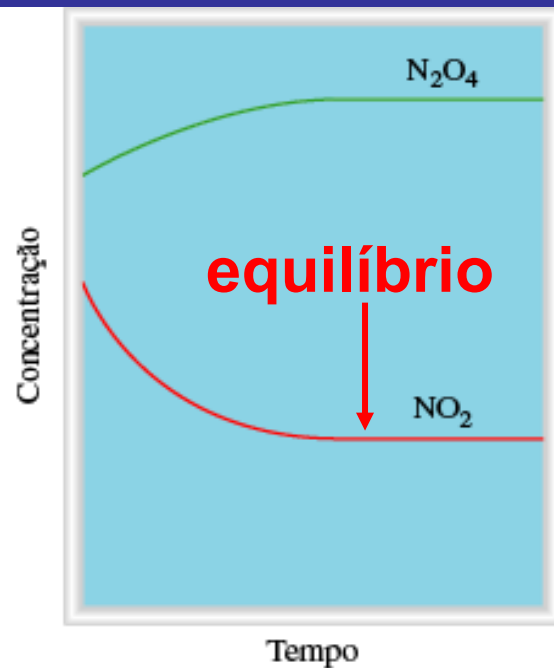




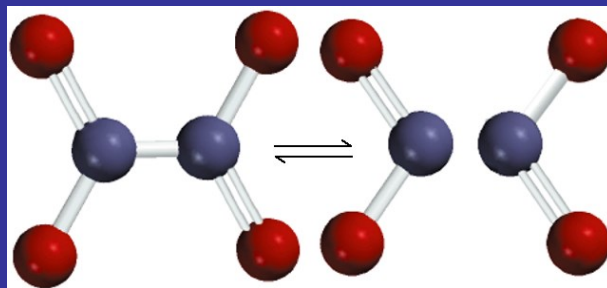
Início com  $\text{NO}_2$

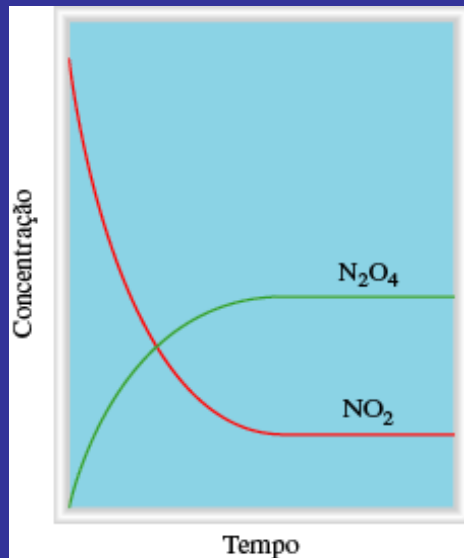


Início com  $\text{N}_2\text{O}_4$

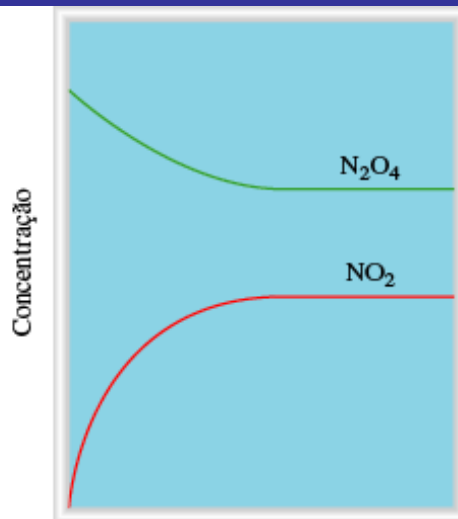


Início com  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$



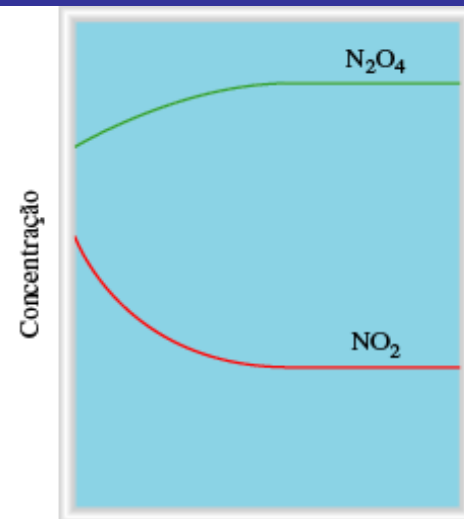


Tempo



Concentração

Tempo



Concentração

Tempo

constante

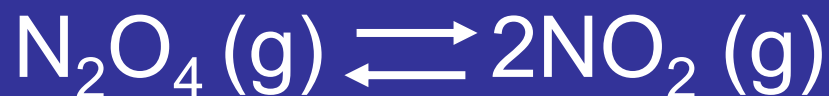
14.1

TABELA

Sistema  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  a  $25^\circ\text{C}$

| Concentrações Iniciais (M) |                          | Concentrações no Equilíbrio (M) |                          | Razão das Concentrações no Equilíbrio          |                                                  |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $[\text{NO}_2]$            | $[\text{N}_2\text{O}_4]$ | $[\text{NO}_2]$                 | $[\text{N}_2\text{O}_4]$ | $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$ | $\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$ |
| 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                                          | $4,63 \times 10^{-3}$                            |

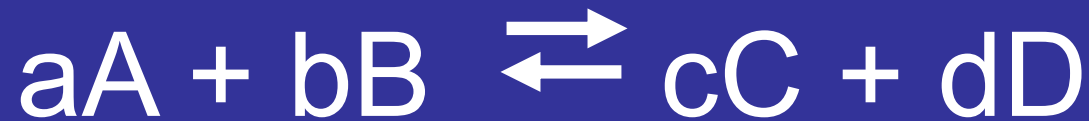
# Constante de Equilíbrio



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

As constantes de equilíbrio determinam-se experimentalmente.

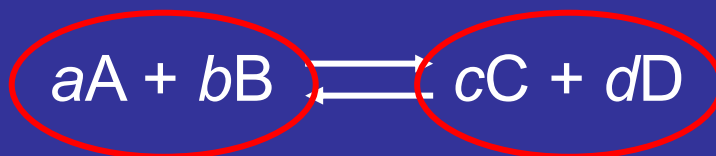
**Dependem da Temperatura.**



a, b, c, d - coeficientes estequiométricos

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

**$K_c$  - constante de equilíbrio**



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

***Lei da Ação 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

O valor de  $K_c$  depende do modo como se escreve a equação:

Exemplo:



$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}} = \sqrt{K_1}$$

Exemplo:



$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{1}{K_1}$$

As espécies **líquidas** e **sólidas** não entram nas expressões das constantes de equilíbrio.



$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$



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

## Fatores que afetam o Equilíbrio Químico

- Concentração ( [ ] )
- Pressão ( P )
- Volume ( V )
- Temperatura ( T )

## Princípio de *Le Chatelier*

**Se um sistema em equilíbrio for perturbado externamente, o sistema evolui de forma a contrariar a ação dessa perturbação (variação), até atingir um novo estado de equilíbrio.**

# Fatores que afetam o Equilíbrio Químico:

## Concentração

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$

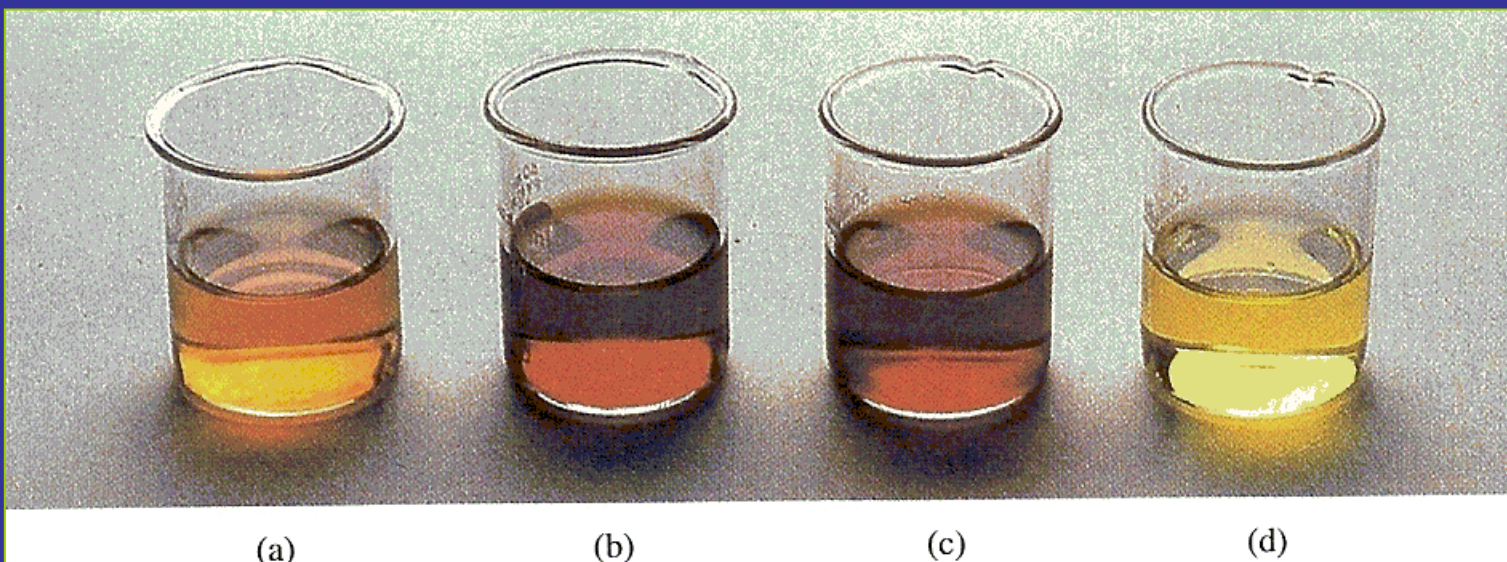
Tiocianato de ferro (III)

$\text{NaSCN}$

Tiocianato de sódio

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Ácido oxálico



**Figura 14.3.**

Efeito da variação de concentração na posição de equilíbrio. (a) Solução aquosa de  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . A cor da solução é devida à espécie  $\text{FeSCN}^{2+}$  e à espécie  $\text{Fe}^{3+}$ . (b) Depois da adição de algum  $\text{NaSCN}$  à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a esquerda. (c) Depois da adição de algum  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a esquerda. (d) Depois da adição de algum  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à solução em (a), o equilíbrio desloca-se para a direita. A cor amarela é devida aos íons  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ . (V. p. 652.)

# Fatores que afetam o Equilíbrio:

## **Pressão e Volume**

Afeta  
principalmente  
os gases



- Uma **aumento de pressão** (diminuição no volume) favorece as reações em que há uma **diminuição do número total de moles de gases**.
- No exemplo acima, o sistema desloca-se para a direita pois a proporção de gases reagentes (g) : produtos (g) = 4:2, logo a **pressão diminui** no **sentido direto** (a quantidade de amoníaco aumenta).

# Fatores que afetam o Equilíbrio:

## **Pressão e Volume**



- Uma diminuição na pressão (aumento de volume) favorece as reações em que há um aumento do número total de moles de gases.
- No exemplo acima, o sistema desloca-se para a esquerda pois a proporção de gases reagentes (g) : produtos (g) = 4:2, logo a **pressão aumenta** no **sentido inverso** (a quantidade de amoníaco diminui)

# Fatores que afetam o Equilíbrio:

## *Temperatura*

**Reações Exotérmicas,  $\Delta H < 0$ :**  $A \rightleftharpoons B + \text{calor}$

- **Diminuição de temperatura**  $\Rightarrow$  Reação desloca-se para o lado dos produtos (sentido direto)
- **Aumento de temperatura**  $\Rightarrow$  Reação desloca-se para o lado dos reagentes (sentido inverso)

**Reações Endotérmicas,  $\Delta H > 0$ :**  $A + \text{calor} \rightleftharpoons B$

- **Diminuição de temperatura**  $\Rightarrow$  Reação desloca-se para o lado dos reagentes (sentido inverso)
- **Aumento de temperatura**  $\Rightarrow$  Reação desloca-se para o lado dos produtos (sentido direto)

# Fatores que afetam o Equilíbrio:

## *Temperatura*

### Exemplos:



É um exemplo de um Processo Endotérmico:

- **Diminuição de temperatura**  $\Rightarrow$  sistema desloca-se para o lado dos reagentes (alguma água gasosa converte-se em água líquida).
- **Aumento de temperatura**  $\Rightarrow$  sistema desloca-se para o lado dos produtos (alguma água líquida converte-se em água gasosa).

# Fatores que afetam o Equilíbrio:

## *Temperatura*



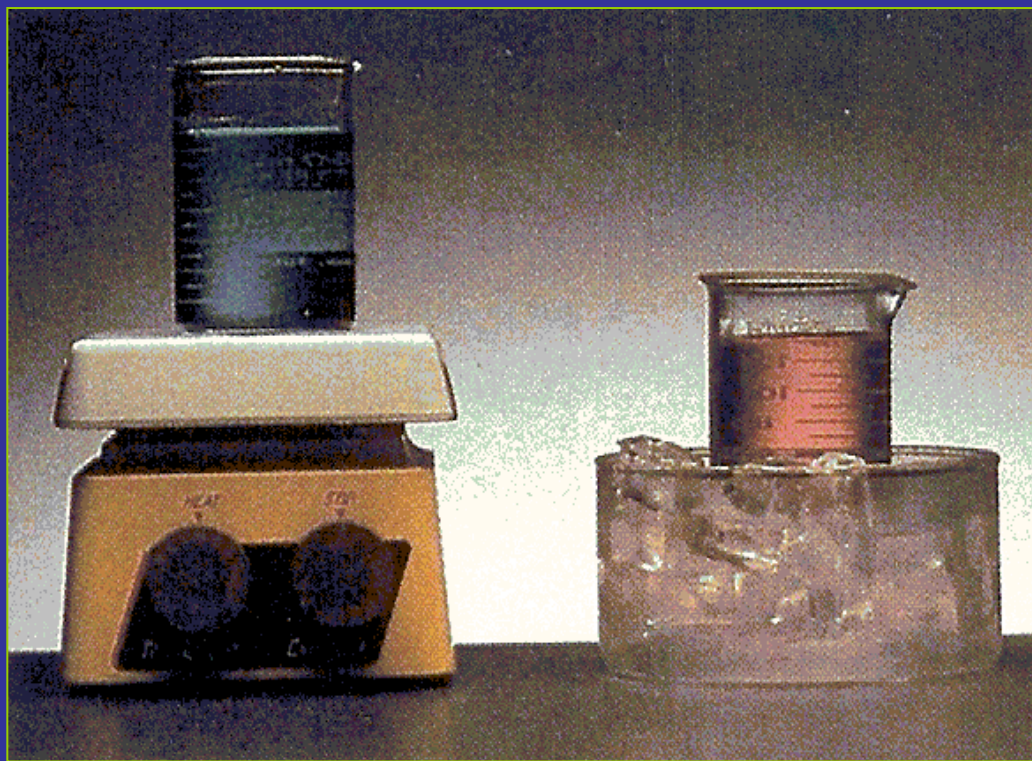
azul

rosa

### Reação Exotérmica

**Diminuição de temperatura**  $\Rightarrow$  reação desloca-se para o lado dos produtos

**Aumento de temperatura**  $\Rightarrow$  reação desloca-se para o lado dos reagentes



# Princípio de Le Châtelier

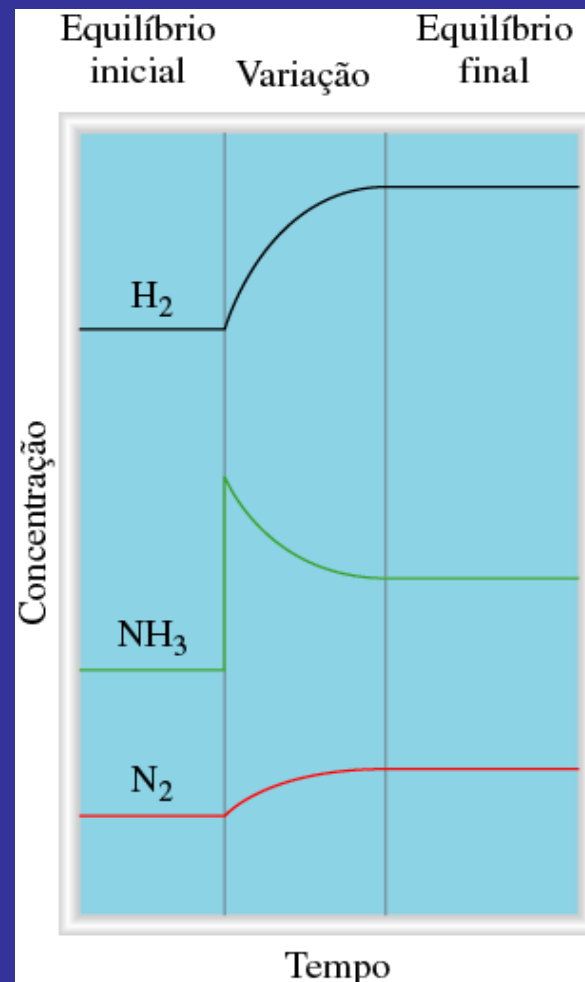
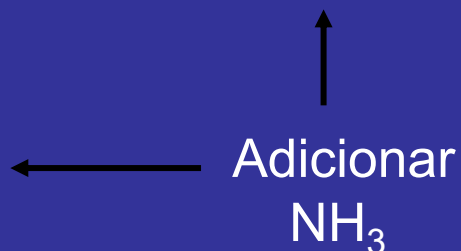
## Resumo

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

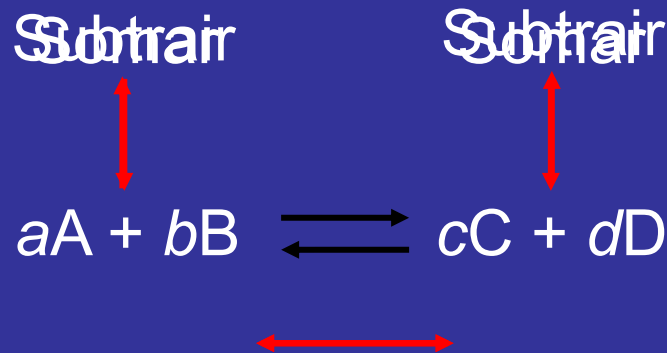
### Variações na Concentração



Deslocação  
do equilíbrio  
para a esquerda  
para compensar  
a perturbação



### 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

### Alterações no Volume e na Pressão



#### Alteração

Aumento da pressão

Diminuição da pressão

Aumento do volume

Diminuição do volume

#### Deslocações do Equilíbrio

Lado com menos moles de gás

Lado com mais moles de gás

Lado com mais moles de gás

Lado com menos moles de gás

# Princípio de Le Châtelier

Resumo

## Alterações na Temperatura

| <u>Alteração</u>          | <u>Reação<br/>Exotérmica</u> | <u>Reação<br/>Endotérmica</u> |
|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Aumento da temperatura    | $K$ diminui                  | $K$ aumenta                   |
| Diminuição da temperatura | $K$ aumenta                  | $K$ diminui                   |



mais frio

mais quente

## Exercício

A 350 °C, o carbonato de cálcio decompõe-se em óxido de cálcio e CO<sub>2</sub>, de acordo com a equação, sendo o  $K_C = 2,1 \times 10^{-3}$ .



a) Se aumentar o volume do recipiente, a quantidade de carbonato de cálcio decomposta aumenta ou diminui? Justifique. *Resp: Diminui. A reação desloca-se para o lado com mais moles.*

b) Se se adicionar dióxido de carbono ao recipiente, a quantidade de óxido de cálcio aumenta ou diminui? Justifique. *Resp: O óxido de cálcio diminui. Porque a reação desloca-se no sentido inverso (lado esquerdo).*

c) Se adicionar carbonato de cálcio a quantidade de dióxido de carbono altera-se? Justifique. *Resp: Sim altera-se. Favorece a reação no sentido directo (lado direito)*

d) Se descer a temperatura, forma-se mais ou menos CO<sub>2</sub>? Justifique.

*Resp: Forma-se menos dióxido de carbono. Porque a reacção desloca-se para o lado dos reagentes.*