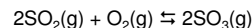


Aula 7: Equilíbrio Químico

Profa. Roberta L. Ziolli

Exemplo: formação do trióxido de enxofre (SO₃) a partir do gás oxigênio (O₂) e do dióxido de enxofre (SO₂(g)) — uma etapa do processo de fabricação do ácido sulfúrico:



A constante de equilíbrio desta reação é dada por:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

o valor da constante dessa reação na temperatura de 1000 K é 0,0413 L/mol (é comum se observar a omissão da unidade da constante, uma vez que sua unidade pode variar de equilíbrio para equilíbrio)

Equilíbrio gasoso

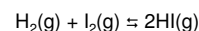
Pela equação dos gases reais tem-se que para cada gás de uma mistura gasosa:

$$P_x \cdot V = n_x \cdot R \cdot T$$

Rearranjando a equação, teremos: $\frac{n_x}{V} = \frac{P_x}{R \cdot T}$

O membro esquerdo (n_x/V) é a fórmula para o cálculo da concentração molar do gás. A constante R é sempre a mesma e a temperatura T não varia em um sistema que permanece em equilíbrio químico, assim o único fator que pode variar na equação em um equilíbrio é a pressão parcial P_x . Dessa forma pode-se dizer que a concentração do gás é proporcional à sua pressão parcial.

Com base nisso, também é possível escrever a fórmula da constante de equilíbrio usando-se as pressões parciais dos gases envolvidos, no lugar de suas concentrações. Por exemplo:



$$K_p = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

Observe-se que agora a constante de equilíbrio está representada por K_p , em vez de K_c (quando o cálculo foi feito usando-se as concentrações dos gases). Essas duas constantes para um mesmo caso possuem valores diferentes de uma da outra, então é importante especificar qual das duas se está usando quando se está lidando com um equilíbrio.

Kc x Kp

- Em alguns casos precisamos converter uma constante na outra

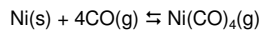
$$K_p = (RT)^{\Delta n} \cdot K_c$$

tabela 10.3 Valores de K_c de Algumas Transformações

Transformação	Expressão de K_c	Valor numérico de K_c a uma dada temperatura	Unidade de K_c
1) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$	$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$	$5,0 \times 10^8$ 25 °C $6,0 \times 10^{-4}$ 500 °C $2,4 \times 10^{-5}$ 1 000 °C	(L/mol) ²
2) $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\frac{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$	$1,0 \times 10^{-6}$ 25 °C	mol/L
3) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,8 \times 10^{-5}$ 25 °C	mol/L
4) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g})$	$\frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}$	$4,4 \times 10^{13}$ 25 °C	—
5) $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$	$2,0 \times 10^{21}$ 25 °C	L/mol
6) $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{aq})$	$\frac{[\text{O}_3(\text{aq})]}{[\text{O}_2(\text{g})]}$	$2,8 \times 10^{-5}$ 25 °C	—
7) $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$	$1,5 \times 10^{-9}$ 25 °C	(mol/L) ²
8) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$	$1,0 \times 10^{-14}$ 25 °C	(mol/L) ²
9) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$	$\frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}$	$1,0 \times 10^{-30}$ 25 °C $1,0 \times 10^{-11}$ 2 000 °C	—

Equilíbrio heterogêneo

Quando todas as substâncias envolvidas no equilíbrio se encontram no mesmo estado físico diz-se que temos um **equilíbrio homogêneo**. Analogamente, os equilíbrios onde estão envolvidas mais de uma fase são chamados de **equilíbrios heterogêneos**, como o seguinte:



Na expressão da constante de equilíbrio temos as concentrações das espécies envolvidas que pode ser calculada dividindo-se o número de mols da substância pelo volume que ela ocupa. No caso de uma substância pura, toda a sua massa corresponde à de uma única substância, e assim a sua "concentração" do seu número de mols dividido pelo volume é proporcional a sua densidade (massa dividida pelo volume). A concentração de um sólido ou um líquido puro é a mesma independentemente de quanto houver deles (já um gás, que pode ser comprimido sem dificuldade, tem a sua concentração variada facilmente). Por essa razão se simplifica as expressões das constantes de equilíbrio omitindo-se a concentração de sólidos e líquidos puros:

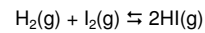
$$K_c = \frac{[\text{NiCO}_4]}{[\text{CO}]^4}$$

A mistura reacional pode estar fora do equilíbrio químico?

Previsão da direção do avanço da reação:

Quociente reacional, Q_c , é uma expressão que tem a mesma forma que a expressão da constante de equilíbrio, mas cujas concentrações não são, necessariamente, as concentrações no equilíbrio.

Exemplo: Escreva o quociente reacional para a reação abaixo:

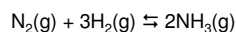


Se $Q_c > K_c$, a reação avançará para a esquerda
Se $Q_c < K_c$, a reação avançará para a direita
Se $Q_c = K_c$, a mistura reacional estará em equilíbrio

Equilíbrio Químico:

Aplicando o quociente reacional

Um reator de 50,0 L tem 1,00 mol de N_2 , 3,00 mol de H_2 e 0,500 mol de NH_3 . Quando a mistura tiver alcançado o equilíbrio a 400 °C, haverá mais ou menos NH_3 no reator? Dado $K_c=0,500$, a 400 °C.



Equilíbrio Químico

Alteração das condições da reação: O princípio de Le Chatelier

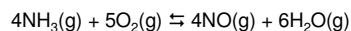
Princípio de Le Chatelier: Quando um sistema químico em equilíbrio é perturbado por alteração da temperatura, ou da pressão, ou de concentrações, desloca a composição da mistura reacional em equilíbrio de modo a contrabalançar a modificação imposta.

- Alteração das concentrações pela remoção ou adição de componentes da reação.
- Alteração da pressão parcial de componente da reação pela modificação do volume.
- Alteração da temperatura.

Equilíbrio Químico:

Aplicando o Princípio de Le Chatelier

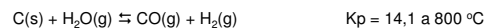
Qual será a melhor condição de temperatura e de pressão (alta ou baixa) para um maior aproveitamento da reação abaixo para a obtenção de óxido nítrico, NO ? Considere que a reação ocorre com liberação de calor.



Resposta: Temperatura baixa e pressão baixa

Questão prova

Em temperaturas próximas de 800 °C o vapor d'água reage com o coque (uma forma de carbono obtida a partir do carvão) para formar os gases CO e H_2 , conforme a equação abaixo:



A mistura de gases resultante é um importante combustível industrial chamado *gás d'água*.

- Quais as pressões parciais de H_2O , CO e H_2 na mistura em equilíbrio, a 800 °C, quando a pressão inicial de H_2O for 8,81 atm?
- Qual é a pressão total no recipiente quando a mistura está em equilíbrio?
- O que ocorre com o valor de K_p quando a quantidade de C(s) é aumentada? Explique. (Considere que não houve alteração significativa do volume da mistura de gases).
- Calcule o valor de K_c para a reação.

Obs. Considere que os gases se comportam idealmente.