

Módulo 8: Equilíbrio Químico



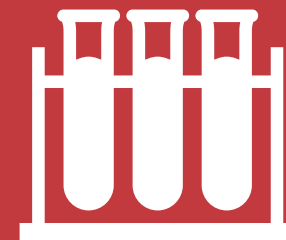
Universidade Federal
de São João del-Rei

Lucas Raposo Carvalho

E-mail: lraposo@ufsj.edu.br

Departamento de Ciências Naturais – DCNAT

Química Geral para Engenharia, 2025.2



ESTRUTURAÇÃO E CONCEITOS PRINCIPAIS

Parte 1

Reversibilidade,
equilíbrio, lei de ação
das massas e K

Parte 2

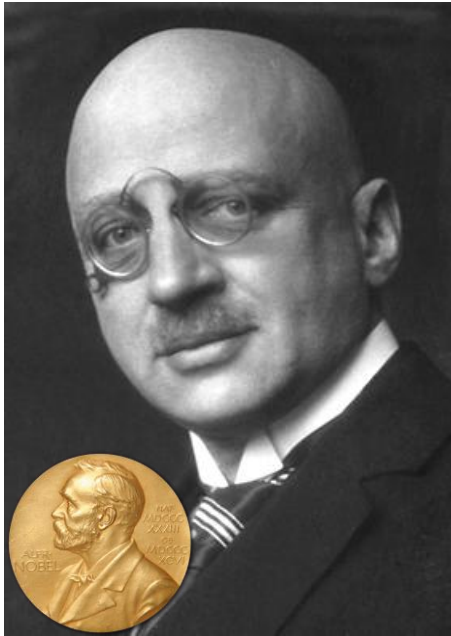
Descrição
termodinâmica do
equilíbrio químico

Parte 3

Princípio de Le
Chatelier

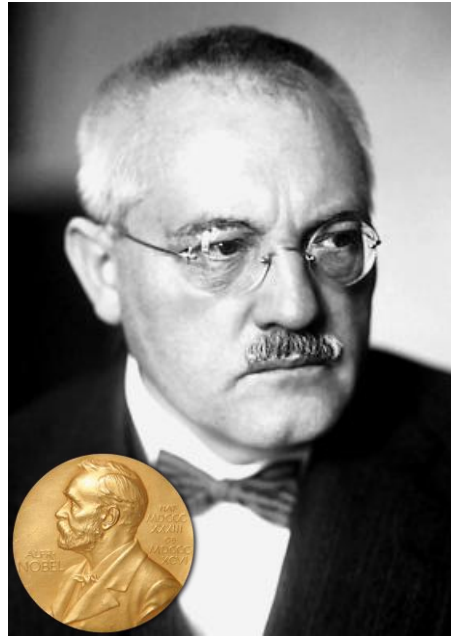
Conceitos principais

- (a) Reversibilidade de reações;
- (b) constante de equilíbrio e lei da ação das massas;
- (c) relação entre K e ΔG ;
- (d) deslocamento de equilíbrio com base em Le Chatelier.



Fritz J. Haber
(1868 – 1934)

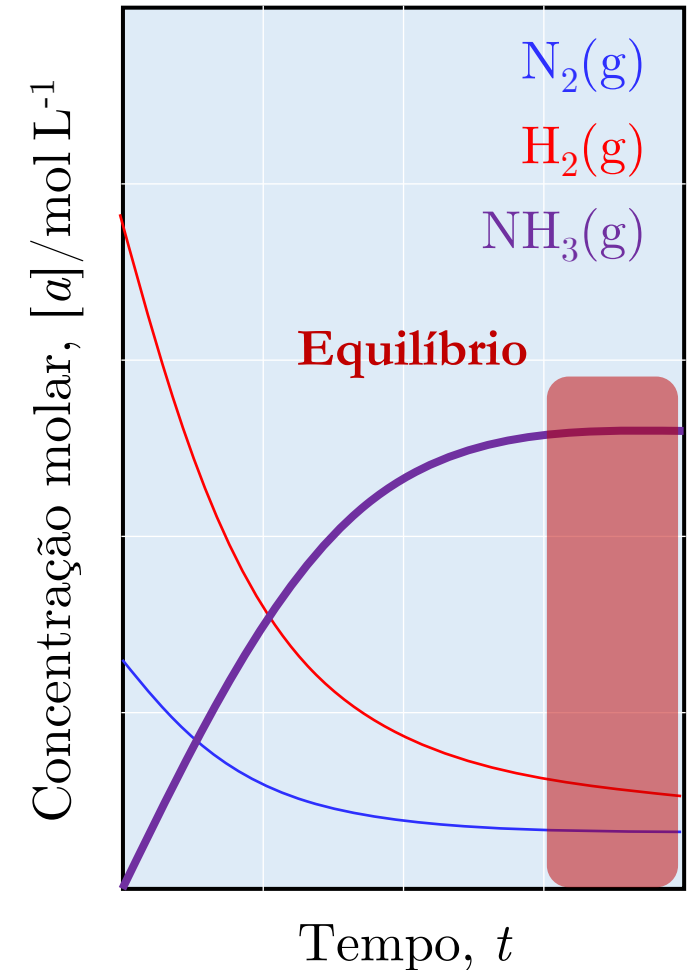
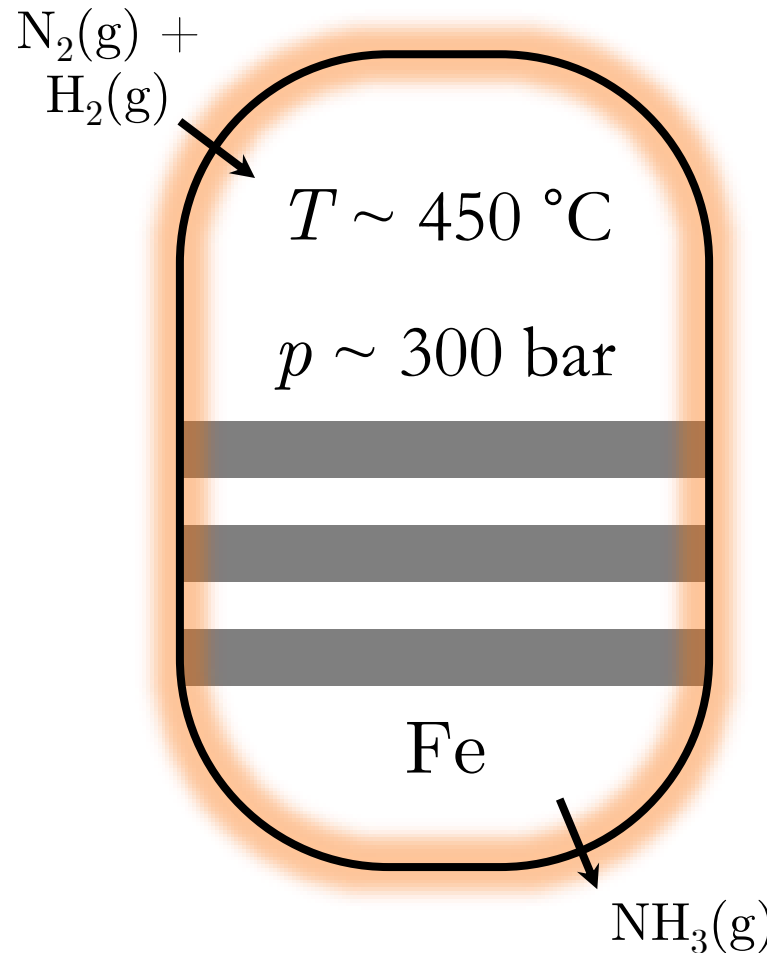
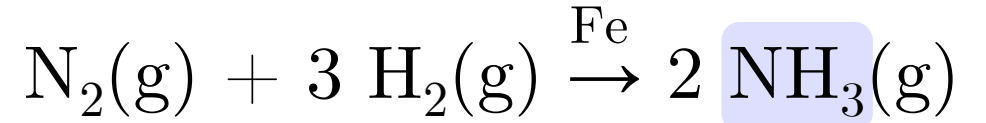
Prêmio Nobel de
Química (1918)



Carl Bosch
(1874 – 1940)

Prêmio Nobel de
Química (1931)

Processo Haber-Bosch



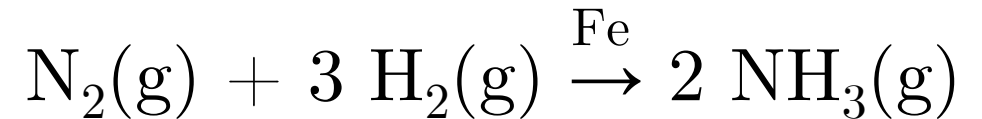
Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

Algumas reações atingem um **estado** no qual, **macroscopicamente**, não há formação de produto adicional, independente do **tempo** que se esperar.

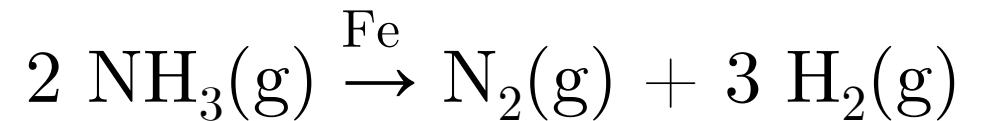
Essas reações parecem “parar no tempo” e mudanças **macroscópicas** não são observadas.

Do ponto de vista **microscópico**, duas reações acabam competindo dentro do mesmo sistema.

Ao atingir o **equilíbrio químico**, a **velocidade** dos dois sentidos se iguala.



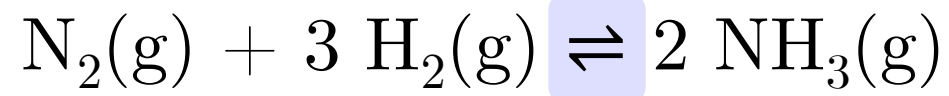
Sentido **direto** (formação de **produtos**)



Sentido **inverso** (formação de **reagentes**)

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

Então, embora não ocorram mudanças **macroscópicas**, o sistema descreve duas reações que ocorrem de modo a descrever um processo **reversível**.



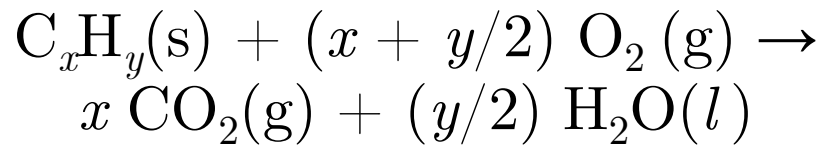
Seta de **equilíbrio**
(diferente da seta de
ressonância, \leftrightarrow)

Quando o equilíbrio é atingido, não há mudança resultante **perceptível** de composição.

Todos os equilíbrios químicos são, necessariamente, **dinâmicos**.

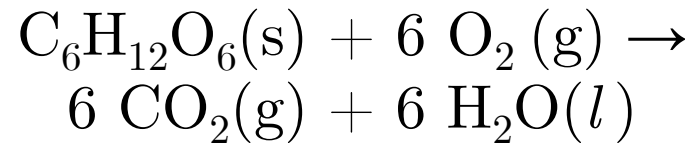
Ou seja, reações químicas que **não** respondem à mudanças de variáveis de estado **não** são consideradas reações em equilíbrio.

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações



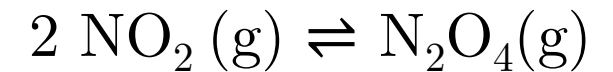
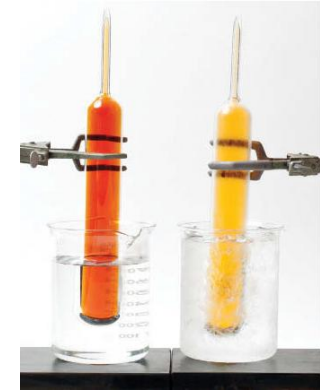
Reação de **combustão**

Não descreve um equilíbrio (composição não é constante)



Glicose exposta ao ar

Não descreve um equilíbrio (reação é lenta e não atinge o equilíbrio)

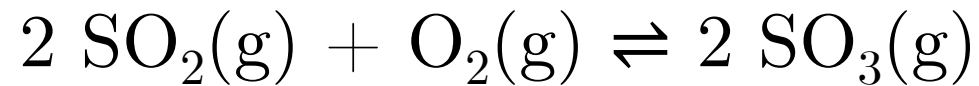


Dimerização do NO₂

Descreve um equilíbrio (velocidades iguais e responde a variáveis de estado)

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

As concentrações de espécies químicas em um estado de equilíbrio podem ser descritas de uma forma conveniente:



$p(\text{SO}_2)/\text{bar}$	$p(\text{O}_2)/\text{bar}$	$p(\text{SO}_3)/\text{bar}$
0,660	0,390	0,0840
0,0380	0,220	0,00360
0,110	0,110	0,00750
0,950	0,880	0,180

Equilíbrio, 1000 K

Quando se analisa as **pressões parciais** de cada gás no equilíbrio, não há um **padrão** perceptível.

A constante, K , relaciona os valores:

$$K = \frac{(p_{\text{SO}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{SO}_2}/p^\circ)^2 \times (p_{\text{O}_2}/p^\circ)}$$

Para $T = 1000 \text{ K}$, K permanece constante **independente da composição inicial** de gases.

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

$$K = \frac{(p_{\text{SO}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{SO}_2}/p^\circ)^2 \times (p_{\text{O}_2}/p^\circ)}$$

A constante K , nesse caso, relaciona as **pressões parciais** (p/bar) de cada gás, a **pressão padrão** ($p^\circ = 1 \text{ bar}$) e, portanto, K é **adimensional**.

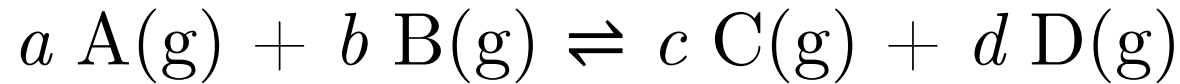
K é a **constante de equilíbrio** da reação e, nesse caso, pode ser descrita por:

$$K = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 \times (p_{\text{O}_2})} \longrightarrow \text{Independente de concentrações iniciais, sendo característica da reação. Muda apenas com T !}$$

K pode ser descrita de uma forma geral utilizando a **lei da ação das massas**.

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

Considerando uma reação geral:



Cada termo p_J está dividido por p° !

$$K = \frac{(p_C)^c \times (p_D)^d}{(p_A)^a \times (p_B)^b}$$

→ **Produtos**
→ **Reagentes**

Quando se considera uma reação entre compostos que **não são gases**:

$$K = \frac{([C]^c / c^\circ) \times ([D]^d / c^\circ)}{([A]^a / c^\circ) \times ([B]^b / c^\circ)}$$

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

[J]: Concentração de J (mol/L)

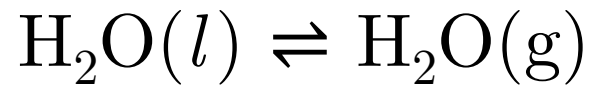
c° : Concentração padrão, 1 bar (mol/L)

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

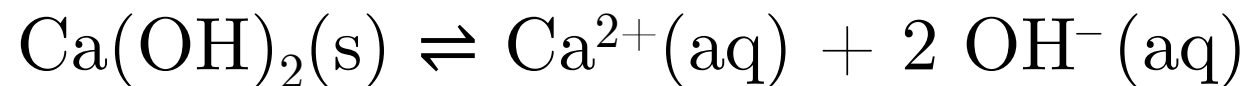
Compostos **sólidos** ou **líquidos puros** **não aparecem** em constantes de equilíbrio.



$$K = [p(\text{CO}_2)/p^\circ]^1 = p(\text{CO}_2)$$



$$K = [p(\text{H}_2\text{O})/p^\circ]^1 = p(\text{H}_2\text{O})$$



$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Exemplos de equilíbrios **heterogêneos**, nos quais as espécies estão em **fases diferentes**.

Equilíbrios nos quais as espécies estão na mesma fase são **homogêneos**.

Importante: embora uma espécie não faça parte de K , ela faz parte da reação!

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

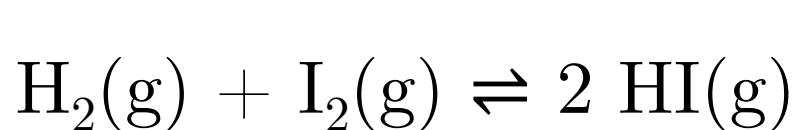
Equilíbrio	T/K	K
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g})$	300	$4,0 \times 10^{31}$
	500	$4,0 \times 10^{18}$
	1000	$5,1 \times 10^8$

Equilíbrio	T/K	K
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$	300	0,15
	500	47,9
	1000	$1,7 \times 10^3$

Embora K sempre varie com T , diferentes equilíbrios irão **responder** de forma diferente.

Equilíbrio químico, reversibilidade e concentrações

O cálculo de constantes de equilíbrio a partir de valores experimentais é feito a partir de uma metodologia específica (**tabela IME**).



Condições: $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0,0175 \text{ bar}$ e $T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$

$$K = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2}) \times (p_{\text{I}_2})}$$

Estado	$p(\text{H}_2)$	$p(\text{I}_2)$	$p(\text{HI})$
Inicial (I)	0,0175	0,0175	0
Mudança (M)	- 0,0138	- 0,0138	+ 0,0276
Equilíbrio (E)	0,0037	0,0037	0,0276

$$K = \frac{(0,0276)^2}{(0,0037) \times (0,0037)}$$

$$K = 55,64$$

A descrição termodinâmica do equilíbrio químico – K e ΔG

A equação $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K$ é uma das mais importantes da termodinâmica!

$\Delta_r G_m^\circ < 0$: reação **espontânea** no **sentido direto** e $K > 1$, favorecendo a formação de produtos (concentração ou pressão parcial)

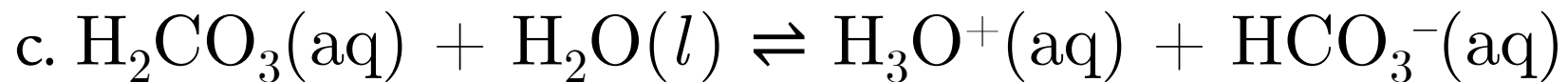
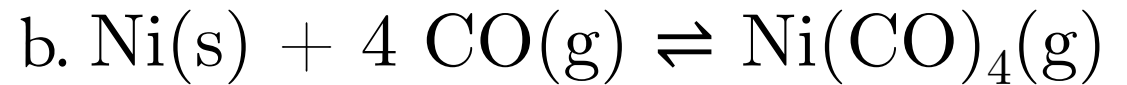
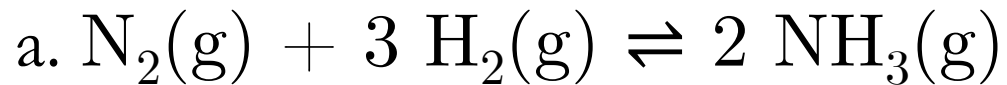
$\Delta_r G_m^\circ > 0$: reação **espontânea** no **sentido inverso** e $K < 1$, favorecendo a formação de reagentes (concentração ou pressão parcial)

O valor de Q também pode indicar para qual direção a reação está favorecida:

$Q > K$: Reação favorece os **reagentes** $Q = K$: Reação está em **equilíbrio** $Q < K$: Reação favorece os **produtos**

Exercícios

1. Escreva a equação da constante de equilíbrio das seguintes reações:

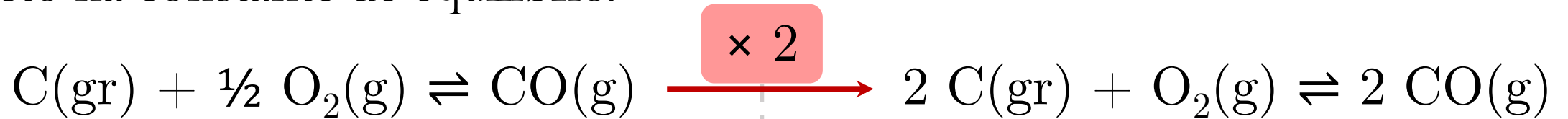


2. A reação $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ possui $\Delta_r G_m^\circ = -21,1 \text{ kJ/mol}$ à 500 K. Qual o valor de $\Delta_r G_m$ à 500 K e $p(\text{H}_2) = 1,5 \text{ bar}$, $p(\text{I}_2) = 0,88 \text{ bar}$ e $p(\text{HI}) = 0,065 \text{ bar}$? Em qual direção a reação será espontânea, nesse caso?

3. A reação $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ possui $K = 170$ à 298,15 K. Caso o sistema possua uma $p(\text{NO}_2) = 0,015 \text{ bar}$ e $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,025 \text{ bar}$, ele estará em equilíbrio? Se não, para qual direção a reação está favorecida?

Constante de equilíbrio para diferentes relações estequiométricas

A alteração de **coeficientes estequiométricos** para uma determinada reação tem impacto na constante de equilíbrio.



$$K_1 = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{O}_2)^{1/2}} = 4,6 \times 10^{23} \text{ (25 °C)}$$

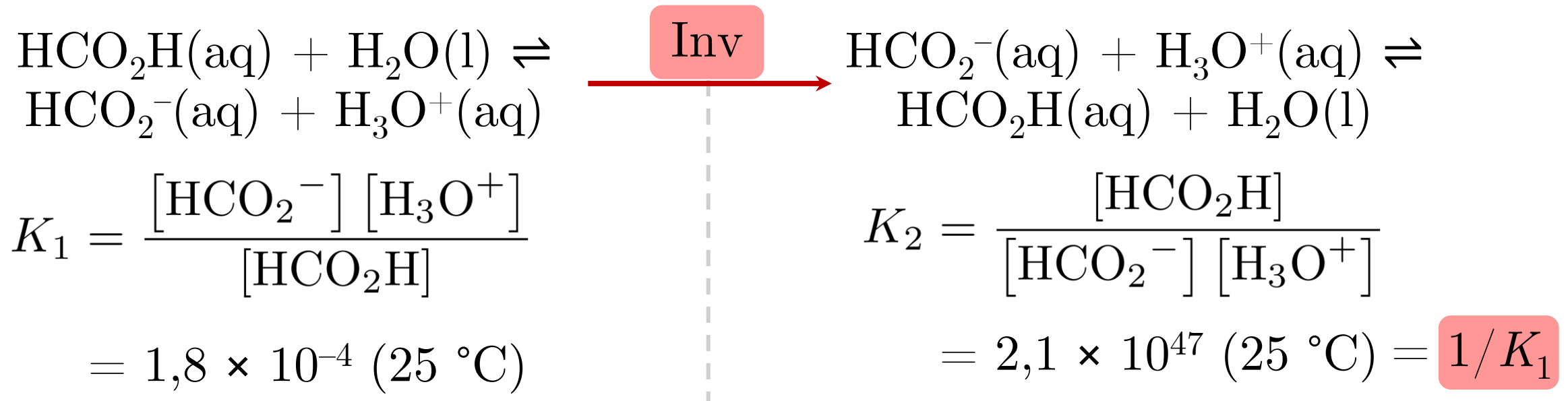
$$K_2 = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{O}_2)} = 2,1 \times 10^{47} \text{ (25 °C)}$$

$$= K_1^2$$

Quando os coeficientes estequiométricos de uma equação balanceada de um equilíbrio são **multiplicados** por x , o K é **elevado** à x .

Constante de equilíbrio para diferentes relações estequiométricas

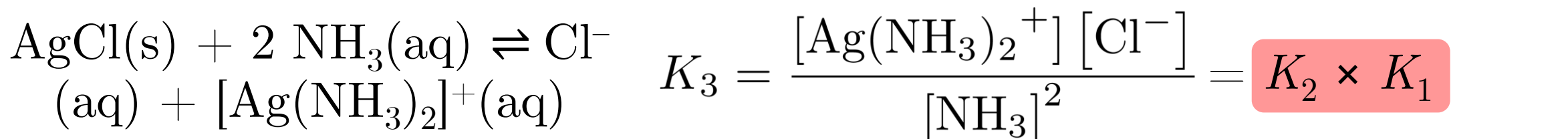
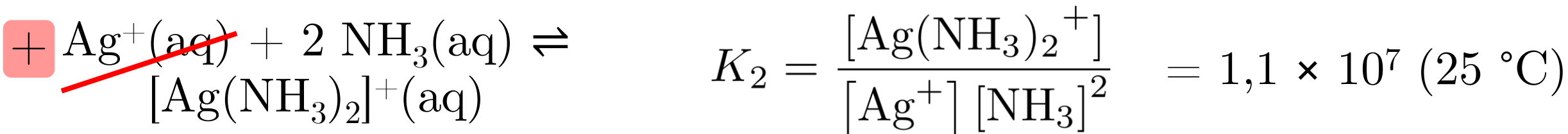
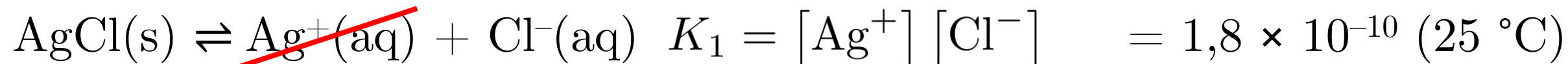
A **reversão** de uma reação química em equilíbrio também provoca alteração no K .



Quando uma equação balanceada de um equilíbrio 1 é **invertida**, representando um equilíbrio 2, K_2 é o **inverso** de K_1 .

Constante de equilíbrio para diferentes relações estequiométricas

A **adição** de equações químicas de equilíbrio gera um novo valor de K .



$$= 2,0 \times 10^{-3} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

A **adição** de uma ou mais reações em equilíbrio faz com que o novo K seja o **produto** de todos os K envolvidos.

Perturbação do equilíbrio e o princípio de Le Chatelier

A composição de um sistema em equilíbrio muda de forma **previsível** frente a mudanças de **variáveis de estado** (T, n, p, V).

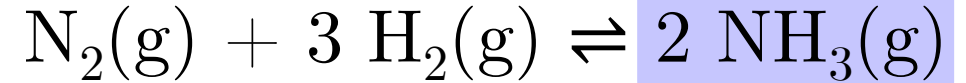
Princípio de Le Chatelier

Quando uma ou mais variáveis de estado (T, n, p, V) de um sistema em equilíbrio dinâmico são **alteradas**, o equilíbrio tende a se **deslocar** de modo a **reduzir** ou **contrabalancear** a alteração.

As mudanças podem ser explicadas **quantitativamente** utilizando alguns conceitos previamente vistos.

Perturbação do equilíbrio e o princípio de Le Chatelier

1. Mudanças de **concentração** (n): Q e K .



Q : Concentrações em um determinado estado (variável)

K : Concentrações no estado de equilíbrio (fixa)

a. Adição de **reagentes**

$$Q < K$$

$$\Delta_r G_m < 0$$

Favorece a formação de **produtos** (sentido **direto**)

b. Adição de **produtos**

$$Q > K$$

$$\Delta_r G_m > 0$$

Favorece a formação de **reagentes** (sentido **inverso**)

c. Remoção de **produtos**

$$Q < K$$

$$\Delta_r G_m < 0$$

Favorece a formação de **produtos** (sentido **direto**)

Perturbação do equilíbrio e o princípio de Le Chatelier

2. Mudanças de **pressão/volume** (p/V): n e K . $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

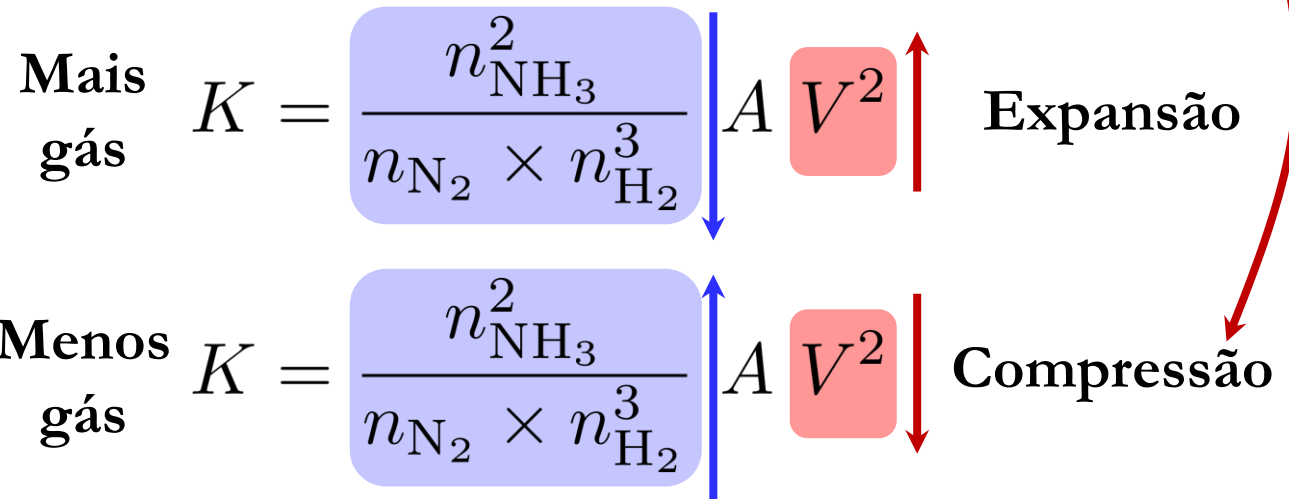
$$K = \frac{(p(\text{NH}_3)/p^\circ)^2}{(p(\text{N}_2)/p^\circ) \times (p(\text{H}_2)/p^\circ)^3}$$

Focando na alteração do **volume**:

$$p_J = n_J RT / V$$

$$K = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \times n_{\text{H}_2}^3} \underbrace{\left(\frac{p^\circ}{RT} \right)^2 V^2}_{\text{Constante (A)}}$$

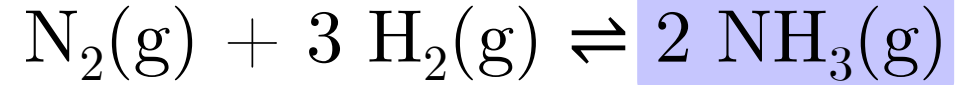
K muda apenas para variações de T :



Comportamento independe do sistema, mas a dependência **numérica** varia.

Perturbação do equilíbrio e o princípio de Le Chatelier

3. Mudanças de temperatura (T): ΔH e K .



$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Equação de van't Hoff}$$

$$\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ/mol}$$

Aquecimento?

c. Processo endotérmico $\Delta H > 0$

Aquecimento:

$$T_2 > T_1$$

$$K_2 > K_1$$

**Sentido
direto**

Resfriamento:

$$T_2 < T_1$$

$$K_2 < K_1$$

**Sentido
inverso**

b. Processo exotérmico $\Delta H < 0$

Aquecimento:

$$T_2 > T_1$$

$$K_2 < K_1$$

**Sentido
inverso**

Resfriamento:

$$T_2 < T_1$$

$$K_2 > K_1$$

**Sentido
direto**