

**CEDERJ - CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR A DISTÂNCIA  
DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

**MATERIAL DIDÁTICO IMPRESSO**

**CURSO: Licenciatura em Química**

**DISCIPLINA: Química Geral III**

**CONTEUDISTA: Alexandre Moura Stumbo**

**AULA 2**

**EQUILÍBRIO QUÍMICO – 1ª PARTE**

**META**

Apresentar o conceito de equilíbrio para sistemas em que há reação química.

**OBJETIVOS**

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. Aplicar a Lei da Ação das Massas para construir a expressão da constante de equilíbrio, tanto em termos das concentrações como das pressões parciais, em sistemas homogêneos e heterogêneos;

**PRÉ-REQUISITOS**

Para que você tenha mais facilidade na compreensão desta aula, é importante que tenha entendido o conceito de pressão parcial, domine o uso da lei dos gases ideais e tenha noções de álgebra, principalmente resolução de equações de primeiro e segundo graus.

**1. INTRODUÇÃO**

Em uma disciplina anterior, vimos de forma sucinta o conceito de equilíbrio envolvendo uma transformação física, a vaporização de um líquido. Agora, vamos estender este

conceito a situações que envolvem reações químicas. Depois de apresentar o conceito de equilíbrio químico, discutiremos como este pode ser representado matematicamente, através da expressão da constante de equilíbrio, começando com sistemas homogêneos e depois estendendo a discussão para sistemas heterogêneos. Finalmente, discutiremos como um sistema em equilíbrio reage a perturbações.

## 2. O conceito de equilíbrio químico

Quando misturamos substâncias que podem reagir entre si, a reação prossegue até um certo ponto, no qual as concentrações (ou as pressões parciais, no caso de gases) de reagentes e produtos não se alteram mais com o passar do tempo. O que acontece é que as velocidades com que os reagentes se transformam em produtos (reação direta) e os produtos se transformam em reagentes (reação reversa) se aproximam progressivamente, até se igualarem.

Tomemos como exemplo um sistema reacional simples, em que A se transforma em B (reação direta), e B se transforma em A (reação reversa). Sabemos que a velocidade com que uma reação ocorre é proporcional à concentração da espécie que reage. Assim:

Reação direta:  $A \rightarrow B$       velocidade =  $k_d (A)$

Reação reversa:  $B \rightarrow A$       velocidade =  $k_r (B)$

onde  $k_d$  e  $k_r$  são as chamadas constantes de velocidade das reações direta e reversa. Funcionam como constantes de proporcionalidade entre a velocidade e as concentrações dos reagentes ou produtos (representadas pelos termos entre parênteses). A Figura 1.1 ilustra como variam as concentrações das espécies e as velocidades das reações com o tempo.

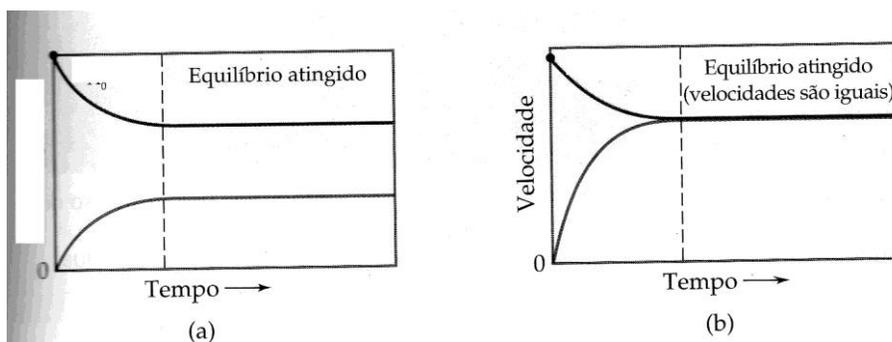


Figura 1.1 – (a) Evolução das concentrações das espécies presentes no meio reacional e (b) variação das velocidades das reações direta e reversa com o tempo, desde o início da reação (inicialmente, apenas o reagente A está presente) até o sistema atingir o estado de equilíbrio (as concentrações não variam mais com o tempo, e as velocidades das reações se igualam).

Podemos observar que as velocidades das reações vão convergindo, até se igualarem. A partir deste momento, as concentrações das espécies que reagem não se alteram mais com o tempo, caracterizando o estado de equilíbrio. Como as velocidades são iguais, temos:

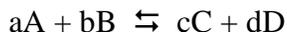
$$k_d (A) = k_r (B) \quad \therefore \quad \frac{(B)}{(A)} = \frac{k_d}{k_r} = \text{constante}$$

Concluimos que a razão entre as concentrações das espécies no equilíbrio assume um valor constante que está relacionado à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e reversa. Na próxima seção, discutiremos com mais detalhes a forma geral desta expressão.

Assim como no caso do equilíbrio de fases, o equilíbrio químico também é uma situação dinâmica. O fato de as concentrações não mais variarem com o tempo não significa que a reação terminou. O que acontece é que, devido ao fato de as velocidades das reações direta e reversa serem iguais, a transformação de reagentes em produtos em um certo período de tempo é contrabalançada pela transformação destes em reagentes, dando a impressão de que nada mais está acontecendo.

### 3. A Lei da Ação das Massas e a constante de equilíbrio

Guldberg e Waage, em 1864, ao variarem, sistematicamente, as concentrações iniciais das substâncias constituintes de um meio reacional, observaram que as concentrações (ou pressões parciais, no caso de gases) alcançadas no estado de equilíbrio pelos reagentes e produtos atendiam a uma relação simples, independente das condições iniciais empregadas. Para a reação geral:



observa-se que, a temperatura constante, a seguinte relação é satisfeita no equilíbrio:

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

na qual os termos entre colchetes representam as concentrações molares no equilíbrio das espécies presentes no meio reacional. A grandeza  $K_c$  é uma constante, conhecida como constante de equilíbrio, e a relação que a define é chamada de Lei da Ação das Massas. Fisicamente, corresponde à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e reversa, como mostrado na seção anterior.

*O valor da constante de equilíbrio depende apenas da temperatura.* Variando-se as concentrações iniciais de reagentes e produtos, vamos obter diferentes conjuntos de valores para as concentrações finais. Não há nenhuma restrição para os valores individuais de tais concentrações finais, desde que, quando substituídos na expressão de  $K_c$ , seja obtido o valor que corresponde ao esperado na temperatura do sistema.

O simples conhecimento do valor da constante de equilíbrio já pode fornecer informações qualitativas sobre a composição do sistema no equilíbrio. Se o valor da constante for muito elevado, isto significa que o equilíbrio está deslocado na direção da formação de produtos,

isto é, a concentração dos produtos no equilíbrio é bem mais elevada que a dos reagentes não consumidos. Isto é fácil de compreender se examinarmos a expressão da constante de equilíbrio. A concentração dos produtos está no numerador, e a dos reagentes está no denominador, logo concentrações elevadas de produtos e baixas de reagentes no equilíbrio dão origem a valores elevados de constante de equilíbrio. Tomemos como exemplo a reação de formação do ácido clorídrico, a 25°C:



O valor de  $K_c$  é extremamente elevado, o que significa que, no equilíbrio, praticamente não há mais  $\text{H}_2$  e  $\text{Cl}_2$  presentes, ou seja, os reagentes foram quase inteiramente convertidos em  $\text{HCl}$ .

Invertendo o raciocínio, concluímos que valores muito baixos de constante de equilíbrio representam um equilíbrio deslocado na direção da formação de reagentes, ou seja, pouquíssimo produto é formado até o momento em que o sistema atinge o equilíbrio. A maior parte dos reagentes permanece sem ser convertida. É o caso, por exemplo, da reação entre nitrogênio e oxigênio, a 25°C:



O valor de  $K_c$  é muito baixo, indicando que, no equilíbrio, a concentração de  $\text{NO}$ , que aparece no numerador da constante, é muito pequena, enquanto as concentrações de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , que estão no denominador, são muito mais elevadas, ou seja, os reagentes praticamente não foram convertidos em produto.

A presença de substâncias inertes, ou seja, que não reagem nem com os reagentes nem com os produtos, não altera o valor da constante de equilíbrio.

Quando uma reação é reversível, o sentido em que ela é escrita é arbitrário. A reação genérica que usamos como exemplo ( $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ ) poderia ter sido representada como:



A expressão correspondente da constante de equilíbrio seria como mostrado abaixo, ou seja, o inverso da expressão encontrada anteriormente:

$$K'_c = \frac{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}{[\text{C}]^c [\text{D}]^d} = \frac{1}{K_c}$$

Ambas as formas são válidas para descrever o comportamento do sistema no equilíbrio. Outra maneira de alterar a forma como escrevemos uma reação é multiplicar todos os coeficientes estequiométricos por um mesmo fator. Tomando como exemplo a multiplicação por dois:

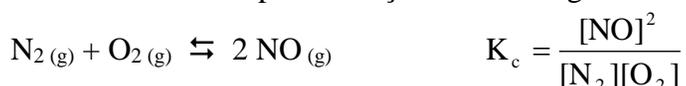


A expressão da constante de equilíbrio será:

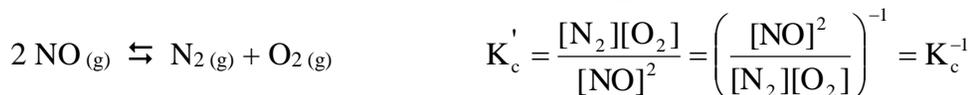
$$K'_c = \frac{[A]^{2a}[B]^{2b}}{[C]^{2c}[D]^{2d}} = \left( \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} \right)^2 = K_c^2$$

Ou seja, a nova expressão será a original elevada ao quadrado. Podemos concluir que o valor da constante de equilíbrio de uma reação multiplicada por um determinado fator será o valor original elevado a uma potência, que é o fator empregado. É possível, então, encarar a inversão da reação, discutida anteriormente, como uma multiplicação por um fator igual a -1.

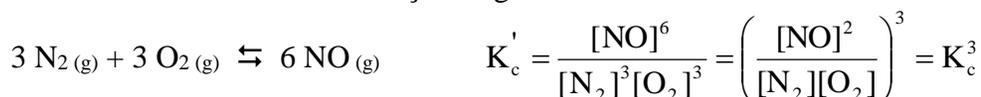
Retomando o exemplo da reação entre nitrogênio e oxigênio:



Se invertermos o sentido em que escrevemos a reação, a constante de equilíbrio da “nova” reação será o inverso da constante da reação original:



Se multiplicarmos a reação por um fator de três, a constante de equilíbrio da “nova” reação será o cubo da constante da reação original:



Muitas vezes combinamos duas ou mais reações para “montar” uma outra, como no caso da Lei de Hess para o cálculo de variações de entalpia ( $\Delta H$ ), discutida em Química II.

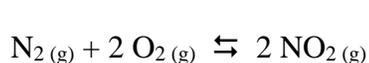
Como fica a constante de equilíbrio de uma reação que é o resultado da combinação de outras?



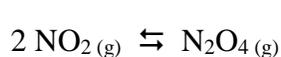
A terceira reação é obtida a partir da soma das duas primeiras, cancelando-se os termos idênticos em ambos os lados. É simples demonstrar que a constante de equilíbrio correspondente é o produto das constantes das duas reações que foram combinadas.

$$K_{c3} = \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b} = \frac{[E]^e [F]^f}{[C]^c [D]^d} \times \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_{c2} \times K_{c1}$$

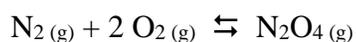
Como exemplo, temos a formação de  $N_2O_4$  a partir do nitrogênio e do oxigênio, que pode ser considerada como a combinação de duas etapas, a reação entre  $N_2$  e  $O_2$ , formando  $NO_2$ , seguida pela dimerização deste último:



$$K_{c1} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2}$$



$$K_{c2} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$



---


$$K_{c3} = \frac{[N_2O_4]}{[N_2][O_2]^2} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \times \frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2} = K_{c2} \times K_{c1}$$

A terceira reação é obtida pela soma das duas primeiras, sendo sua constante de equilíbrio o produto das constantes das reações que foram combinadas.

### BOXE DE ATENÇÃO

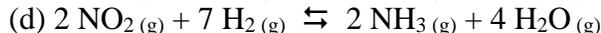
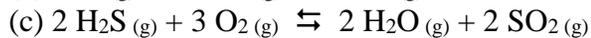
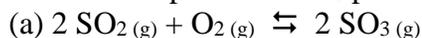
Resumindo as observações feitas sobre as formas de manipular as expressões das constantes de equilíbrio:

- Quando se inverte uma reação, o valor da constante de equilíbrio correspondente será o inverso do valor da constante da reação original.
- Quando os coeficientes estequiométricos de uma reação são multiplicados por um fator, o valor da constante de equilíbrio correspondente será o valor da constante da reação original elevado a um expoente, que é igual ao fator empregado.
- O valor da constante de equilíbrio de uma reação que é a combinação de duas ou mais reações é o produto das constantes de equilíbrio das etapas individuais.

### FIM DO BOXE DE ATENÇÃO

#### ATIVIDADE 1 (Atende ao objetivo 1)

Escreva a expressão de  $K_c$  para:



#### RESPOSTA COMENTADA

(a)  $K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$

$$(b) K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}}$$

Nota-se que a reação (b) é a reação (a) com os coeficientes estequiométricos multiplicados por um fator 0,5. Conseqüentemente, a expressão de  $K_c$  da reação (b) é a raiz quadrada da expressão da reação (a).

$$(c) K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{SO}_2]^2}{[\text{H}_2\text{S}]^2[\text{O}_2]^3}$$

$$(d) K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{NO}_2]^2[\text{H}_2]^7}$$

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

#### 4. Constante de equilíbrio em função das pressões parciais

Quando todos os reagentes e produtos estiverem no estado gasoso ( $a\text{A}_{(g)} + b\text{B}_{(g)} \rightleftharpoons c\text{C}_{(g)} + d\text{D}_{(g)}$ ), a constante de equilíbrio pode ser expressa pela seguinte equação:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

onde  $P_i$  é a pressão parcial no equilíbrio do componente  $i$  do meio reacional. Todas as observações que foram feitas acima sobre  $K_c$  são também válidas para a expressão do  $K_p$ .

#### 5. Relação entre $K_c$ e $K_p$

Supondo que os gases se comportem de forma ideal, podemos estabelecer uma relação simples entre a pressão parcial do componente  $i$  ( $P_i$ ) e sua concentração em moles por litro ( $[i]$ ):

$$P_i V = n_i RT \quad \therefore \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \therefore \quad P_i = [i] RT, \quad \text{onde} \quad [i] = \frac{n_i}{V \text{ (em litros)}}$$

Substituindo esta relação na expressão de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

onde  $\Delta n_g$  é a variação do número de moles em fase gasosa na reação química, ou seja:

$$\Delta n_g = (\text{número de moles de produtos gasosos}) - (\text{número de moles de reagentes gasosos})$$

### ATIVIDADE 2 (Atende ao objetivo 1)

(a) Consideremos a reação de síntese da amônia:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ . A  $300^\circ\text{C}$ , o  $K_c$  para este sistema é 9,5. Calcule o  $K_p$  à mesma temperatura.

(b) A  $520^\circ\text{C}$ , o  $K_c$  para o sistema  $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$  é 0,016. Calcule o  $K_p$  à mesma temperatura.

### RESPOSTA COMENTADA

(a) Neste caso,  $\Delta n_g = 2 - (1 + 3) = -2$ . Assim:  $K_p = K_c(\text{RT})^{-2}$ .

$$K_p = 9,5 \times (0,0821 \times 573)^{-2} = 4,3 \times 10^{-3}$$

(b) Neste caso, teremos  $K_p = K_c$ , pois não há variação do número de moles em fase gasosa entre reagentes e produtos ( $\Delta n_g = 2 - 2 = 0$ ).

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

## 6. Termodinâmica e equilíbrio químico

Vimos anteriormente, em Química B, que a direção em que uma reação química se passa espontaneamente é aquela na qual a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é negativa. Esta variação pode ser calculada pelas seguintes expressões:

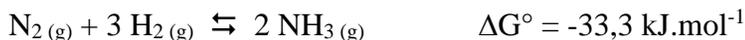
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{ou} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 RT \log Q$$

Nas equações acima,  $\Delta G$  e  $\Delta G^\circ$  são as variações da energia livre de Gibbs nas condições da reação e nas condições padrão, respectivamente. É importante lembrar que o estado padrão para substâncias gasosas é 1 atm de pressão; para substâncias sólidas, é o sólido puro; para líquidos, é o líquido puro; e, para as substâncias em solução, o estado padrão é uma concentração de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , por exemplo) e  $T$  é temperatura absoluta (em K).  $Q$  é uma expressão idêntica à da constante de equilíbrio, dada pela expressão da lei da ação das massas, exceto pelo fato de que as concentrações e/ou pressões parciais dos reagentes e produtos são as da situação considerada, e não os valores correspondentes ao estado de equilíbrio.

Quando todos os constituintes do sistema estão nas condições padrão, os valores numéricos das concentrações e pressões parciais são iguais a 1. Consequentemente, o valor de  $Q$  também é 1, e o de  $\ln Q$  (ou de  $\log Q$ ) é zero, reduzindo as expressões para o cálculo de  $\Delta G$  mencionadas acima a  $\Delta G = \Delta G^\circ$ , como seria esperado.

### ATIVIDADE 3 (Atende ao objetivo 1)

Consideremos a seguinte reação, empregada na síntese de amônia:



Calcule  $\Delta G$ , a 300 K, para uma mistura reacional constituída de 2,0 atm de  $\text{N}_2$ , 5,0 atm de  $\text{H}_2$  e 3,0 atm de  $\text{NH}_3$ .

### RESPOSTA COMENTADA

Vamos substituir os valores fornecidos na equação de  $\Delta G$  mostrada anteriormente, tendo o cuidado de empregar as unidades corretas. Neste caso,  $Q$  é dado por:

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(3,0)^2}{(2,0)(5,0)^3} = 3,6 \times 10^{-2}$$

Para calcular  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -33,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(3,6 \times 10^{-2})$$
$$\Delta G = -41,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Sabemos que, quando o sistema atinge o equilíbrio, reagentes e produtos têm a mesma energia livre e, portanto,  $\Delta G = 0$ . Assim, substituindo este valor nas duas formas da equação anterior e considerando que, no equilíbrio, a expressão  $Q$  se iguala à da constante de equilíbrio, ou seja,  $Q = K$ , temos expressões simples que correlacionam a variação da energia livre de Gibbs no estado padrão ( $\Delta G^\circ$ ) com a constante de equilíbrio:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \therefore \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$
$$0 = \Delta G^\circ + 2,303 RT \log K \quad \therefore \quad \Delta G^\circ = -2,303 RT \log K$$

Nestas equações, observamos que, para  $\Delta G^\circ$  ser negativo,  $\ln K$  (ou  $\log K$ ) deve ser positivo, ou seja, o valor da constante de equilíbrio deve ser maior que um ( $K > 1$ ). Assim, quanto mais negativo for o valor de  $\Delta G^\circ$ , maior é o valor da constante de equilíbrio  $K$ , ou seja, o equilíbrio vai ficando cada vez mais deslocado na direção da formação de produtos. Por outro lado, se  $\Delta G^\circ$  for positivo,  $\ln K$  (ou  $\log K$ ) terá que ser negativo, ou seja, o valor da constante de equilíbrio será menor que um ( $K < 1$ ). Fisicamente, isto quer dizer que a composição no equilíbrio não favorece a formação de produtos, estando deslocada na direção dos reagentes.

Podemos reescrever estas expressões em uma forma que permite calcular facilmente o valor da constante de equilíbrio a partir de  $\Delta G^\circ$ :

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad \text{ou} \quad K = 10^{-\Delta G^\circ/2,303RT}$$

### ATIVIDADE 4 (Atende aos objetivos 1 e 2)

Seja a seguinte reação de decomposição do carbonato de cálcio:



Sabendo que o  $\Delta G^\circ$  para esta reação é  $31,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , calcule o valor de sua constante de equilíbrio a  $298 \text{ K}$ .

### RESPOSTA COMENTADA

Podemos usar a equação que acabamos de deduzir para  $K$ . Como o valor de  $\Delta G^\circ$  foi dado em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , devemos buscar o conjunto de unidades mais adequado para  $R$ . Neste caso, recomenda-se  $1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Assim:

$$\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-31,1 \times 10^3 \text{ cal.mol}^{-1}}{1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -52,5$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-52,5} = 1,58 \times 10^{-23}$$

Como era de se esperar, o valor da constante de equilíbrio é reduzido, uma vez que  $\Delta G^\circ$  era positivo e de valor elevado.

### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

## 7. Equilíbrio heterogêneo

Nos casos vistos até agora, todas as substâncias encontravam-se na mesma fase. Tais equilíbrios são conhecidos como homogêneos. Em muitas situações, as substâncias presentes no estado de equilíbrio estão em duas ou mais fases, o que caracteriza um equilíbrio heterogêneo. Consideremos, por exemplo, a reação de decomposição do carbonato de cálcio:



Aplicando a Lei da Ação das Massas como discutido anteriormente, teríamos a seguinte expressão para a constante de equilíbrio:

$$K'_c = \frac{[\text{CaO} (s)] [\text{CO}_2 (g)]}{[\text{CaCO}_3 (s)]}$$

A quantidade de matéria de uma substância sólida pura por unidade de volume não varia. A quantidade da substância se altera quando ela é consumida ou produzida no curso da reação química, mas o volume ocupado varia proporcionalmente, mantendo a razão massa (ou número de moles)/volume constante. O mesmo ocorre se a substância pura estiver no estado líquido. Quando um solvente estiver envolvido no equilíbrio, sua concentração também deverá ser excluída da expressão da constante de equilíbrio, desde que as concentrações dos reagentes e produtos dissolvidos sejam suficientemente baixas para que o solvente possa ser tratado como se fosse uma substância pura.

Assim, no exemplo de equilíbrio heterogêneo analisado – a decomposição do carbonato de cálcio – as concentrações dos sólidos presentes podem ser consideradas constantes, podendo ser incorporadas à constante de equilíbrio.

$$K_c' \times \frac{[\text{CaCO}_3(\text{s})]}{[\text{CaO}(\text{s})]} = K_c = [\text{CO}_2(\text{g})]$$

Quando a substância considerada está na fase gasosa, a situação é diferente. A quantidade de substância presente varia ao longo da reação, mas o volume ocupado será praticamente o mesmo, pois, como já discutimos anteriormente, o gás tende a ocupar inteiramente o volume do recipiente que o contém, o que faz variar a razão massa (ou número de moles)/volume.

Se quisermos trabalhar com  $K_p$ , em vez de  $K_c$ , será preciso levar em conta apenas as substâncias presentes na fase gasosa. Na decomposição do carbonato de cálcio:

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

Fisicamente, isto significa que, a uma dada temperatura, o sistema atinge o equilíbrio quando a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  alcançar um determinado valor, que é independente das quantidades relativas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$  presentes.

Quando reagentes e/ou produtos estão presentes na forma de espécies dissolvidas, suas concentrações variam ao longo da reação e devem ser consideradas na expressão da constante de equilíbrio. Vamos exemplificar com o equilíbrio de dissolução do cloreto de prata (onde o índice “aq” significa “aquoso”, isto é, espécie em solução aquosa):



$$K_c' = \frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})]}{[\text{AgCl}(\text{s})]} \quad \therefore \quad K_c' \times [\text{AgCl}(\text{s})] = K_c = [\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})]$$

Quando espécies em solução e gases estão presentes ao mesmo tempo no sistema, temos a alternativa de escrever a expressão da constante de equilíbrio utilizando concentrações molares e pressões parciais. Por exemplo:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

### **BOXE DE ATENÇÃO**

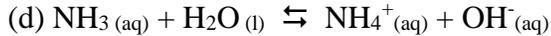
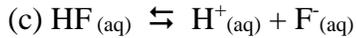
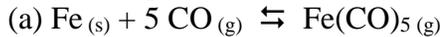
Resumindo como são representadas as quantidades relativas das espécies presentes no meio reacional na expressão da constante de equilíbrio:

- No caso dos gases, empregamos suas pressões parciais ou suas concentrações molares.
- No caso de espécies dissolvidas, empregamos suas concentrações molares.
- Sólidos e líquidos puros não são incluídos nas expressões das constantes de equilíbrio. É também o caso dos solventes, quando as soluções são diluídas.

### FIM DO BOXE DE ATENÇÃO

#### ATIVIDADE 5 (Atende ao objetivo 1)

Escreva expressões de constante de equilíbrio para:



#### RESPOSTA COMENTADA

$$(a) K_p = \frac{P_{\text{Fe}(\text{CO})_5}}{P_{\text{CO}}^5} \quad e \quad K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{CO})_5]}{[\text{CO}]^5}$$

$$(b) K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]}$$

$$(c) K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$(d) K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

#### FIM DA RESPOSTA COMENTADA

#### RESUMO

Todas as reações reversíveis progridem até as velocidades das reações direta e reversa se igualarem, fazendo com que as concentrações de reagentes e produtos não variem mais com o tempo, o que caracteriza o estado de equilíbrio.

As concentrações neste estado se correlacionam segundo uma expressão simples conhecida como constante de equilíbrio, que corresponde à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e reversa.

A expressão da constante de equilíbrio é dada pela razão entre o produto das concentrações dos produtos no equilíbrio (cada uma elevada ao seu coeficiente estequiométrico) e o produto das concentrações dos reagentes no equilíbrio (cada uma elevada ao seu coeficiente estequiométrico).

O valor desta constante é função apenas da temperatura, sendo independente de variáveis como pressão, volume e concentrações iniciais de reagentes e produtos.

Para construir a expressão da constante de equilíbrio, consideramos apenas as concentrações ou pressões parciais das espécies em fase gasosa e as concentrações das espécies dissolvidas. Sólidos e líquidos puros e solventes de soluções diluídas não são considerados nas expressões das constantes de equilíbrio.

### **INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA**

Na próxima aula, discutiremos cálculos envolvendo a constante de equilíbrio, notadamente a determinação da composição do meio reacional no estado de equilíbrio. Trataremos também da influência de diversos parâmetros de operação sobre um sistema em equilíbrio.

### **REFERÊNCIAS**

BRADY, James E.; HUMISTON, Gerard E. *Química Geral*. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986. 410 p., v. 1.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. *Físico-Química*. 7ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003. 356 p., v. 1.

BROWN, Theodore L.; LE MAY JR., H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. *Química, a Ciência Central*. 9ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.