



Universidade Federal do ABC

BCL 0307 – Transformações Químicas

Prof. Dr. André Sarto Polo
Bloco B – S. 1014 ou L202
andre.polo@ufabc.edu.br

Aula 10



http://pesquisa.ufabc.edu.br/pologroup/Transformacoes_quimicas.html

- Considerando a lei de velocidade para uma reação de primeira ordem:

$$vel = \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

- Integrando-a:

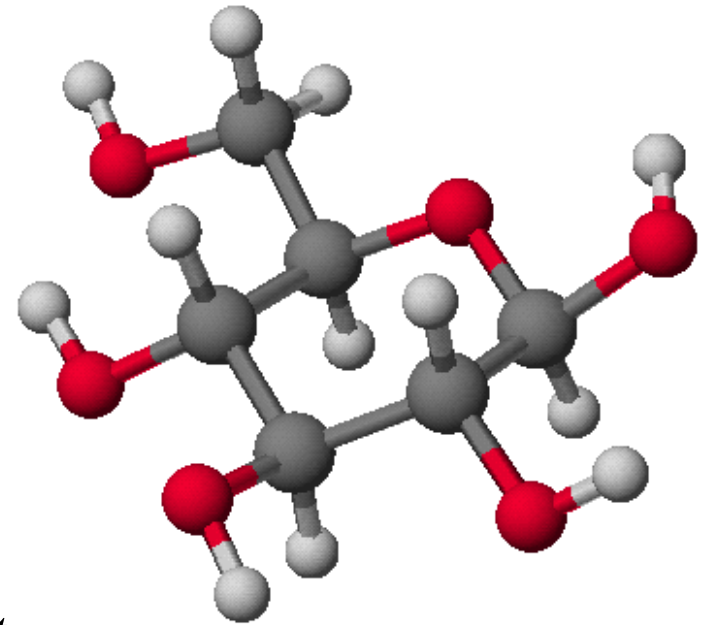
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

- **Lei de velocidade de primeira ordem integrada**
- A lei de velocidade derivada permite verificar a velocidade da reação em um dado momento
- A lei de velocidade integrada permite verificar a concentração de um reagente/produto em um dado momento



Exemplo

- Sacarose se decompõe em açúcares mais simples
- velocidade de consumo da sacarose = k [sacarose]
- Se $k = 0,21 \text{ hora}^{-1}$
e [Sacarose] = $0,010 \text{ M}$
- Quanto tempo leva para que a concentração seja reduzida em 90%

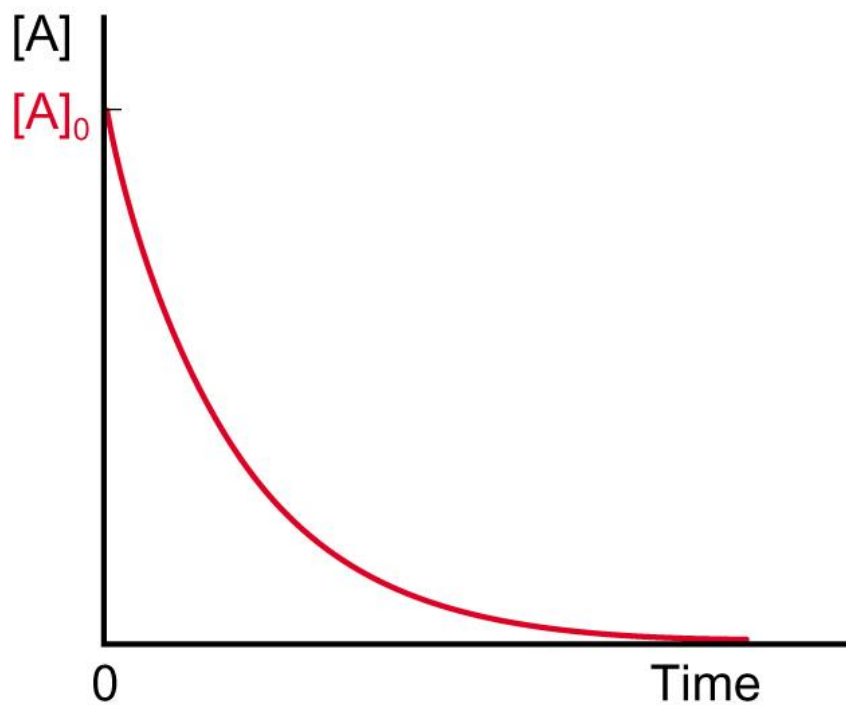


$$vel = \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

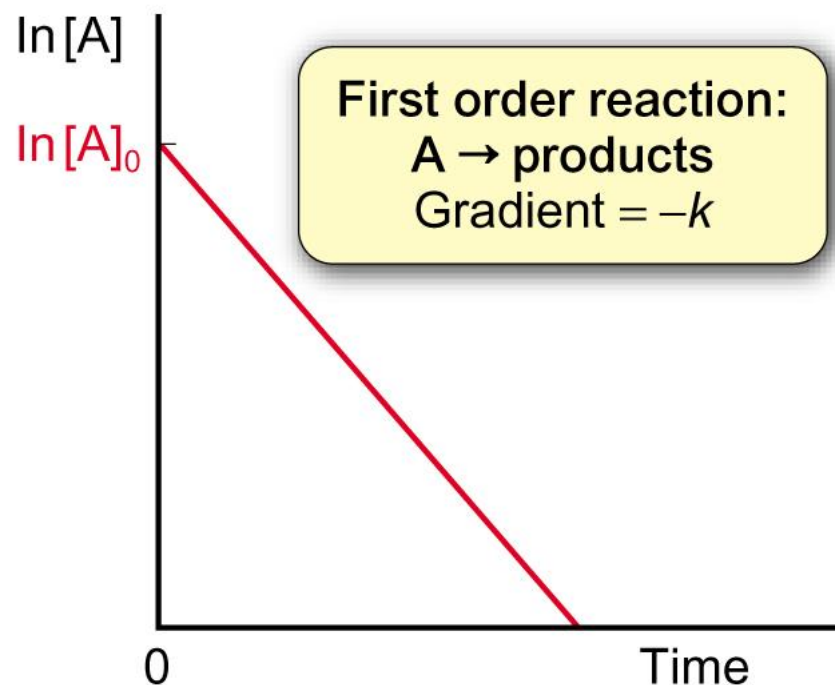
$$T = 4,3 \text{ h}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$T = 11 \text{ h}$$



$$vel = \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$



$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$



Universidade Federal do ABC

Equilíbrios químicos

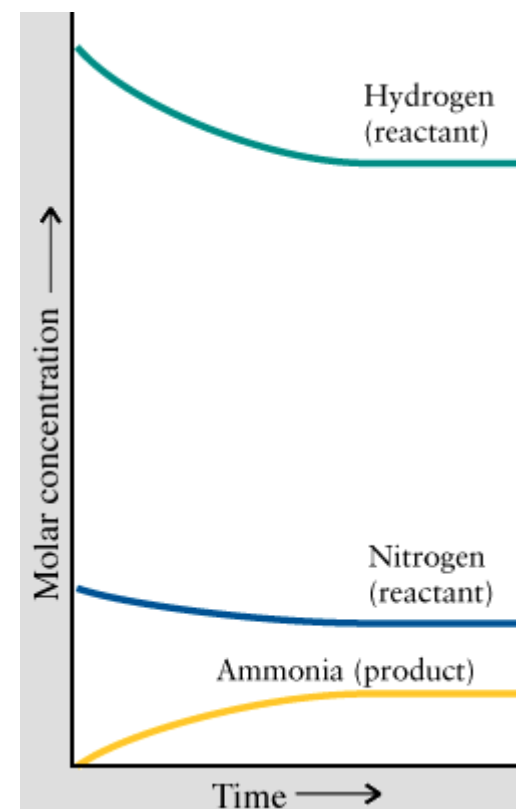
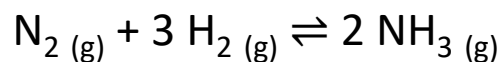


Universidade Federal do ABC

Equilíbrio químico

- Toda reação química tende a um equilíbrio dinâmico, que afeta o rendimento de produtos, tanto em processos industriais quanto em células vivas

Para reação de síntese de amônia:

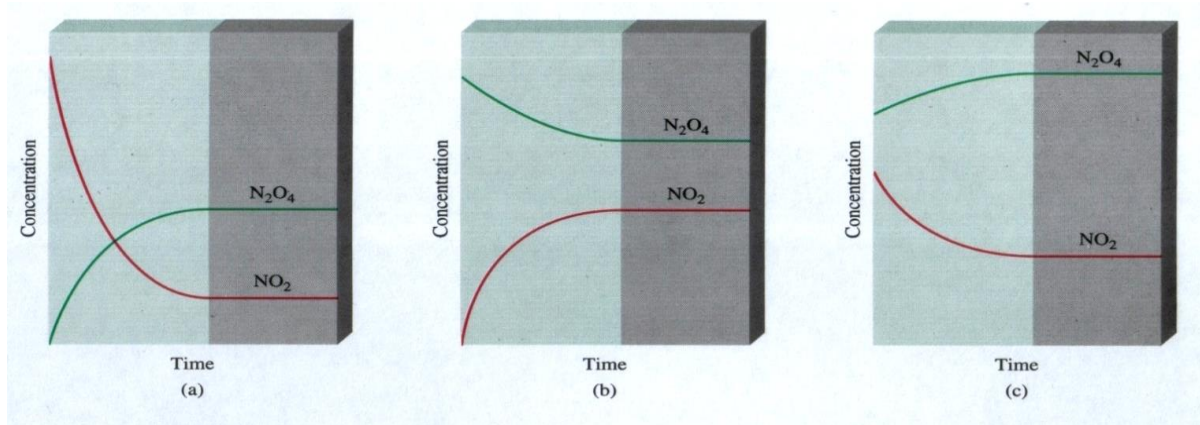
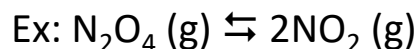




Universidade Federal do ABC

Equilíbrio químico

- As reações químicas atingem um estado de equilíbrio dinâmico no qual a velocidade das reações direta e inversa são iguais e não há mudanças na composição.



- na condição de equilíbrio as **concentrações dos reagentes e dos produtos não variam com o tempo**.
- Variação das concentrações de NO_2 e N_2O_4 ao longo do tempo em três situações diferentes: (a) no início só está presente NO_2 ; (b) no início só está presente N_2O_4 ; (c) no início está presente uma mistura de NO_2 e N_2O_4 .



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio químico



Reação direta: $A \rightarrow B$ Velocidade = $k_1[A]$

Reação inversa: $B \rightarrow A$ Velocidade = $k_{-1}[B]$

No equilíbrio $k_1[A] = k_{-1}[B]$ (é dinâmico!!!)

Equilíbrio se estabelece desde que o sistema seja fechado!



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio químico



LEI DE AÇÃO DAS MASSAS

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{no equilíbrio} = K_{\text{eq}}$$

*ou em termos das
pressões parciais*

Não depende do mecanismo, apenas da equação balanceada!



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio químico



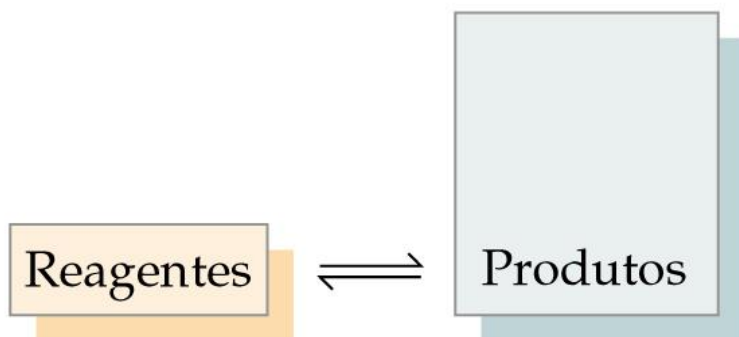
$$K_{eq} = \frac{[B]}{[A]} = 10 = \frac{10}{1}$$

No equilíbrio a concentração de B será 10 vezes a concentração de A!

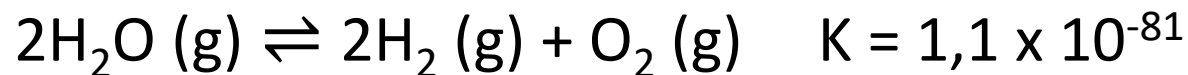


Universidade Federal do ABC

Equilíbrio químico



(a) $K_{eq} \gg 1$





Universidade Federal do ABC

Equilíbrio e termodinâmica

- Energia Livre de Gibbs, ΔG : é o “árbitro” entre as tendências opostas de ΔH e ΔS .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Se ΔG é negativo a reação é espontânea



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio e termodinâmica

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

No equilíbrio $Q = K$ e $\Delta G = 0$, portanto:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

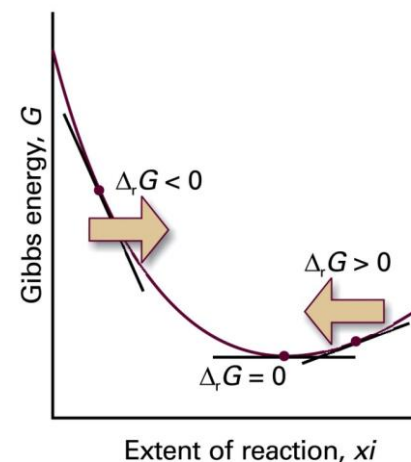


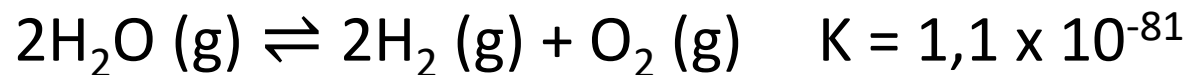
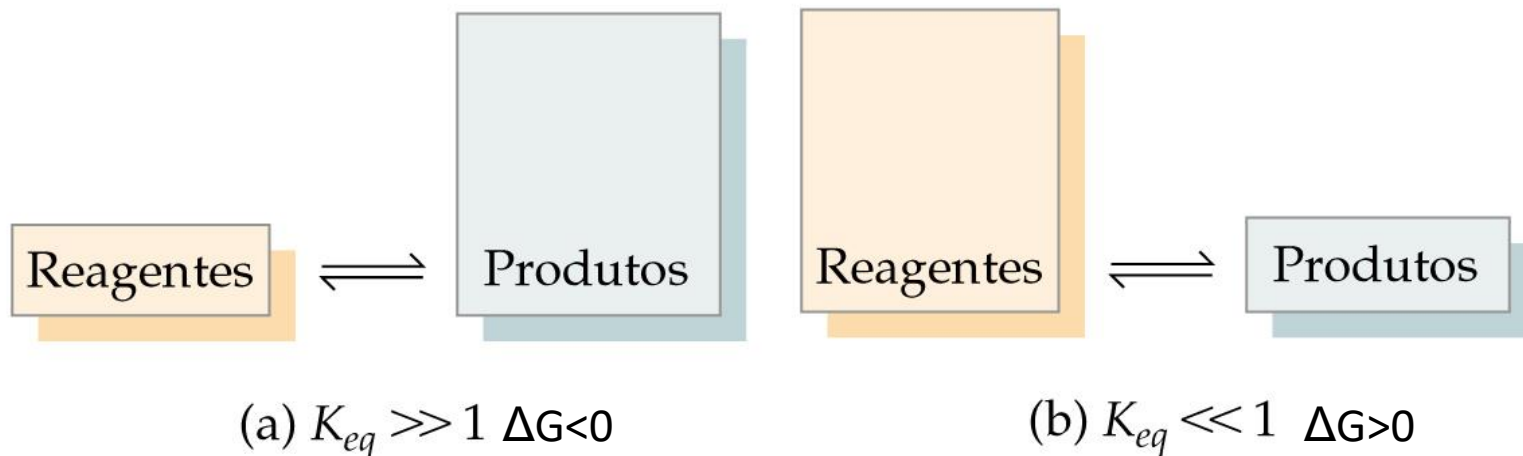
Figure 7-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$\Delta G^0 < 0 \rightarrow$ reação espontânea $\rightarrow K > 1$
 $\Delta G^0 > 0 \rightarrow$ reação não-espontânea $\rightarrow K < 1$



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio químico



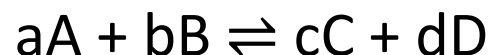


Universidade Federal do ABC

Como expressar a constante de equilíbrio

Constantes de Equilíbrio em Termos de Concentrações em Quantidade de Matéria (K_c)

Considerando a reação:



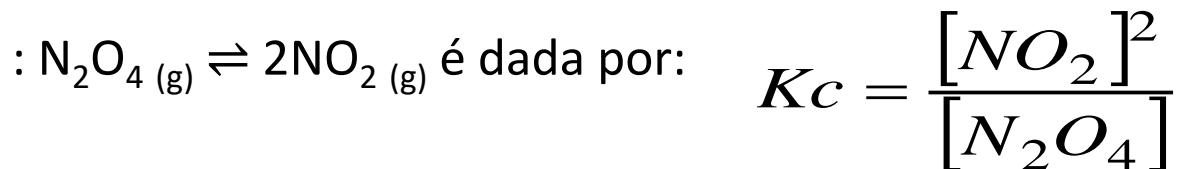
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



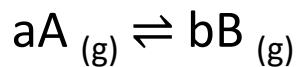
Universidade Federal do ABC

Formas de expressar as constantes de equilíbrio

• Equilíbrio é caracterizado por uma constante (K_c) que no caso da reação



• Equilíbrio homogêneo: quando todas as espécies envolvidas se encontram na mesma fase



$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Como expressar em termos da pressão?

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$



Universidade Federal do ABC

Formas de expressar as constantes de equilíbrio

Em fase gasosa as concentrações podem ser expressas em termos da pressão de cada componente. K_c está relacionado com o K_p através da equação:

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

R = Constante dos gases perfeitos (0,0821 Latm/(K.mol))

T = Temperatura (K)

$\Delta n = b - a$ = mols de produtos no estado gasoso – mols de reagentes no estado gasoso.

• Equilíbrio heterogêneo: reação reversível envolvendo reagentes e produtos em fases diferentes.



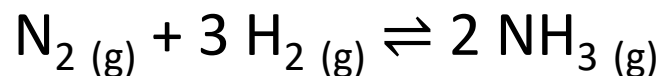
$$K_c = [\text{CO}_2] = P_{\text{CO}_2}$$



Universidade Federal do ABC

Exercício

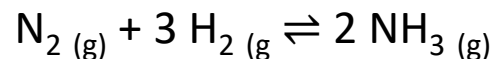
Na síntese de amônia, se a concentração inicial de nitrogênio for 0,5 mol/L e a de hidrogênio for 0,8 mol/L, no equilíbrio temos 0,15 mol/L de amônia. Qual o valor da constante?





Exercício

Na síntese de amônia, se a concentração inicial de nitrogênio for 0,5 mol/L e a de hidrogênio for 0,8 mol/L, no equilíbrio temos 0,15 mol/L de amônia. Qual o valor da constante? Resolução:



	N_2	H_2	NH_3
1. conc. molar inicial	0,500	0,800	0
2. variação na conc. molar			
3. Conc. molar no equilíbrio			0,150

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{0,15^2}{0,425 \times 0,575^3} = 0,278$$



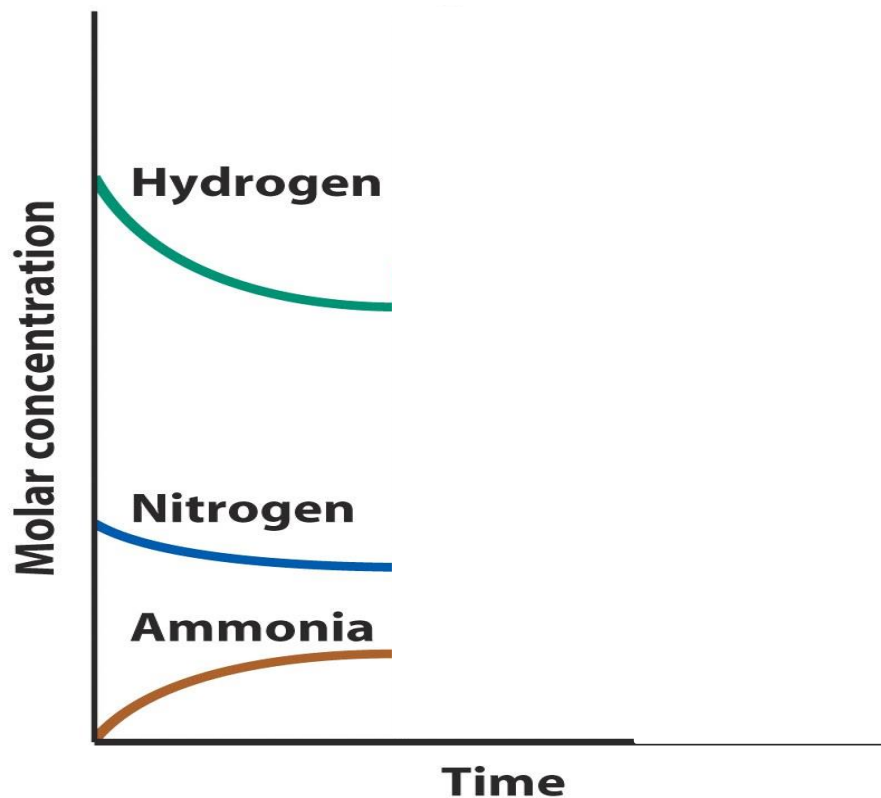
Respostas dos equilíbrios a mudanças de condições

- *Princípio de **Le Châtelier**: quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo a perturbação.*



Universidade Federal do ABC

Efeito da Adição e Remoção de Reagentes

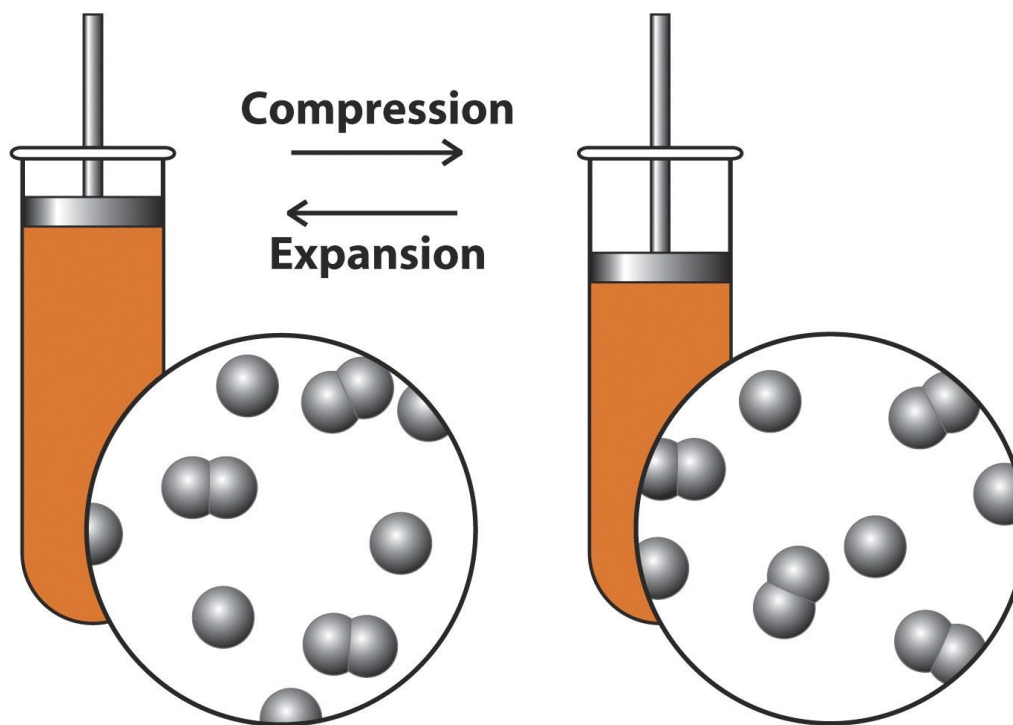




Universidade Federal do ABC

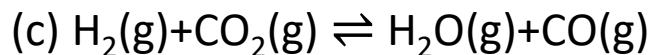
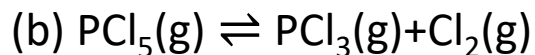
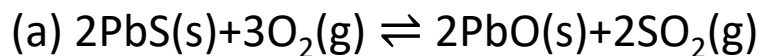
Efeito do volume e da pressão

À medida que diminui-se o volume,
a pressão aumenta.



- Variações na pressão não afetam as concentrações das espécies reagentes nas fases condensadas porque os líquidos e os sólidos são virtualmente incompressíveis.
- Por outro lado, as concentrações dos gases são geralmente afetadas por variações de pressão.

Exemplo: considere os seguintes sistemas em equilíbrio



Preveja o sentido da reação global, em cada um dos casos, como resultado de um aumento de pressão (diminuição de volume) no sistema a temperatura constante.



Efeito da temperatura

$\Delta G = -RT \ln K$; para duas temperaturas diferentes temos:
 $\Delta G_1 = -RT_1 \ln K_1$; $\Delta G_2 = -RT_2 \ln K_2$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_1}{RT_1} ; \ln K_2 = -\frac{\Delta G_2}{RT_2}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \left\{ \frac{\Delta G_1}{RT_1} - \frac{\Delta G_2}{RT_2} \right\}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \left\{ \frac{\Delta H_1 - T_1 \Delta S_1}{T_1} - \frac{\Delta H_2 - T_2 \Delta S_2}{T_2} \right\}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \left\{ \frac{\Delta H_1}{T_1} - \frac{\Delta H_2}{T_2} - \Delta S_1 + \Delta S_2 \right\}$$



Efeito da temperatura

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \left\{ \frac{\Delta H_1}{T_1} - \frac{\Delta H_2}{T_2} - \Delta S_1 + \Delta S_2 \right\}$$

Considerando ΔH e ΔS independentes da temperatura na faixa de estudo:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_R}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

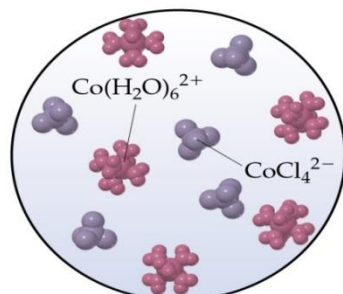
- Para uma reação endotérmica, $\Delta H > 0$ e o aumento da temperatura favorecerá a reação no sentido da formação dos produtos.
- Para uma reação exotérmica, $\Delta H < 0$ e o aumento da temperatura favorecerá a reação no sentido da decomposição dos produtos.

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

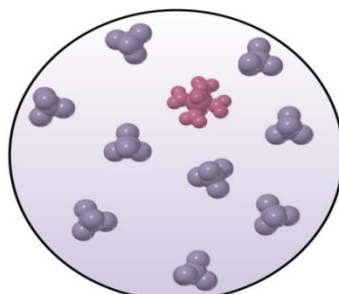


Universidade Federal do ABC

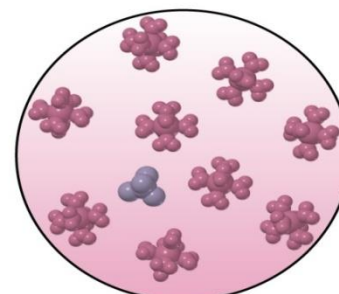
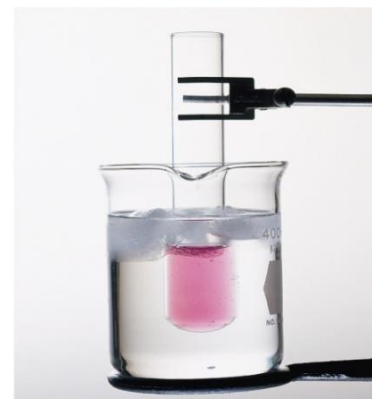
Efeito da Temperatura



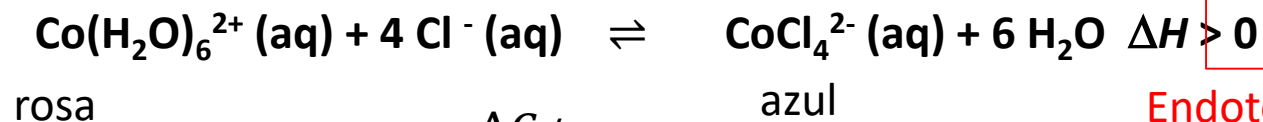
(a) À temperatura ambiente tanto os íons rosa $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ quanto os íons azuis CoCl_4^{2-} estão presentes em quantidades significativas, dando cor violeta à solução.



(b) O aquecimento da solução desloca o equilíbrio para a direita, formando mais 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.



$$K = e^{-\Delta G/RT}$$



Universidade Federal do ABC

Variação da temperatura no equilíbrio químico

- Uma variação na temperatura pode alterar a constante de equilíbrio. Os outros fatores não provocam essa alteração.
- Um aumento de temperatura favorece reações endotérmicas e uma diminuição de temperatura favorece reações exotérmicas.

Exemplo:

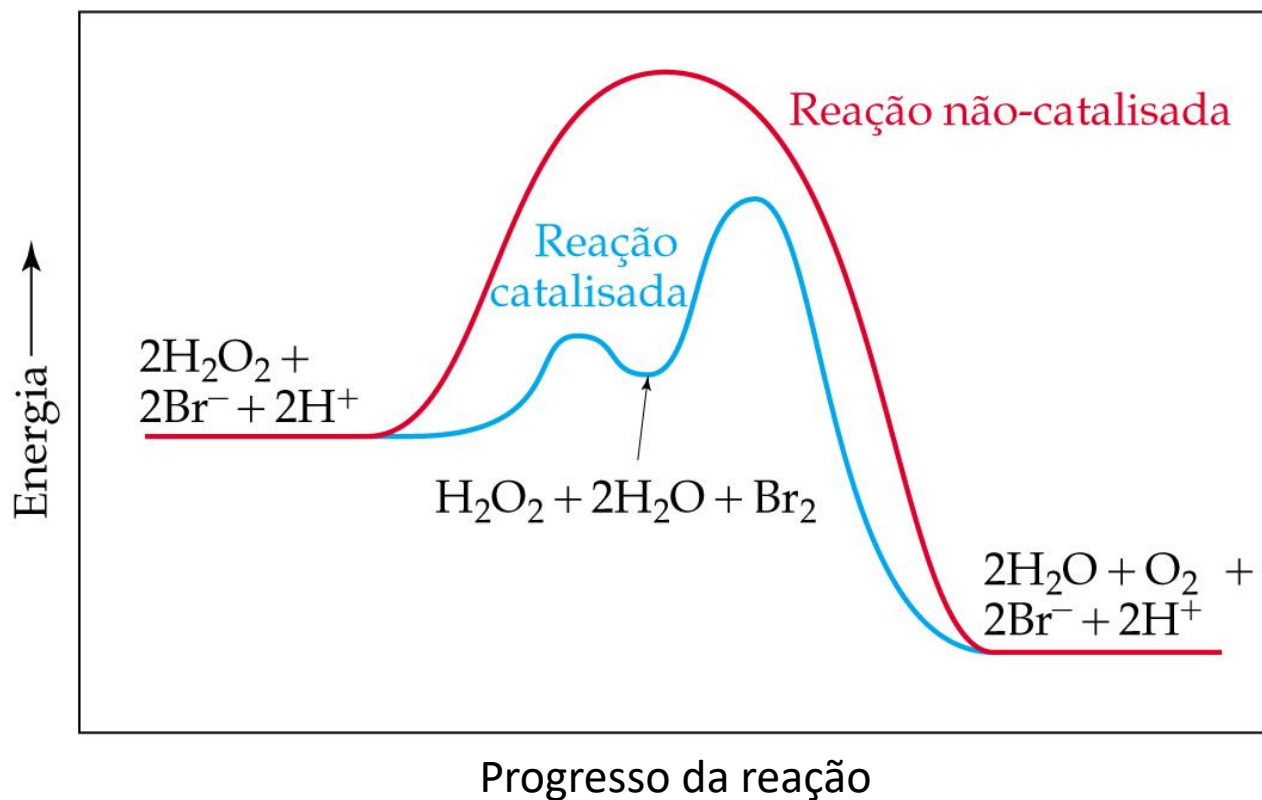


t°C	K _c
200	0,4
300	4 x10 ⁻³
400	2 x10 ⁻⁴



Universidade Federal do ABC

Efeito do catalisador



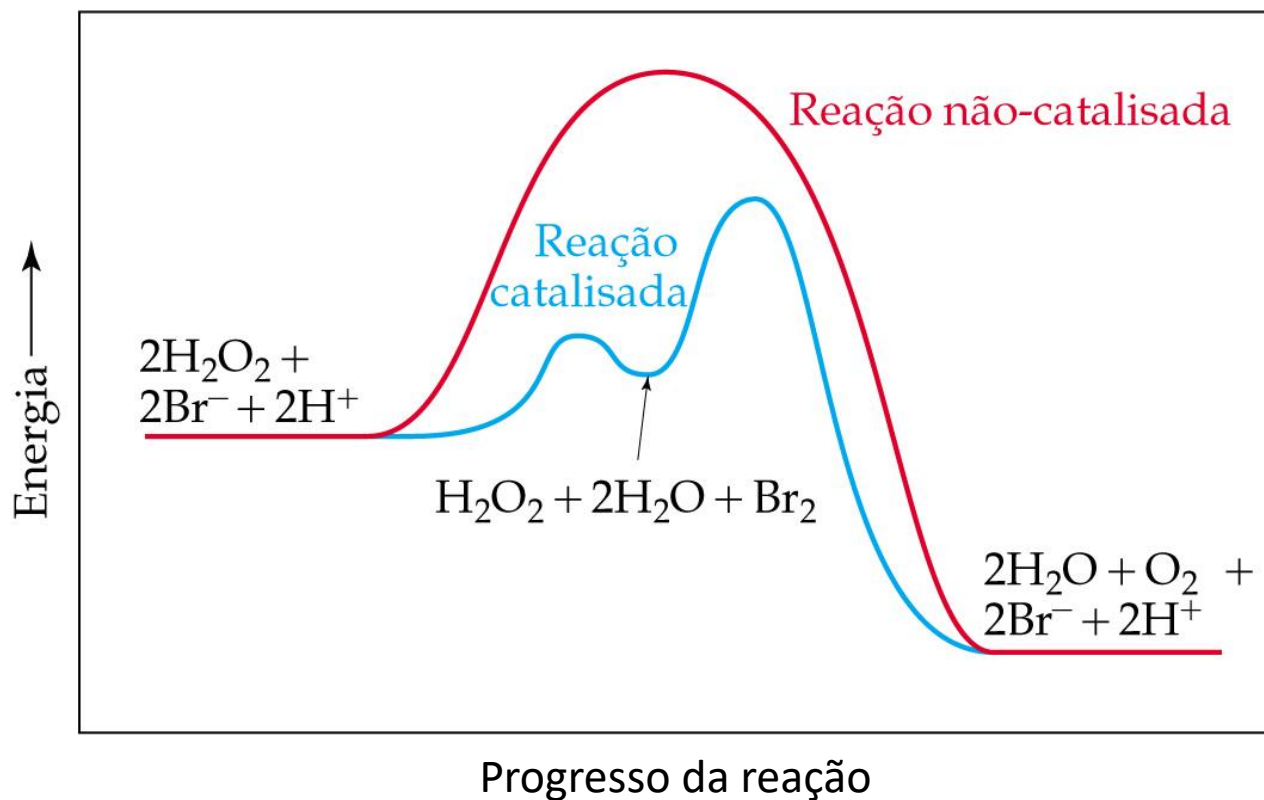


Universidade Federal do ABC

Efeito do catalisador



Não tem efeito sobre o equilíbrio!





Universidade Federal do ABC

Fatores que afetam o equilíbrio químico

1. Concentração
2. Pressão: só afeta de maneira considerável as reações envolvendo gases.
3. Volume: afeta os gases, uma vez que tanto líquidos como sólidos apresentam volume praticamente constante.
4. Temperatura: um aumento da temperatura favorece reações endotérmicas e uma diminuição de temperatura favorece reações exotérmicas.



Universidade Federal do ABC

Próxima aula

- Equilíbrios químicos Ácido Base