



Prof. Ricardo Honda

<http://www.professorhonda.com.br>

# Resumão do Hondinha

## Equilíbrio químico: Constante de equilíbrio ( $K_C$ e $K_P$ )

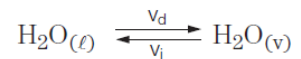
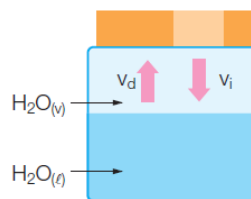
“Em reações reversíveis, o equilíbrio químico é atingido quando a velocidade da reação direta se torna igual à velocidade da reação inversa”.

### Equilíbrio químico

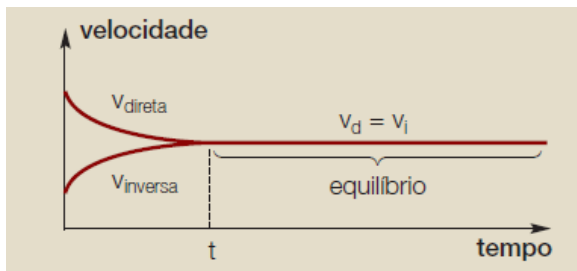
Muitas reações ocorrem completamente, ou seja, até que pelo menos um dos reagentes seja totalmente consumido. Um exemplo desse tipo de reação é a que acontece quando queimamos um palito de fósforo.

Existem sistemas, no entanto, em que as reações direta e inversa ocorrem simultaneamente. Esses sistemas são denominados reversíveis e representados por  $\rightleftharpoons$ . Essa situação acontece tanto em processos químicos como em processos físicos.

Um exemplo de processo reversível é o que ocorre com a água líquida contida num frasco fechado. Nesse sistema, temos moléculas de água passando continuamente do estado líquido para o de vapor e do de vapor para o líquido.



$v_d$  = velocidade de vaporização  
 $v_i$  = velocidade de condensação



Quando a velocidade de vaporização ( $v_d$ ) se iguala à de condensação ( $v_i$ ), dizemos que o sistema atingiu o equilíbrio. Graficamente, podemos representar esse e outros equilíbrios conforme a figura ao lado.

Uma consequência importante do fato de as duas velocidades serem iguais na situação de equilíbrio é que as quantidades dos participantes são constantes, porém não obrigatoriamente iguais.

Nas reações químicas reversíveis, a velocidade inicial ( $t = 0$ ) da reação direta é máxima, pois a concentração em mol/L do reagente também é máxima. Com o decorrer do tempo, a velocidade da reação direta diminui ao passo que a velocidade da inversa aumenta. Ao atingir o equilíbrio, essas velocidades se igualam.

O esquema ao lado ilustra uma reação reversível do seu início até o estabelecimento do equilíbrio.

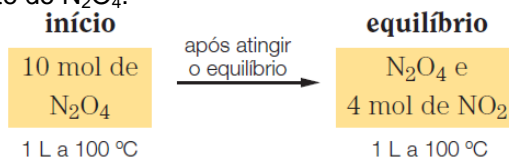
Tempo	Velocidade da reação		● Reagentes ● Produtos	Concentração	
	→ Direta	← Inversa		“Reagentes”	“Produtos”
0	Long arrow	Short arrow	20 black circles	20	0
10	Medium arrow	Medium arrow	12 black, 8 red circles	12	8
20	Short arrow	Long arrow	8 black, 12 red circles	8	12
30	Short arrow	Long arrow	6 black, 14 red circles	6	14
40	Short arrow	Long arrow	6 black, 14 red circles	6	14
50	Short arrow	Long arrow	6 black, 14 red circles	6	14

e  
q  
u  
i  
l  
í  
b  
r  
i  
o

### Constante de equilíbrio em termos de concentração ( $K_c$ )

Acabamos de analisar o aspecto qualitativo que envolve uma situação de equilíbrio. Vamos, agora, abordar os aspectos quantitativos, tomando como exemplo a seguinte reação:

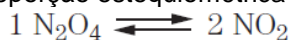
Num frasco de 1 L, mantido a 100 °C, são introduzidos 10 mol de  $N_2O_4$ . Estabelecido o equilíbrio, nota-se a existência de 4 mol de  $NO_2$  e parte do  $N_2O_4$ .



Com base nestes dados, vamos construir uma tabela:

	$N_2O_4$	$2 NO_2$
início	10 mol	0
proporção	gasta $x$ mol	forma $y$ mol
equilíbrio	$z$ mol	4 mol

Como a quantidade de  $NO_2$  no início era igual a zero e no equilíbrio há 4 mol, podemos concluir que ocorreu um consumo de 2 mol de  $N_2O_4$ , pois a proporção estequiométrica é de:



proporção      1      :      2

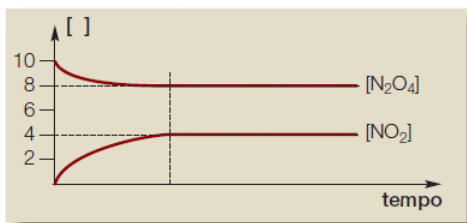
Assim, temos:

	$N_2O_4$	$2 NO_2$
início	10 mol	0
proporção	gasta 2 mol	forma 4 mol
equilíbrio	8 mol	4 mol

Logo, as concentrações em mol/L no equilíbrio são:

$$[N_2O_4] = \frac{8 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 8 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NO_2] = \frac{4 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 4 \text{ mol L}^{-1}$$



Na situação de equilíbrio, a velocidade da reação direta é igual à da reação inversa:

$$\left. \begin{array}{l} v_d = k_d [N_2O_4] \\ v_i = k_i [NO_2]^2 \end{array} \right\} v_d = v_i \Rightarrow k_d [N_2O_4] = k_i [NO_2]^2$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \therefore \frac{k_d}{k_i} = \frac{(4 \text{ mol L}^{-1})^2}{(8 \text{ mol L}^{-1})} = 2 \text{ mol L}^{-1}$$

A razão  $k_d/k_i$  origina uma nova constante, denominada **constante de equilíbrio**, que é representada por  $K_e$  ou por  $K_c$  (constante de equilíbrio em termos de concentração).

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} = K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ ou simplesmente } 2$$

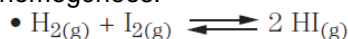
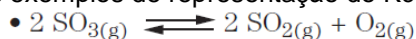
O cálculo da constante de equilíbrio foi formulado pela primeira vez pelos noruegueses Guldberg e Waage em 1863 e enunciado como a **lei de ação das massas**. Para um equilíbrio homogêneo genérico representado por:



a expressão da constante de equilíbrio ( $K_c$ ) é dada por:

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

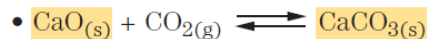
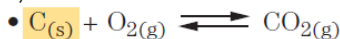
Veja dois exemplos de representação do  $K_c$  em equilíbrios homogêneos:



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

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Em equilíbrios heterogêneos em que existam participantes **sólidos**, eles **não devem ser representados na expressão da constante de equilíbrio** ( $K_c$ ), pois suas concentrações são sempre constantes. Logo, nos equilíbrios a seguir, temos:

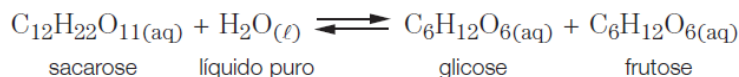


$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}$$

$$K_c = \frac{1}{[\text{CO}_2]}$$

Em equilíbrios que ocorrem em meio aquoso, no qual um dos participantes é a água líquida, a concentração da água, em mol/L, não varia; portanto, ela não fará parte da constante de equilíbrio.

No equilíbrio:

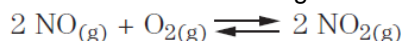


a expressão do  $K_c$  é:

$$K_c = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \cdot [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}{[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]}$$

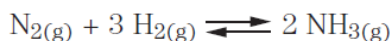
### Interpretação do valor do $K_c$ e extensão da reação

Considere as seguintes situações de equilíbrio e as respectivas constantes:



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} \Rightarrow K_c = 6,45 \cdot 10^5$$

$K_c > 1$  a concentração dos “produtos” (indicados no numerador) é maior que a dos “reagentes” (indicados no denominador), informação que nos permite observar que a reação direta prevalece sobre a inversa.



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \Rightarrow K_c = 2,37 \cdot 10^{-3}$$

$K_c < 1$  a concentração dos “reagentes” (denominador) é maior que a dos “produtos” (numerador), o que nos indica que a reação inversa prevalece sobre a direta.

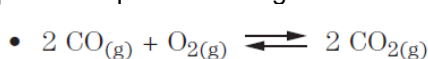
Genericamente:

Quanto maior for o valor de  $K_c$ , maior será a extensão da ocorrência da reação direta.

Quanto menor for o valor de  $K_c$ , maior será a extensão da ocorrência da reação inversa.

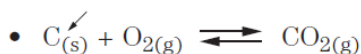
### Constante de equilíbrio em termos de pressão ( $K_p$ )

Até agora, a expressão do equilíbrio foi dada em termos de concentração em mol/L ( $K_c$ ). No entanto, em equilíbrios nos quais pelo menos um dos participantes é um gás, a constante de equilíbrio pode ser expressa em termos de pressões parciais dos gases envolvidos e, nesse caso, será representada por  $K_p$ . Assim, as expressões de  $K_c$  e  $K_p$  para os equilíbrios a seguir são dadas por:



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} \quad K_p = \frac{(P_{\text{CO}_2})^2}{(P_{\text{CO}})^2 \cdot (P_{\text{O}_2})}$$

em que  $P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  e  $P_{\text{CO}_2}$  são as pressões parciais dos gases.



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]} \quad K_p = \frac{(P_{\text{CO}_2})}{(P_{\text{O}_2})}$$

### Observações:

1. Na expressão de  $K_c$ , não devem ser representados os componentes **sólidos** e **H<sub>2</sub>O (l)** para reações em meio aquoso.
2. Na expressão de  $K_p$ , só devem ser representados os componentes **gasosos**.
3. A relação entre  $K_c$  e  $K_p$  é dada pela expressão  $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ , em que  $\Delta n$  é a variação do número de mol.
4. Tanto  $K_c$  quanto  $K_p$  (constantes de equilíbrio) só variam com a temperatura.