

U

LISBOA

UNIVERSIDADE  
DE LISBOA

Universidade de Lisboa  
Instituto Superior de Agronomia



INSTITUTO  
SUPERIOR DE  
AGRONOMIA  
*Universidade de Lisboa*

# QUÍMICA

## 6º Capítulo – Equilíbrio Químico

PAULA ALVARENGA

# REAÇÕES IRREVERSÍVEIS *versus* REAÇÕES REVERSÍVEIS

**REAÇÕES COMPLETAS ou IRREVERSÍVEIS:** são reações que se dão num só sentido, até que um dos reagentes se esgote.

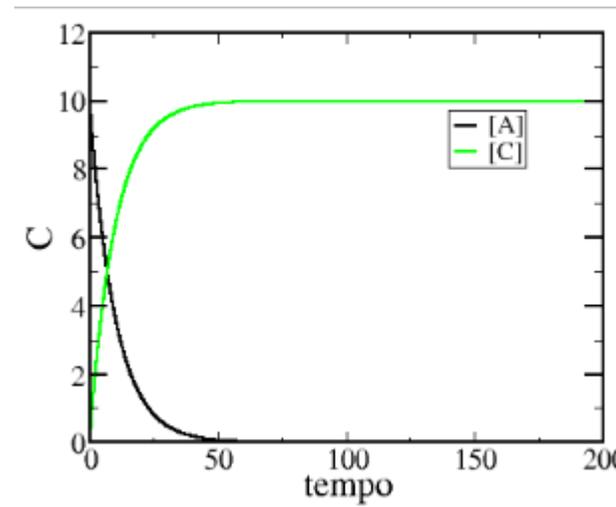
Porém, são poucas as reacções químicas que se dão numa única direcção. A maioria das reacções é reversível, em maior ou menor extensão.

## O que significa isto?

Consideremos a reacção hipotética:



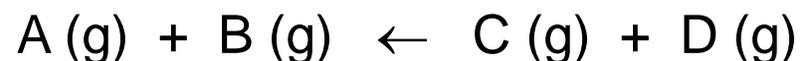
Quando A (g) e B (g) são misturados num recipiente, verifica-se que, passado algum tempo, as concentrações de A e B diminuíram, e as concentrações de C e D aumentaram.



# CONCEITO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

No início de um processo reversível, a reação dá-se no sentido da formação dos produtos (  $\rightarrow$  )  
**SENTIDO DIRETO**.

Logo que se formam algumas moléculas de produto começa a ter lugar a **REAÇÃO INVERSA**, isto é, começam a formar-se moléculas de reagente (A e B) a partir de moléculas de produto (C e D):



À medida que a reação no sentido direto ( $\rightarrow$ ) decorre, a sua velocidade vai diminuindo, porque as concentrações de A e B vão decrescendo. Ao mesmo tempo, a velocidade da reação no sentido inverso ( $\leftarrow$ ) aumenta, à medida que as concentrações de C e D vão aumentando.

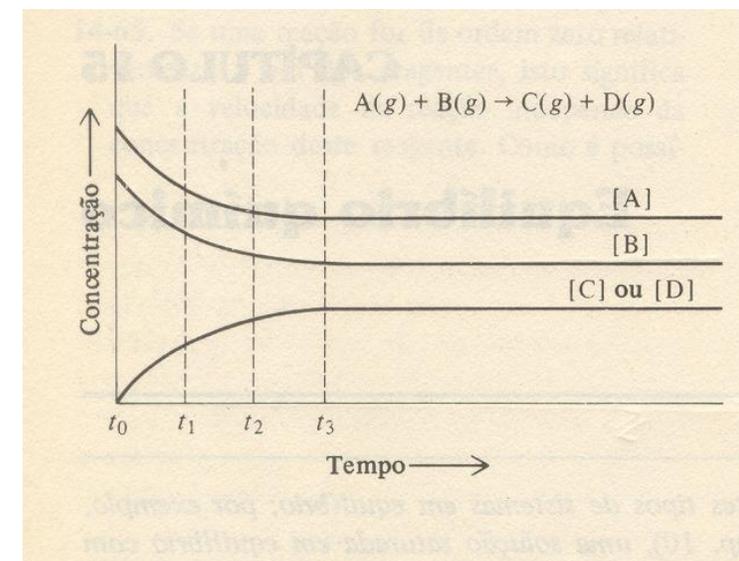
# CONCEITO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Chegará finalmente uma altura em que as **velocidades das reações directa e inversa serão iguais** (a velocidade de formação de C e D diminuiu e a de formação de A e B aumentou, a ponto de se igualarem).

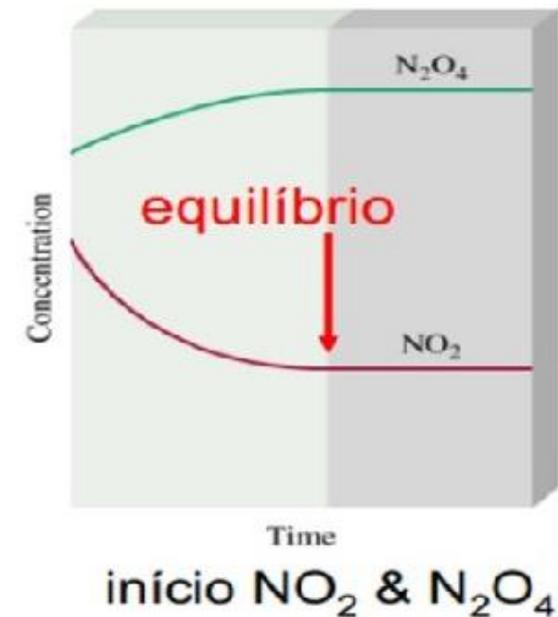
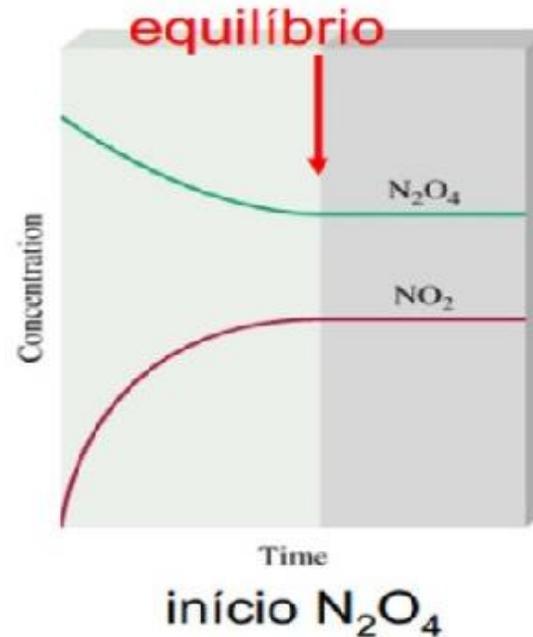
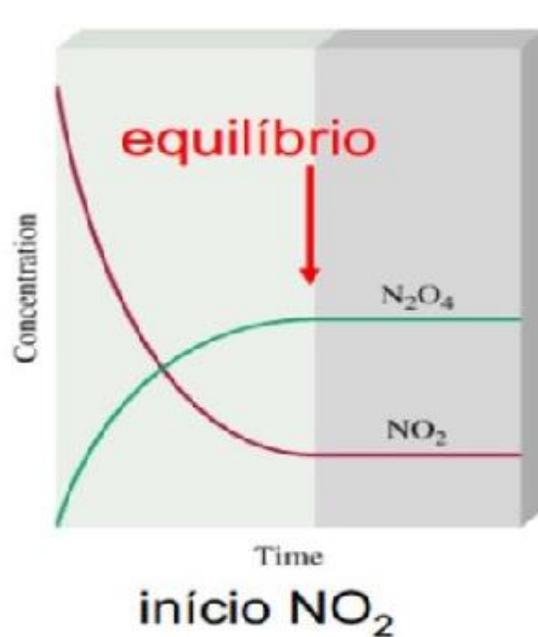
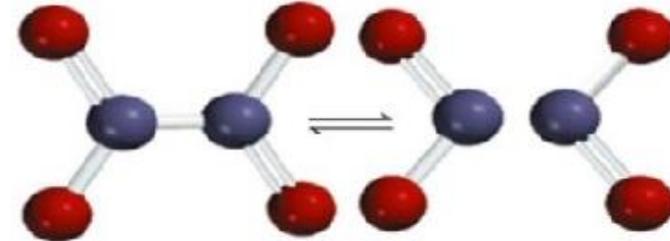
A partir deste momento, as **concentrações dos reagentes e dos produtos não variam ao longo do tempo**, uma vez que os reagentes e produtos são formados e consumidos em velocidades iguais:



Diz-se que se atingiu o **EQUILÍBRIO QUÍMICO**.



**ABORDAGEM DO EQUILÍBRIO:** o equilíbrio pode ser estabelecido a partir de qualquer combinação de reagentes ou produtos, em qualquer concentração, desde que todos os reagentes, ou todos os produtos, estejam presentes na mistura inicial.

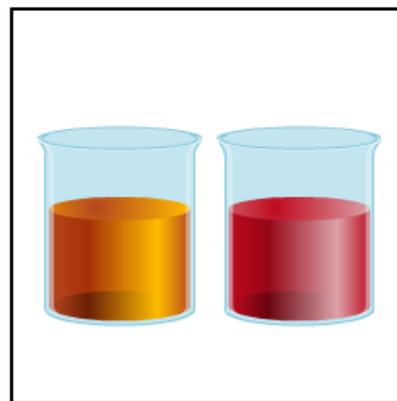


# PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

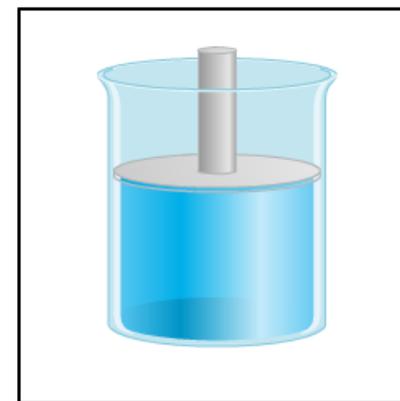
**Princípio de Le Châtelier:** Se um sistema em equilíbrio é submetido a qualquer perturbação exterior, o equilíbrio desloca-se no sentido contrário a esta perturbação até se estabelecer novo equilíbrio.

**Fatores que afectam um sistema em equilíbrio:**

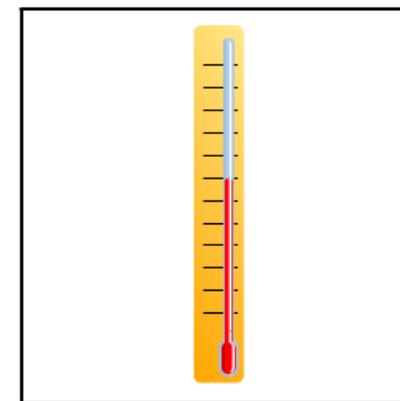
- Variações de concentração.
- Variações de temperatura.
- Variações de pressão ou volume.



Variações de  
concentração



Variações de  
pressão/volume



Variações de  
temperatura

# VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO:

## (i) Aumento da concentração de um reagente:

A reação desloca-se no sentido direto, favorecendo a formação de produtos, consumindo parte do reagente adicionado.

## (ii) Diminuição da concentração de um reagente:

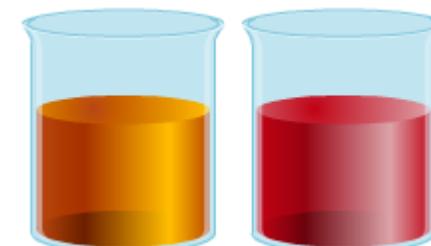
A reação desloca-se no sentido inverso, favorecendo a formação de reagentes, repondo parte do reagente retirado.

## (iii) Aumento da concentração de um produto:

A reação desloca-se em sentido inverso, contrariando a perturbação infligida, favorecendo a formação de reagentes.

## (iv) Diminuição da concentração de um produto:

A reação desloca-se no sentido direto, de forma a contrariar a perturbação.

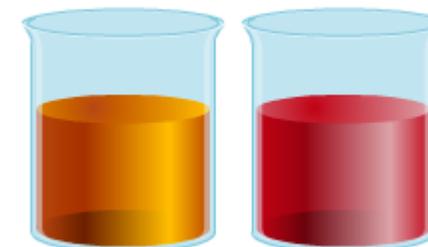


# VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO:

**Exemplo:** Considere o seguinte sistema em equilíbrio:



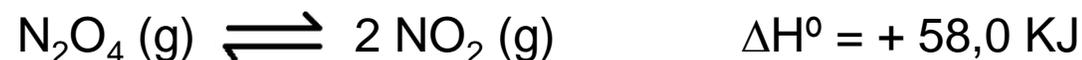
Se perturbar-mos este sistema, as respostas serão as seguintes:



- i.* Adição de  $\text{CO}_2$ : **o equilíbrio desloca-se no sentido direto**, ( $\rightarrow$ ) aumentando as concentrações de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .
- ii.* Remoção de  $\text{H}_2$ : **o equilíbrio desloca-se em sentido inverso**, ( $\leftarrow$ ) aumentando as concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .
- iii.* Adição de  $\text{CO}$ : **o equilíbrio desloca-se em sentido inverso**, ( $\leftarrow$ ) aumentando as concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .
- iv.* Remoção de  $\text{H}_2\text{O}$ : **o equilíbrio desloca-se no sentido direto**, ( $\rightarrow$ ) aumentando as concentrações de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

## VARIAÇÕES DE TEMPERATURA:

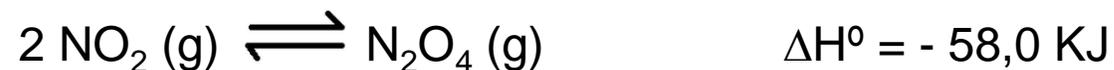
A formação de  $\text{NO}_2$  a partir de  $\text{N}_2\text{O}_4$  é um **processo endotérmico ( $\Delta H^\circ > 0$ )**, que consome calor do exterior:



ou



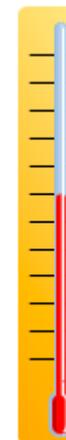
e a reação inversa é um **processo exotérmico ( $\Delta H^\circ < 0$ )**, que liberta calor para o exterior:



ou



Se uma reação é exotérmica no sentido direto, ela é endotérmica no sentido inverso e vice-versa.



# VARIAÇÕES DE TEMPERATURA:

## (i) Aumento de temperatura:

Se a *reação é endotérmica*, favorece-se a reação no sentido direto (se a reação consome calor, ela consegue assim desfazer-se do calor em excesso adicionado ao sistema).

Se a *reação é exotérmica*, favorece-se a reação no sentido inverso.

## (ii) Diminuição da temperatura:

Se a *reação é endotérmica*, favorece-se a reação no sentido inverso, que libertando calor compensa o que está a ser retirado.

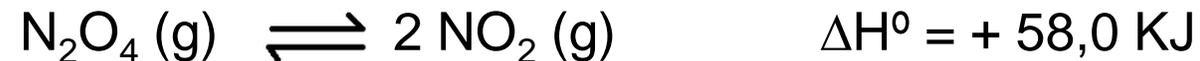
Se a *reação é exotérmica*, favorece-se a reação no sentido direto, produzindo calor que compensa o arrefecimento do sistema.



# Um aumento de temperatura favorece reações endotérmicas e uma diminuição de temperatura favorece reações exotérmicas.

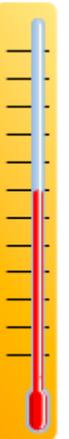
## Exemplo:

Considere a seguinte reação, em equilíbrio químico:

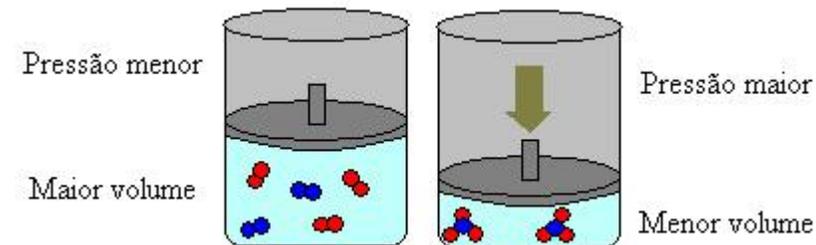


A **reação é endotérmica no sentido direto**, ou seja consome calor, então:

- Se **aumentar a temperatura** favorece-se a reação no sentido direto uma vez que, assim, a reação consegue consumir o calor adicional.
- Se **diminuir a temperatura** o equilíbrio desloca-se no sentido em que consegue libertar calor, ou seja, em sentido inverso.



# VARIAÇÕES DE PRESSÃO OU VOLUME



**Uma variação de pressão ou volume só provoca alteração no equilíbrio se houver um número diferente de moles de reagentes e de produtos da reação:**

**Exemplo:** Para a reação:

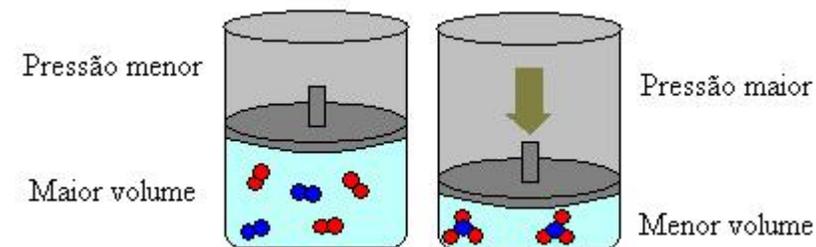


não há alteração no equilíbrio por variações no volume ou na pressão, mas na reação:



já ocorrem alterações na posição de equilíbrio por alteração de volume ou pressão, uma vez que temos um  $n^\circ$  diferente de moles nos dois lados da reação.

# VARIAÇÕES DE PRESSÃO OU VOLUME



**Aumento de pressão, ou diminuição de volume:** é favorecida a reação no sentido de formação de um menor n<sup>o</sup> total de moles (de reagentes ou de produtos).

**Diminuição de pressão, ou aumento de volume:** é favorecida a reação no sentido de formação de um maior n<sup>o</sup> total de moles (de reagentes ou de produtos).

**Exemplo:**



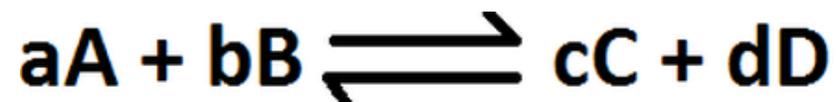
Se, se aumentar o volume (ou se, se diminuir a pressão) favorece-se a reação no sentido direto, aumentando a concentração de  $\text{O}_2$ , porque nesse sentido há formação de maior n<sup>o</sup> de partículas.

Se, se diminuir o volume (ou se, se aumentar a pressão) favorece-se a reação no sentido inverso, no sentido de formação de menor n<sup>o</sup> de partículas, aumentando a concentração de  $\text{O}_3$ .

# TRATAMENTO QUANTITATIVO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO: O QUOCIENTE DA REAÇÃO (Q)

**QUOCIENTE DA REAÇÃO:** é um quociente que tem como numerador o produto das concentrações dos produtos da reação, e como denominador o produto das concentrações dos reagentes.

Cada concentração é elevada a uma potência igual ao seu coeficiente estequiométrico da equação acertada



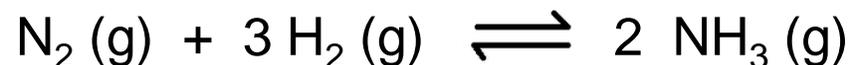
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[X]: representa a concentração de X em mol/L ou mol/dm<sup>3</sup>.

O **QUOCIENTE DA REAÇÃO** pode ter qualquer valor, uma vez que depende da extensão da reação.

# VARIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES E DO QUOCIENTE DA REAÇÃO AO LONGO DO TEMPO

Por exemplo, se misturarmos 1 mol de H<sub>2</sub> e 1 mol de N<sub>2</sub> num recipiente de 1 litro, mantido a 350°C, como variam os valores de Q:



$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Tempo	[N <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]	[NH <sub>3</sub> ]	Q
t0	1,000	1,000	0	0
t1	0,874	0,634	0,252	0,285
t2	0,814	0,442	0,372	1,97
t3	0,786	0,358	0,428	5,08
t4	0,781	0,343	0,438	6,09
t5	0,781	0,343	0,438	6,09

Como se pode verificar, o valor de **Q** aumenta com o aumento de [NH<sub>3</sub>] e com a diminuição de [N<sub>2</sub>] e de [H<sub>2</sub>], até que o **sistema atinja o equilíbrio**, após o qual **Q permanece constante**.

# LEI DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

**LEI DO EQUILÍBRIO QUÍMICO:** a uma dada temperatura, o valor do Quociente da reação (Q) para uma certa reação em equilíbrio é uma constante.

Esta constante é conhecida como **CONSTANTE DE EQUILÍBRIO - K**.

Por outras palavras, **no equilíbrio**:

$$Q = K$$

Esta igualdade deve ser obedecida para qualquer sistema em equilíbrio, é a chamada condição de equilíbrio.

**A constante de equilíbrio é adimensional!**

NOTA: À **constante de equilíbrio** expressa em termos das concentrações chama-se  $K_c$ . Em sistemas gasosos, também se pode utilizar  $K_p$ , uma constante de equilíbrio expressa em termos das pressões parciais dos reagentes e produtos da reação.

# LEI DO EQUILÍBRIO QUÍMICO



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

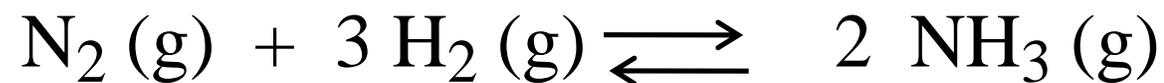
**A constante de equilíbrio de uma dada reação,  $K_c$** , tem como numerador o produto das concentrações dos produtos da reação, e como denominador o produto das concentrações dos reagentes. As concentrações são as concentrações do sistema em equilíbrio.

Cada concentração é elevada a uma potência igual ao seu coeficiente estequiométrico da equação acertada. O valor da **constante de equilíbrio de uma dada reação,  $K_c$ , só depende da temperatura** à qual decorre essa reação.

# FORMAS DE EXPRESSAR A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

A **expressão da constante de equilíbrio, K**, será igual à expressão do **Quociente da Reação, Q**, mas com as concentrações dos intervenientes da reação quando o sistema tiver atingido o equilíbrio.

O valor numérico da constante de equilíbrio para uma reação depende das unidades usadas na expressão da constante de equilíbrio. Utilizando as concentrações molares ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), podemos escrever a condição de equilíbrio para:



Como:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

onde o índice **c** do  $K_c$  indica que, na expressão de equilíbrio, estamos a usar **concentrações molares**.

# FORMAS DE EXPRESSAR A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Porém, se a **reação se dá em fase gasosa**, muitas vezes a expressão de equilíbrio é escrita como uma função de **pressões parciais dos reagentes e produtos**, normalmente em atmosferas (atm). Assim, a condição de equilíbrio para a reação acima pode ser escrita:

$$K_P = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$$

onde os diferentes valores de **P** são as respectivas pressões parciais ( $P_i$ ) das três substâncias em equilíbrio.

# RELAÇÃO ENTRE $K_C$ E $K_P$

Da **Lei dos Gases Perfeitos** temos:

$$PV = nRT$$

em que:

P - Pressão total no sistema

V - Volume do sistema

n - n° total de moles no sistema

R - constante dos gases perfeitos

T - temperatura absoluta (K)

Considerando a **pressão parcial de cada um dos gases,  $P_i$ , com um n° de moles  $n_i$**  será:

$$P_i V = n_i RT \Leftrightarrow P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

## RELAÇÃO ENTRE $K_C$ E $K_P$

Embora  $K_C$  e  $K_P$  sejam constantes a qualquer temperatura, elas não são necessariamente iguais.

A relação entre as duas pode ser estabelecida substituindo as expressões de  $P_i$  na expressão de  $K_P$ , sendo possível estabelecer que:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

Em que:

$$\Delta n = (\text{n}^\circ \text{ de moles de produtos}) - (\text{n}^\circ \text{ de moles de reagentes})$$

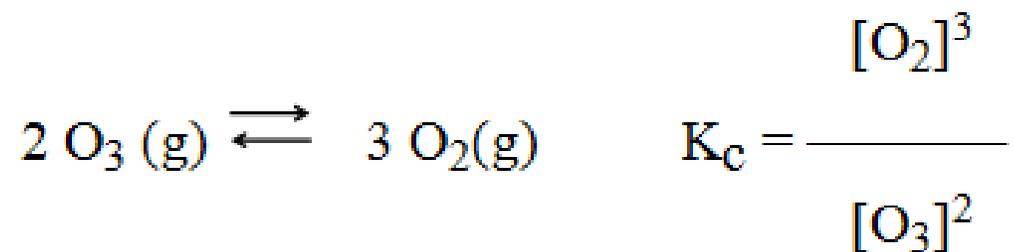
Donde se vê que facilmente se obtém uma a partir da outra.

As constantes de equilíbrio,  $K_C$  e  $K_P$ , são tratadas como grandezas adimensionais, não se lhes atribuindo unidade.

# ORDEM DE GRANDEZA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

A ordem de grandeza de uma constante de equilíbrio dá indicação da posição do equilíbrio de uma reação ou seja, das quantidades relativas de reagentes e produtos que se formam no equilíbrio.

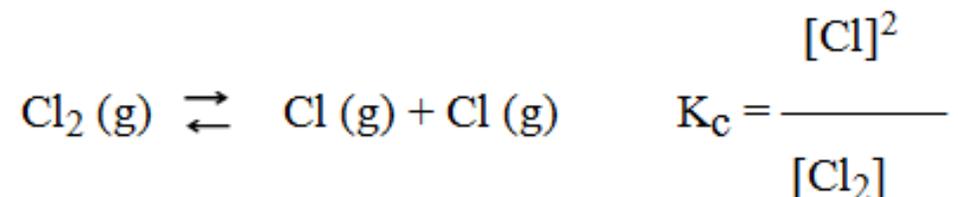
(i) **Se  $K \gg 1$**  (Ex.:  $K_c = 2,54 \times 10^{12}$ ), como no sistema seguinte a  $2300^\circ\text{C}$ :



então, a mistura de  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_2$  em equilíbrio a essa temperatura contém muito mais  $\text{O}_2$  do que  $\text{O}_3$ :  
***equilíbrio muito deslocado no sentido dos produtos - reação muito extensa.***

## ORDEM DE GRANDEZA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

(ii) **Se  $K \ll 1$** , verifica-se o contrário. Consideremos o seguinte sistema em equilíbrio, cuja constante de equilíbrio a 25°C é  **$K_c = 1,4 \times 10^{-38}$** :



Esta mistura em equilíbrio a esta temperatura é composta maioritariamente por moléculas de  $\text{Cl}_2$  e por uma pequena quantidade de átomos de Cl: ***equilíbrio muito deslocado no sentido dos reagentes – reação pouco extensa no sentido direto.***

## ORDEM DE GRANDEZA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

**(iii) Se  $K$  não for muito superior, nem muito inferior a 1**, então, as quantidades de reagentes e produtos presentes no equilíbrio são da mesma ordem de grandeza.

Considere-se o seguinte sistema em equilíbrio a  $830^{\circ}\text{C}$ , cuja constante de equilíbrio  **$K_c = 5,10$** :



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

Neste caso ***o equilíbrio não está muito deslocado no sentido dos produtos, nem muito deslocado no sentido dos reagentes***: as ordens de grandeza das suas concentrações são semelhantes.

# EQUILÍBRIO HETEROGÉNEO vs EQUILÍBRIO HOMOGÉNEO

O termo **EQUILÍBRIO HOMOGÉNEO** aplica-se a reações em que todas as espécies envolvidas se encontram na mesma fase. Um exemplo de um equilíbrio homogéneo em fase gasosa é:



Em que a constante de equilíbrio se escreve:

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

Uma reação reversível envolvendo reagentes e produtos em fases diferentes dá origem a um **EQUILÍBRIO HETEROGÉNEO**.

# EQUILÍBRIO HETEROGÊNEO VS EQUILÍBRIO HOMOGÊNEO

Por exemplo, quando se aquece carbonato de cálcio num recipiente fechado, atinge-se o seguinte equilíbrio:



Os dois sólidos e o gás constituem três fases separadas. No equilíbrio, a constante de equilíbrio deveria ser:

$$K_c' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

**Mas como é que devemos exprimir a concentração de um sólido?**

Tanto o  $\text{CaCO}_3$  como o  $\text{CaO}$  são sólidos puros e por isso as suas "concentrações" não variam à medida que a reação progride. A "concentração" é a mesma quer haja 1 g de sólido ou 1 tonelada.

# EQUILÍBRIO HETEROGÉNEO *versus* EQUILÍBRIO HOMOGÉNEO

Tendo isso em atenção, podemos exprimir de uma forma diferente a constante de equilíbrio, englobando no valor da constante de equilíbrio a concentração dos elementos que não variam:

$$K_c = [\text{CO}_2] \text{ ou seja, } K_c = K_c' \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$$

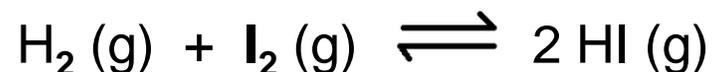
e designamos por  $K_c$  uma "nova" constante de equilíbrio, expressa apenas em termos da concentração de  $\text{CO}_2$ .

**Também a água quando solvente tem uma concentração praticamente constante.**

**Assim, se a água líquida ou um sólido puro são reagente ou produto numa reação, podemos considerar a sua concentração como constante e omiti-la na expressão de equilíbrio.**

# PREVISÃO DO SENTIDO DE UMA REAÇÃO

A constante de equilíbrio  $K_c$  da reação seguinte é **54,3** a 430°C:



Suponhamos que, numa certa experiência, colocamos num recipiente com a capacidade de 1 litro, 0,243 mol de  $\text{H}_2$ , 0,146 mol de  $\text{I}_2$  e 1,98 moles de HI a 430°C.

Qual será o sentido da reação predominante da reação, será no da formação de mais  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ , ou de mais HI? Para podermos avaliar isso, devemos calcular o **Quociente da reação, Q**, para as concentrações iniciais apresentadas, e compará-lo com o valor da constante de equilíbrio  $K_c$ :

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]^2} = \frac{(1,98)^2}{(0,243)(0,146)^2} = 111 \neq K_c = 54,3$$

**Este sistema não está em equilíbrio** uma vez que o quociente Q deu um valor diferente da constante de equilíbrio,  $K_c$ .

# PREVISÃO DO SENTIDO DE UMA REAÇÃO

Mas o sistema irá reagir até ser atingido o equilíbrio. Conseqüentemente, algum HI irá reagir para formar mais  $H_2$  e  $I_2$  (diminuindo o valor do quociente). Assim, a reação predominante dá-se da direita para a esquerda até ser atingido o equilíbrio.

**Para determinar o sentido da reação até se atingir o equilíbrio, comparamos os valores de  $K_c$  e  $Q$ .** Podem ocorrer três situações:

**$Q > K_c$**  - Para que se atinja o equilíbrio, os produtos têm de se converter nos reagentes. O sistema evolui da direita para a esquerda (**sentido inverso**).

**$Q = K_c$**  - As concentrações iniciais são as concentrações de equilíbrio. **O sistema está em equilíbrio.**

**$Q < K_c$**  - Para se atingir o equilíbrio, os reagentes têm de ser convertidos em produtos. O sistema evolui da esquerda para a direita (**sentido direto**) até se atingir o equilíbrio.