

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

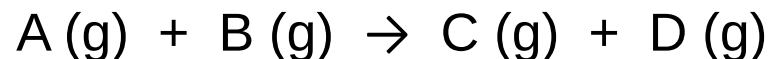
REAÇÕES IRREVERSÍVEIS *versus* REAÇÕES REVERSÍVEIS

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

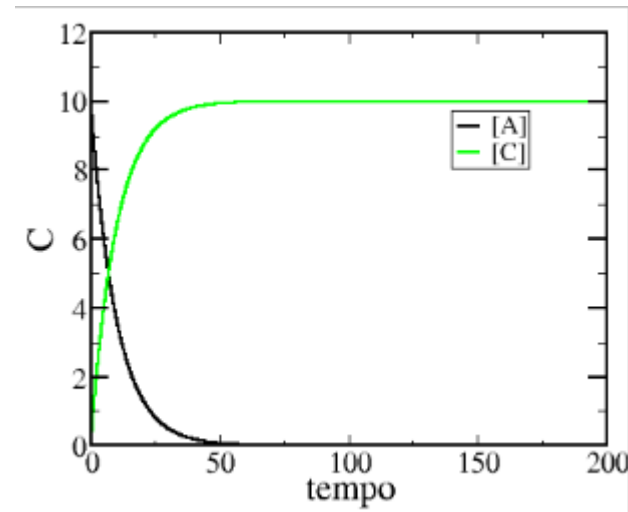
Porém, são poucas as reacções químicas que se dão numa única direcção. A maioria das reacções é reversível, em maior ou menor extensão.

O que significa isto?

Consideremos a reacção hipotética:



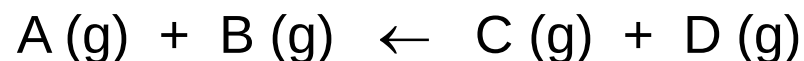
Quando A (g) e B (g) são misturados num recipiente, verifica-se que, passado algum tempo, as concentrações de A e B diminuíram, e as concentrações de C e D aumentaram.



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.

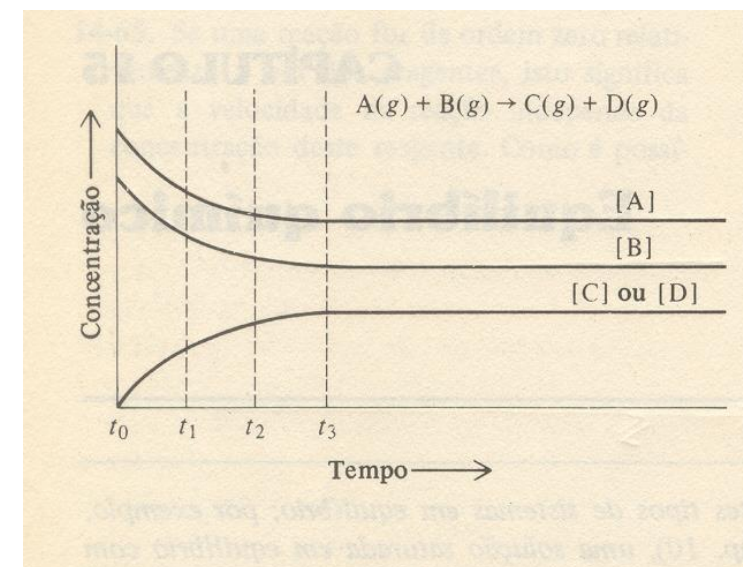
CONCEITO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

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).

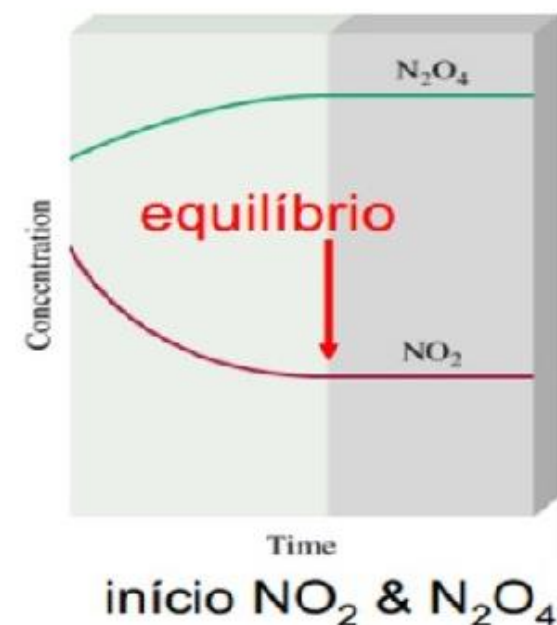
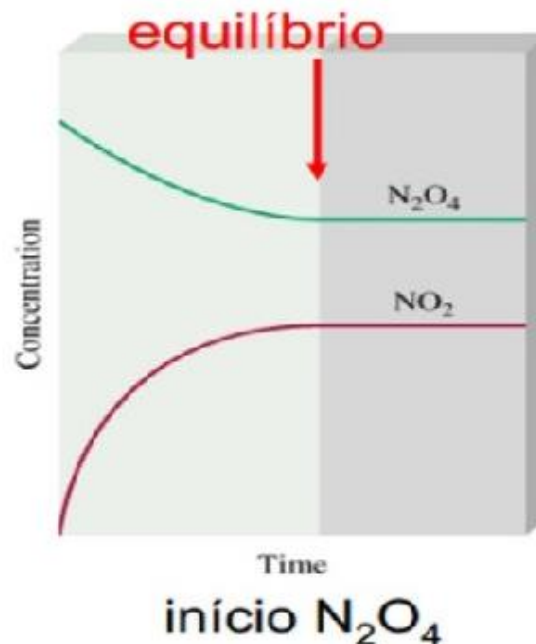
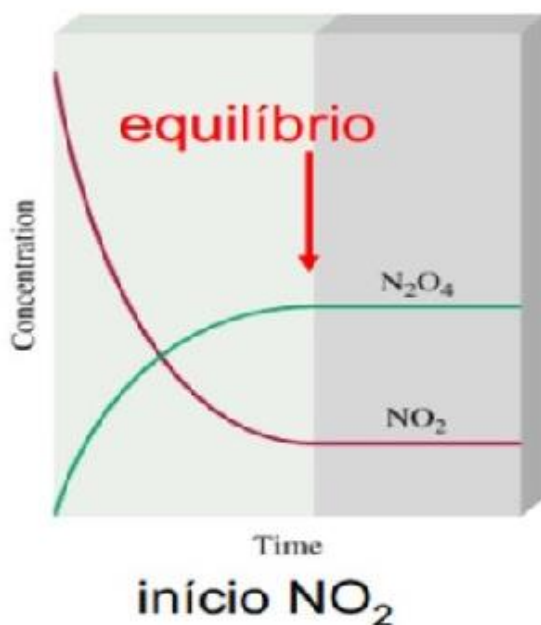
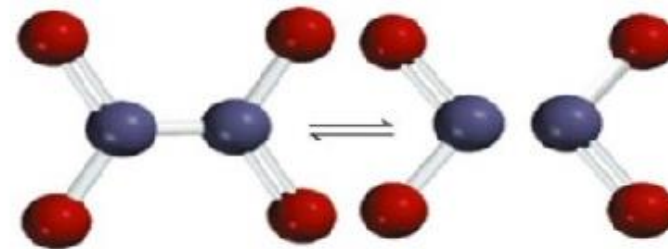
A partir deste momento, as **concentrações dos reagentes e dos produtos não variam ao longo do tempo**, uma vez que os reagentes e produtos são formados e consumidos em velocidades iguais:



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.

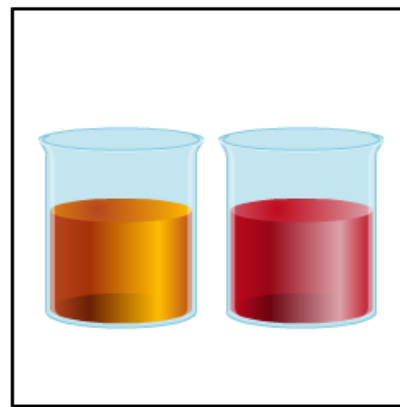


PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

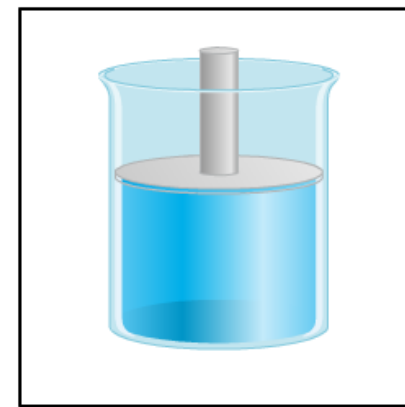
Princípio de Le Châtelier: Se um sistema em equilíbrio é submetido a qualquer perturbação exterior, o equilíbrio desloca-se no sentido contrário a esta perturbação até se estabelecer novo equilíbrio.

Fatores que afectam um sistema em equilíbrio:

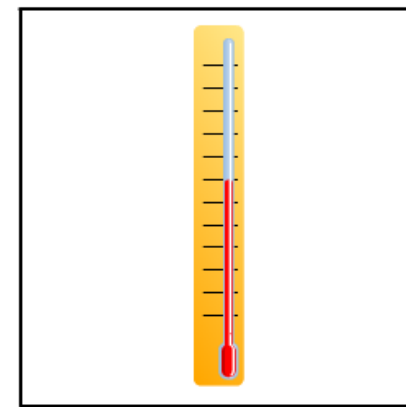
- Variações de concentração.
- Variações de temperatura.
- Variações de pressão ou volume.



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:

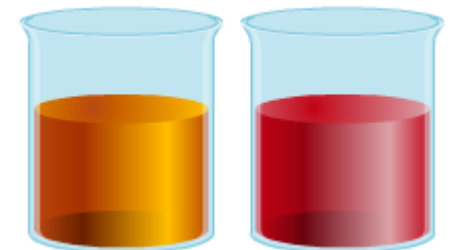
A reação desloca-se no sentido inverso, favorecendo a formação de reagentes, repondo parte do reagente retirado.

(iii) Aumento da concentração de um produto:

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

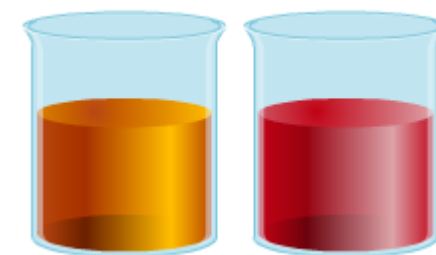
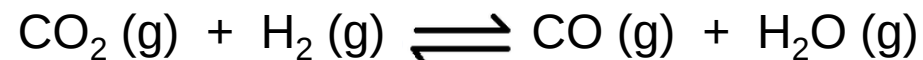
(iv) Diminuição da concentração de um produto:

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



VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO:

Exemplo: Considere o seguinte sistema em equilíbrio:

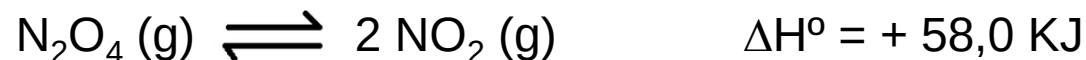


Se perturbar-mos este sistema, as respostas serão as seguintes:

- i.* Adição de CO_2 : **o equilíbrio desloca-se no sentido direto**, ($\rightarrow$) aumentando as concentrações de CO e H_2O .
- ii.* Remoção de H_2 : **o equilíbrio desloca-se em sentido inverso**, ($\leftarrow$) aumentando as concentrações de CO_2 e H_2 .
- iii.* Adição de CO : **o equilíbrio desloca-se em sentido inverso**, ($\leftarrow$) aumentando as concentrações de CO_2 e H_2 .
- iv.* Remoção de H_2O : **o equilíbrio desloca-se no sentido direto**, ($\rightarrow$) aumentando as concentrações de CO e H_2O .

VARIAÇÕES DE TEMPERATURA:

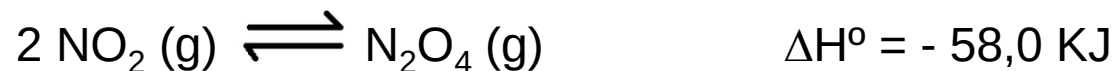
A formação de NO_2 a partir de N_2O_4 é um **processo endotérmico** ($\Delta H^\circ > 0$), que consome calor do exterior:



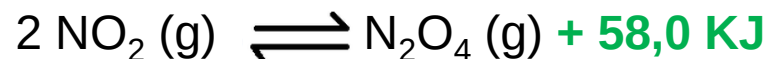
ou



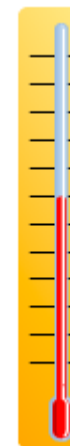
e a reação inversa é um **processo exotérmico** ($\Delta H^\circ < 0$), que liberta calor para o exterior:



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:

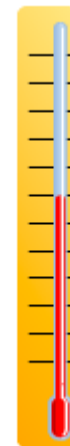
Se a *reação é endotérmica*, favorece-se a reação no sentido direto (se a reação consome calor, ela consegue assim desfazer-se do calor em excesso adicionado ao sistema).

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.

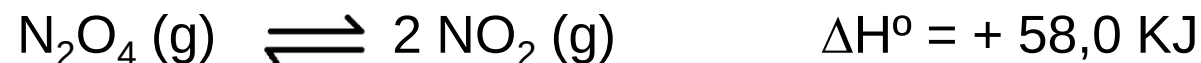
Se a *reação é exotérmica*, favorece-se a reação no sentido direto, produzindo calor que compensa o arrefecimento do sistema.



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

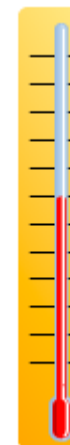
Exemplo:

Considere a seguinte reação, em equilíbrio químico:

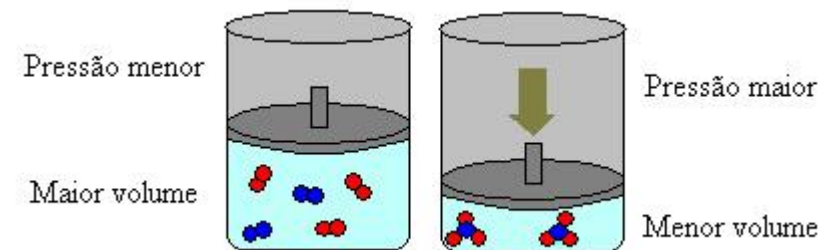


A **reação é endotérmica no sentido direto**, ou seja consome calor, então:

- 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

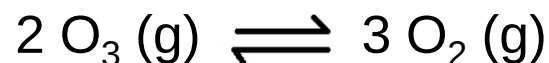


Uma variação de pressão ou volume só provoca alteração no equilíbrio se houver um número diferente de moles de reagentes e de produtos da reação:

Exemplo: Para a reação:

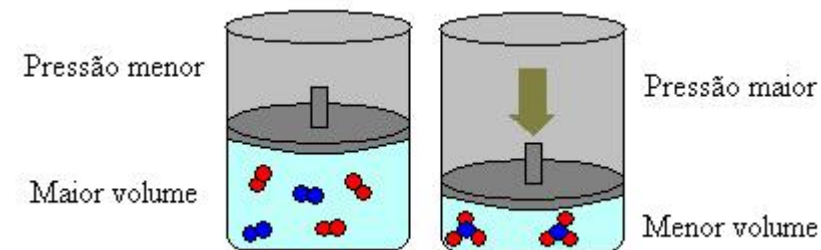


não há alteração no equilíbrio por variações no volume ou na pressão, mas na reação:



já ocorrem alterações na posição de equilíbrio por alteração de volume ou pressão, uma vez que temos um nº diferente de moles nos dois lados da reação.

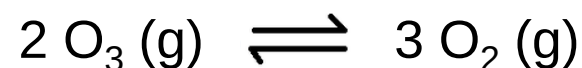
VARIAÇÕES DE PRESSÃO OU VOLUME



Aumento de pressão, ou diminuição de volume: é favorecida a reação no sentido de formação de um menor nº 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 nº total de moles (de reagentes ou de produtos).

Exemplo:



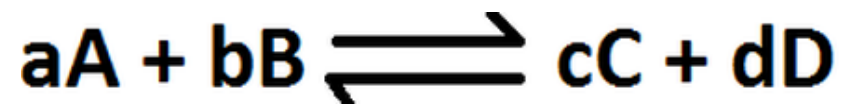
Se, se aumentar o volume (ou se, se diminuir a pressão) favorece-se a reação no sentido direto, aumentando a concentração de O_2 , porque nesse sentido há formação de maior nº de partículas.

Se, se diminuir o volume (ou se, se aumentar a pressão) favorece-se a reação no sentido inverso, no sentido de formação de menor nº de partículas, aumentando a concentração de 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



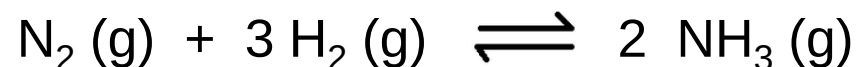
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[X]: representa a concentração de X em mol/L ou mol/dm³.

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_2 e 1 mol de N_2 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	$[\text{N}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{NH}_3]$	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 $[\text{NH}_3]$ e com a diminuição de $[\text{N}_2]$ e de $[\text{H}_2]$, 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**:

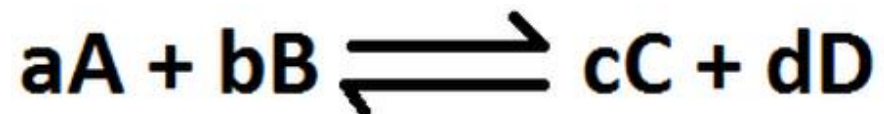
$$Q = K$$

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



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

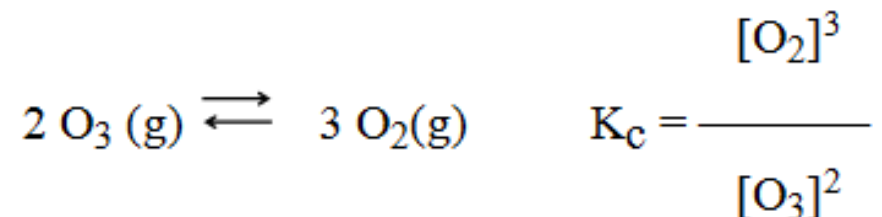
A constante de equilíbrio de uma dada reação, K_c , tem como numerador o produto das concentrações dos produtos da reação, e como denominador o produto das concentrações dos reagentes. As concentrações são as concentrações do sistema em equilíbrio.

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.

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.

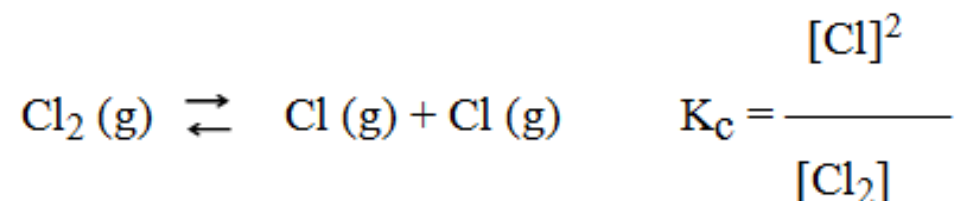
(i) **Se $K \gg 1$** (Ex.: $K_c = 2,54 \times 10^{12}$), como no sistema seguinte a 2300°C:



então, a mistura de O_3 e O_2 em equilíbrio a essa temperatura contém muito mais O_2 do que 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 $K_c = 1,4 \times 10^{-38}$:

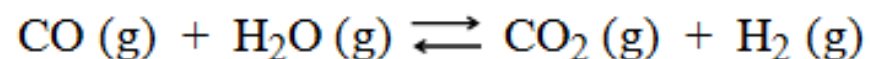


Esta mistura em equilíbrio a esta temperatura é composta maioritariamente por moléculas de Cl_2 e por uma pequena quantidade de átomos de Cl: ***equilíbrio muito deslocado no sentido dos reagentes – reação pouco extensa no sentido direto.***

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°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 reacções 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 reacção 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 CaCO_3 como o 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:

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

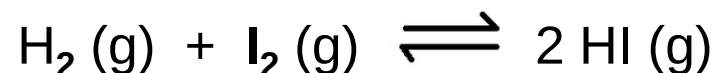
e designamos por K_c uma "nova" constante de equilíbrio, expressa apenas em termos da concentração de CO_2 .

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 H_2 , 0,146 mol de 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 H_2 e 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. Consequentemente, 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.