



# *Equilíbrio Químico*

*Hiram Araujo*

Este documento tem nível de compartilhamento de acordo com a licença 3.0 do [Creative Commons](http://creativecommons.org).



<http://creativecommons.org.br>  
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/br/legalcode>

### Equilíbrio Químico

#### Introdução

Nem todas as reações químicas ocorrem em um único sentido e muitas delas são reversíveis, em maior ou em menor extensão. No início de um processo reversível, a reação ocorre no sentido do consumo dos reagentes e da formação dos produtos, porém, logo que se formam algumas moléculas do produto, a reação no sentido inverso começa a ocorrer também. Quando as concentrações dos reagentes e dos produtos deixam de variar com o tempo, o processo atingiu o equilíbrio. Todos os sistemas em equilíbrio químico são dinâmicos, ou seja, as reações químicas continuam a ocorrer simultaneamente na mesma velocidade no sentido da formação dos produtos (sentido direto) e dos reagentes (sentido inverso), mas as suas concentrações ficam constantes.



Ainda não entendeu?

Pois é, o EQUILÍBRIO QUÍMICO é um dos conceitos mais importantes no estudo da Química e a maior dificuldade para a sua abordagem reside na compreensão de uma reação que está em um constante “movimento”, se deslocando dos reagentes para os produtos e vice-versa, e ao mesmo tempo ter as concentrações das espécies se mantendo invariáveis.

Existem no mundo macroscópico algumas situações que podemos utilizar para entender o conceito de equilíbrio. O cabo de guerra, uma brincadeira de criança, nos ajuda a pensar. Imagine dois grupos de crianças disputando o cabo de guerra... caso haja homogeneidade entre eles, não observaremos qualquer tipo de mudança. Pelo contrário, não obstante a força que façam, a impressão é de que ambos os grupos estão parados. Nesse caso, qualquer pequena ação sobre um dos grupos acarretaria numa mudança, que passaria a ser observada. Por exemplo, suponha que um indivíduo adulto e saudável entrasse na brincadeira e passasse a puxar a corda juntamente com um dos grupos de crianças. Provavelmente a corda iria tender para o seu lado, significando que a entrada de um agente externo na brincadeira alterou o equilíbrio previamente estabelecido. Outra situação na qual a introdução de um fator externo alteraria o equilíbrio seria considerar o mesmo grupo de crianças em uma quadra com piso

liso, sendo que um dos grupos estaria calçado com tênis e outro com sapatos com solado de couro. Nesse caso, qual dos grupos venceria o cabo de guerra?

Os sistemas em equilíbrio químico não são muito diferentes disso, pois as concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes, mas, na realidade, as “forças” que impulsionam as moléculas dos reagentes e produtos a se converterem entre si continuam a atuar com mesma intensidade, porém, em sentidos contrários (direto e inverso), fazendo com que a “força total” do sistema seja nula. No caso das reações químicas, essa força é a energia livre de Gibbs (G). Em termos termodinâmicos, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) do sistema, (que é igual à diferença de energia livre dos produtos e à energia livre dos reagentes), é equacionada pelo seguinte balanço:

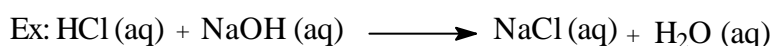
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia,  $\Delta S$  é a variação da entropia e T é a temperatura em graus na escala absoluta. Quando  $\Delta G$  for igual a zero o sistema estará em equilíbrio. Então, se nós conhecermos bem os fatores que alteram o equilíbrio de uma reação química, como a temperatura, é possível controlá-los para uma condição mais favorável, a fim de aumentar o rendimento dos produtos desejados em um determinado processo químico. Por isso, é muito importante conhecer o conceito de equilíbrio químico.

### Processos Reversíveis e processos irreversíveis

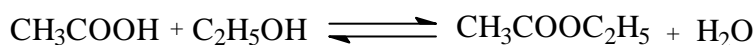
Alguns processos químicos são considerados reversíveis e outros irreversíveis. Mas o que é isso, afinal?

As reações irreversíveis são as reações nas quais os reagentes são convertidos em produtos, não havendo reação no sentido inverso.



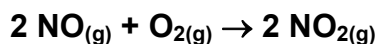
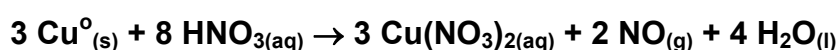
As reações reversíveis são as reações nas quais os reagentes são convertidos em produtos e os produtos são convertidos em reagentes até se chegar a um equilíbrio quando as velocidades em ambos os sentidos se igualam.

Ex: Reações de Esterificação



Nos processos reversíveis, os reagentes começam a ser consumidos, formando os produtos. E no ponto de equilíbrio, os reagentes não são completamente consumidos e coexistem com os produtos em maior ou em menor extensão. A cada nova formação de moléculas dos produtos, novas moléculas dos reagentes são igualmente formadas.

Um caso de equilíbrio químico interessante é o da dimerização do  $\text{NO}_2$ . O dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) é um gás de coloração castanho avermelhado gerado, por exemplo, na reação do cobre metálico com ácido nítrico a quente, em presença de oxigênio. As reações são as seguintes:



Suponha, então, que pudéssemos recolher esse gás castanho avermelhado e confiná-lo num recipiente. Depois de decorrido um determinado tempo, a sua cor mais intensa iria sumir gradativamente até estabilizar em um tom castanho bem suave (Figura 1).

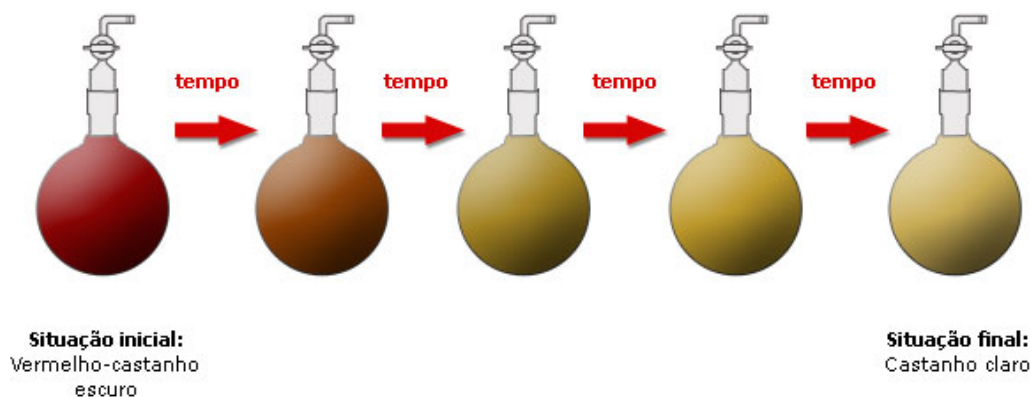


Figura 1

Se o  $\text{NO}_2$  é um gás que tem coloração castanho-avermelhada, podemos considerar que as moléculas desse gás são responsáveis pela coloração. Então, quanto mais moléculas estiverem presentes em um determinado recipiente, mais concentrado estará o gás e mais “forte” será a sua cor.

Assim, podemos admitir que a diminuição da concentração de  $\text{NO}_2$  estaria associada com a diminuição da coloração e que o processo de “perda” de  $\text{NO}_2$  parou de ocorrer, na medida em que a tonalidade da cor estabilizou.

Será que a concentração de  $\text{NO}_2$  diminuiu por que esse gás escapou do frasco? Ou será que o  $\text{NO}_2$  se transformou numa outra substância sem cor?

A primeira hipótese poderia ser logo descartada, desde que tivéssemos tomado o cuidado de vedar bem o frasco para impedir o vazamento do gás.

A segunda hipótese é passível de explicação: o tetróxido de dinitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) poderia ser formado a partir da dimerização do  $\text{NO}_2$ , ou seja, cada duas moléculas de  $\text{NO}_2$  se juntariam e formariam uma molécula de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (Figura 2). Na medida em que outras moléculas de  $\text{NO}_2$  fossem reagindo, a sua concentração iria diminuir e, conseqüentemente, a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_4$  iria aumentar. Dessa forma, a coloração resultante da mistura  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  ficaria mais fraca, pois o  $\text{N}_2\text{O}_4$  é um gás incolor, e somente o  $\text{NO}_2$ , agora em menor concentração, seria o responsável pela tonalidade castanho-avermelhada.

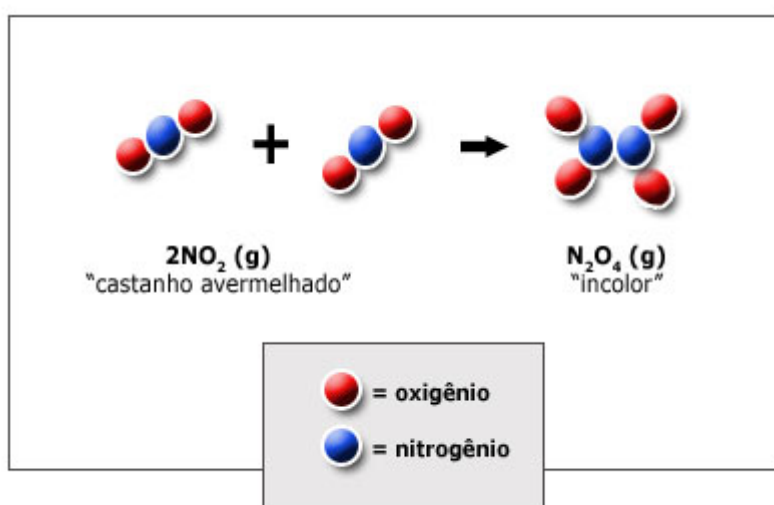


Figura 2

Para confirmar essa hipótese, poderíamos fazer o inverso, ou seja, obteríamos o  $\text{N}_2\text{O}_4$  e aprisionaríamos esse gás em um recipiente. Após um determinado tempo poderíamos observar a formação de uma coloração no frasco até estabilizar num tom castanho bem suave (Figura 3).

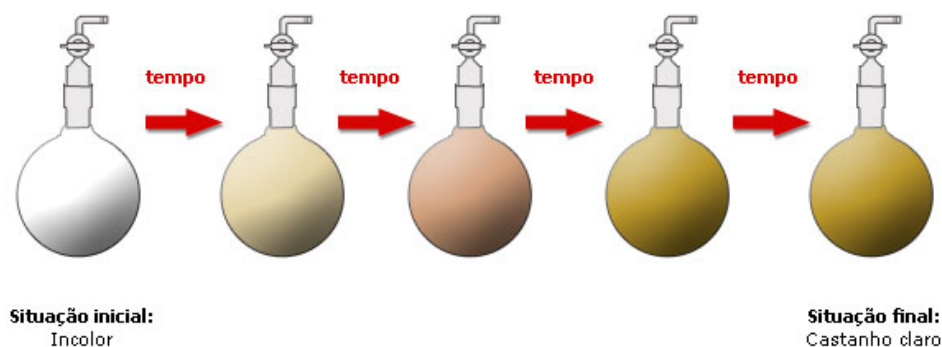
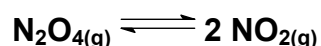


Figura 3

Em ambos os casos observaríamos, inicialmente, uma mudança na coloração em decorrência do consumo de  $\text{NO}_2$  (caso a cor desapareça) ou da formação de  $\text{NO}_2$  (caso a cor se intensifique). Também em ambos os casos observaríamos que, no estado final, a cor se estabilizaria, indicando que o equilíbrio químico foi atingido, já que nenhuma mudança aparente estaria ocorrendo.

É nesse ponto que podemos compreender melhor o estado do equilíbrio químico, pois a estabilização da cor significa que as concentrações não estão variando, mas no fundo as reações continuam a ocorrer em ambos os sentidos, com a mesma velocidade. A seta dupla  $\rightleftharpoons$  significa que à medida em que uma molécula de  $\text{N}_2\text{O}_4$  se decompõe gerando duas moléculas de  $\text{NO}_2$ , outras duas moléculas de  $\text{NO}_2$  se juntam para formar o  $\text{N}_2\text{O}_4$  novamente na mesma velocidade e assim por diante...



### A constante de equilíbrio

Pense agora nos seguintes experimentos ①, ② e ③, realizados a  $100^\circ\text{C}$ . No experimento ① foram colocados no recipiente fechado  $0,100 \text{ mol/L}$  de  $\text{N}_2\text{O}_4$  e nenhuma quantidade de  $\text{NO}_2$ . No experimento ② foram colocados uma mistura de  $0,100 \text{ mol/L}$  de  $\text{NO}_2$  e  $0,100 \text{ mol/L}$  de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . No experimento ③ foram colocados somente  $0,100 \text{ mol/L}$  de  $\text{NO}_2$ . Após um determinado tempo, a coloração do gás estabilizou dentro de cada recipiente, indicando que o sistema entrou em equilíbrio, e então as concentrações de  $\text{NO}_2$  e de  $\text{N}_2\text{O}_4$  foram medidas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

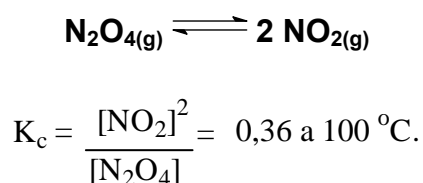
Experimento	Concentrações iniciais (mol/L)		Concentrações no equilíbrio (mol/L)		Razão das concentrações no equilíbrio	
	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ] / [N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ] <sup>2</sup> / [N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]
①	0	0,100	0,120	0,040	3,00	0,360
②	0,100	0,100	0,160	0,070	2,29	0,366
③	0,100	0	0,071	0,014	5,07	0,360

Tabela 1

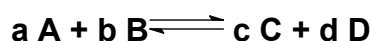
Você seria capaz de prever em qual(is) experimento(s) a cor iria se intensificar com o tempo? E em qual recipiente a cor ficaria mais intensa, depois do equilíbrio ter sido atingido?

A princípio, os resultados dos experimentos parecem não ter muita lógica e nenhuma relação entre si. As concentrações no equilíbrio de NO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não são iguais. Os valores da razão das concentrações  $[\text{NO}_2] / [\text{N}_2\text{O}_4]$  não são parecidos uns com os outros.

Por outro lado, é possível constatar, na Tabela 1, que a razão das concentrações no equilíbrio em termos de  $[\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]$ , é um valor constante de 0,36 em média. Esse valor constante é independente do número de mol do reagente ou do produto (o “entre colchetes” [ ] significa sempre “concentração de... medida em mol/L”). Esse valor é denominado de Constante de Equilíbrio,  $K_c$ , para essa reação a 100°C.  $K_c$  tem a ver com a molecularidade da reação, ou seja, o expoente 2 para o termo [NO<sub>2</sub>] nessa equação é igual ao seu coeficiente estequiométrico na equação reversível.



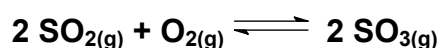
Desta forma, a equação da Constante de Equilíbrio pode ser descrita genericamente a partir da seguinte reação reversível na qual a, b, c, d são os coeficientes estequiométricos das espécies A, B, C, D. Logo, a Constante de Equilíbrio para uma determinada temperatura é:



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

$K_c$  tem um valor específico para uma dada reação química e temperatura (o subscrito c indica que a constante de equilíbrio é definida em termos de concentração). Observe que os produtos estão no numerador e os reagentes no denominador e que, matematicamente, quanto maior o valor do numerador, maior o valor de  $K_c$ , isto é, maior a tendência de formação de produtos.

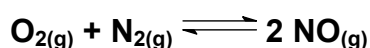
Então, se o valor da constante de equilíbrio for muito alto ( $K_c \gg \gg 1$ ) significa que o equilíbrio está deslocado para a direita da seta indicada pela reação, favorecendo a formação dos produtos. Por exemplo, a reação de formação do anidrido sulfúrico em meio gasoso a partir do anidrido sulfuroso e do oxigênio a 25°C é altamente favorecida, significando que pelo menos um dos reagentes será “quase” que completamente consumido no final do processo.



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = 9,9 \times 10^{25} \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

Por outro lado, se a constante de equilíbrio for muito pequena ( $K_c \ll \ll 1$ ) significa que os produtos “quase” não foram formados, como na reação de formação do monóxido de nitrogênio a partir do nitrogênio e do oxigênio a 25°C. Na atmosfera existem quantidades insignificantes de NO e enormes quantidade de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ . Isso é fundamental, em termos ambientais, pois se o valor de  $K_c$  para essa reação fosse um pouco maior, o oxigênio presente na atmosfera poderia ser drasticamente consumido e seria fatal para a vida.





$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2]} = 4,0 \times 10^{-30} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Mas, quando é que sabemos que o equilíbrio foi atingido?

Para isso, precisamos acompanhar a reação e determinar as concentrações dos reagentes e dos produtos de tempos em tempos, ou seja, retirar alíquotas do meio reacional e quantificar os produtos e os reagentes. Quando as concentrações deixarem de variar com o tempo, significa que o equilíbrio foi atingido. A Figura 6 mostra o resultado de um experimento no qual os resultados da análise a cada hora, dos reagentes A e B e do produto C foram colocados no gráfico em função do tempo. Os reagentes A e B diminuíram com o tempo, enquanto que o produto C foi formado. O equilíbrio foi atingido em aproximadamente 10h de reação (Figura 4).

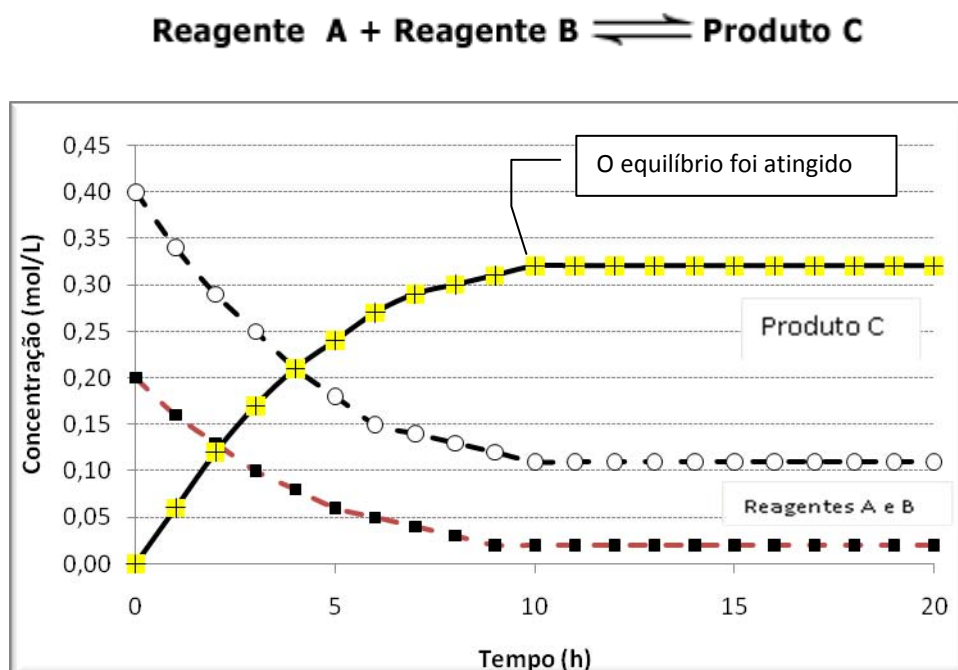


Figura 4

Você consegue compreender por que as sentenças abaixo acerca de um equilíbrio químico são corretas (✔) ou incorretas (✘)?

- ✔ **A velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa.**
- ✔ **Ambas as reações (direta e inversa) ocorrem simultaneamente (trata-se de um equilíbrio dinâmico).**
- ✔ **No estado de equilíbrio, as características macroscópicas do sistema (desde que fechado) não se alteram.**
- ✔ **No estado de equilíbrio, os reagentes coexistem com os produtos.**
- ✘ **Quanto maior for a constante de equilíbrio, mais rápida será a reação.**
- ✘ **No estado de equilíbrio, as concentrações dos produtos e reagentes são iguais.**

### Previsão do sentido da reação a partir da Constante de Equilíbrio

Para verificar se uma reação está em equilíbrio, bastaria fazer a análise química do meio reacional e com os resultados das concentrações dos reagentes e dos produtos, calcular o quociente da reação ( $Q_c$ ) e comparar com o valor de  $K_c$  na mesma condição de temperatura da reação em questão a fim de saber se haverá tendência de consumo de reagentes ou de produtos até o equilíbrio ser atingido (Figura 5). Os valores de  $K_c$  de muitas reações são conhecidos e encontrados em livros e catálogos. O quociente da reação,  $Q_c$ , é igual à expressão da Constante de Equilíbrio, porém para concentrações dos reagentes e produtos fora do sistema em equilíbrio.

**$[\text{NO}_2] = 0,005 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,045$ ;  $K_c = 4,6 \times 10^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ .**

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

$Q_c < K_c$  significa que a reação ainda não terminou e deverá ainda formar os produtos e consumir os reagentes até atingir o equilíbrio.

$[\text{NO}_2] = 0,22 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,17$ ;  $K_c = 4,6 \times 10^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 1,3 \times 10^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

$Q_c > K_c$  significa que a reação passou do ponto e tenderá a consumir os produtos e formar os reagentes.

$[\text{NO}_2] = 0,038 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,012$ ;  $K_c = 4,6 \times 10^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 3,8 \times 10^{-3} \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

$Q_c \cong K_c$  significa que a reação está próxima do equilíbrio. Como o valor  $Q_c$  é um pouco menor do que  $K_c$ , significa que a concentração dos produtos ainda irá aumentar mais um pouco, até estabilizar.

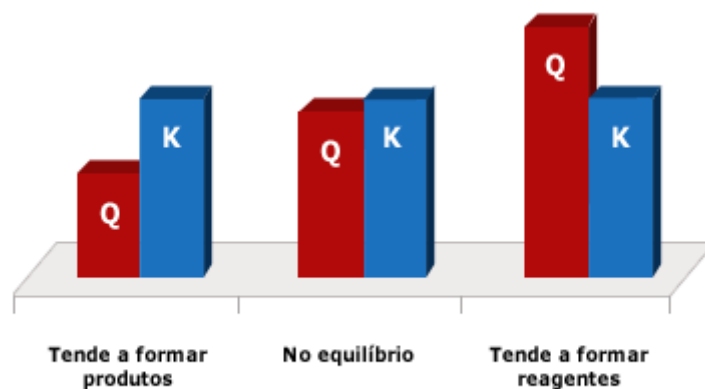
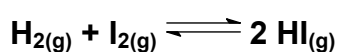


Figura 5

Vamos ver se você entendeu mesmo!

Uma mistura de hidrogênio e iodo foi introduzida em um reator aquecido a 500 K para formar iodeto de hidrogênio. Após um determinado tempo, uma análise da mistura reacional mostrou a seguinte composição  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L de  $H_2$ ;  $2,5 \times 10^{-3}$   $I_2$  e  $2,0 \times 10^{-2}$  de HI. Considerando  $K_c = 160$  a 500 K, a mistura reacional está em equilíbrio?

Lembre-se que para calcular o quociente  $Q_c$ , precisamos montar e balancear a equação:



$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{[2,0 \times 10^{-2}]^2}{[5,0 \times 10^{-3}][2,5 \times 10^{-3}]} = 31,6$$

$Q > K$  significa que a reação ainda não atingiu o equilíbrio, irá consumir hidrogênio e iodo e formar mais iodeto de hidrogênio. No entanto, é conveniente frisar que não seria possível a partir do valor de  $Q_c$  determinar o tempo que o equilíbrio seria atingido.

### Previsões de concentrações em equilíbrio a partir da Constante de Equilíbrio

Através da Constante de Equilíbrio é possível determinar que concentrações as espécies teriam quando o equilíbrio tivesse sido atingido. Tomemos como exemplo a reação de decomposição do pentacloreto de fósforo. Para essa reação, a 250°C,  $K_c$  vale 1,8. Suponha que 1,5 mol de  $PCl_5$  foi colocado em um recipiente de 500 mL. Quais seriam as concentrações dos reagentes e dos produtos, em mol/L. Qual seria a composição da mistura quando o sistema tiver entrado em equilíbrio?

Para responder a pergunta é necessário, primeiramente, calcular a concentração em mol/L e montar um quadro que ajude a elucidar o problema. Nele estarão os dados iniciais e, representados por  $x$ , as quantidades em mol/L que reagiu (subtraindo) ou que formou (somando) a partir do início do processo (Tabela 2).

A concentração inicial é 1,5 mol  $PCl_5$  em 0,5 L, correspondente a 3,0 mol/L. As concentrações de  $PCl_3$  e  $Cl_2$  são nulas no início da reação. As concentrações em mol/L das substâncias, no equilíbrio, são  $[PCl_5] = (3,0 - x)$  mol/L;  $[PCl_3] = x$  mol/L;  $[Cl_2] = x$  mol/L, ou seja, para cada  $x$  mol de  $PCl_5$  consumido ( $-x$ )  $x$  mol de cada produto é formado ( $+x$ ).

	PCl <sub>5</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	PCl <sub>3</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)
Início	3,0		0	0
Reagentes consumidos	-x			
Produtos formados			+x	+x
no equilíbrio	3,0 - x		+ x	+ x

Tabela 2

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{[X][X]}{3,0 - X} = \frac{X^2}{3,0 - X} = 1,8$$

Logo,

$$x^2 + 1,8x - 5,40 = 0 \quad ; \quad x = 1,59 \text{ e } -3,39$$

Como o valor de concentração não pode ser negativo, o valor de x considerado será 1,59:

$$[\text{PCl}_5] = 3,00 - x = 3,00 - 1,59 = \mathbf{1,41 \text{ mol/L}}$$

$$[\text{PCl}_3] = x = \mathbf{1,59 \text{ mol/L}}; [\text{Cl}_2] = x = \mathbf{1,59 \text{ mol/L}}$$

Vamos ver outro exemplo. Em um recipiente de 500 mL foi introduzida uma mistura de 0,40 mol de I<sub>2</sub> e 0,25 mol de H<sub>2</sub> a 430°C. Nessa temperatura, K<sub>c</sub> vale 54,3. Quais seriam as concentrações das espécies envolvidas nessa reação após o equilíbrio ter sido atingido?

Primeiramente, vamos calcular as concentrações em mol/L dos reagentes, no início:

$$[I_2] = 0,40 \text{ mol}/0,5\text{L} = \mathbf{0,80 \text{ mol/L}}; \quad [H_2] = 0,25 \text{ mol}/0,5 \text{ L} = \mathbf{0,50 \text{ mol/L}}$$

De acordo com a estequiometria da reação, para cada x mol de iodo e de hidrogênio consumidos 2x mol de iodeto de hidrogênio são formados. Agora vamos montar o quadro:

	$I_2$	$H_2$	$\rightleftharpoons$	2 HI	
Início	0,80	0,50		0	
Reagentes consumidos	- x	-x			
Produtos formados				+2x	
no equilíbrio	0,8 - x	0,5 - x		+ 2x	

Tabela 3

No equilíbrio, as concentrações em mol/L de cada uma das substâncias são:

$$[I_2] = (0,8-x) \text{ mol/L}; [H_2] = (0,5-x) \text{ mol/L}; [HI] = 2x \text{ mol/L}.$$

$$\text{Logo, } K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = \frac{2x^2}{[0,8 - x][0,5 - x]} = \frac{2x^2}{[0,4 - 1,3x + x^2]} = 54,3$$

Desenvolvendo a equação e extraindo a raiz quadrada, temos:

$$54,3 x^2 - 70,6 x + 21,7 \Rightarrow x = 0,46$$

No equilíbrio, as concentrações são:

$$[I_2] = (0,80 - 0,46) = 0,34 \text{ mol/L};$$

$$[H_2] = (0,50 - 0,46) = 0,04 \text{ mol/L};$$

$$[HI] = 2 \times 0,46 = 0,92 \text{ mol/L}.$$

Se fossemos representar em um gráfico os valores obtidos, teríamos o resultado da variação da concentração com o tempo  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$  ilustrado na Figura 6).

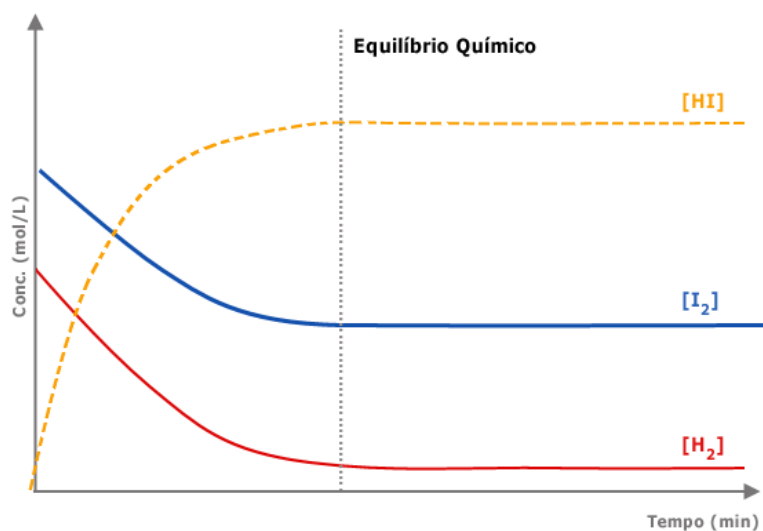
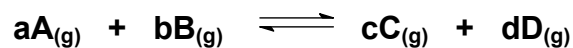


Figura 6

### Constante de Equilíbrio em Termos de Pressões Parciais

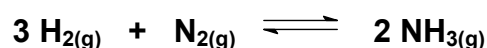
Além de representarmos a Constante de Equilíbrio em termos de concentração em mol/L, é possível representar também em termos de pressões parciais, num sistema gasoso, porque elas são diretamente proporcionais às concentrações em mol/L.

Nesse caso, a Constante de Equilíbrio é conhecida como  $K_p$ , explicitada em termos das pressões parciais de cada um dos componentes, de acordo com o exemplo genérico abaixo:



$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

Da mesma forma que o  $K_c$ , conhecendo as pressões parciais dos gases envolvidos e a equação da reação, sempre é possível determinar o  $K_p$ . Uma das reações mais estudadas num sistema gasoso é a do processo Haber-Bosch, empregado na produção industrial de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio:



Portanto, a Constante de Equilíbrio em termos de pressão parcial,  $K_p$ , pode ser definida como:

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{H_2})^3 (p_{N_2})}$$

Se tivermos os valores de pressão parcial, no equilíbrio, experimentalmente, iguais a 0,40 atm para o gás hidrogênio, 0,80 atm para o gás nitrogênio, e 1,60 atm para o gás amônia, o  $K_p$  será determinado matematicamente por:

$$K_p = \frac{1,60^2}{0,40^3 \cdot 0,80} = 50 \text{ atm}^{-2}$$



Duas coisas são importantes de se retirar da equação acima:

1. O valor elevado para o  $K_p$  indica que a reação tende à formação de produtos. Nesse caso, favorece a formação de gás amônia.
2. A unidade do  $K_p$  é dada em termos de pressão parcial, ou seja, em atm. No entanto, assim como no caso do  $K_c$ , é comum utilizar o valor do  $K_p$  sem unidades.

Em um sistema gasoso, às vezes, definimos a Constante de Equilíbrio em termos de concentração e, às vezes, em termos de pressões parciais. No entanto, é possível fazer a interconversão de ambas, utilizando-se a equação de Clapeyron:

$$PV = nRT$$

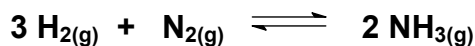


$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Onde  $\Delta n$  = número total de mol dos produtos – número total de mol dos reagentes); R é igual a  $8,21 \times 10^{-2}$  atm/mol.K e T é a temperatura em Kelvin.

Por exemplo, calcule  $K_c$  a 1.000 K na reação de formação de amônia a partir dos gases hidrogênio e nitrogênio ( $K_p = 50$ ).

Nesse caso  $\Delta n = (2-4) = -2$ :



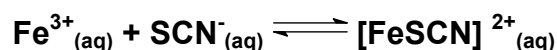
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{50}{(8,21 \cdot 10^{-2} \cdot 1000)^{-2}} = 3,37 \cdot 10^5$$

## Equilíbrio em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos

Equilíbrio químico no qual todas as substâncias que fazem parte da mesma fase ou estado físico é chamado de equilíbrio homogêneo. Os sistemas gasosos estudados até então representam um equilíbrio homogêneo:

$\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(\text{g})} ;$ $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(\text{g})} ;$ $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
$3 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})} ;$ $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]}$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) ;$ $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2]}$

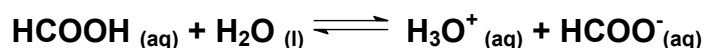
O sistema homogêneo pode ser exemplificado também quando todas as espécies em equilíbrio são solúveis num determinado solvente, como no caso da reação de formação do complexo de ferro III com o tiocianato em meio aquoso.



$$K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$$

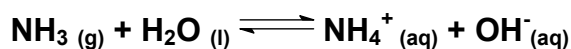
Também são exemplos de equilíbrio homogêneo:

A reação de desprotonação de ácido fraco em meio aquoso.



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{COO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

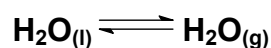
A reação de protonação de base fraca em meio aquoso.



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

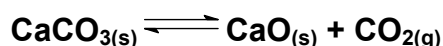
A concentração do solvente é constante, por isso a água não entra na expressão da constante do equilíbrio. Esses sistemas em equilíbrio são conhecidos como  $K_a$  e  $K_b$ , respectivamente.

O **equilíbrio heterogêneo** é aquele no qual pelo menos uma substância está em uma fase diferente das outras. Por exemplo, a pressão de vapor de um líquido é descrito como sendo a pressão exercida por um vapor quando ele está em um estado de equilíbrio dinâmico com seu líquido (líquido  $\rightleftharpoons$  vapor). Nesse caso, duas fases coexistem no sistema, então se trata de um equilíbrio heterogêneo. A pressão de vapor da água pode ser representada como um equilíbrio dinâmico heterogêneo entre a água líquida e a água de vapor. A água líquida não aparece na expressão porque, nesse caso, é uma constante.



$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Na decomposição térmica do calcário,  $\text{CaCO}_3$ , o equilíbrio é heterogêneo e depende somente da concentração de  $\text{CO}_2$  e da temperatura, e não das quantidades de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$ , já que são sólidos e suas concentrações são iguais às densidades das substâncias puras, portanto são constantes.



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

A existência de uma solução saturada de sal é outro exemplo de equilíbrio heterogêneo, porque o sal sólido insolúvel coexiste com seus íons na solução aquosa:



Tanto  $\text{CaF}_2$  sólido quanto o solvente (água) não aparecem na equação geral, como foi explicado anteriormente. No equilíbrio, as concentrações dos íons em solução são constantes a uma dada temperatura. Íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{F}^{-}$  continuam a formar  $\text{CaF}_2$  sólido, e o  $\text{CaF}_2$  sólido continua a se dissolver. Devido à taxa de precipitação e dissolução serem as mesmas, não há variação nas concentrações dos íons em solução, a menos que haja uma perturbação no equilíbrio, conforme será visto adiante.

#### Regras para escrever as Constantes de Equilíbrio:

- 1) As concentrações ou atividades dos produtos são sempre colocadas no numerador;
- 2) As concentrações ou atividades dos reagentes são sempre colocadas no denominador;
- 3) As concentrações dos gases são expressas como pressões parciais  $P$ , e das espécies dissolvidas, em concentrações molares,  $[ ]$ ;
- 4) As pressões parciais ou concentrações são elevadas às potências dos coeficientes estequiométricos da reação balanceada;
- 5) Elimine os sólidos ou líquidos puros e qualquer solvente da expressão.

### Nomes específicos para a Constante de Equilíbrio:

- Para reações químicas na fase gasosa que usam pressões parciais:  $K_p$
- Dissociação da água: constante de dissociação da água,  $K_w$
- Dissociação de ácidos com a água: constante de dissociação de ácidos,  $K_a$
- Reações de base com a água: constante de dissociação de bases,  $K_b$
- Sistemas envolvendo soluções saturadas de sais em meio aquoso: produto de solubilidade,  $K_{ps}$

### Perturbação de Equilíbrio: Princípio de Le Chatelier

Henry Louis Le Chatelier, 1850-1936 foi um químico francês que trabalhou principalmente com a Termodinâmica e seus estudos tiveram grande impacto na Química e na Física. Em 1888, formulou o Princípio de Le Chatelier, que passamos a estudar agora e dizem respeito aos fatores que deslocam o equilíbrio químico.

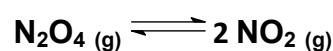
Em essência, os principais fatores são a concentração, a pressão e a temperatura. Formalmente, o princípio pode ser assim descrito: *“Quando se aplica uma força em um sistema em equilíbrio, ele tende a se reajustar no sentido de diminuir os efeitos dessa força”*.

Os sistemas em equilíbrio químico são dinâmicos e passíveis de responder às mudanças nas condições sob as quais ocorrem as reações. Se uma reação química está em equilíbrio, vai tender a permanecer nesse estado e se a reação química não estiver em equilíbrio vai tender a alcançar o equilíbrio.

Se uma mudança nas condições da reação aumenta a taxa na qual os reagentes se transformam em produtos, então a composição do equilíbrio se ajusta até que a taxa da reação inversa aumente para igualar com a nova taxa no sentido direto. Se a mudança reduz a taxa da reação no sentido direto, então os produtos se decompõem em reagentes, até que as duas taxas se igualem novamente.

### Efeito da Concentração

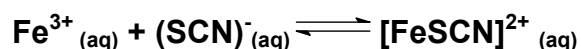
Considere novamente como exemplo a reação de formação do dióxido de nitrogênio com a mistura dos gases num recipiente mantido à temperatura e pressão constantes:



Esperamos que a reação iniciasse até que reagentes e produtos estivessem em equilíbrio e com concentrações constantes. O que deveria acontecer se uma quantidade maior de qualquer uma dessas substâncias fosse introduzida no recipiente?

De acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio vai tender a se ajustar para minimizar o aumento provocado no número de moléculas dos reagentes ou dos produtos. O equilíbrio seria afetado, as concentrações mudariam até o sistema se reajustar e restabelecer o equilíbrio. Se fosse injetado  $N_2O_4$ , por exemplo, o sistema procuraria um novo equilíbrio, consumindo o  $N_2O_4$  e formando mais  $NO_2$ . Dizemos que o equilíbrio foi deslocado para a direita (reação direta) e o consumo dos reagentes vai acontecendo até que o equilíbrio se restabeleça. Uma situação inversa ocorreria caso adicionasse  $NO_2$ .

Considere agora o equilíbrio de formação do complexo  $[FeSCN]^{2+}$  que produz uma coloração vermelha na solução. Os íons ferro III ( $Fe^{3+}$ ) e tiocianato ( $SCN^-$ ) não produzem essa coloração. O equilíbrio é dado por:



Imagine agora se nós misturarmos uma solução de tiocianato de sódio ( $NaSCN$ ) com uma solução de nitrato férrico ( $FeCl_3$ ). O que aconteceria?

A solução iria adquirindo uma coloração vermelha característica do complexo  $[FeSCN]^{2+}$  até estabilizar, de acordo com a reação em equilíbrio. Repare que os íons  $Na^+$  e  $NO_3^-$  não aparecem na equação, pois são meros espectadores e não participam da reação de formação do complexo.

Mas, e se for o caso de adição de mais  $(SCN)^-$ , o que ocorre?

É simples: haveria uma perturbação no equilíbrio previamente estabelecido e um novo equilíbrio seria alcançado. O excesso de tiocianato reagiria com  $Fe^{3+}$ , formando mais  $[FeSCN]^{2+}$ . A cor vermelha se intensificaria, ou seja, a reação se deslocaria para a direita no sentido da formação do produto. Novamente, um novo estado de equilíbrio seria alcançado pelo sistema, porém com o mesmo valor de  $K_c$ .

Podemos resumir o efeito da concentração no equilíbrio químico da seguinte forma:

- Acréscimo de reagentes, a reação se desloca no sentido dos produtos (para a direita);
- Acréscimo de produtos, a reação se desloca no sentido dos reagentes (para a esquerda).
- Retirada de reagentes, a reação se desloca no sentido inverso, para a esquerda;
- Retirada de produtos, deslocamento no sentido da reação direta, para a direita.

### Efeito da Pressão

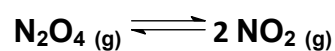
Todos os equilíbrios químicos são afetados em alguma extensão pela pressão exercida no sistema, porém, na maioria dos casos, a Constante de Equilíbrio varia muito pouco com a pressão. Obviamente, só podemos considerar a influência da pressão em sistemas onde esteja presente algum gás. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, um equilíbrio na fase gasosa responde a um aumento na pressão, fazendo com que a reação se desloque no sentido em que diminua esse aumento na pressão.

De acordo com a equação de Clapeyron, P e V são inversamente proporcionais.

$$PV=nRT \Leftrightarrow P = \frac{n}{V}RT$$

O termo  $n/V$  é a concentração do gás e varia diretamente com a pressão. Quanto maior for a pressão, menor será o volume e vice-versa.

Consideremos, ainda, o mesmo exemplo do  $\text{NO}_2$  num recipiente em equilíbrio num cilindro com um êmbolo móvel, tal qual uma seringa de injeção com a ponta vedada.



Se aumentarmos a pressão empurrando o êmbolo, o volume irá diminuir, logo, as concentrações de ambas as espécies ( $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) aumentarão, já que o número de mol será o mesmo. Como a concentração de  $\text{NO}_2$  está elevada ao quadrado na expressão da constante do equilíbrio, o aumento da pressão provoca um aumento maior no numerador do que no denominador e o sistema não estará mais em equilíbrio, aumentando o quociente  $Q_c$ :

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

(ambas as concentrações aumentam com a diminuição do volume)

Dessa forma,  $Q_c$  ficaria maior do que  $K_c$ , então, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, a reação iria se deslocar para o sentido inverso, diminuindo o valor de  $Q_c$  até o equilíbrio se restabelecer ( $Q_c = K_c$ ).

Além do mais, dois mol de gás ocupam o dobro do volume de um mol de gás. Logo, o aumento da pressão irá contrair o volume total, favorecendo a formação do lado que tiver o maior número de mol e, por outro lado, a diminuição da pressão irá expandir o volume total favorecendo o lado que tiver o menor número de mol.

Podemos simplificar da seguinte forma o efeito da pressão:

- **A diminuição da pressão desloca o equilíbrio no sentido da expansão do sistema (maior número de mol de gás).**

#### **MENOR PRESSÃO = EXPANSÃO DE VOLUME:**

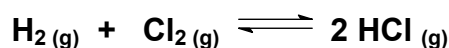
**Reação deslocada no sentido do produto (2 NO<sub>2</sub>) que tem um maior número de mol.**

- **O aumento da pressão desloca o equilíbrio no sentido da contração do sistema (menor número de mol de gás).**

#### **MAIOR PRESSÃO = CONTRAÇÃO DE VOLUME:**

**Reação deslocada no sentido do reagente (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) que tem um menor número de mol.**

Mas, se numa reação não ocorrer variação no número de mol? Observe a seguinte reação:

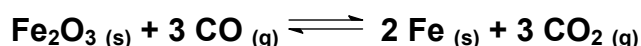


O número de mol, antes e depois, é o mesmo. Não ocorre nenhuma alteração em termos de quantidade de moléculas. Assim, a pressão não exercerá nenhuma influência sobre o deslocamento do equilíbrio dessa reação.



A pressão só exercerá influência em sistemas que possuam algum gás ou em sistemas gasosos que tenham alguma variação no número de moléculas.

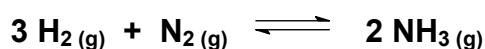
Por exemplo, em que sentido haverá deslocamento, se aumentarmos a pressão na reação de obtenção de ferro metálico a partir de minério de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )?



Nesse caso, o equilíbrio não será afetado por variações de pressão, pois o número de mol de gás é o mesmo em ambos os sentidos (3 CO versus 3  $\text{CO}_2$ ). Lembre-se de que esse sistema é heterogêneo, logo, a pressão não vai atuar nos sólidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e Fe.

Vamos ver, então, se você entendeu.

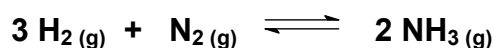
Para aumentar a produção de amônia no processo Haber-Bosch deve-se aplicar pressões ALTAS ou BAIXAS?



Se você pensou em alta pressão, ACERTOU! Pois o número de mol dos reagentes é maior, logo os reagentes ocupam um volume maior dentro do recipiente, então a compressão do volume total favorecerá a aproximação das moléculas do hidrogênio com o nitrogênio e, conseqüentemente, formação de amônia. O processo industrial para a produção de amônia realmente usa pressões de 250 atm ou mais.

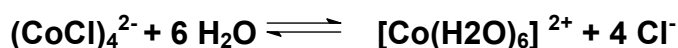
### Efeito da Temperatura

Para entendermos bem o efeito da temperatura, vamos recordar um conceito básico: reações exotérmicas e endotérmicas. As reações exotérmicas são aquelas que, ao ocorrerem, liberam energia para o meio. Se uma reação é exotérmica (libera calor), tal como no processo Haber-Bosch de produção de amônia, então a diminuição de temperatura vai favorecer a produção de amônia porque o calor gerado na reação tende a minimizar a diminuição da temperatura.



$$\Delta H = - 91,8 \text{ kJ}$$

No caso de uma reação endotérmica, acontece o inverso. A temperatura do meio diminui, porque a energia do meio é absorvida. Por exemplo, a reação de formação do cloro complexo de cobalto (II) é endotérmica. O aquecimento provoca o deslocamento do equilíbrio para o lado dos reagentes e a solução torna-se azul. O resfriamento favorece a reação exotérmica, a formação do aquo complexo e solução se torna rosa. Na verdade, qualquer reação em que é necessário o fornecimento de energia é uma reação endotérmica.



← sentido endotérmico

Azul

Rosa

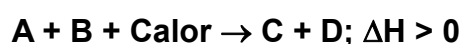
sentido exotérmico →

Aquecimento

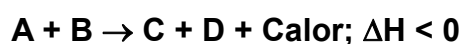
Resfriamento

Resumindo:

- Um **aumento da temperatura** desloca o **equilíbrio** para a **reação endotérmica**.



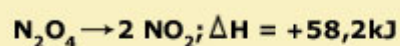
- Uma **diminuição da temperatura** desloca o **equilíbrio** para a **reação exotérmica**.



Então, se a temperatura aumenta e a reação endotérmica absorve energia, a reação tem tendência a se deslocar em direção ao lado que consuma esta energia adicionada. Caso contrário, se a temperatura diminui, a tendência da reação é se deslocar para o lado em que a energia é liberada.

Um exemplo fácil de observar é o processo de evaporação da água. A água líquida encontra-se em equilíbrio com a água no estado vapor. Porém, ao se aumentar a temperatura, a reação desloca-se para o lado endotérmico da reação, isto é, para a água no estado vapor, como uma forma de absorver a energia fornecida.

Pense agora novamente no frasco contendo a mistura  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{NO}_2$ .



no sentido da formação do produto



no sentido da formação do reagente

Figura 7

Se a temperatura aumentasse, a coloração iria se intensificar ou diminuir?

### Efeito do Catalisador

A presença de um catalisador (ou inibidor) num sistema não altera o equilíbrio, uma vez que o mesmo apenas aumenta (ou diminui) a velocidade da reação (tanto da reação direta como da inversa), alterando somente a energia de ativação de ambas as reações. Portanto, o **catalisador não desloca equilíbrio**, apenas **diminui o tempo necessário para atingi-lo**.

## RESUMINDO

Dada a reação genérica:  $a A_{(g)} + b B_{(g)} \rightleftharpoons c C_{(g)} + d D_{(g)}$

ALTERAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO	DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO
<b>Adição de reagente</b>	No sentido dos produtos →
<b>Adição de produto</b>	No sentido dos reagentes ←
<b>Retirada de reagente</b>	No sentido dos reagentes ←
<b>Aumento da pressão</b>	No sentido da contração do volume = menor número de mol
<b>Diminuição da pressão</b>	No sentido da expansão do volume = maior número de mol
<b>Aumento da temperatura</b>	No sentido da reação endotérmica = absorve calor
<b>Diminuição da temperatura</b>	No sentido da reação exotérmica = libera calor
<b>Adição de catalisador</b>	Não desloca o equilíbrio

Tabela 4

Tente fazer o exercício a seguir: analise o diagrama de energia abaixo que representa a reação genérica em equilíbrio.

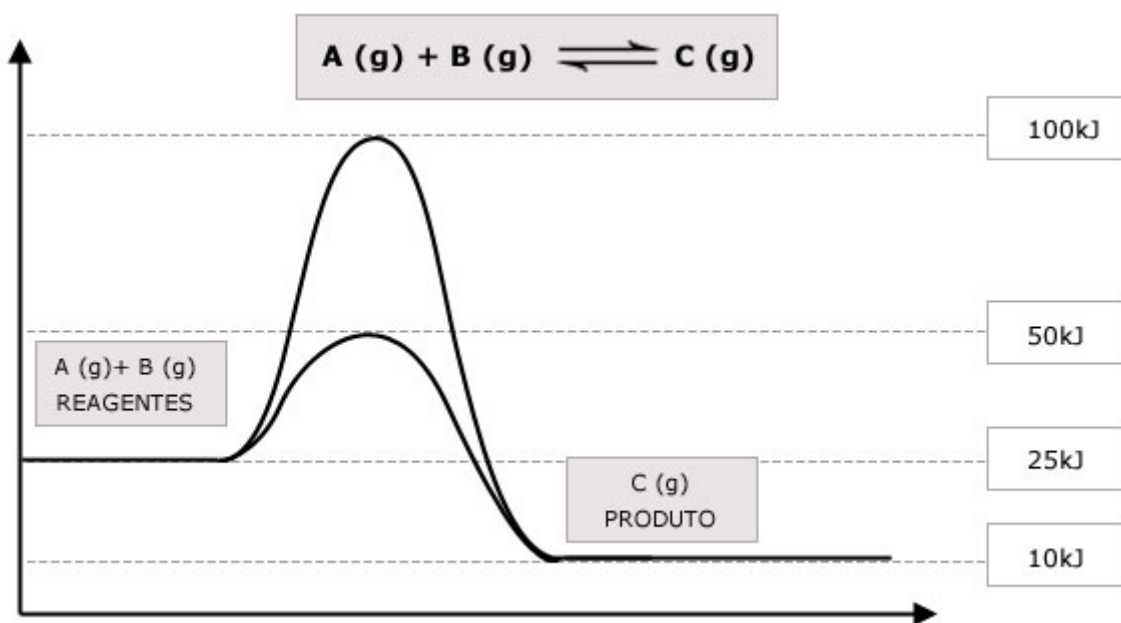


Figura 8

**A reação é exo ou endotérmica?**

Exotérmica no sentido da formação do produto C.

Endotérmica no sentido inverso.

**Qual é o valor da variação de entalpia no sentido da formação do produto C?**

$$\Delta H = -15 \text{ kJ}$$

**Energia de ativação sem catalisador no sentido da formação do produto C?**

$$E_a = (100 - 25) = +75 \text{ kJ}$$

**O abaixamento da energia de ativação com catalisador no sentido da formação do produto C foi de:**

$$\Delta E_a = (50 - 25) = +25 \text{ kJ}$$

### O que aconteceria no equilíbrio se:

- Adicionasse mais reagente A?

$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$  iria consumir o excesso do reagente A e o reagente B, formando maior quantidade de produto C.

- Aumentasse a pressão?

$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ ; nesse caso, tem dois volumes de gás reagindo (2 mol de reagentes) produzindo um volume de gás (1 mol de produto), logo, o aumento da pressão provocaria um deslocamento no sentido direto, aumentando a concentração de C.

- Aumentasse a temperatura?

$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ , aumentando a temperatura, estaríamos cedendo calor ao sistema, então deslocaríamos no sentido endotérmico que, nesse caso, é o sentido inverso.

- Acrescentasse catalisador?

Não haveria deslocamento. Se o sistema estivesse em equilíbrio não iria ocorrer nada. Caso contrário, se ainda não estivesse em equilíbrio, esse seria atingido de forma mais rápida, ou seja, em menor tempo, pois iria diminuir a energia de ativação do sistema em 25 kJ.