

© Valentim M.B.Nunes, Instituto Politécnico de Tomar, Dez/1997

NOÇÕES GERAIS

de

EQUILÍBRIO em REACÇÕES QUÍMICAS

1. GENERALIDADES SOBRE CINÉTICA QUÍMICA

A partir da nossa experiência quotidiana, verificamos que as reacções químicas ocorrem com velocidades muito diferentes. Por exemplo, a explosão de um gás doméstico (reacção como o oxigénio do ar) demora milisegundos, a combustão completa de uma vela demora alguns minutos, e a decomposição da madeira alguns meses ou anos. A área científica que estuda a velocidade das reacções químicas designa-se por *cinética química*.

1.1. Velocidade das reacções químicas

Durante uma reacção química, as concentrações das espécies envolvidas variam com o tempo. Na figura 1 mostra-se como varia a concentração de um dado reagente R com o tempo, no decurso de uma reacção química. A velocidade da reacção varia ao longo do tempo. A velocidade em cada instante, ou seja, a *velocidade instantânea*, v , é dada por:

$$v = \pm \frac{d[X]}{dt}$$

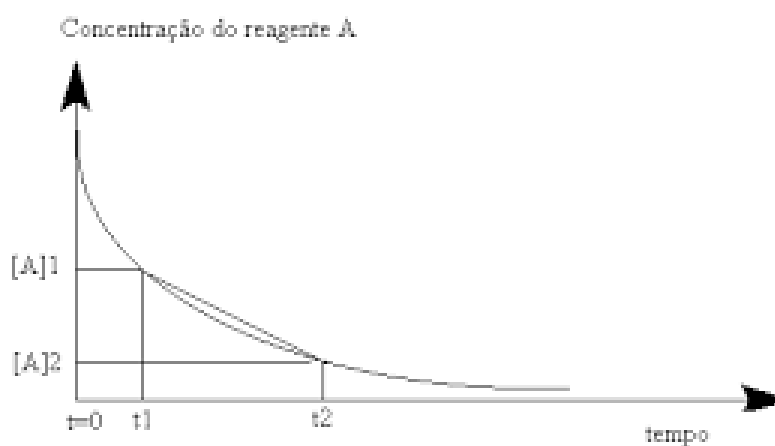
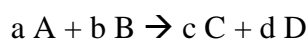


Figura 1. Variação da concentração de um reagente R no decurso de uma reacção química. A velocidade da reacção pode ser medida pela tangente à curva em cada instante.

A velocidade instantânea é a derivada da concentração dos reagentes ou produtos da reacção, X, em ordem ao tempo, t. Na equação anterior, o sinal - aplica-se aos reagentes e o sinal + aos produtos (uma vez que se convencionou que as velocidades são sempre positivas).

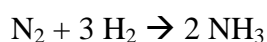
A velocidade de uma reacção pode ser definida relativamente a qualquer reagente ou produto da reacção, tendo em atenção a estequiometria da reacção. Para uma reacção genérica:



a velocidade da reacção pode escrever-se:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Para o caso da reacção de síntese do amoníaco:



podemos exprimir a velocidade da seguinte forma:

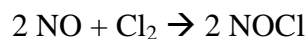
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = - \frac{d[N_2]}{dt}$$

1.2. Ordem de reacção

As velocidades de reacção variam com a concentração inicial dos reagentes. Quando uma reacção apresenta uma variação do tipo:

$$v = k \times c$$

onde c é a concentração, diz-se que a reacção é de 1ª ordem. Quando $v = k \times c^2$ ou $v = k \times c_1 \times c_2$, diz-se que é de 2ª ordem. Conhecem-se ainda reacções de 3ª ordem, como a seguinte:



em que a velocidade de reacção é dada por:

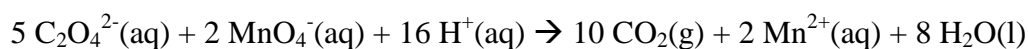
$$v = k \times [NO]^2 \times [Cl_2]$$

A expressão que relaciona a velocidade de reacção com as concentrações é designada por **lei de velocidade da reacção** e a constante k é designada por **constante de velocidade**.

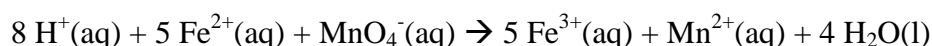
1.3. Factores que afectam a velocidade de uma reacção

A velocidade de uma reacção química depende de muitos factores, como sejam a natureza dos reagentes, concentração, pressão, temperatura, meio onde decorre a

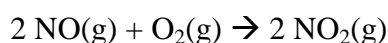
reacção e utilização de catalisadores. Observemos alguns exemplos. A reacção seguinte,



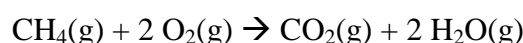
é uma reacção muito lenta, enquanto a reacção seguinte é extremamente rápida:



Em fase gasosa, a reacção,



é moderada, enquanto a reacção,



é muito lenta.

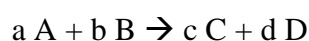
De um modo geral, as reacções que envolvem a quebra e formação de muitas ligações químicas tendem a ser lentas à temperatura ambiente. Um dos factores com maior influência é precisamente a **temperatura**.

2. EQUILÍBRIO EM REACÇÕES QUÍMICAS

O estudo do equilíbrio em reacções químicas, para além da sua importância fundamental, tem ainda larga aplicação em processos industriais.

Quando misturamos substâncias químicas que podem reagir em proporções estequiométricas, podemos considerar duas situações:

a) a reacção ocorre com consumo quase completo dos reagentes, i.é, há conversão completa de reagentes em produtos da reacção:



b) os reagentes não se convertem totalmente em produtos da reacção. As concentrações dos reagentes diminuem ao longo do tempo, enquanto a reacção prossegue, até que, ao fim de um certo tempo, t_{eq} , atingem um valor constante no tempo (fig 2):

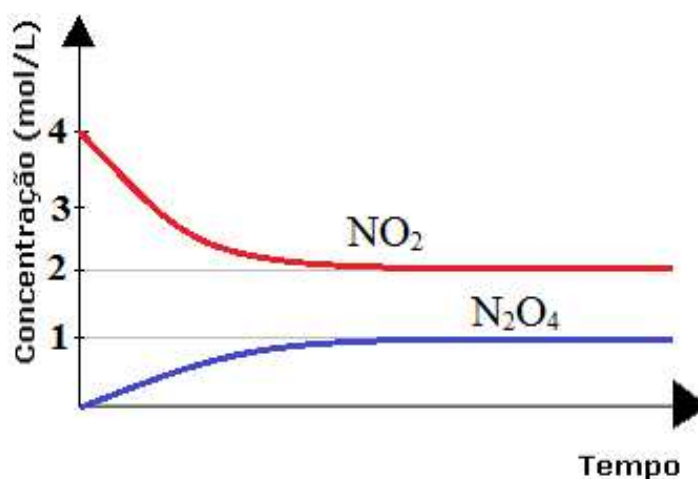
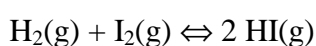


Figura 2. Variação da concentração de reagentes e produtos da reacção ao longo do tempo para a reacção $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$

Isto significa que foi atingido um estado de **equilíbrio químico**. Attingido o estado de equilíbrio químico, isso não significa que a reacção química “parou”, mas sim que a velocidade da reacção no sentido directo é igual à velocidade da reacção no sentido inverso.

Considere-se a reacção simples entre o hidrogénio e o Iodo:

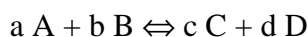


Ao fim de algum tempo de reacção verifica-se experimentalmente que as concentrações das espécies presentes permanecem constantes, tendo-se pois atingido o equilíbrio. As concentrações de equilíbrio podem relacionar-se através da seguinte expressão:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

K é designada por **constante de equilíbrio** da reacção, e realaciona as concentrações de reagentes e produtos da reacção após atingido o equilíbrio.

Para uma reacção genérica,



temos:

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

Esta expressão pode ser deduzida através da **lei da acção de massas**. No equilíbrio, a velocidade da reacção no sentido directo é igual à velocidade de reacção no sentido inverso:

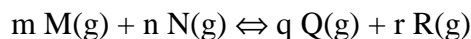
$$k[A]^a [B]^b = k'[C]^c [D]^d$$

onde k e k' são as constantes de velocidade da reacção no sentido directo e no sentido inverso. Obtem-se então:

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

O valor de K é uma medida da extensão da reacção (o que não tem nada a ver com a velocidade!!). Para qualquer reacção, K só depende da *temperatura*, e é independente das concentrações iniciais quer de reagentes quer dos produtos da reacção.

Geralmente as concentrações são expressas em molaridade, mol/l. Para reacções em fase gasosa pode utilizar-se a constante de equilíbrio em função da pressões parciais, K_p . Para uma reacção em fase gasosa do tipo,



a constante de equilíbrio, K_p , vem:

$$K_p = \frac{P_Q^q \times P_R^r}{P_M^m \times P_N^n}$$

Se admitirmos que todos os gases são perfeitos, i.é, obedecem à *equação dos gases perfeitos*, $pV = nRT$, então a relação entre as duas constantes é:

$$K_p = K \times (RT)^{\Delta n}, \Delta n = q + r - (m + n)$$

Conhecendo a constante de equilíbrio a uma dada temperatura, podemos calcular a composição do sistema após atingido o equilíbrio. Consideremos de novo a reacção anterior entre o hidrogénio e o iodo. Para diferentes concentrações iniciais, podemos ter as seguintes concentrações de equilíbrio:

		$[\text{H}_2]/M$	$[\text{I}_2]/M$	$[\text{HI}]/M$
<i>1ª Reacção</i>	<i>inicio, t = 0</i>	1	1	0
	<i>equil., t = t_{eq}</i>	1 - x	1 - x	2x
<i>2ª Reacção</i>	<i>inicio, t = 0</i>	2	1	0
	<i>equil., t = t_{eq}</i>	2 - x	1 - x	2x
<i>3ª Reacção</i>	<i>inicio, t = 0</i>	1	2	1
	<i>equil., t = t_{eq}</i>	1 - x	2 - x	1 + 2x

Em todos os casos, o valor de x é tal que K permanece constante!

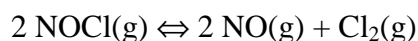
Outro parâmetro importante é o **quociente de reacção**, χ . O valor de χ pode ser calculado em qualquer instante da reacção, e para um reacção genérica é dado por:

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

em que as concentrações são concentrações *fora* do equilíbrio. Podem então ocorrer as seguintes situações:

- $\chi = K$, o que significa que há uma situação de equilíbrio químico
- $\chi < K$, o que significa que a partir desse instante a reacção vai evoluir no sentido da formação de produtos da reacção.
- $\chi > K$, o que implica que a reacção vai decorrer no sentido da formação de reagentes.

Exercício resolvido 1. A seguinte reacção:



foi estudada a 462 °C e a volume constante de 1l. Colocaram-se inicialmente 2 moles de NOCl no recipiente. Quando foi atingido o equilíbrio haviam 0.66 moles de NO. Calcular a constante de equilíbrio a esta temperatura.

Resolução: Para resolver o exercício vamos construir a seguinte tabela:

	<i>NOCl</i>	<i>NO</i>	<i>Cl₂</i>
<i>Concentração inicial</i>	2	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>Varição</i>	-0.66	+0.66	+0.33
<i>Concentração no equilíbrio</i>	<i>1.34</i>	0.66	<i>0.33</i>

A constante de equilíbrio pode então se calculada, dando:

$$K = \frac{(0.66)^2 \times 0.33}{(1.34)^2} = 8 \times 10^{-2}$$

Exercício resolvido 2. Um mole de H_2 e 1 mole de I_2 são introduzidos num vaso de 2 litros de capacidade. A reacção é $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$. Para esta reacção $K = 55.3$, a uma dada temperatura. Quais são as concentrações após atingido o equilíbrio?

Resolução: Construímos de novo uma tabela como a seguinte:

	H_2	I_2	HI
Concentração no início	1/2	1/2	0
Variação	-x	-x	+2x
Concentração no equilíbrio	0.5 - x	0.5 - x	2x

A constante de equilíbrio vem então:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.5-x)(0.5-x)} = 55.3$$

Resolvida a equação obtem-se $x = 0.394$. As concentrações de equilíbrio são então:

$$[H_2] = 0.106 \text{ mol/l}$$

$$[I_2] = 0.106 \text{ mol/l}$$

$$[HI] = 0.788 \text{ mol/l}$$

3. FACTORES QUE AFECTAM O EQUILÍBRIO QUÍMICO

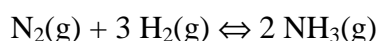
Os factores que afectam o equilíbrio químico são a *temperatura*, a *pressão* (ou o volume) e a *variação da composição* (concentração) de equilíbrio. A influência de cada uma destas variáveis pode ser sintetizada num célebre princípio da Química, o *Princípio de Le Chatelier*:

Quando se altera um dos factores de que depende um equilíbrio químico, este desloca-se de modo a minimizar a alteração introduzida

3.1. Efeito da concentração

A variação da concentração de um dos constituintes do equilíbrio provoca uma alteração na composição do sistema, embora o valor de K , para uma dada temperatura, permaneça constante!

Consideremos a seguinte reacção para a síntese do amoníaco:



Se por exemplo, após atingido o equilíbrio, aumentarmos a concentração de azoto, o equilíbrio vai deslocar-se no sentido directo (formação de amoníaco) de modo a minimizar a alteração introduzida. Se por exemplo for removido parte do amoníaco formado, o equilíbrio vai de novo deslocar-se no sentido directo, opondo-se à perturbação introduzida. Isto é a base, em termos industriais, das *purgas* e *reciclagens*. A figura seguinte mostra o processo de Haber para a síntese do amoníaco:

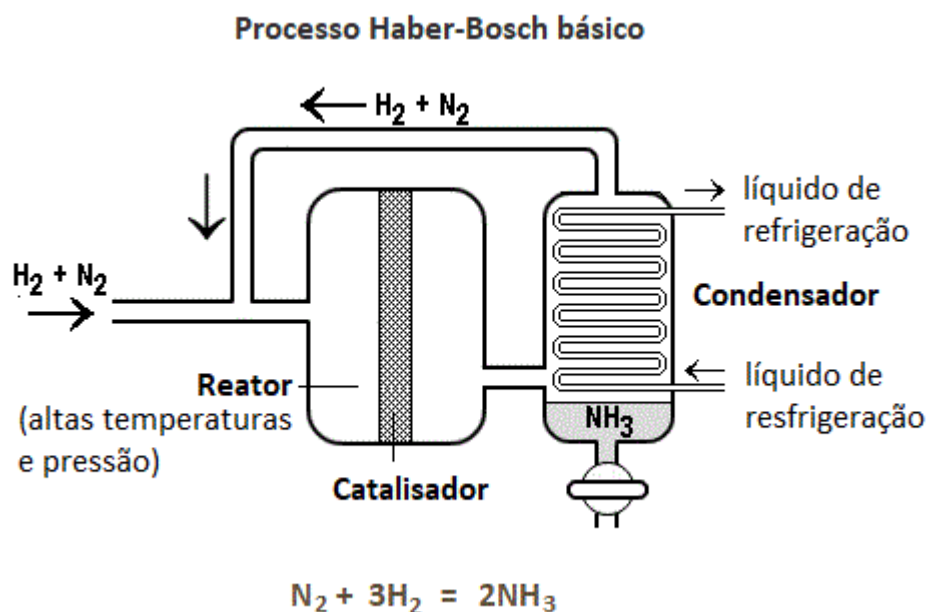


Figura 3. Síntese do amoníaco pelo processo de Haber

3.2. Efeito da temperatura

Consideremos a reacção química genérica:



Este é o exemplo de uma reacção com libertação de calor, ou **reacção exotérmica**. Para estas reacções, se aumentarmos a temperatura, o equilíbrio vai deslocar-se no sentido inverso (a reacção é extinta no sentido directo), e se diminuirmos a temperatura a reacção vai evoluir no sentido directo. A reacção é mais extensa a baixas temperaturas.

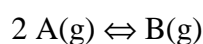
Consideremos agora uma reacção endotérmica, isto é, uma reacção que decorre com absorção de calor:



Neste caso, um aumento de temperatura favorece a reacção no sentido directo, pelo que a reacção é mais extensa a altas temperaturas.

3.3. Efeito da pressão

Uma vez que as fases condensadas (sólidos ou líquidos) são praticamente incompressíveis, a influência da pressão sobre o equilíbrio em reacções químicas só se manifesta quando existem gases que intervêm na reacção. Um aumento de pressão desloca o equilíbrio no sentido da formação do menor número possível de moléculas gasosas (de modo a minimizar a perturbação), enquanto uma diminuição da pressão tem o efeito contrário. Tomemos como exemplo a seguinte reacção:



Neste caso um aumento de pressão favorece a reacção no sentido directo, e uma diminuição da pressão favorece a reacção no sentido inverso.

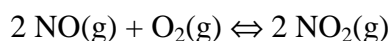
3.4. Comentário final

Para finalizar é importante deixar bem claro que a posição de equilíbrio de uma reacção química e a velocidade com que esta decorre são dois fenómenos distintos. Podemos ter reacções bastante extensas, mas muito lentas, ou reacções bastante rápidas, mas pouco extensas. Por vezes a cinética de um dado processo é desfavorável pelo que na indústria nem sempre se utilizam as condições de pressão e temperatura que conduzem a maiores graus de conversão dos reagentes.

Algumas reacções podem ser aceleradas recorrendo à utilização de **catalisadores**. Estes catalisadores não alteram contudo a constante de equilíbrio da reacção, pelo que o grau de conversão é o mesmo. Simplesmente a reacção é mais rápida.

EXERCÍCIOS SOBRE EQUILÍBRIO EM REACÇÕES QUÍMICAS

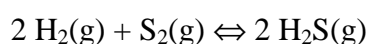
1. Considere o seguinte equilíbrio a 230 °C:



Numa dada experiência as concentrações de equilíbrio encontradas foram: $[\text{NO}] = 0.0542 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0.127 \text{ M}$ e $[\text{NO}_2] = 15.5 \text{ M}$. Calcular a constante de equilíbrio a esta temperatura.

Solução: $K = 6.44 \times 10^5$

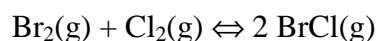
2. Considere o seguinte equilíbrio a 700 °C:



Análises mostraram que existiam 2.5 moles de H_2 , 1.35×10^{-5} moles de S_2 e 9.70 moles de H_2S , num recipiente de 12 litros, quando se atingiu o equilíbrio. Calcular a constante de equilíbrio para esta reacção.

Solução: $K = 1.34 \times 10^7$

3. Aqueceram-se 1 mole de $\text{Cl}_2(\text{g})$ e 1 mole de $\text{Br}_2(\text{g})$ num recipiente fechado de 2 dm^3 de capacidade. Quando o equilíbrio foi atingido 9.8% de Br_2 tinha sido consumido. Determinar à temperatura da experiência a constante de equilíbrio da reacção:

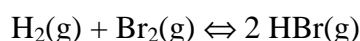


Solução: $K = 0.047$

4. Considere o exercício resolvido 2 da página 9. Quais serão as concentrações de equilíbrio, se colocarmos inicialmente 2 moles de HI, nos mesmos 2 litros de reactor?

Solução: $[H_2] = 0.106 \text{ M}$

5. A constante de equilíbrio para a reacção,



é 2.188×10^6 a $730 \text{ }^\circ\text{C}$. Começando a reacção com 3.2 moles de HBr, num recipiente de 12 litros, calcular as concentrações de equilíbrio de todas as espécies presentes.

Solução: $[H_2] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$

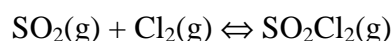
6. Em fase gasosa, e a uma dada temperatura, o $POCl_3$ sofre decomposição de acordo com a equação:



Aqueceram-se 1.5 moles de $POCl_3$ num recipiente fechado com 0.5 dm^3 de capacidade. A $250 \text{ }^\circ\text{C}$ o sistema atingiu o equilíbrio. Calcular: a) as concentrações de equilíbrio de cada composto e b) o grau de dissociação de $POCl_3$, sabendo que a esta temperatura a constante de equilíbrio é $K = 0.25$.

Solução: $[POCl_3] = 2.25 \text{ M}$; $\xi = 25\%$

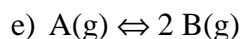
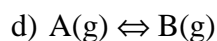
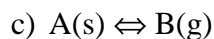
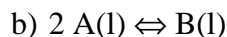
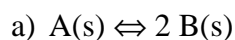
7. Considere o seguinte equilíbrio:



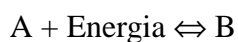
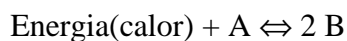
Diga como se desloca o equilíbrio quando:

- é adicionado Cl_2 ao sistema
- é removido SO_2Cl_2 do sistema
- é removido SO_2 do sistema

8. Explique de que forma um aumento de pressão afecta cada um dos seguintes equilíbrios químicos:

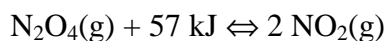


9. Considere os seguintes equilíbrios:



Preveja o efeito da temperatura em cada caso.

10. Num balão com 1 dm^3 de capacidade, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, introduziu-se N_2O_4 , tendo-se estabelecido o seguinte equilíbrio:

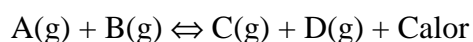


No equilíbrio existem 0.2 moles de dióxido de azoto, e o valor da constante de equilíbrio a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é $K = 0.1$.

- Calcular a quantidade de N_2O_4 introduzida no balão.
- A constante de equilíbrio para esta reacção à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ será superior ou inferior a 0.1? Justificar a resposta.

Solução: $n = 0.5$ moles

11. Os reagentes A e B de concentrações iniciais iguais a 0.8 mol/l, reagem lentamente de acordo com a equação:

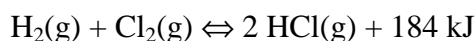


O equilíbrio foi atingido à temperatura de 80 °C, quando a concentração de D é 0.6 mol/l.

- Calcular a constante de equilíbrio
- Se a temperatura aumentar, o valor da constante de equilíbrio aumenta, diminui ou permanece constante? Justificar
- Qual o efeito da pressão sobre o equilíbrio? Explicar.

Solução: $K = 9$

12. Considere a seguinte equação química:



Num recipiente com 1 dm³, introduziram-se 1 mole de Cl₂ e 1 mole de H₂ à temperatura de 200 °C. Atingido o equilíbrio verificou-se que existiam no recipiente 0.65 moles de H₂.

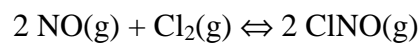
- Diga, justificando, qual a concentração de HCl no equilíbrio.
- Calcular a constante de equilíbrio a 200 °C
- Se a reacção decorrer a 100 °C, a concentração de equilíbrio de H₂ mantém-se? Justifique.

Solução: $K = 1.16$

13. Considere o equilíbrio em solução $A(aq) \rightleftharpoons B(aq)$, para o qual $K = 0.1$. Se por litro de solução misturarmos 0.1 moles de A e 0.1 moles de B, quais serão as concentrações de A e B após atingido o equilíbrio?

Solução: $[A] = 0.182 \text{ M}$

14. Num balão com 25 dm³ de capacidade foram encerrados 0.3 moles de NO(g), 0.2 moles de Cl₂(g) e 0.5 moles de ClNO(g). atingido o equilíbrio estavam presentes 0.6 moles de ClNO. O equilíbrio é traduzido pela equação:



- Calcular a constante de equilíbrio da reacção
- Explicar como varia a concentração de Cl₂(g) em equilíbrio, quando o volume do balão passa para 50 dm³.

Solução: $K = 1.5 \times 10^3$