

Equilíbrio Químico

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

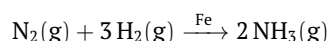
1 O equilíbrio químico	1
1.1 A reversibilidade das reações	1
1.2 O equilíbrio e a lei da ação das massas	2
1.3 A descrição termodinâmica do equilíbrio	3
2 As formas alternativas da constante de equilíbrio	5
2.1 Os múltiplos da equação química	5
2.2 As equações compostas	5
2.3 As concentrações molares dos gases	6
3 Os cálculos de equilíbrio	7
3.1 O progresso da reação	7
3.2 A direção da reação	7
3.3 Os cálculos com as constantes de equilíbrio	8
4 A resposta dos equilíbrios às mudanças das condições	9
4.1 A adição e remoção de reagentes	9
4.2 A compressão de uma mistura de reação	10
4.3 O equilíbrio e a temperatura	11

1 O equilíbrio químico

Como os equilíbrios físicos (Tópico 2D), todos os equilíbrios químicos são dinâmicos. Dizer que o equilíbrio químico é *dinâmico* significa dizer que, quando uma reação atingiu o equilíbrio, as reações direta e inversa continuam a ocorrer, mas os reagentes e os produtos estão sendo consumidos e recuperados com a mesma velocidade. O resultado é que a composição da mistura de reação permanece constante. Do ponto de vista termodinâmico, no equilíbrio não existe a tendência de formar mais reagentes ou mais produtos.

1.1 A reversibilidade das reações

Algumas reações, como a reação explosiva entre o hidrogênio e o oxigênio, parecem se completar, mas outras aparentemente param em um estágio inicial. Por exemplo, considere a reação que ocorre quando nitrogênio e hidrogênio são aquecidos sob pressão na presença de uma pequena quantidade de ferro:



No início, a reação produz amônia rapidamente, mas depois parece parar (Figura 1).

Como o gráfico mostra, mesmo que você espere um longo tempo, não mais ocorrerá formação de produto. O que realmente acontece quando a formação da amônia parece parar é que a velocidade da reação inversa,

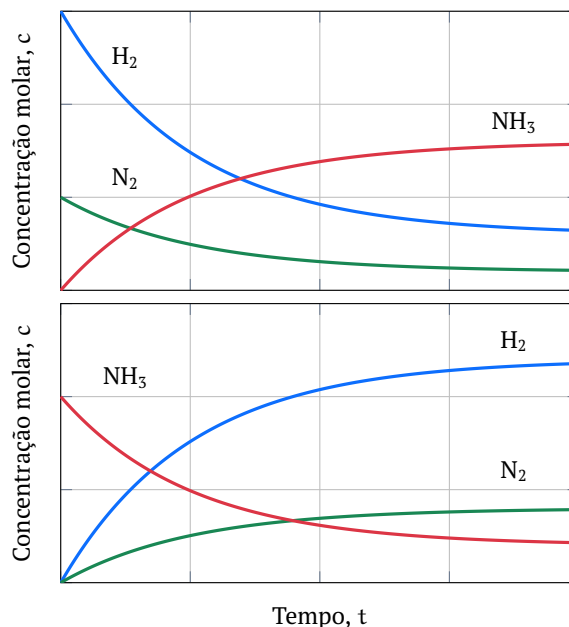
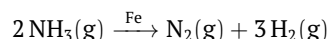
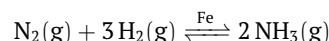


FIGURA 1 (a) Na síntese da amônia, as concentrações molares de N_2 e de H_2 decrescem e a de NH_3 aumenta com o tempo, até que finalmente elas atingem valores correspondentes a uma mistura na qual os três estão presentes e não ocorrem outras mudanças aparentes. (b) Se o experimento for repetido com amônia pura, ela se decompõe até atingir a composição de uma mistura de amônia, nitrogênio e hidrogênio. (Os dois gráficos correspondem a experimentos feitos em duas temperaturas diferentes; logo, eles correspondem a duas composições diferentes no equilíbrio.)

aumenta à medida que mais amônia se forma. A reação atinge o equilíbrio quando a amônia se decompõe na mesma velocidade em que é formada. O estado de equilíbrio dinâmico é expresso, como na discussão sobre equilíbrios físicos (Tópico 5A), substituindo a seta da equação pelos *arpões* que indicam o equilíbrio:



Todos os equilíbrios químicos são equilíbrios dinâmicos. Os equilíbrios dinâmicos são equilíbrios ativos, no sentido de reagirem a mudanças de temperatura e pressão e à adição ou remoção de uma quantidade de reagente, por menor que seja. Uma reação que não está ocorrendo (como a mistura de hidrogênio e oxigênio na temperatura e pressão normais) tem uma composição que não responde a pequenas mudanças das condições e, portanto, não está em equilíbrio.

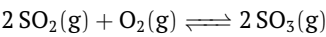
PONTO PARA PENSAR

Você pode pensar em um experimento que mostre que um equilíbrio químico é dinâmico? Pense, talvez, em usar isótopos radioativos.

As reações químicas atingem um estado de equilíbrio dinâmico no qual a velocidade das reações direta e inversa é a mesma e não há mudança de composição.

1.2 O equilíbrio e a lei da ação das massas

Em 1864, os noruegueses Cato Guldberg (um matemático) e Peter Waage (um químico) descobriram a relação matemática que sumaria a composição de uma mistura de reação em equilíbrio. Como um exemplo do trabalho deles, acompanhe os dados da reação entre SO₂ e O₂:



Em cada um desses cinco experimentos, cinco misturas de três gases com composições iniciais diferentes foram preparadas e atingiram o equilíbrio em 1000 K. A composição das misturas no equilíbrio e a pressão total, P, foram determinadas.

P _{SO₂} /bar	P _{O₂} /bar	P _{SO₃} /bar	K
0,660	0,390	0,084	0,04
0,038	0,220	0,004	0,04
0,110	0,110	0,007	0,04
0,950	0,880	0,180	0,04
1,440	1,980	0,410	0,04

Inicialmente, os dados pareciam não fazer sentido. Guldberg e Waage, entretanto, notaram uma relação extraordinária. Eles descobriram (usando a notação atual) que o valor da quantidade

$$K = \frac{(P_{\text{SO}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{SO}_2}/P^\circ)^2(P_{\text{O}_2}/P^\circ)}$$

era aproximadamente o mesmo em todos os experimentos, independentemente das composições iniciais. Aqui, P_j é a pressão parcial do gás J no equilíbrio e P° = 1 bar é a pressão padrão.

ATENÇÃO Observe que K não tem unidades, porque as unidades de P_j são canceladas pelas unidades de P° em todos os termos.

Deste ponto em diante, essa expressão será escrita de forma mais simples, como

$$K = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}}$$

em que P_j é tomado como o valor numérico da pressão parcial de J em bars.

Guldberg e Waage obtiveram o mesmo valor de K no equilíbrio para todas as composições iniciais da mistura de reação. Esse importante resultado mostra que K é característico da composição da mistura de reação no equilíbrio, em uma dada temperatura. K é a **constante de equilíbrio da reação**. A **lei de ação das massas** resume esse resultado.

Para a reação



entre gases ideais, a constante

$$K = \frac{(P_{\text{A}}/P^\circ)^a (P_{\text{B}}/P^\circ)^b}{(P_{\text{C}}/P^\circ)^c (P_{\text{D}}/P^\circ)^d} \tag{1}$$

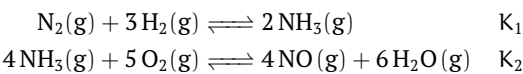
é característica da reação (em uma dada temperatura), em que P_j representa os valores numéricos das pressões parciais (em bars) no equilíbrio. Observe que os produtos aparecem no numerador e os reagentes, no denominador. Além disso, cada valor de pressão parcial é elevado a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico da equação química.

TABELA 1 Atividades químicas

Substância	Atividade	Simplificado
gás ideal	$a_j = P_j/P^\circ$	$a_j = P_j$
soluto diluído	$a_j = [J]/c^\circ$	$a_j = [J]$
solvente	$a_j = 1$	$a_j = 1$
sólido ou líquido	$a_j = 1$	$a_j = 1$

EXEMPLO 1 Determinação da expressão da constante de equilíbrio em fase gasosa

Escreva a expressão da constante de equilíbrio das reações.

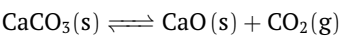


Etapa 1. Escreva a expressão da constante de equilíbrio.

$$K_1 = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3}$$

$$K_2 = \frac{(P_{\text{NO}})^4 (P_{\text{H}_2\text{O}})^6}{(P_{\text{NH}_3})^4 (P_{\text{O}_2})^5}$$

Uma medida diferente de concentração é usada para escrever as expressões das constantes de equilíbrio de reações que envolvem espécies que não são gases. Assim, para uma substância J que forma uma solução ideal, a pressão parcial na expressão de K é substituída pela molaridade [J] relativa à molaridade-padrão c° = 1 mol L⁻¹. Embora K devesse ser escrito em termos da razão sem dimensões [J]/c°, é comum escrever K em termos somente de [J] e interpretar cada [J] como a concentração sem as unidades mol L⁻¹. Os líquidos puros ou os sólidos não devem aparecer em K. Assim, ainda que CaCO₃(s) e CaO(s) participem do equilíbrio



eles não aparecem na expressão da constante de equilíbrio, que é K = P_{CO₂}/P° (ou, mais simplesmente, K = P_{CO₂}).

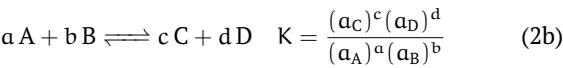
Essas regras empíricas podem ser resumidas pela introdução do conceito de **atividade**, a_j, de uma substância J:

Note que todas as atividades são números puros e, portanto, não têm unidades. Quando usamos a forma simplificada da constante de equilíbrio, a atividade é o valor numérico da pressão em bars ou o valor numérico da concentração molar em mols por litro.

O uso de atividades facilita escrever uma expressão geral para a constante de equilíbrio de qualquer reação:

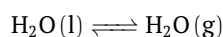
$$K = \left\{ \frac{(\text{atividade dos produtos})^{n_r}}{(\text{atividade dos reagentes})^{n_r}} \right\} \tag{2a}$$

Onde n_r são coeficientes estequiométricos adimensionais. Mais especificamente, para uma reaçãp generalizada, sem identificar as fases:

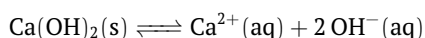


Como as atividades são adimensionais, K também é. Os equilíbrios químicos em que todos os reagentes e produtos estão na mesma fase são chamados de equilíbrios homogêneos. Os equilíbrios em sistemas com mais de uma fase são chamados

de equilíbrios heterogêneos. Um exemplo é o equilíbrio entre vapor de água e água líquida em um sistema fechado,



Nessa reação, existe uma fase gás e uma fase líquido. O equilíbrio entre um sólido e sua solução saturada é, também, heterogêneo:



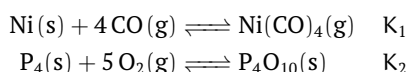
As constantes de equilíbrio das reações heterogêneas são também dadas pela expressão geral da Equação 2. Porém, lembre que a atividade dos sólidos ou dos líquidos puros é 1. Por exemplo, para a reação,

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} (a_{\text{OH}^{-}})^2}{\underbrace{a_{\text{CaO}(\text{OH})_2}}_{1 \text{ para um sólido puro}}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

É importante observar que o hidróxido de cálcio tem de estar presente para que o equilíbrio se estabeleça, mas ele não aparece na expressão da constante de equilíbrio.

EXEMPLO 2 Determinação da expressão da constante de equilíbrio heterogêneo

Escreva a expressão da constante de equilíbrio das reações.



Etapa 1. Escreva a expressão da constante de equilíbrio.

$$K_1 = \frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{(P_{\text{CO}})^4} \quad K_2 = \frac{1}{(P_{\text{O}_2})^5}$$

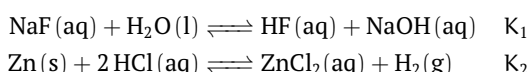
Algumas reações em solução envolvem o solvente como reagente ou produto. Quando a solução é muito diluída, a variação de concentração do solvente em virtude da reação é insignificante. Nesses casos, o solvente é tratado como uma substância pura e ignorado ao escrever K. Em outras palavras,

$$a_{\text{solvente}} = 1$$

Um último ponto a considerar é que, quando uma reação envolve compostos iônicos completamente dissociados em solução, a constante de equilíbrio deve ser escrita para a equação iônica simplificada, usando a atividade de cada tipo de íon. As concentrações dos íons espectadores se cancelam e não aparecem na expressão do equilíbrio.

EXEMPLO 3 Determinação da expressão da constante de equilíbrio iônico

Escreva a expressão da constante de equilíbrio das reações.



Etapa 1. Escreva a constante de equilíbrio.

$$K_1 = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^{-}]}{[\text{F}^{-}]} \quad K_2 = \frac{P_{\text{H}_2}[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^2}$$

Cada reação tem sua constante de equilíbrio característica, com um valor que só pode ser alterado pela variação da temperatura. O resultado empírico extraordinário, que será explicado nas próximas duas seções, é que, *independentemente da composição inicial de uma mistura de reação, a composição tende a se ajustar até que as atividades levem ao valor característico de K daquela reação, naquela temperatura.*

A composição de uma mistura de reação no equilíbrio é descrita pela constante de equilíbrio, que é igual às atividades dos produtos (elevadas a potências iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química balanceada da reação) divididas pelas atividades dos reagentes (elevadas a potências iguais a seus coeficientes estequiométricos).

1.3 A descrição termodinâmica do equilíbrio

A explicação termodinâmica da forma das constantes de equilíbrio é uma aplicação muito importante da termodinâmica. A explicação é baseada na energia livre de Gibbs (Tópico 2C) e no critério de equilíbrio, que diz que, com temperatura e pressão constantes, $\Delta G = 0$ (Figura 2).

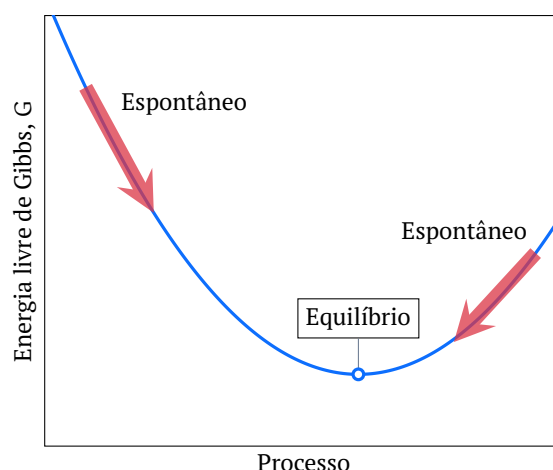


FIGURA 2 Variação da energia livre de Gibbs de uma mistura de reação com a composição. A mistura de reação tem a tendência espontânea de mudar na direção da menor energia livre de Gibbs. Observe que ΔG é a inclinação da linha em cada composição e que ΔG° é a diferença entre as energias livres padrão molares dos reagentes puros e dos produtos puros.

O valor de ΔG em um determinado ponto da reação é a diferença entre a energia livre de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes nas pressões parciais ou concentrações que eles têm naquele ponto, ponderadas pelos coeficientes estequiométricos interpretados como a quantidade em mols:

$$\Delta G_r = \sum_{\text{produtos}} n_r G_m - \sum_{\text{reagentes}} n_r G_m \quad (3)$$

As energias livres de Gibbs molares G_m dos reagentes e produtos mudam durante o curso da reação porque, quando somente os reagentes estão presentes, cada molécula é cercada por moléculas de reagentes, mas, quando os produtos se formam, o ambiente de cada molécula também é alterado. Como todos os valores de G_m mudam, ΔG varia com o andamento da reação. Vimos no Tópico 2D que a energia livre de Gibbs molar de um gás ideal, J, está relacionada à pressão parcial, P_J , por

$$G_{m,J} = G_{m,J}^\circ + RT \ln \left(\frac{P_J}{P^\circ} \right)$$

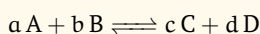
Argumentos termodinâmicos (que não serão reproduzidos aqui) mostram que uma expressão semelhante se aplica a solutos e substâncias puras. Em cada caso, podemos escrever a energia livre de Gibbs molar de uma substância J como

$$G_{m,J} = G_{m,J}^{\circ} + RT \ln a_J \quad (4)$$

O valor de ΔG em qualquer ponto da reação pode ser expresso a partir da composição da mistura de reação naquele ponto.

COMO ISSO É FEITO?

Para encontrar a expressão de ΔG_r° da reação



Insira a Equação 4b para cada substância na Equação 3b:

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= + \left\{ \overbrace{cG_{m,C} + dG_{m,D}}^{\text{produtos}} \right\} - \left\{ \overbrace{aG_{m,A} + bG_{m,B}}^{\text{reagentes}} \right\} \\ &= + \left\{ c \left[G_{m,C}^{\circ} + RT \ln a_C \right] + d \left[G_{m,D}^{\circ} + RT \ln a_D \right] \right\} \\ &\quad + \left\{ a \left[G_{m,A}^{\circ} + RT \ln a_A \right] - b \left[G_{m,B}^{\circ} + RT \ln a_B \right] \right\} \end{aligned}$$

A combinação dos termos de energia livre leva à energia livre de Gibbs padrão da reação, ΔG_r° :

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \left\{ \overbrace{cG_{m,C}^{\circ} + dG_{m,D}^{\circ} - aG_{m,A}^{\circ} - bG_{m,B}^{\circ}}^{\Delta G_r^{\circ}} \right\} \\ &\quad + RT \left\{ (c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B) \right\} \end{aligned}$$

Logo, arrumando os quatro termos logarítmicos:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

A expressão demonstrada acima pode ser escrita como

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln Q \quad (5)$$

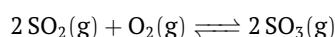
com o **quociente de reação**, Q, definido como

$$Q = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (6)$$

As Equações 5 e 6 mostram que a energia livre de Gibbs da reação varia com as atividades (pressões parciais de gases ou molaridades de solutos) dos reagentes e produtos. A expressão de Q tem a mesma forma da expressão de K, mas as atividades referem-se a *qualquer* estágio da reação.

EXEMPLO 4 Cálculo da variação na energia livre de Gibbs a partir do quociente de reação

Em 25 °C, a reação



tem energia livre de Gibbs padrão $\Delta G_r^{\circ} = -142 \text{ kJ mol}^{-1}$. Em um experimento, a pressão parcial de cada gás é 100 bar.

- Calcule a energia livre de Gibbs de reação.
- Avalie a direção espontânea da reação nessas condições.

Etapa 1. Calcule o quociente de reação.

$$\text{De } Q = (P_{\text{SO}_3})^2 / (P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}$$

$$Q = \frac{(100)^2}{(100)^2 \times (100)} = 0,01$$

Etapa 2. Calcule a energia livre de reação.

$$\text{De } \Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln Q$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \left\{ -142 + (8,3 \times 10^{-3}) \times (298) \times \ln 0,01 \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= \boxed{-153 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Como a energia livre de Gibbs de reação é negativa, a formação dos produtos é espontânea.

Você chegou agora ao ponto mais importante deste tópico. No equilíbrio, as atividades (pressões parciais ou molaridades) de todas as substâncias que participam da reação estão em seu valor de equilíbrio. Neste ponto, a expressão de Q (em que as atividades estão em seu valor de equilíbrio) torna-se igual à constante de equilíbrio, K, da reação. No equilíbrio, $Q = K$. A termodinâmica explicou a estranha forma de K: ela é uma consequência direta da Equação 5, que mostra como a energia livre de Gibbs de uma substância depende de sua composição e que K é simplesmente o valor de Q quando todas as espécies estão em seus valores de equilíbrio.

Podemos dar, agora, mais um passo importante. Você sabe que, no equilíbrio, $\Delta G_r = 0$, e acabou de ver que, no equilíbrio, $Q = K$. Segue, da Equação 5, que, no equilíbrio,

$$0 = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln K$$

e, portanto, que

$$\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K \quad (7)$$

Essa equação fundamentalmente importante liga as quantidades termodinâmicas — que estão disponíveis em tabelas de dados termodinâmicos — e a composição de um sistema em equilíbrio. Observe que:

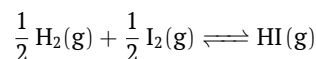
- Se ΔG_r° é negativo, $\ln K$ deve ser positivo e, portanto, $K > 1$; os produtos são favorecidos no equilíbrio.
- Se ΔG_r° é positivo, $\ln K$ deve ser negativo e, portanto, $K < 1$; os reagentes são favorecidos no equilíbrio.

PONTO PARA PENSAR

Um catalisador dá um percurso de energia reduzida entre reagentes e produtos. A adição de um catalisador a uma reação altera a constante de equilíbrio?

EXEMPLO 5 Cálculo de K a partir da energia livre de Gibbs padrão de reação

Em 25 °C, a reação



tem energia livre de Gibbs padrão $\Delta G_r^{\circ} = +1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calcule a constante de equilíbrio da reação.

Etapas 1. Calcule a constante de equilíbrio.

$$\text{De } \ln K = -\Delta G_r^\circ / RT$$

$$\ln K = \frac{1,7 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{(8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times (298 \text{ K})} = -0,7$$

Logo,

$$K = e^{-0,7} = \boxed{0,5}$$

Como esperado, a constante de equilíbrio é inferior a 1.

Agora você tem os elementos necessários para perceber por que algumas reações têm constantes de equilíbrio muito altas e, outras, muito baixas. Segue-se de

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\text{e } \Delta G_r^\circ = -RT \ln K \text{ que}$$

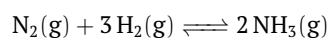
$$K = e^{-\Delta H_r^\circ / RT} e^{\Delta S_r^\circ / R}$$

Você pode ver agora que K pode ser pequeno se ΔH_r° é positivo (porque e^{-x} é pequeno se x é positivo). Uma reação endotérmica provavelmente terá $K < 1$ e não formará uma grande quantidade de produto. Somente se ΔS_r° for grande e positivo, de forma que o fator seja grande, podemos esperar $K > 1$ para uma reação endotérmica. Inversamente, se uma reação é fortemente exotérmica, ΔH_r° é grande e negativo. Portanto, você pode esperar que $K > 1$ e que os produtos sejam favorecidos. Em outras palavras, você pode esperar que as reações fortemente exotérmicas se completem.

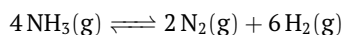
O quociente de reação, Q , tem a mesma forma de K , a constante de equilíbrio, exceto que Q usa as atividades obtidas em um ponto arbitrário da reação. A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre de Gibbs padrão de reação por $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$.

2 As formas alternativas da constante de equilíbrio

O equilíbrio dinâmico atingido na síntese da amônia pode ser expresso de diversas maneiras:



ou

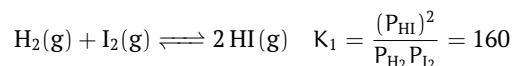


Cada versão gera um valor diferente de K . Talvez exista uma boa razão para escolher uma versão e não a outra e, então, é necessário converter um valor tabulado para uma versão em um valor para a versão necessária. Outra questão emerge quando são usadas concentrações molares dos gases, porque o procedimento termodinâmico para expressar uma constante de equilíbrio especifica que K é escrita em termos da pressão parcial de qualquer gás que ocorra na reação, mas considerações de caráter prático muitas vezes significam que a concentração molar do gás é necessária. Como, então, a constante de equilíbrio é expressa e relacionada com a versão termodinâmica?

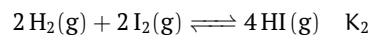
2.1 Os múltiplos da equação química

As potências a que são elevadas as atividades na expressão das constantes de equilíbrio devem ser iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química, normalmente escritos com os

menores coeficientes estequiométricos inteiros. Portanto, se os coeficientes estequiométricos de uma equação química forem multiplicados por um fator, então a constante de equilíbrio deve refletir essa mudança. Por exemplo, em 500 K,



Se a equação química for multiplicada por 2, a constante de equilíbrio torna-se

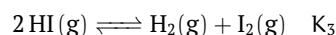


A constante de equilíbrio é escrita como

$$K_2 = \frac{(P_{\text{HI}})^4}{(P_{\text{H}_2})^2 (P_{\text{I}_2})^2} = K_1^2 = 160^2$$

De modo geral, se uma equação química é multiplicada por um fator N , K é elevado à N -ésima potência.

Agora, suponha que a equação original da reação seja invertida:



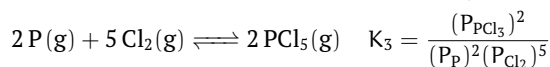
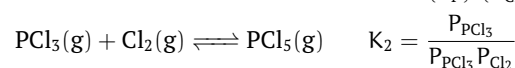
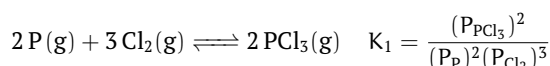
Essa equação ainda descreve o mesmo equilíbrio, mas escrevemos sua constante de equilíbrio como

$$K_3 = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{(P_{\text{HI}})^2} = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{160}$$

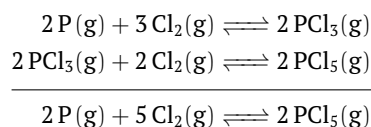
NOTA DE BOA PRÁTICA Como esses exemplos mostram, é importante especificar a equação química a que a constante de equilíbrio se refere.

2.2 As equações compostas

Em alguns casos, uma equação química pode ser expressa como a soma de duas ou mais equações químicas. Por exemplo, considere as três reações em fase gás:



A terceira reação é a soma das duas primeiras reações (a segunda foi multiplicada pelo fator 2):



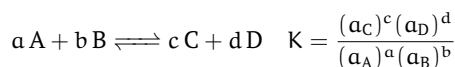
e a constante de equilíbrio, K_3 , da reação global pode ser escrita como o produto das constantes de equilíbrio das duas reações que, somadas, dão a reação global.

$$K_3 = \frac{(P_{\text{PCl}_5})^2}{(P_{\text{P}})^2 (P_{\text{Cl}_2})^5} = \frac{K_1}{(P_{\text{P}})^2 (P_{\text{Cl}_2})^3} \times \frac{K_2^2}{(P_{\text{P}})^2 (P_{\text{Cl}_2})^2} = K_1 K_2^2$$

A constante de equilíbrio da reação total é o produto da constante de equilíbrio das reações parciais.

2.3 As concentrações molares dos gases

A constante de equilíbrio é definida em termos das atividades, e estas são interpretadas em termos das pressões parciais dos gases ou das concentrações molares dos solutos.



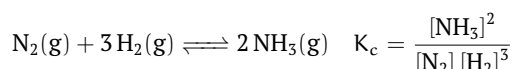
Os gases sempre aparecem em K como os valores numéricos de suas pressões parciais em bar, e os solutos em uma fase condensada sempre aparecem como os valores numéricos de suas concentrações molares em litros.

NOTA DE BOA PRÁTICA Em alguns casos, você encontrará uma constante de equilíbrio escrita como K_p para lembrá-lo de que ela está expressa em termos de pressões parciais. O subscrito p , entretanto, é desnecessário porque, por definição, as constantes de equilíbrio de reações em fase gás são expressas em termos de pressões parciais.

No entanto, muitas vezes os equilíbrios gás-fase precisam ser discutidos em termos de concentrações molares, não pressões parciais, especialmente em áreas da química como a cinética e a química atmosférica. Portanto, a constante de equilíbrio K_c é expressa como

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (9)$$

com cada concentração molar elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico da espécie correspondente na equação química. Por exemplo para o equilíbrio na síntese da amônia,



ATENÇÃO Você pode escolher K ou K_c para expressar a constante de equilíbrio de uma reação. Contudo, é importante lembrar que os cálculos de uma constante de equilíbrio a partir de dados termodinâmicos (como as energias livres de formação de Gibbs, por exemplo) dão K , não K_c .

Em alguns casos, você precisa conhecer K_c após ter calculado K a partir de dados termodinâmicos e, por isso, precisa também saber converter as duas constantes uma na outra.

COMO ISSO É FEITO?

A estratégia geral usada para encontrar a relação entre K e K_c é substituir as pressões parciais que aparecem em K pelas concentrações molares e, desse modo, obter K_c . Para este cálculo, as atividades são escritas como P_i/P° e $[J]/c^\circ$ para acompanhar as unidades, mantendo $P^\circ = 1 \text{ bar}$ e $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

O ponto de partida é supor que os gases sejam ideais e então escrever a forma completa da Equação 1:

$$K = \frac{(P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b}{(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d}$$

A concentração molar de cada gás é $[J] = n_J/V$. Para um gás ideal, a lei dos gases ideais, $P_J V = n_J RT$, pode ser rearranjada para mostrar as concentrações de forma explícita:

$$P_J = \frac{n_J RT}{V} = RT \times \left(\frac{n_J}{V} \right) = RT [J]$$

Quando essa expressão é substituída para cada gás na expres-

são de K , ela se torna

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{(c+d)-(a+b)}$$

Neste ponto, observe que K_c , Equação 2, na forma completa pode ser escrita como (com c° mostrado):

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

Quando essa expressão é inserida na expressão de K , o resultado é

$$K = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{(c+d)-(a+b)}$$

Uma boa maneira de lembrar a forma geral da expressão que acabamos de derivar e outras semelhantes é escrevê-la como

$$K = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{\Delta n_{r, \text{gás}}} \quad (10a)$$

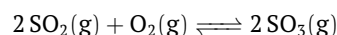
em que $\Delta n_{r, \text{gás}}$ é a variação (adimensional) dos coeficientes estequiométricos para as espécies na fase gás na reação química. Se nenhum gás participa da reação ou os números de moléculas de gás são idênticos nos dois lados da equação química, então $\Delta n_{r, \text{gás}} = 0$ e $K = K_c$. A mesma relação acontece entre Q e Q_c , o quociente da reação em termos de concentrações. A Equação 4 normalmente é expressa de forma mais simples como

$$K = K_c (RT)^{\Delta n_{r, \text{gás}}} \quad (10b)$$

mas a versão completa deixa claras as unidades e deveria ser usada nos cálculos.

EXEMPLO 6 Conversão entre K e K_c

Em 400°C , a reação



tem constante de equilíbrio 3×10^4 .

Calcule o valor de K_c para essa reação a 400°C .

Etapa 1. Calcule a variação dos coeficientes estequiométricos para as espécies na fase gás na reação.

$$\Delta n_{r, \text{gás}} = 2 - (2 + 1) = -1$$

Etapa 2. Calcule a constante de equilíbrio K_c .

De $K = K_c (RT)^{\Delta n_{r, \text{gás}}}$

$$K_c = (3 \times 10^4) \times (0,082 \times 673)^{-(-1)} = 1,7 \times 10^6$$

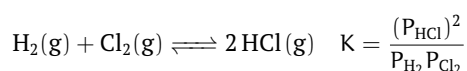
No caso de cálculos termodinâmicos, os equilíbrios em fase gás são expressos em termos de K . No caso de cálculos práticos, porém, eles podem ser expressos em termos de concentrações molares usando-se a Equação 10.

3 Os cálculos de equilíbrio

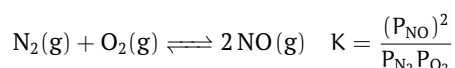
A constante de equilíbrio sumaria a composição de uma mistura de reação que atingiu o equilíbrio. Ela pode ser usada para prever as pressões parciais de cada espécie no equilíbrio ou avaliar as concentrações de reagentes e produtos, conhecendo-se as condições iniciais. Existem dois estágios nesta discussão. O primeiro consiste em entender a importância qualitativa da magnitude da constante de equilíbrio. O segundo é o uso quantitativo da constante para avaliar as concentrações ou as pressões parciais na mistura no equilíbrio.

3.1 O progresso da reação

Quando K é grande, a reação quase se completa antes de atingir o equilíbrio, e a mistura de reação no equilíbrio é formada quase que exclusivamente pelos produtos. Quando K é pequena, o equilíbrio é atingido logo após o início da reação. Por exemplo, considere a reação



Experimentos mostraram que $K = 4 \times 10^{18}$ em 500 K. Tamanho valor de K indica que, quando o sistema atinge o equilíbrio, a maior parte dos reagentes foi convertida em HCl. Na verdade, a reação praticamente se completa. Agora, imagine o equilíbrio



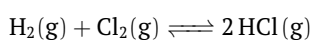
Experiências mostram que $K = 3 \times 10^{-21}$ em 800 K. O valor muito pequeno de K nos diz que o sistema atinge o equilíbrio quando uma quantidade muito pequena do produto se formou. Os reagentes N_2 e O_2 permanecem como as espécies dominantes no sistema, mesmo no equilíbrio.

Estes comentários sobre equações químicas escritas com os menores valores inteiros para os coeficientes estequiométricos podem ser resumidos da seguinte maneira

- Valores grandes de K (maiores do que aproximadamente 10^3): o equilíbrio favorece os produtos.
- Valores intermediários de K (no intervalo aproximado de 10^{-3} a 10^3): o equilíbrio não favorece os reagentes nem os produtos.
- Valores pequenos de K (inferiores a aproximadamente 10^{-3}): o equilíbrio favorece os reagentes.

EXEMPLO 7 Cálculo da composição de equilíbrio

Em uma mistura em equilíbrio em 500 K contendo HCl, Cl_2 e H_2 , a pressão parcial de H_2 é 4 mPa e a de Cl_2 é 9 mPa. Nessa temperatura, a reação



tem constante de equilíbrio $K = 4 \times 10^{18}$.

Calcule a pressão parcial de HCl no equilíbrio.

Etapas 1. Calcule a pressão parcial do gás no equilíbrio.

$$K = (P_{\text{HCl}})^2 / P_{\text{H}_2} P_{\text{Cl}_2}$$

$$P_{\text{HCl}} = ((4 \times 10^{-18}) \times (4 \times 10^{-8}) \times (9 \times 10^{-8}))^{1/2} = 120 \text{ bar}$$

Se K é grande, os produtos são favorecidos no equilíbrio (o equilíbrio tende à direita); se K é pequeno, os reagentes são favorecidos (o equilíbrio tende à esquerda).

3.2 A direção da reação

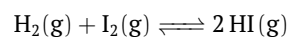
Agora, suponha que o sistema estudado não esteja em equilíbrio. Por exemplo, você tem as concentrações de reagentes e produtos em algum estágio arbitrário de uma reação, mas precisa saber se ela gerará mais produtos ou mais reagentes enquanto avança para o equilíbrio:

- Se $Q < K$, as concentrações ou pressões parciais dos produtos estão muito baixas em relação às dos reagentes para a reação estar no equilíbrio. Assim, a reação tem a tendência de se processar na direção dos produtos.
- Se $Q = K$, a reação está na composição de equilíbrio e não tem tendência de mudar em nenhuma direção.
- Se $Q > K$, a reação inversa é espontânea, e os produtos tendem a se decompor nos reagentes.

ATENÇÃO Observe que o critério de espontaneidade é ΔG , não ΔG° . Se uma reação é espontânea ou não, depende do estágio que ela atinge. Por essa razão, é melhor dizer que $K > 1$ para uma reação com ΔG_r° negativa, não que ela é espontânea. Entretanto, no caso de reações com constantes de equilíbrio muito grandes, é pouco provável que a mistura de reagentes preparada no laboratório corresponda a $Q > K$, e é habitual referir-se a essas reações como *espontâneas*.

EXEMPLO 8 Predição da direção da reação

Uma mistura de hidrogênio e iodo, ambos em 55 kPa, e iodeto de hidrogênio, em 78 kPa foi introduzida em um recipiente aquecido até 783 K. Nessa temperatura, a reação



tem constante de equilíbrio $K = 46$.

Avalie se o HI tem tendência a se formar ou a se decompor em H_2 e I_2 .

Etapas 1. Calcule o quociente de reação.

$$Q = (P_{\text{HI}})^2 / P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}$$

$$Q = \frac{(0,78)^2}{(0,55) \times (0,55)} = 2$$

Como $Q < K$, conclui-se que a reação tenderá a formar mais produtos e consumir os reagentes.

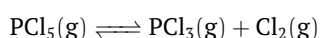
Uma reação apresenta tendência a formar produtos se $Q < K$ e a formar reagentes se $Q > K$.

3.3 Os cálculos com as constantes de equilíbrio

A constante de equilíbrio de uma reação contém informações sobre a composição de equilíbrio em uma determinada temperatura. Entretanto, em muitos casos, só a composição inicial da mistura de reação é conhecida, e você precisa prever a composição em equilíbrio. Se você conhece o valor de K , é possível prever a composição no equilíbrio com base na estequiometria de reação. O procedimento mais fácil é elaborar uma tabela de equilíbrio, isto é, uma tabela que mostra a composição inicial, as mudanças necessárias para atingir o equilíbrio em termos de uma quantidade desconhecida x e a composição final do equilíbrio.

EXEMPLO 9 Cálculo da composição no equilíbrio com o uso de uma equação do segundo grau

Em um reator de 500 mL foram colocados 3,12 g de PCl_5 . A amostra atingiu o equilíbrio com os produtos de decomposição PCl_3 e Cl_2 em 250 °C. A reação



tem constante de equilíbrio $K = 80$ em 250 °C.

Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

Etapas 1. Calcule a quantidade inicial de PCl_5 .

De $n = m/M$

$$n_{\text{PCl}_5, \text{início}} = \frac{3,12 \text{ g}}{208 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,015 \text{ mol}$$

Etapas 2. Calcule a pressão parcial inicial de PCl_5 .

De $PV = nRT$

$$P_{\text{PCl}_5, \text{início}} = \frac{(0,015 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \times (523 \text{ K})}{0,5 \text{ L}} = 1,3 \text{ bar}$$

Etapas 3. Escreva a expressão da constante de equilíbrio

$$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad K = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

Etapas 4. Elabore uma tabela de equilíbrio.

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
início	1,3	0	0
reação	$-x$	$+x$	$+x$
equilíbrio	$1,3 - x$	x	x

Etapas 5. Insira os valores da tabela na expressão da constante de equilíbrio.

$$K = 80 = \frac{x^2}{1,3 - x}$$

Resolvendo a equação do segundo grau para x obtemos

$$x = 1,28 \text{ ou } x = -81$$

Como as pressões parciais têm de ser positivas e como x é a pressão parcial de PCl_5 , selecione $x = 1,28$ como a solução.

Etapas 6. Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

De $P_{\text{PCl}_5} = 1,3 \text{ bar} - x$

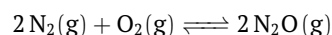
$$P_{\text{PCl}_5} = 0,02 \text{ bar}$$

Uma técnica de aproximação pode simplificar muito os cálculos quando a mudança de composição, x , for menor do que cerca de 5% do valor inicial. Para usá-la, suponha que x é desprezível quando adicionado ou subtraído de um número. Assim, todas as expressões da forma $A + x$ ou $A - 2x$, por exemplo, podem ser substituídas por A . Quando x aparece sozinho (quando não é adicionado ou subtraído de outro número), ele não se altera. Logo, uma expressão como $(0,1 - 2x)^2 x$ simplifica-se para $(0,1)^2 x$, desde que $2x \ll 0,1$ (especificamente, se $2x < 0,005$). É importante verificar, no final dos cálculos, se o valor calculado de x é realmente inferior a cerca de 5% dos valores iniciais. Se isso não ocorrer, então a equação deve ser resolvida sem a aproximação.

NOTA DE BOA PRÁTICA Um bom hábito é verificar a resposta, por meio da substituição da composição de equilíbrio na expressão de K .

EXEMPLO 10 Cálculo da composição de equilíbrio por aproximação

Uma mistura de 0,5 mol de N_2 e 1 mol de O_2 foi transferida para um balão de reação de volume 10 L com formação de N_2O em 800 K. A reação



tem constante de equilíbrio $K = 3 \times 10^{-28}$ em 800 K.

Calcule a pressão parcial de N_2O no equilíbrio.

Etapas 1. Calcule as pressões parciais dos reagentes.

De $PV = nRT$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{(0,5 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \times (800 \text{ K})}{10 \text{ L}} = 3,3 \text{ bar}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{(1 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \times (800 \text{ K})}{10 \text{ L}} = 6,6 \text{ bar}$$

Etapas 2. Escreva a expressão da constante de equilíbrio.

$$2 \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2\text{O}(\text{g}) \quad K = \frac{(P_{\text{N}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{N}_2})^2 P_{\text{O}_2}}$$

Etapas 3. Elabore uma tabela de equilíbrio.

	N_2	O_2	N_2O
início	3,3	6,6	0
reação	$-2x$	$-x$	$+2x$
equilíbrio	$3,3 - 2x$	$6,6 - x$	$2x$

Etapas 4. Insira os valores da tabela na expressão da constante de equilíbrio.

$$K = \frac{(2x)^2}{(3,3 - 2x)^2(6,6 - x)}$$

Etapas 5. Hipótese. $3,3 - 2x \approx 3,3$ e $6,6 - x \approx 6,6$.

Substituindo as hipóteses na expressão da constante de equilíbrio:

$$K = 3 \times 10^{-28} = \frac{(2x)^2}{(3,3)^2(6,6)}$$

Resolvendo a equação para x obtemos

$$x = 7,5 \times 10^{-14}$$

O valor de $2x$ é muito pequeno quando comparado com $3,3$ (muito menor do que 5%), e nossa aproximação é válida.

Etapas 6. Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

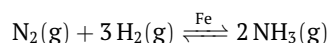
De $P_{\text{N}_2\text{O}} = 2x$

$$P_{\text{N}_2\text{O}} = 1,5 \times 10^{-13} \text{ bar}$$

Para calcular a composição de uma reação em equilíbrio, organize uma tabela de equilíbrio em termos de mudanças nas pressões parciais ou nas concentrações de reagentes e produtos, expresse a constante de equilíbrio conforme essas mudanças e resolva a equação resultante.

4 A resposta dos equilíbrios às mudanças das condições

No início do século XX, a expectativa da eclosão da Primeira Guerra Mundial gerou uma desesperada busca por compostos de nitrogênio. Eventualmente, o químico alemão Fritz Haber, em colaboração com o engenheiro químico de mesma nacionalidade Carl Bosch, encontrou uma forma econômica de utilizar o nitrogênio do ar. Haber aqueceu nitrogênio e hidrogênio sob pressão na presença de ferro:



O metal atua como um catalisador, uma substância que ajuda a reação a ocorrer mais rapidamente.

A reação avança até o equilíbrio, normalmente com uma concentração muito baixa de amônia. Haber buscava maneiras de aumentar a quantidade de produto formada valendo-se do fato de que, como os equilíbrios químicos são dinâmicos, eles respondem a mudanças nas condições da reação.

4.1 A adição e remoção de reagentes

É possível prever como a composição de uma reação em equilíbrio tende a mudar quando as condições se alteram usando o princípio identificado pelo químico francês Henri Le Chatelier:

- **Princípio de Le Chatelier:** Quando uma perturbação é aplicada em um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação.

Esse princípio empírico (baseado em observações), no entanto, não é mais do que uma regra prática. Ele não dá uma explicação formal nem permite previsões *quantitativas*. Entretanto, com o desenvolvimento do tópico, você entenderá as explicações cinéticas e termodinâmicas subjacentes e as conclusões *quantitativas* poderosas que podem ser deduzidas.

Imaginemos que a reação de síntese da amônia, reação A, atingiu o equilíbrio. Agora suponha que uma quantidade adicional de gás hidrogênio é bombeada para o sistema. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação tenderá a reduzir ao mínimo o efeito do aumento no número de moléculas de hidrogênio através da reação do hidrogênio com o nitrogênio. Como resultado, forma-se mais amônia. Se, em vez de hidrogênio, tivéssemos adicionado amônia, a reação tenderia a formar reagentes devido à amônia adicionada (Figura 3).

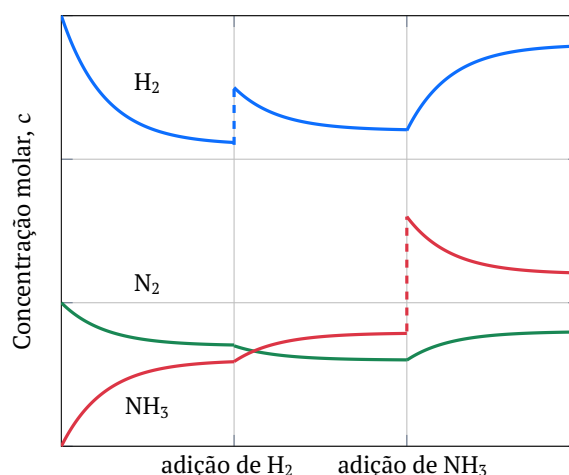


FIGURA 3 Estes gráficos mostram as variações de composição que podem ser esperadas quando excesso de hidrogênio e, depois, amônia, são adicionados a uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio. Observe que a adição de hidrogênio resulta na formação de amônia, enquanto a adição de amônia leva à decomposição de um pouco da amônia adicionada. Em ambos os casos, a mistura ajusta-se a uma composição que está de acordo com a constante de equilíbrio da reação.

PONTO PARA PENSAR

Suponha que um dos produtos de uma reação que está em equilíbrio seja um sólido puro. Como o equilíbrio será afetado se um pouco do sólido for removido? E se todo o sólido for removido?

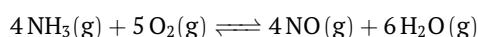
A resposta de um sistema em equilíbrio após a adição ou remoção de uma substância pode ser explicada considerando-se as magnitudes relativas de Q e K . Quando são adicionados reagentes ou produtos, apenas Q varia, enquanto K , uma característica da reação, mantém-se constante. No equilíbrio, $Q = K$ e, portanto, o valor de Q é afetado. Ele sempre tenderá a ser igual a K porque esta direção da mudança corresponde a uma redução na energia livre de Gibbs.

- Quando reagentes são adicionados à mistura no equilíbrio, as concentrações dos reagentes no denominador de Q aumentam e, por isso, Q fica menor do que K , temporariamente. Como $Q < K$, a mistura de reação responde formando produtos e consumindo reagentes até $Q = K$ outra vez. Isto é, quando reagentes são adicionados a um sistema em equilíbrio, ele reage convertendo reagentes em produtos.

- Quando produtos são adicionados à mistura em equilíbrio, Q fica temporariamente maior do que K , porque os produtos aparecem no numerador. Agora, como $Q > K$, a mistura de reação responde formando reagentes à custa dos produtos, até $Q = K$ outra vez. Isto é, quando produtos são adicionados ao sistema no equilíbrio, ele reage convertendo produtos em reagentes.

EXEMPLO 11 Predição do efeito da adição ou remoção de reagentes e produtos

Considere a reação de produção de óxido nítrico



Avalie o efeito sobre a composição do equilíbrio das ações.

- Remoção de NO .
- Adição de NH_3 .
- Adição de H_2O .

Etapa 1. Considere como cada alteração afetará o valor de Q e que mudança é necessária para restabelecer o equilíbrio.

- A remoção de NO (um produto) da mistura em equilíbrio reduz Q abaixo de K , logo a reação se ajusta enquanto uma quantidade adicional de produtos é formada à custa dos reagentes.
- Quando NH_3 é adicionado ao sistema em equilíbrio, Q cai abaixo de K , e, novamente, o equilíbrio se ajusta e produtos são formados à custa dos reagentes.
- A adição de H_2O eleva Q acima de K , com formação de reagentes à custa dos produtos.

O princípio de Le Chatelier sugere um bom caminho para assegurar que a reação continue gerando uma dada substância: basta remover os produtos assim que eles se formam. Na procura do equilíbrio, a reação avança na direção que gera mais produtos. Por essa razão, os processos industriais raramente atingem o equilíbrio. Na síntese comercial da amônia, por exemplo, a amônia é removida continuamente fazendo-se circular a mistura em equilíbrio por uma unidade de refrigeração na qual somente a amônia condensa. Portanto, o nitrogênio e o hidrogênio continuam a reagir para formar uma quantidade adicional de produto.

EXEMPLO 12 Cálculo da composição no equilíbrio após a adição de um reagente

Em um balão de 500 mL, reação



atingiu o equilíbrio em 250°C . As pressões parciais dos componentes no equilíbrio são $P_{\text{PCl}_5} = 0,02$ bar, $P_{\text{PCl}_3} = 1,28$ bar e $P_{\text{Cl}_2} = 1,28$ bar. Foram adicionados 0,01 mol de Cl_2 à mistura no equilíbrio, então, o sistema entra em equilíbrio novamente.

Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

Etapa 1. Calcule o aumento de pressão parcial de cloro.

De $PV = nRT$

$$\Delta P_{\text{Cl}_2} = \frac{(0,01 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \times (523 \text{ K})}{(0,5 \text{ L})} = 0,87 \text{ bar}$$

A pressão parcial total de cloro imediatamente após a adição do gás cloro é, portanto,

$$P_{\text{Cl}_2, \text{início}} = 1,28 \text{ bar} + 0,870 \text{ bar} = 2,15 \text{ bar}$$

Etapa 2. Escreva a expressão da constante de equilíbrio

$$\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g}) \quad K = \frac{P_{\text{PCl}_5}}{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}$$

Etapa 3. Calcule a constante de equilíbrio

De $K = P_{\text{PCl}_5} / P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}$

$$K = \frac{(0,02)}{(1,28) \times (1,28)} = 0,012$$

Etapa 4. Elabore uma tabela de equilíbrio.

	PCl_3	Cl_2	PCl_5
início	1,28	2,15	0,02
reação	$-x$	$-x$	$+x$
equilíbrio	$1,28 - x$	$2,15 - x$	$0,02 + x$

Etapa 5. Insira os valores da tabela na expressão da constante de equilíbrio.

$$K = 0,012 = \frac{(0,02 + x)}{(1,28 - x) \times (2,15 - x)}$$

Resolvendo a equação do segundo grau para x obtemos

$$x = 0,014 \text{ ou } x = 81$$

Como as pressões parciais têm de ser positivas, selecione $x = 0,014$ como a solução.

Etapa 6. Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

De $P_{\text{PCl}_5} = 0,02 + x$

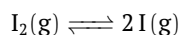
$$P_{\text{PCl}_5} = \boxed{0,034 \text{ bar}}$$

Quando a composição de equilíbrio é perturbada pela adição ou remoção de um reagente ou produto, a reação tende a ocorrer na direção que faz com que o valor de Q torne-se novamente igual a K .

4.2 A compressão de uma mistura de reação

Um equilíbrio em fase gás responde à compressão a redução de volume — do recipiente da reação. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a composição tende a mudar para reduzir ao mínimo o efeito do aumento da pressão. Por exemplo, na dissociação de

I_2 para formar átomos de I,

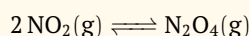


1 mol de moléculas do reagente na fase gás produz 2 mols de produto na fase gás. A reação direta aumenta o número de partículas do recipiente e também a pressão total do sistema, e a reação inversa diminui a pressão. Logo, quando a mistura é comprimida, a composição de equilíbrio tende a se deslocar na direção do reagente, I_2 , porque isso reduz ao mínimo o efeito do aumento da pressão. A expansão provoca a resposta contrária, isto é, favorece a dissociação de I_2 em átomos livres. Na formação da amônia, reação A, 2 mols de moléculas de gás são produzidos a partir de 4 mols de moléculas de gás. Haber compreendeu que, para aumentar o rendimento da amônia, seria preciso conduzir a síntese com gases fortemente comprimidos. O processo industrial utiliza pressões de 250 atm ou mais.

O efeito da compressão sobre uma mistura em equilíbrio pode ser explicado mostrando que a compressão de um sistema altera os valores de pressão parcial na expressão de K, ainda que K não se altere.

COMO ISSO É FEITO?

Suponha que você queira descobrir o efeito da compressão sobre o equilíbrio



Escreva a constante de equilíbrio na forma completa (para termos cuidado com as unidades) como:

$$K = \frac{(P_{N_2O_4}/P^\circ)}{(P_{NO_2}/P^\circ)^2}$$

A seguir, como o foco deve ser o volume do sistema, considere que a compressão expressa K em termos do volume escrevendo $P_i = n_iRT/V$ para cada substância.

$$K = \frac{(n_{N_2O_4}RT/VP^\circ)}{(n_{NO_2}RT/VP^\circ)^2} = \frac{n_{N_2O_4}}{(n_{NO_2})^2} \times \frac{P^\circ}{RT} \times V$$

Como P°/RT é constante, para que essa expressão permaneça constante quando o volume, V, do sistema diminui, a razão $n_{N_2O_4}/(n_{NO_2})^2$ deve aumentar. Isto é, a quantidade de NO_2 deve diminuir e a quantidade de N_2O_4 deve aumentar. Portanto, quando o volume do sistema diminui, o equilíbrio muda na direção do menor número total de moléculas na fase gás. Quando o sistema se expande, uma quantidade adicional de NO_2 seria produzida, e o equilíbrio se deslocaria na direção de um número total maior de moléculas do gás.

EXEMPLO 13 Predição do efeito da compressão sobre o equilíbrio

Avalie o efeito da compressão na composição do equilíbrio para as reações.

- $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$
- $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$
- $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$
- $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$

Etapa 1. Identifique o sentido em que há diminuição na quantidade de gás.

- Os produtos são favorecidos.
- Não há efeito.
- Os reagentes são favorecidos.
- Os produtos são favorecidos.

ATENÇÃO Suponha que a pressão interna total no vaso de reação fosse aumentada bombeando argônio ou outro gás inerte, em volume constante. Como os gases que reagem continuariam ocupando o mesmo volume, suas concentrações molares e suas pressões parciais permaneceriam inalteradas, apesar da presença de um gás inerte. Nesse caso, portanto, ainda que os gases possam ser considerados ideais, a composição de equilíbrio não é afetada, embora a pressão total tenha aumentado.

A compressão de uma mistura de reação em equilíbrio tende a deslocar a reação na direção que reduz o número de moléculas em fase gás. O aumento da pressão pela introdução de um gás inerte não afeta a composição em equilíbrio.

4.3 O equilíbrio e a temperatura

A constante de equilíbrio de uma reação depende da temperatura. Duas observações experimentais resumem esta dependência. Sabe-se que, para reações exotérmicas (que liberam calor), quando a temperatura é aumentada a composição da mistura em equilíbrio é deslocada em favor dos reagentes (K diminui) e que o oposto ocorre em reações endotérmicas (que absorvem calor, K aumenta).

O princípio de Le Chatelier está de acordo com essas observações. Como a composição favorece os reagentes em uma reação exotérmica, a quantidade de calor liberada é menor, o que pode ser visto como fator que contrabalança o aumento da temperatura. Da mesma forma, como a composição se desloca para os produtos em uma reação endotérmica, a quantidade de calor absorvido é maior, o que ajuda a compensar o aumento da temperatura.

Um exemplo é a decomposição dos carbonatos. Uma reação como

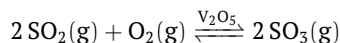


é fortemente endotérmica, e a pressão parcial de dióxido de carbono só é apreciável no equilíbrio se a temperatura for alta. Por exemplo, em 800 °C, a pressão parcial é 0,22 atm no equilíbrio. Se o aquecimento ocorre em um recipiente aberto, essa pressão parcial nunca é atingida, porque o equilíbrio nunca é atingido. O gás se dispersa e o carbonato de cálcio decompõe-se completamente, deixando um resíduo sólido de CaO. Entretanto, se o ambiente já for rico em dióxido de carbono, com a pressão parcial acima de 0,22 atm, então não ocorre decomposição: para cada molécula de CO_2 que se forma, outra é reconvertida a carbonato. Esse processo dinâmico é, provavelmente, o que acontece na superfície de Vênus, onde a pressão parcial do dióxido de carbono fica em torno de 87 atm. Essa alta pressão levou à especulação de que a superfície do planeta é rica em carbonatos, apesar da alta temperatura (em torno de 500 °C).

EXEMPLO 14 Predição do efeito da temperatura sobre o equilíbrio

Avalie como se comporta a composição de equilíbrio na sín-

tese do trióxido de enxofre



quando a temperatura aumenta.

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-297	-396

Etapa 1. Calcule a entalpia padrão de reação.

$$\text{De } \Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n \Delta H_f^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_{f,\text{SO}_3(\text{g})}^\circ - 2\Delta H_{f,\text{SO}_2(\text{g})}^\circ$$

logo,

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \left\{ 2(-396) - 2(-297) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -198 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como a formação de SO_3 é exotérmica, o aumento da temperatura da mistura no equilíbrio favorece a decomposição de SO_3 em SO_2 e O_2 . Em consequência, as pressões do SO_2 e do O_2 vão aumentar e a do SO_3 vai diminuir.

O efeito da temperatura na composição de equilíbrio é uma consequência da dependência da constante de equilíbrio com a temperatura.

COMO ISSO É FEITO?

As relações entre a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs é

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

Introduzimos a definição de ΔG_r° em termos de ΔH_r° e ΔS_r° :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

para dar

$$\ln K = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT}$$

As constantes de equilíbrio K_1 e K_2 em duas temperaturas T_1 e T_2 são

$$\text{Em } T_1: \ln K_1 = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_1}$$

$$\text{Em } T_2: \ln K_2 = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_2}$$

É razoável considerar ΔH_r° e ΔS_r° aproximadamente independentes da temperatura na faixa de interesse. Quando essa aproximação é feita, podemos eliminar $\Delta S_r^\circ/R$ subtraindo a primeira equação da segunda:

$$\overbrace{\ln K_2 - \ln K_1}^{\ln(K_2/K_1)} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

A expressão que acabamos de demonstrar é uma versão quantitativa do princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura. Normalmente ela é rearranjada na equação de van't Hoff:

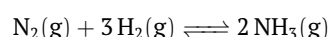
$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \quad (11)$$

Nesta expressão, K_1 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_1 , e K_2 é a constante de equilíbrio quando a temperatura é T_2 .

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA Se a reação é endotérmica, então ΔH_r° é positivo. Se $T_2 > T_1$, então $1/T_2 < 1/T_1$ e o termo entre parênteses também é positivo. Portanto, $\ln(K_2/K_1)$ é positivo, ou seja, $K_2/K_1 > 1$ e, portanto, $K_2 > K_1$. Em outras palavras, o aumento de temperatura favorece a formação de produtos se a reação for endotérmica. O efeito oposto ocorre para uma reação exotérmica, porque ΔH_r° é negativo. Portanto, a equação de van't Hoff explica o princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura no equilíbrio.

EXEMPLO 15 Cálculo da constante de equilíbrio em diferentes temperaturas

Em 298 K, a reação



tem entalpia -90 kJ mol^{-1} e constante de equilíbrio 7×10^5 .

Calcule o valor da constante de equilíbrio em 400 K.

Etapa 1. Use a equação de van't Hoff.

$$\text{De } \ln(K_2/K_1) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) &= -\frac{(-90 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}})}{8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}} \left\{ \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{400 \text{ K}} \right\} \\ &= -9,5 \end{aligned}$$

logo,

$$K_2 = (7 \times 10^5) \times e^{-9,5} = \boxed{50}$$

ATENÇÃO Quando se usa a equação de van't Hoff para reações na fase gás, a constante de equilíbrio deve ser K , não K_c . Se você precisa de um novo valor de K_c para uma reação em fase gás, você precisa converter K_c em K na temperatura inicial. Depois, use a equação de van't Hoff para calcular o valor de K na nova temperatura e, finalmente, converta K em K_c usando o novo valor de K_c , na nova temperatura.

O aumento da temperatura de uma reação exotérmica reduz o valor de K . O aumento da temperatura de uma reação endotérmica eleva o valor de K . A equação de van't Hoff expressa esse efeito de forma quantitativa.