

Semana 19

Equilibrio Químico



O cientista Fritz Haber (1868–1934), nascido em Breslau, na então Prússia pertencente à Alemanha, hoje Wrocław, Polônia, desenvolveu um processo industrial chamado Fixação do Nitrogênio, que produzia compostos nitrogenados a partir do nitrogênio do ar. Tal descoberta não só permitiu que a Alemanha reduzisse consideravelmente o custo na fabricação de explosivos, e assim prolongasse a Primeira Guerra Mundial, como também possibilitou a produção de alimentos para bilhões de pessoas graças ao desenvolvimento de fertilizantes com menor custo.



Fritz Haber

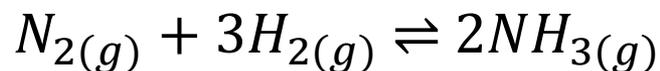


Carl Bosch

A possibilidade teórica prevista por Haber transformou-se em uma realidade prática com o trabalho de Carl Bosch (1874–1940), engenheiro metalúrgico da empresa BASF, que comprou a patente de Haber. Bosch aperfeiçoou o processo de Haber, aumentando a pressão do sistema, e, com isso, obteve altos rendimentos, permitindo que o processo se tornasse economicamente rentável.

O processo desenvolvido por **Haber-Bosch** na síntese da amônia, mesmo com muitos efeitos negativos, é considerado por muitos cientistas a maior invenção do século XX e só foi possível em razão do grande empenho desses químicos na busca da compreensão sobre a reação química de síntese da amônia a partir do nitrogênio e do hidrogênio atmosféricos e dos fatores que pudessem melhorar o rendimento do processo.

Até hoje, praticamente toda a produção mundial da amônia é proveniente dessa síntese, que em escala industrial ocorre pela manutenção de um sistema em equilíbrio entre gases:



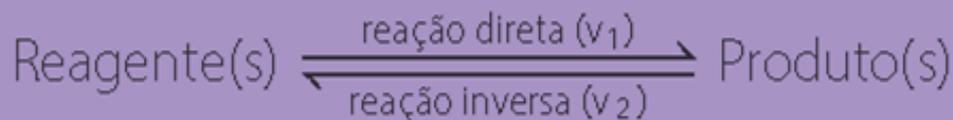
Estado de equilíbrio e a constante de equilíbrio

No equilíbrio formado entre gases para a produção da amônia, há uma coexistência dinâmica entre os reagentes e o produto. Trata-se de uma reação reversível, em que os reagentes e o produto são consumidos e formados ao mesmo tempo, ou seja, a reação ocorre nos dois sentidos simultaneamente.

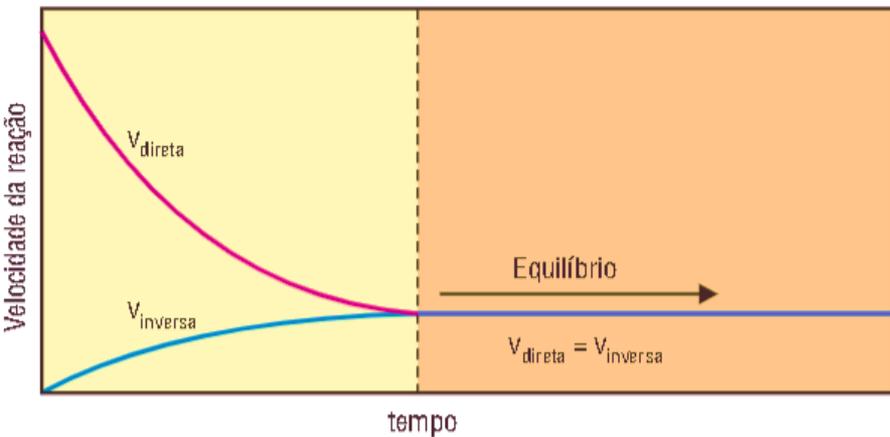


Mas como que a gente representa uma reação reversível?

Ao representar as reações reversíveis, reagente(s) e produto(s) são separados por uma dupla seta (\rightleftharpoons). Quando o(s) reagente(s) dá(ão) origem ao(s) produto(s), tem-se a **reação direta**. Quando o(s) produto(s) reage(m) entre si, regenerando o(s) reagente(s), a **reação** é dita **inversa**.



OBS.: De maneira geral, todas as reações são reversíveis. Porém, existem reações em que o sentido inverso ocorre em uma proporção tão baixa que são consideradas irreversíveis.

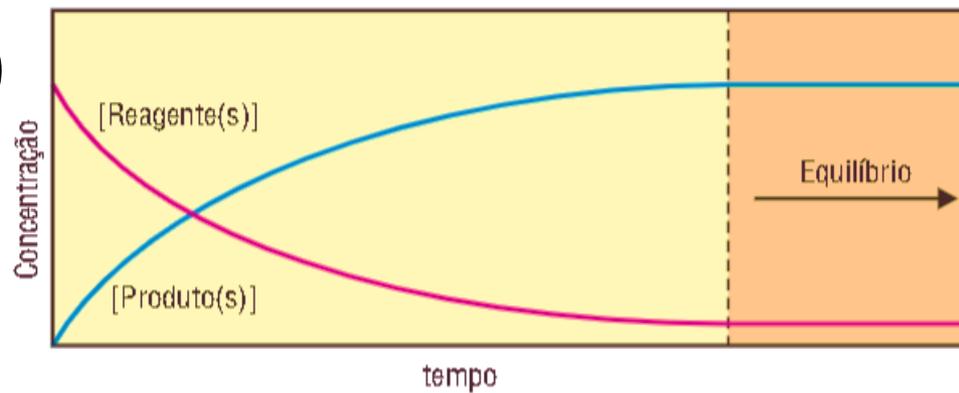


No início de um processo reversível, a reação ocorre no sentido de consumo do(s) reagente(s) e da formação do(s) produto(s). Nesse momento, a velocidade da reação direta (v_1) é máxima, pois a concentração do(s) reagente(s) é alta, e a velocidade da reação inversa (v_2) é nula, pois ainda não foi(ram) formado(s) o(s) produto(s). À medida que há o processamento da reação e as moléculas do(s) produto(s) são

formadas, a reação no sentido inverso começa a ocorrer, diminuindo a velocidade da reação direta e aumentando a velocidade da reação inversa. Como as reações direta e inversa ocorrem simultaneamente, a diminuição de v_1 e o aumento de v_2 fazem com que em determinado instante as velocidades se igualem. Ou seja, a reação atinge o estado de equilíbrio, em que a temperatura é mantida rigorosamente constante.

Em nível microscópico, ao se atingir o **equilíbrio químico**, a reação continua a ocorrer nos dois sentidos, porém com a mesma velocidade. Dessa forma, diz-se que o **equilíbrio é dinâmico** e que as concentrações do(s) reagente(s) e do(s) produto(s) permanecem constantes no decorrer do tempo.

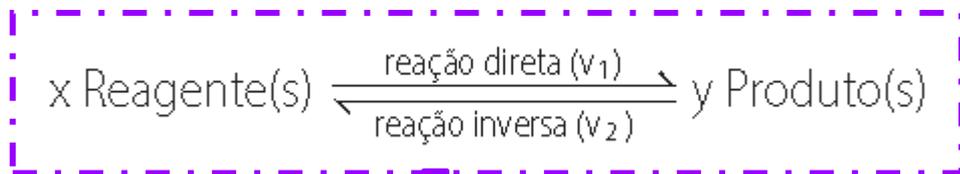
Graficamente, tem-se a impressão de que a reação cessou em virtude de as concentrações do(s) reagente(s) e do(s) produto(s) permanecerem inalteradas. No entanto, as reações continuam ocorrendo; tão logo o(s) produto(s) seja(m) formado(s), começa(m) a reagir, produzindo novamente o(s) reagente(s).



Uma reação química atinge o estado de equilíbrio químico no momento em que as velocidades das reações direta e inversa se igualam e as concentrações dos reagentes e dos produtos permanecem constantes, sob a mesma temperatura.

Em resumo, uma das situações características do equilíbrio químico é o fato de manter constantes, com o passar do tempo, as concentrações do(s) reagente(s) e do(s) produto(s). Isto é, à medida que as moléculas do(s) reagente(s) são consumidas, são também regeneradas na mesma proporção.

Com essa característica pode-se definir a expressão matemática denominada quociente de reação (Q), que relaciona as concentrações em mol/L do(s) reagente(s) e do(s) produto(s) no equilíbrio.

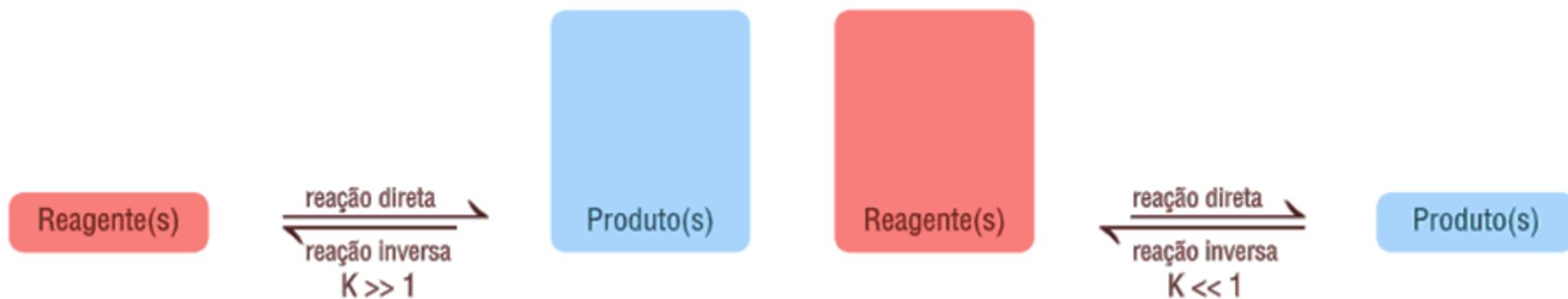


$$\text{Quociente de reação (Q)} = \frac{[\text{Produto(s)}]^y}{[\text{Reagente(s)}]^x}$$

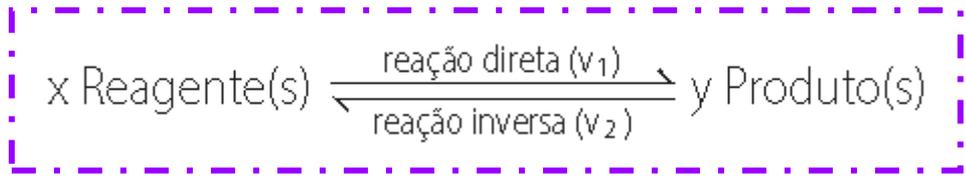
Experimentalmente, comprovou-se que, quando uma reação atinge o equilíbrio, o quociente de reação (Q) apresenta valor constante. Essa constante é denominada constante de equilíbrio (K).

No equilíbrio: $\text{quociente de reação (Q)} = \text{constante de equilíbrio (K)} = \frac{[\text{Produto(s)}]^y}{[\text{Reagente(s)}]^x}$

A constante de equilíbrio expressa a relação entre as concentrações de produto(s) e de reagente(s) quando se atinge o equilíbrio químico, por isso seu valor informa a extensão com que ocorre uma reação química em dada temperatura, isto é, se o equilíbrio tende ao sentido direto ou inverso da reação. Assim, quanto maior o valor da constante, maior o rendimento da reação na formação do(s) produto(s), favorecendo o sentido da reação direta. E, quanto menor o valor da constante, maior o rendimento da reação na formação do(s) reagente(s), ou seja, favorece o sentido da reação inversa.



O fato de o quociente da reação (Q) permanecer constante no equilíbrio, em razão da igualdade das velocidades das reações direta e inversa, permite que seja possível deduzir cineticamente a expressão matemática da constante de equilíbrio (K).



Considerando que as reações direta e inversa são **elementares**, aplica-se a Lei da Velocidade de Guldberg-Waage.



Quando a reação ocorre em uma única etapa. A Lei da Velocidade para esse tipo de reação considera o(s) expoente(s) com o(s) mesmo(s) valor(es) do(s) coeficiente(s) do(s) reagente(s) da equação balanceada.

- para a reação direta: $v_1 = k_1 \cdot [\text{Reagente(s)}]^x$
- para a reação inversa: $v_2 = k_2 \cdot [\text{Produto(s)}]^y$

No equilíbrio:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 \cdot [\text{Reagente(s)}]^x = k_2 \cdot [\text{Produto(s)}]^y$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Produto(s)}]^y}{[\text{Reagente(s)}]^x}$$

Sendo $\frac{k_1}{k_2} = K$, então:

$$K_c = \frac{[\text{Produto(s)}]^y}{[\text{Reagente(s)}]^x}$$

Pela expressão matemática da constante de equilíbrio obtida por meios termodinâmicos ou cinéticos, conclui-se que:

- a(s) concentração(ões) do(s) produto(s) aparece(m) no numerador;*
- a(s) concentração(ões) do(s) reagente(s) aparece(m) no denominador;*
- cada concentração é elevada ao coeficiente estequiométrico da equação balanceada;*
- o valor da constante depende somente da temperatura.*

OBS.: *De acordo com a reação a que se referir, a constante receberá nomes específicos, porém sua representação matemática será sempre a mesma.*

K_c – constante de equilíbrio em termos da concentração

K_p – constante de equilíbrio em termos da pressão parcial

K_a – constante de ionização de ácidos

K_b – constante de ionização de bases

K_w – constante de autoionização da água

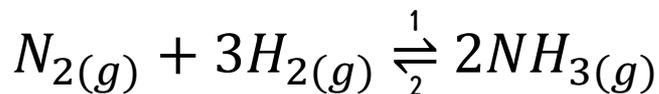
K_{ps} – constante do produto de solubilidade



E como são os cálculos na prática?

Vamos ver um exemplo...

Síntese de Haber-Bosch



$$v_1 = k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3 \quad \text{e} \quad v_2 = k_2 \cdot [NH_3]^2$$

no equilíbrio $\rightarrow v_1 = v_2$

então: $k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3 = k_2 \cdot [NH_3]^2$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

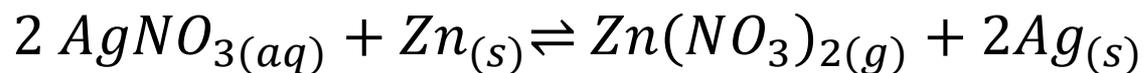
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Substâncias puras líquidas e sólidas apresentam concentrações constantes e, por isso, não são representadas na Lei da Velocidade; por essa razão, não participam da expressão matemática da constante de equilíbrio K_c . Somente as substâncias que podem apresentar variações nas concentrações em quantidade de matéria, como as substâncias em solução aquosa ou no estado gasoso, é que são representadas na expressão da constante.

Ex:



$$K_c = \frac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$



$$K_c = \frac{[Zn(NO_3)_2]}{[AgNO_3]^2}$$



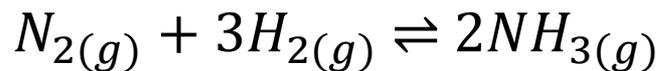
$$K_c = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

Quando todos os participantes de um equilíbrio são substâncias no estado gasoso, é possível representar a constante, em termos de pressões parciais, para cada componente.

Ex:



$$K_p = \frac{(p_{NO})^2 \cdot (p_{O_2})}{(p_{NO_2})^2}$$



$$K_p = \frac{(p_{NH_2})^2}{(p_{N_2}) \cdot (p_{H_2})^3}$$

Com auxílio da Equação de Clapeyron e mediante deduções matemáticas, as constantes de equilíbrio K_c e K_p podem ser relacionadas pela expressão:

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

Em que:

R = constante geral dos gases

Para pressão em mmHg, $R = 62,364 \text{ mmHg} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

Para pressão em atm, $R = 0,0821 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

T = temperatura absoluta

Δn = variação da quantidade de matéria dos produtos e reagentes *

* referente aos coeficientes estequiométricos presentes na equação