

Semana 22

Equilibrio Químico - Parte 4



Deslocamento de equilíbrio

Qualquer reação reversível tende a um estado de equilíbrio que é atingido quando a velocidade da reação direta se iguala à velocidade da reação inversa. Nesse instante, as concentrações do(s) reagente(s) e do(s) produto(s) permanecem constantes. Assim, uma vez atingido o equilíbrio, caso não sofra a ação de nenhum agente externo, a tendência é que permaneça indefinidamente nessa situação. Porém, em alguns casos é possível, e até mesmo necessário, perturbar o equilíbrio por uma ação externa como a temperatura, a pressão ou a concentração, para que seja possível uma maior **produção** ou um maior consumo de determinada substância até retornar ou atingir um novo estado de equilíbrio.

Os processos químicos nem sempre resultam em uma **produção** economicamente satisfatória. Por isso, o entendimento sobre como as reações químicas ocorrem é de grande importância para o mercado de trabalho. Profissionais como engenheiros de produção, por exemplo, assumem o compromisso de garantir a reprodução em série de um produto com menos desperdício possível de matéria-prima e mais rendimento para o processo.

No ano de 1888, o químico e engenheiro francês **Henri Louis Le Chatelier** (1850-1936) enunciou o princípio geral que resume a ideia de como cada um dos fatores externos atua em um sistema em equilíbrio.

Quando ocorre alguma perturbação externa em um sistema em equilíbrio, ele se desloca no sentido de minimizar essa ação para retornar ao estado de equilíbrio anterior ou atingir uma nova situação de equilíbrio.



Henri Louis Le Chatelier

Posteriormente, esse enunciado ficou conhecido como **Princípio de Le Chatelier**.

A síntese da amônia, desenvolvida por Haber durante a Primeira Guerra Mundial, é um exemplo de reação em que foi necessário o entendimento teórico da natureza dinâmica do equilíbrio e de ideias bem-sucedidas de como perturbá-lo.

○ Alteração na temperatura

Cineticamente, o aumento da temperatura afeta as velocidades das reações direta e inversa, pois provoca uma maior agitação nas moléculas, acelerando a reação em ambos os sentidos. Porém, experimentalmente, verifica-se que qualquer alteração na temperatura em um sistema em equilíbrio modifica as concentrações das substâncias presentes e origina um novo estado de equilíbrio que está associado ao conteúdo energético dessas substâncias. O aumento da temperatura favorece a substância com maior conteúdo de energia; a diminuição da temperatura, ao contrário, favorece a substância com menor conteúdo energético.

De maneira geral, pode-se dizer que:

- o aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido **ENDO**térmico ($\Delta H > 0$).*
- a diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido **EXO**térmico ($\Delta H < 0$).*

Em uma reação reversível, se a reação direta é endotérmica, a reação inversa é exotérmica e vice-versa.

Uma das estratégias vislumbradas por Fritz Haber para favorecer a produção da amônia consistiu na alteração da temperatura em que a reação é executada.



De acordo com a equação, a reação descrita irradia energia na forma de calor. Assim, o abaixamento na **temperatura** do sistema absorveria, genericamente, o calor, possibilitando um aumento no rendimento dessa reação. O decréscimo na temperatura favorece, então, o deslocamento do equilíbrio no sentido do $\text{NH}_{3(g)}$.

Por meio de investigações experimentais, observou-se que, além de deslocar o equilíbrio químico, a variação na temperatura é a única ação externa que pode aumentar ou diminuir o valor da constante de equilíbrio de uma reação.

Porém, a temperatura não pode ser muito baixa, pois o número de colisões efetivas para a obtenção da amônia seria pequeno. E também não pode ser muito alta, pois, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, a elevação da temperatura favoreceria a decomposição da amônia. Empiricamente, uma temperatura considerada ideal está associada a outros fatores que podem também alterar o equilíbrio químico inicial. Para a síntese da amônia, determinou-se que a temperatura ideal oscila em torno de $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

○ Alteração na pressão

No início do século XIX, o químico e físico francês Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) realizou uma série de experimentos medindo o volume de gases envolvidos em reações químicas. Com base em suas observações, estudou as relações entre os volumes das substâncias no estado gasoso e, em sua tese, publicada em 1808, enunciou a Lei de Gay-Lussac.

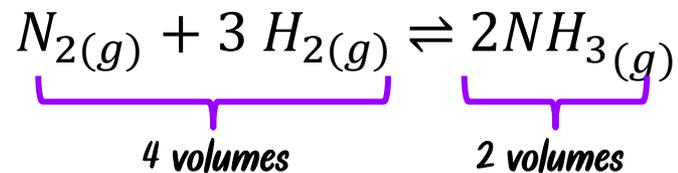
Quando medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão, os volumes das substâncias gasosas têm entre si uma proporção fixa expressa por números inteiros e pequenos em uma reação.

Na tentativa de explicar os resultados obtidos por Gay-Lussac, Avogadro complementou a lei sugerindo que o volume de um gás é proporcional à quantidade de moléculas. Essa proporcionalidade está relacionada à quantidade de matéria representada pelos coeficientes estequiométricos de uma equação química.

De forma simplificada, tem-se que:

- aumento da pressão desloca o equilíbrio no sentido da reação em que há diminuição na quantidade de matéria das partículas gasosas presentes no sistema, isto é, no sentido da contração do volume.*
- a diminuição da pressão desloca o equilíbrio no sentido da reação em que há aumento na quantidade de matéria das partículas gasosas presentes no sistema, isto é, no sentido da expansão do volume.*

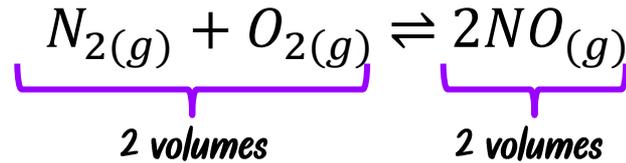
A alteração na pressão foi outro fator estratégico utilizado por Haber para garantir a produção da amônia.



De acordo com a equação, a quantidade de moléculas gasosas dos reagentes (1 mol de N_2 e 3 mols de H_2) é maior que a do produto (2 mols de NH_3). Uma vez que cada molécula ocupa aproximadamente o mesmo volume, o aumento na pressão do sistema possibilita maior produção de amônia. Em outras palavras, a elevação da pressão favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido de menor volume, pois aumenta o número de colisões efetivas entre as moléculas.

Em reações reversíveis, nas quais não há variação na quantidade de partículas gasosas, não ocorre o deslocamento do equilíbrio pela alteração na pressão do sistema.

Ex.:



○ *Alteração na concentração*

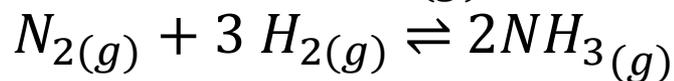
Ao considerar a teoria das colisões na Cinética Química, verifica-se que, quanto maior a frequência de choques entre as partículas, maior a probabilidade de colisões efetivas e, conseqüentemente, mais rápida a reação. Sendo assim, um dos fatores que alteram a velocidade de uma reação é o número de partículas das substâncias, normalmente indicado pela concentração da solução.

Assim, ao adicionar ou retirar certa quantidade de determinada substância em uma reação química reversível, ou seja, ao aumentar ou diminuir sua concentração em um sistema em equilíbrio, ocorre uma perturbação para minimizar o efeito e restabelecer o equilíbrio.

Em resumo:

- a adição de uma substância ao sistema, isto é, o aumento da sua concentração, desloca o equilíbrio no sentido de consumir parte da quantidade adicionada.*
- a remoção de uma substância ao sistema, isto é, a diminuição da sua concentração, desloca o equilíbrio no sentido de repor parte da quantidade retirada.*

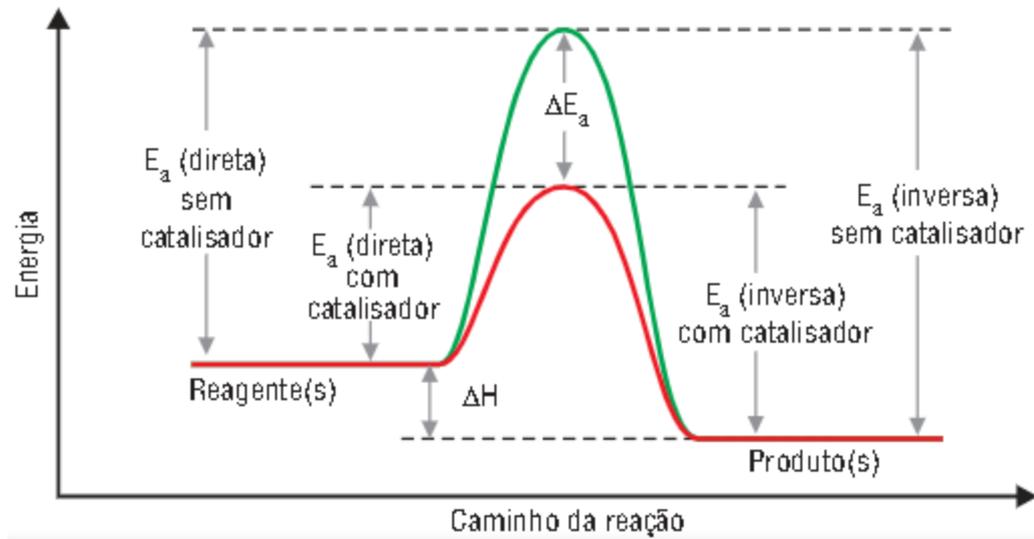
Para o processo de Haber-Bosch, o sistema em equilíbrio foi alterado com a retirada de $NH_3(g)$.



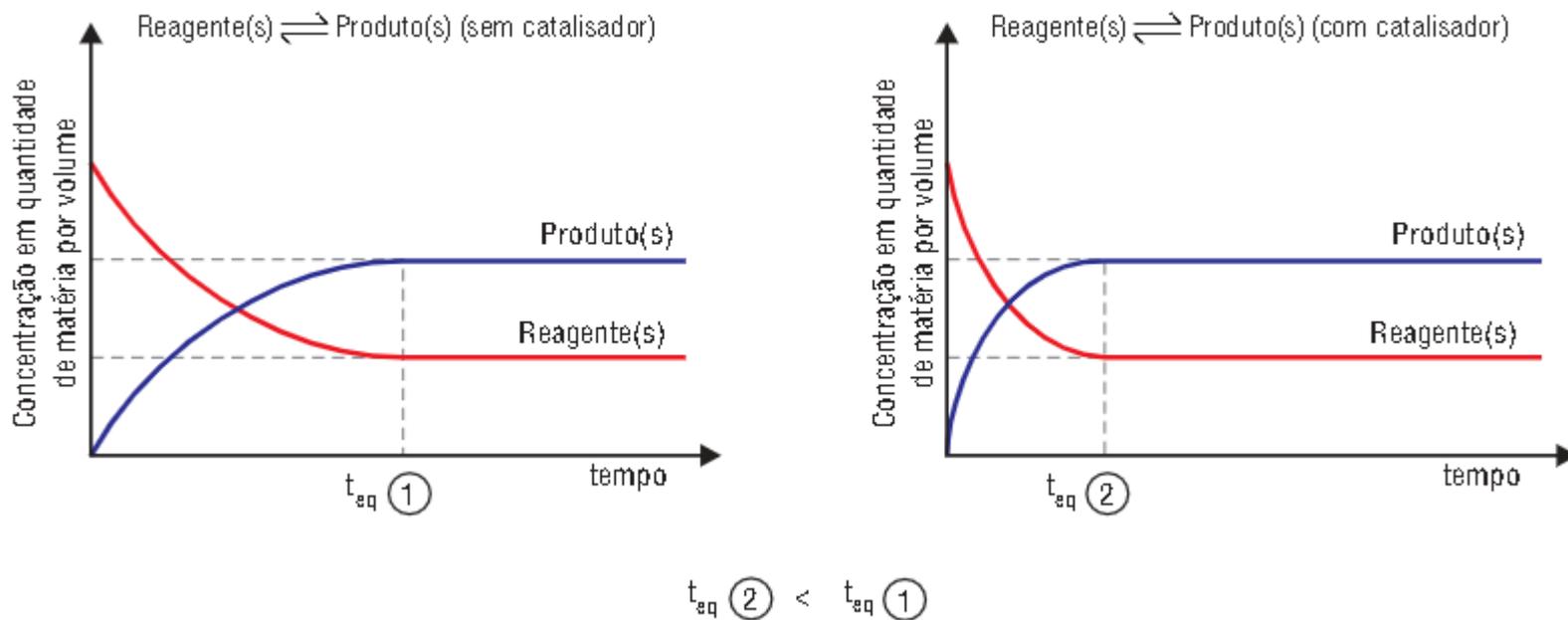
Dessa maneira, a diminuição da concentração do produto desloca o equilíbrio no sentido de repor parte da quantidade retirada, formando mais amônia.

○ Adição do catalisador

A rapidez de uma reação pode ser alterada com o uso do catalisador – reagente que fornece um caminho alternativo mais simples para que a reação se efetive sem ser modificada, qualitativa ou quantitativamente. Nesse novo mecanismo, a **energia de ativação** diminui, e a velocidade aumenta.



O aumento na velocidade da reação direta, assim como da inversa, permite concluir que a adição do catalisador não interfere no equilíbrio químico da reação nem no rendimento do processo. O único efeito provocado pelo catalisador é a diminuição do tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio.



De modo contrário ao catalisador, age o inibidor catalítico, cuja função é diminuir a velocidade de ocorrência de uma reação. Ao interagir com as moléculas dos reagentes, o inibidor fornece um caminho alternativo que exige mais energia para que a reação se efetive, e a presença de um inibidor adequado diminui a velocidade da reação em ambos os sentidos.