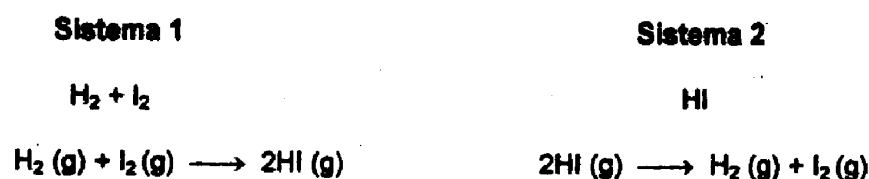


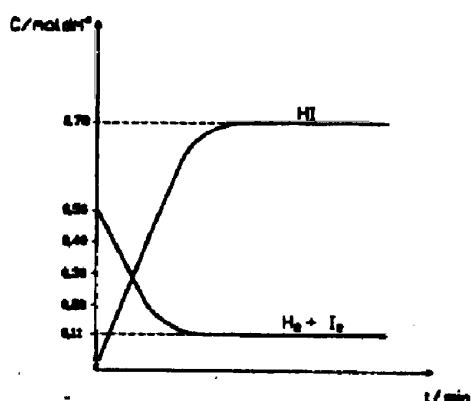
EQUILÍBRIO QUÍMICO

Aspectos qualitativos e quantitativos de sistemas em equilíbrio:

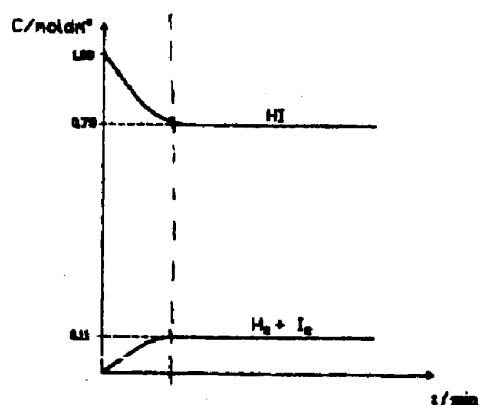
Entre o final do século XIX e começo do século XX, *Bodenstein* estudou detalhadamente o sistema gasoso $H_2/ I_2/ HI$. Encerrou em balões de vidro termostatzados misturas de:



Valores Experimentais



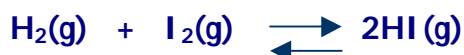
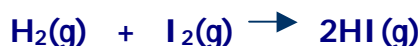
Desde o instante inicial t_0 , H_2 combina-se com I_2 para formar HI , verificando-se que a partir de t_e as concentrações permanecem constantes.



Desde o instante inicial t_0 , HI decompõe-se em H_2 e I_2 , verificando-se que a partir de t_e as concentrações permanecem constantes.

Análise de ambas as reacções em termos de colisões moleculares:

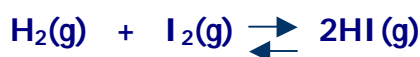
Logo que a reacção se inicia por colisão entre H_2 e I_2 , forma-se HI que, imediatamente também por colisões regenera H_2 e I_2 . Quando o sistema estabiliza a velocidade da reacção directa é igual à da reacção inversa, dizendo-se que o sistema atingiu o equilíbrio.

**□ Características de um estado de equilíbrio:**

1. A velocidade da reacção directa é igual à velocidade da reacção inversa e consequentemente:
 - 1.1. A nível molecular um estado de equilíbrio classifica-se como dinâmico.
 - 1.2. As concentrações dos “reagentes” e “produtos da reacção” permanecem constantes.
2. Um estado de equilíbrio atinge-se em sistema fechado/isolado.
3. Um estado de equilíbrio atinge-se espontaneamente e é independente do sentido em que a reacção se processa.
4. Um estado de equilíbrio reage reversivelmente a perturbações exteriores (Princípio de *Le Chatelier*).

□ Definição de constante de equilíbrio:

1. À temperatura de 425,5°C efectuou-se um estudo quantitativo de 4 estados de equilíbrio do sistema químico, traduzido por:



Os resultados obtidos foram:

Estado	$[H_2]/\text{mol dm}^{-3}$	$[I_2]/\text{mol dm}^{-3}$	$[HI]/\text{mol dm}^{-3}$
1	$1,830 \times 10^{-3}$	$3,130 \times 10^{-3}$	$1,767 \times 10^{-2}$
2	$2,910 \times 10^{-3}$	$1,710 \times 10^{-3}$	$1,648 \times 10^{-2}$
3	$0,497 \times 10^{-3}$	$0,497 \times 10^{-3}$	$3,530 \times 10^{-3}$
4	$1,140 \times 10^{-3}$	$1,140 \times 10^{-3}$	$8,410 \times 10^{-3}$

Cálculo das seguintes razões:

$\frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]}$	$\frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$
$3,24 \times 10^{-4}$	54,5
$3,02 \times 10^{-4}$	54,6
$6,50 \times 10^{-5}$	54,3
$1,54 \times 10^{-4}$	54,4

Conclusão: Verifica-se que a segunda razão estabelecida, para cada um dos estados de equilíbrio, permanece constante.

□ Lei da Acção das Massas ou Lei de Gulberg-Waage

Considere o sistema genérico:



Lei de Gulberg Waage:

“Num sistema em equilíbrio a uma determinada temperatura, é constante a razão entre o produto das concentrações dos produtos da reacção e dos reagentes elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos”.

Esta razão tem o nome de **Constante de Equilíbrio** e representa-se por:

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

Nota: Os valores das constantes de equilíbrio são sempre adimensionais.

O **Quociente da Reacção** (χ ou **Q**) é uma expressão matemática idêntica à constante de equilíbrio mas, as concentrações que nela figuram podem ser ou não ser as de equilíbrio. O quociente da reacção pode ser calculado em qualquer instante, durante o decorrer da reacção química.

O seu valor comparado com o da constante de equilíbrio indica-nos o sentido predominante em que o sistema evolui.

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

- Se $\chi_c < K_c$ o sistema evolui predominantemente no sentido directo.
- Se $\chi_c = K_c$ o sistema está em equilíbrio.
- Se $\chi_c > K_c$ o sistema evolui predominantemente no sentido inverso.

□ Extensão das Reacções Químicas:

O valor da constante de equilíbrio pode fornecer-nos informações sobre a extensão de uma reacção química. Neste contexto, quanto maior for o valor da constante de equilíbrio mais completa é a reacção, ou por outras palavras, se o valor da constante de equilíbrio é elevado, a mistura em equilíbrio contém maior concentração de produtos da reacção do que de reagentes.

SISTEMAS HETEROGÉNEOS EM EQUILÍBRIO

Sistemas heterogéneos são sistemas em que existem várias *fases* no mesmo estado físico ou em estados físicos diferentes. Uma **fase** caracteriza-se por se encontrar delimitada por uma superfície, continua ou não, que a separa de outras fases.

Num sistema heterogéneo em equilíbrio, existe não só um equilíbrio entre várias fases como também um estado de equilíbrio (físico ou químico) em cada uma das fases.

Numa fase formada só por um componente sólido ou líquido puro, a respectiva massa volúmica é independente da sua quantidade e, portanto, mantém-se constante a concentração desse componente nessa fase.

Por isso, a concentração do sólido ou líquido puro na respectiva fase não afecta o equilíbrio do sistema e pode ser englobada no valor da constante desse equilíbrio (global).

Por exemplo, no processo de obtenção de ferro nos altos-fornos, ocorre a reacção traduzida por



A lei de acção das massas conduziria à relação

$$K^* = \frac{[\text{Fe(l)}] \times [\text{CO}_2\text{(g)}]}{[\text{FeO(s)}] \times [\text{CO(g)}]}$$

Como a massa volúmica da fase sólida (FeO) é constante a 1000 K, a «concentração de FeO» (quantidade de FeO por unidade de volume da fase sólida) é constante. O mesmo se passa na fase líquida constituída por Fe a 1000K.

$$[\text{FeO(s)}] = K' \quad \text{e} \quad [\text{Fe(l)}] = K'' \quad \text{logo} \quad K_c = K^* \times K' / K''$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2\text{(g)}]}{[\text{CO(g)}]} = 0,403 \quad \text{e} \quad K_p = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})} = 0,403$$