

Aula 18

PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

META

Estabelecer os parâmetros que influenciam e alteram um equilíbrio químico.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir o Princípio de Le Châtelier e suas implicações;
e correlacionar os fatores que perturbam o sistema em equilíbrio com o sentido da reação.

PRÉ-REQUISITOS

Saber expressar e calcular as constantes de equilíbrio para sistemas homogêneos e heterogêneos e saber correlacionar os valores das constantes de equilíbrio e o sentido da reação.

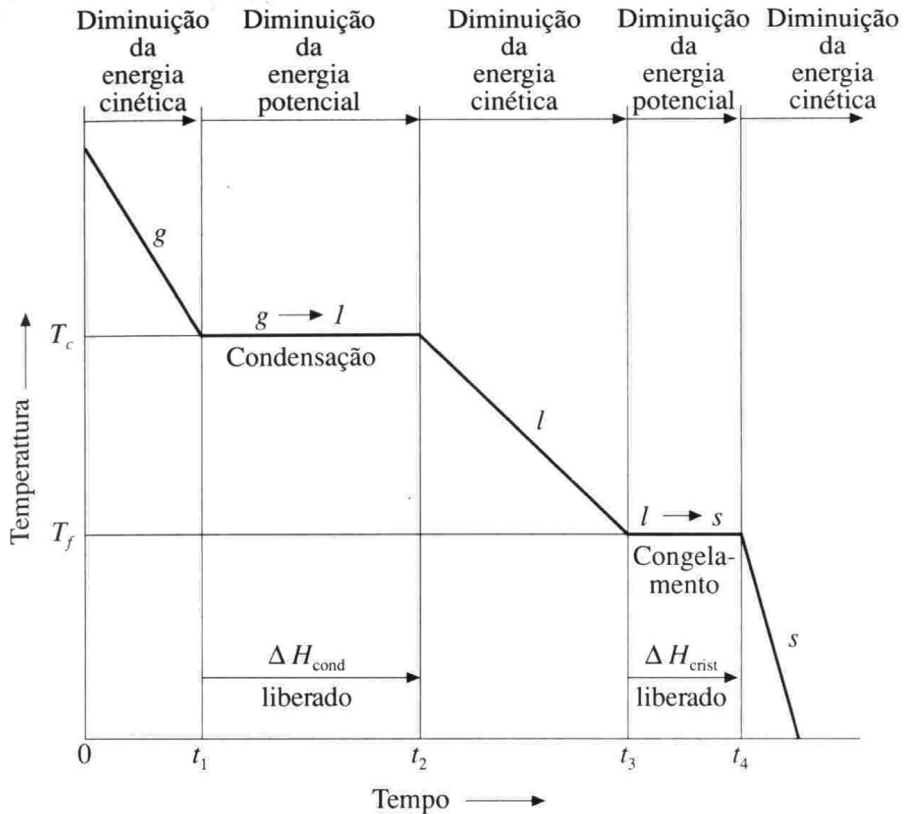
Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

Na aula anterior, abordamos a natureza do equilíbrio químico. Também aprendemos a escrever as expressões das constantes de equilíbrio para reações homogêneas e heterogêneas.

Vimos que podemos usar as concentrações dos reagentes e produtos no equilíbrio, para calcular o valor da constante de equilíbrio da reação, o qual pode ser usado para determinar as concentrações dos reagentes e produtos neste equilíbrio e também para determinar o sentido que a reação precisa seguir para atingir o equilíbrio.

Nesta aula continuaremos com o estudo dos sistemas de **equilíbrio químico**, dando destaque ao estudo do Princípio de L^e Châtelier para fazer suposições qualitativas sobre a resposta de um sistema em equilíbrio quando há diversas variações nas condições externas.



(Fonte: <http://www.geocities.com>)

PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

Quando uma reação está em equilíbrio, ela pode ser perturbada de três maneiras possíveis:

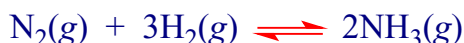
- variando-se a temperatura,
- variando-se a concentração de um reagente ou produto e,
- variando-se o volume (para sistemas que apresentam substâncias na fase gasosa).

O processo de Haber combina N_2 e H_2 em um tanque a uma pressão total de várias centenas de atmosferas, na presença de um catalisador, e a temperatura de várias centenas de graus Celsius.

Os dois gases reagem para formar o gás amônia, NH_3 , sob essas condições, mas a reação entra em equilíbrio, não levando ao consumo completo de N_2 e H_2 .

Durante este seu processo de produzir amônia, Haber buscou os fatores que poderiam ser variados para aumentar o rendimento de NH_3 .

A equação química que representa esta reação é dada por:



A partir dos valores da constante de equilíbrio a várias temperaturas, Haber pôde calcular as quantidades de NH_3 formadas no equilíbrio sob várias condições.

Uma parte de seus resultados pode ser visto na Figura 1.

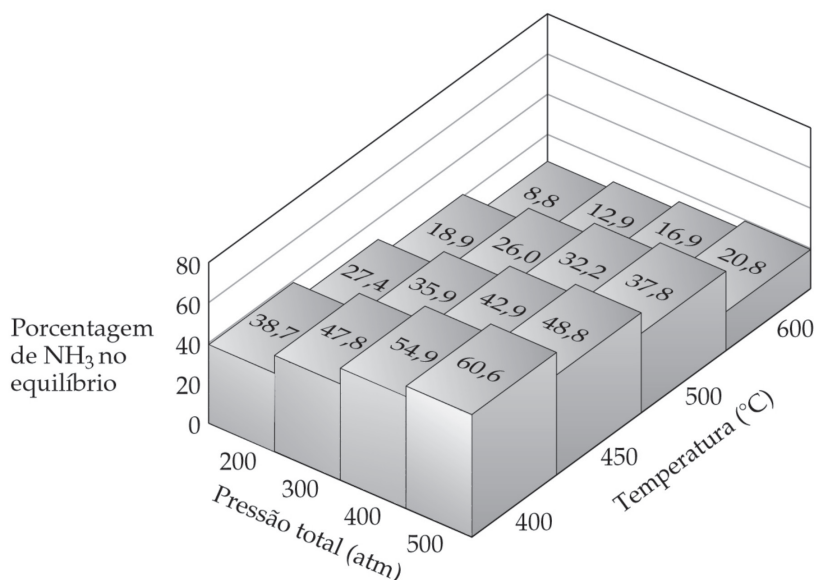


Figura 1: Gráfico relacionando os efeitos da temperatura e da pressão total na porcentagem de NH_3 presente em uma mistura em equilíbrio de N_2 e H_2 e NH_3 . (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

Pela Figura 1, podemos ver que a porcentagem de NH_3 presente no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da pressão.

Estes efeitos puderam ser compreendidos a partir de um princípio apresentado primeiramente por Henri- Louis Le Châtelier (1850-1936) (Figura 2).



Figura 2: Foto do químico industrial francês Henri-Louis Le Châtelier (Fonte: <http://www.anales.org>).

O Princípio de Le Châtelier afirma que uma variação de qualquer um dos fatores que determinam as condições de equilíbrio em um sistema fará com que o sistema reaja de modo a minimizar ou contrabalancear o efeito da variação.

Este princípio trata-se de uma maneira resumida de descrever como uma reação tentará ajustar as quantidades dos reagentes e dos produtos até que o equilíbrio seja novamente restabelecido, isto é, de modo que o quociente da reação, Q , seja novamente igual à constante de equilíbrio, K .

EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A COMPOSIÇÃO NO EQUILÍBRIO

Ao sabermos se uma reação é endotérmica ou exotérmica, é possível prever, qualitativamente, o efeito que produz na reação uma variação da temperatura sobre a composição desta reação química em equilíbrio.

Já sabemos que a constante de equilíbrio depende da temperatura.

Para uma reação endotérmica, onde $\Delta H > 0$, o calor pode ser considerado um reagente.

Para uma reação exotérmica, onde $\Delta H < 0$, o calor pode ser considerado um produto.

Assim sendo, se aquecermos o recipiente onde ocorre a reação, haverá um favorecimento da reação da seguinte forma:

- Se a reação é endotérmica, $\Delta H > 0$, a adição de calor favorece a reação direta,

- Se a reação é exotérmica, $\Delta H < 0$, a adição de calor favorece a reação inversa.

Por outro lado, se resfriarmos o recipiente onde ocorre a reação haverá um favorecimento da reação da seguinte forma:

- Se a reação é endotérmica, $\Delta H > 0$, o resfriamento favorece a reação inversa,

- Se a reação é exotérmica, $\Delta H < 0$, o resfriamento favorece a reação direta.

Para entender melhor estes efeitos, vamos considerar o exemplo de uma reação endotérmica entre N_2 e O_2 para formar NO , seguindo a equação química:



O valor de variação de entalpia desta reação é:

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = + 180,5 \text{ kJ}$$

Como já aprendemos na aula 17, sabemos que a expressão da constante de equilíbrio vale:

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

A Tabela 1 mostra os valores obtidos para a constante de equilíbrio, K , a várias temperaturas.

Tabela 1: Valores de constante de equilíbrio a várias temperaturas.

Constante de equilíbrio	Temperatura (K)
$4,5 \times 10^{-31}$	298
$6,7 \times 10^{-10}$	900
$1,7 \times 10^{-3}$	2.300

A partir desta tabela é possível observar que a constante de equilíbrio, K , aumenta com o aumento da temperatura. Podemos dizer, então, que a concentração de NO no equilíbrio torna-se maior em relação às concentrações de N_2 e O_2 quando a temperatura aumenta.

Vamos entender o que acontece?

Veja que a variação de entalpia para a reação é +180,5 kJ, sendo possível imaginar que o calor atua como reagente.

Se o sistema está em equilíbrio e aumentamos a temperatura do recipiente da reação, o sistema tentará “aliviar” essa mudança de alguma forma.

Uma forma de contrabalancear o aumento de energia, neste caso, é usar parte desta energia adicionada consumindo mais N_2 e O_2 e produzindo mais NO.

Esta mudança provocará um aumento na concentração de NO e, por conseqüência no valor do numerador ($[NO]^2$), da mesma forma que diminuirá o valor do denominador ($[N_2] [O_2]$) no quociente da reação, provocando, de forma direta, um aumento no valor de K .

Vamos ver, agora, um exemplo de uma reação exotérmica.

Podemos usar como exemplo a combinação de moléculas do gás castanho NO_2 para formar N_2O_4 , um gás incolor.



Neste caso a reação é exotérmica, e a entalpia de reação é igual a:

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = - 57,2 \text{ kJ}$$

Para esta reação, a expressão da constante de equilíbrio é igual a:

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

A Tabela 2 mostra os valores obtidos para a constante de equilíbrio, K , a duas temperaturas.

Tabela 2: Valores de constante de equilíbrio a duas temperaturas

Constante de equilíbrio	Temperatura (K)
1.300	273
170	298

Neste caso, como a reação é exotérmica, podemos imaginar que o calor é produto da reação.

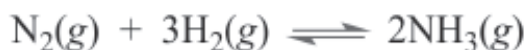
Desta forma, diminuindo a temperatura da reação, parte do calor é removida. Para contrabalancear a remoção de calor a reação precisa produ-

zir mais calor por meio da combinação de moléculas de NO_2 para formar mais N_2O_4 .

Desta forma, a concentração de NO_2 no equilíbrio diminui e a de N_2O_4 aumenta. Como o valor da $[\text{N}_2\text{O}_4]$ está no numerador da expressão da constante de equilíbrio, K , os valores de K aumentam à medida que a temperatura diminui.

EFEITO DA ADIÇÃO OU REMOÇÃO DE UM REAGENTE OU PRODUTO

Vamos considerar o processo de Haber de obtenção de NH_3 .



Vamos imaginar que adicionamos H_2 enquanto o sistema está em equilíbrio. Quando isso acontece, o sistema deve responder de forma a neutralizar a quantidade de H_2 adicionado, seguindo o Princípio de Le Châtelier.

Neste caso o sistema deve consumir o H_2 , provocando, com isso, o aumento na quantidade de NH_3 até que um novo equilíbrio seja estabelecido.

Assim, a $[\text{H}_2]$ e a $[\text{N}_2]$ diminuirão, enquanto que a $[\text{NH}_3]$ aumentará. Isto fará com que o equilíbrio se desloque para a direita. Este efeito pode ser visto no gráfico da figura 3.

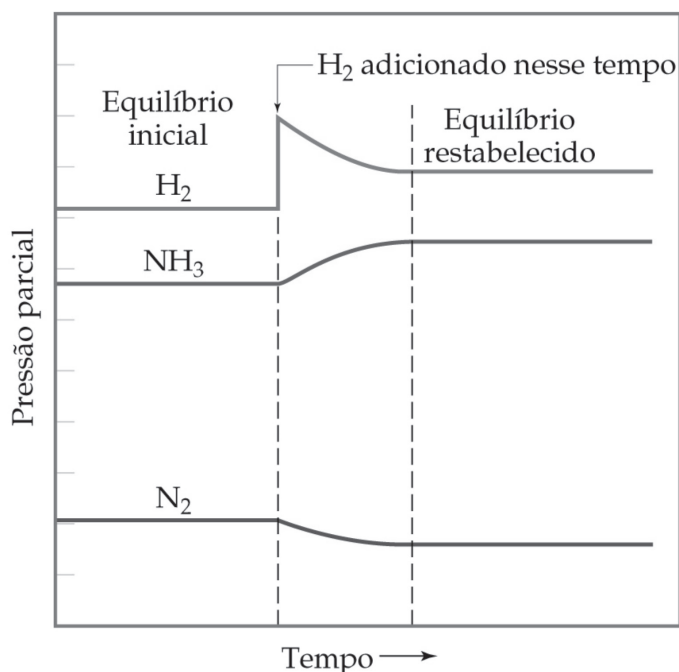


Figura 3: Gráfico relacionando os efeitos da adição de H_2 à mistura em equilíbrio de N_2 , H_2 e NH_3 . (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

De forma semelhante, se adicionarmos uma quantidade extra de N_2 na mistura em equilíbrio, o equilíbrio da reação se deslocará também para a direita, no sentido de formar mais NH_3 .

No entanto, você pode estar se perguntando o que ocorre com o equilíbrio se retiramos NH_3 do sistema.

A remoção de NH_3 também irá provocar o deslocamento do equilíbrio para a direita, de forma a compensar o NH_3 retirado.

De maneira oposta, a adição de NH_3 ao sistema no equilíbrio irá ocasionar o deslocamento do equilíbrio para a esquerda, provocando a decomposição de NH_3 em N_2 e H_2 , de forma a reduzir a maior concentração de NH_3 .

Veja que interessante estas observações acima. Através delas é possível imaginar que em uma produção industrial de amônia, o NH_3 deve ser constantemente removido do sistema para que o equilíbrio se desloque para o lado direito, ou seja, o lado da formação de NH_3 .

Isso pode ser feito pelo processo de liquefação seletiva, pois o ponto de ebulição do NH_3 é $-33^\circ C$, enquanto que o do N_2 é $-196^\circ C$ e o do H_2 é $-253^\circ C$. (vide “nota explicativa”).

EFEITOS DAS VARIAÇÕES DE VOLUME E PRESSÃO EM EQUILÍBRIOS EM FASE GASOSA

Quando temos uma reação envolvendo gases, você sabe o que ocorre com as concentrações ou pressões de equilíbrio se o tamanho do recipiente for alterado?

Para entendermos o que ocorre nestes casos, é necessário que lembremos que as concentrações são dadas em mols por litro (mol/L).

Assim, se o volume de um gás varia, a concentração deve, consequentemente, variar também, e a composição no equilíbrio pode mudar.

Vamos, novamente, considerar o exemplo da conversão do gás castanho, NO_2 em N_2O_4 , um gás incolor.



À temperatura de 298 K, a constante de equilíbrio para esta reação é igual a:

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 171 \quad \text{a } 298 \text{ K}$$

Você pode prever o que irá ocorrer com esse equilíbrio se o volume do frasco que contém os gases é reduzido à metade?

Imediatamente você poderá responder que a concentração dos dois gases deve duplicar.

Vamos entender este processo?

Considere que o equilíbrio é estabelecido quando $[N_2O_4]$ é 0,0280 mol/L e $[NO_2]$ é 0,0128 mol/L.

Desta forma, quando o volume é reduzido à metade, a $[\text{N}_2\text{O}_4]$ torna-se 0,0560 mol/L e a $[\text{NO}_2]$ torna-se 0,0256 mol/L.

Assim, o quociente de reação, Q , sob essas condições será igual a:

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(0,0560)}{(0,0256)^2} = 85,4$$

Veja como este valor é menor do que o valor de K .

Desta forma, como Q é menor do que K , a quantidade de produto deverá aumentar à custa do reagente para que o equilíbrio seja restabelecido.

Quando isso acontecer, a nova composição do equilíbrio terá uma concentração de N_2O_4 maior do que antes da variação do volume, pois o equilíbrio se deslocou para a direita, ou seja, em direção à formação de N_2O_4 .

É importante também que você observe a estequiometria desta reação.

Através dela sabemos que apenas uma molécula de N_2O_4 é formada pelo consumo de duas moléculas de NO_2 .



(Fonte: <http://www.monstertuners.com>).

Desta forma, a concentração de NO_2 diminui duas vezes mais rápido do que o aumento na concentração de N_2O_4 .

Finalmente, para casos onde a reação envolve gases, podemos postular as seguintes condições:

a) a tensão causada pela diminuição de volume (aumento de pressão) do recipiente reacional, será contrabalanceada pela mudança da composição de equilíbrio para o lado da reação onde haja um menor número de moléculas de gás.

b) quando há um aumento de volume (diminuição de pressão) do recipiente reacional, a composição de equilíbrio se deslocará para o lado da reação onde haja um maior número de moléculas de gás.

c) quando não há variação no número de moléculas de gás em uma reação, uma variação no volume do recipiente reacional não afetará o equilíbrio.

Isso ocorre nas reações abaixo:



CONCLUSÃO

Assim, terminamos nosso estudo de sistemas em equilíbrio químico. Aprendemos a entender o Princípio de Le Châtelier, o qual afirma que se um sistema em equilíbrio é perturbado, o equilíbrio se deslocará de forma a minimizar a influência perturbadora. Os efeitos perturbadores podem ser uma mudança de temperatura, uma mudança na concentração de um dos componentes da reação ou uma mudança de volume ou pressão em uma reação envolvendo gases.



RESUMO

Nesta aula definimos o Princípio de Le Chatelier, descrição qualitativa que pode ser aplicada a um sistema em equilíbrio com a finalidade de prever a maneira pela qual o sistema responderá a uma perturbação. Através deste Princípio, quando um reagente ou produto é adicionado ao sistema no equilíbrio, o equilíbrio se deslocará de forma a consumir a substância adicionada. De forma semelhante podem ser analisados os efeitos da retirada de reagentes ou produtos e da variação da pressão ou volume de uma reação. O valor da variação da entalpia para uma reação ajudará a indicar como o aumento na temperatura afeta o equilíbrio. Quando a reação é endotérmica, um aumento na temperatura desloca o equilíbrio para a direita, mas quando a reação é exotérmica, um aumento na temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda.



ATIVIDADES

1. Considere o equilíbrio entre os gases N_2O_4 e NO_2 abaixo:



Determine qual será o sentido em que o equilíbrio se deslocará para cada uma das seguintes variações feitas ao sistema em equilíbrio:

- adição de N_2O_4
- remoção de NO_2
- aumento da pressão total pela adição de $\text{N}_2(\text{g})$
- aumento do volume
- diminuição da temperatura

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para resolver este exercício, vamos ter que usar o Princípio de Le Châtelier para determinar os efeitos de cada uma destas variações.

- Quando houver adição de N_2O_4 , o sistema se ajustará para diminuir a quantidade de N_2O_4 adicionada. A diminuição da concentração de N_2O_4 é alcançada pelo deslocamento do equilíbrio para a direita, ou seja, no sentido de formação do NO_2 .
- Quando houver remoção de NO_2 , o sistema se ajustará no sentido de produzir uma maior quantidade de NO_2 . Assim, o equilíbrio se deslocará para a direita.
- A adição de N_2 fará aumentar a pressão total do sistema, mas, como N_2 não é uma das substâncias presentes no equilíbrio, sua adição não o afetará, pois as pressões parciais de NO_2 e N_2O_4 não variam.
- Quando o volume é aumentado, o equilíbrio se deslocará para o lado onde há um maior número de moléculas de gás. Portanto, o equilíbrio se deslocará para a direita.
- Sabendo que a entalpia de reação é igual a:

$$\Delta H = + 58,0 \text{ kJ}$$

a reação é endotérmica.

Quando a reação é endotérmica podemos imaginar o calor como um reagente da reação.

Se diminuirmos a temperatura, o equilíbrio se deslocará no sentido de produzir mais calor, ou seja, se deslocará para a esquerda, no sentido de formação de mais N_2O_4 .

NOTA EXPLICATIVA

Abaixo ilustramos um diagrama esquemático resumindo a produção industrial da amônia.

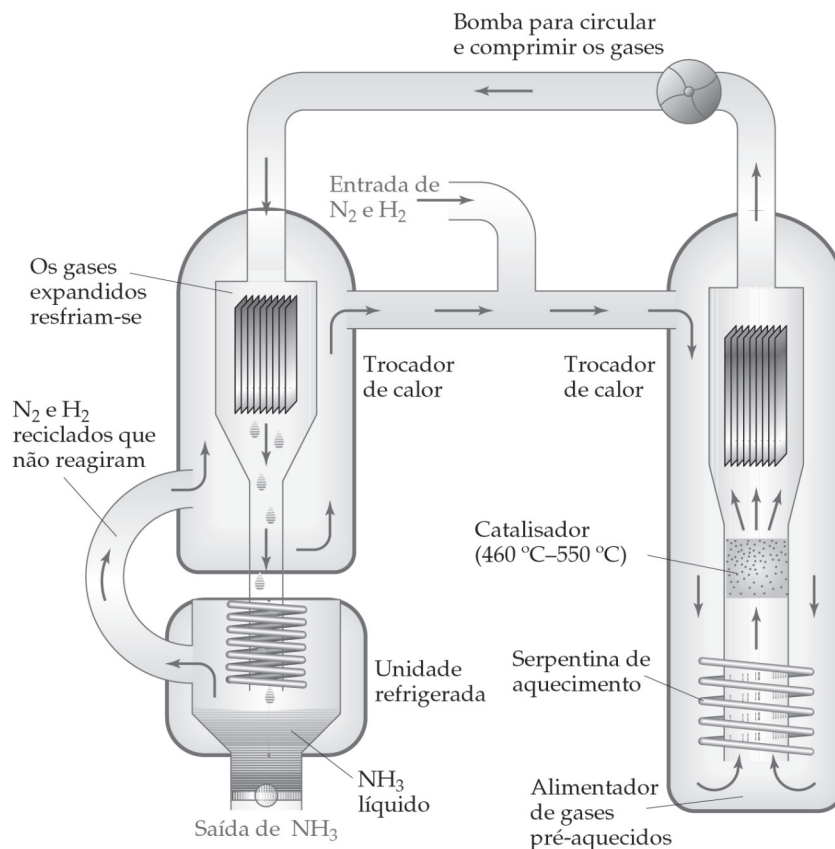


Figura 4: Diagrama esquemático resumindo a produção industrial de amônia (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

O N_2 e o H_2 são bombeados para dentro de uma câmara. Posteriormente a isso, os gases pré-aquecidos são passados através de uma bobina de aquecimento até a câmara de catalisador. Esta câmara de catalisador é mantida entre 460 e $550^\circ C$ sob alta pressão. A corrente de gás do produto (contendo N_2 , H_2 e NH_3) é passada através de um resfriador para uma unidade de refrigeração. Na unidade de refrigeração, a amônia se liquefaz enquanto o N_2 ou o H_2 não se liquefazem. O nitrogênio e o hidrogênio que não reagiram são reciclados com o novo gás de suprimento N_2 e H_2 . A quantidade de amônia no equilíbrio é aumentada, uma vez que o produto (NH_3) é continuamente removido e os reagentes (N_2 e H_2) são continuamente adicionados.



ATIVIDADES

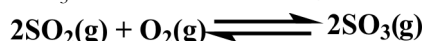
1. Considere o efeito da variação de temperatura nos seguintes equilíbrios químicos:

a) A concentração de NOCl aumenta ou diminui no equilíbrio à medida que a temperatura do sistema aumenta?



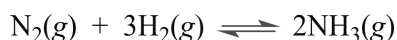
$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = + 77,1 \text{ kJ}$$

b) A concentração de SO₃ aumenta ou diminui quando a temperatura aumenta?



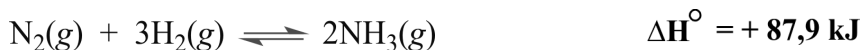
$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = - 198 \text{ kJ}$$

2. A formação de amônia a partir de H₂ e N₂ é um processo industrial importante.



- Como varia a composição no equilíbrio quando se adiciona H₂ extra?
- Como varia a composição no equilíbrio quando se adiciona NH₃ extra?
- Qual é o efeito no equilíbrio quando se aumenta o volume do sistema? A composição do equilíbrio muda ou permanece igual?

3. Para a reação abaixo, determine em qual sentido o equilíbrio se deslocará quando ocorrer as seguintes variações:



- remoção de Cl₂(g)
- diminuição da temperatura
- aumento do volume do sistema de reação
- adição de PCl₃(g)

4. Considere a reação em equilíbrio abaixo:



Sabendo que se trata de uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$), determine como cada uma das seguintes variações afetará a mistura em equilíbrio:

- Adição de O₂(g)
- a mistura reacional é aquecida
- o volume do recipiente reacional é dobrado
- a pressão total do sistema é aumentada adicionando-se um gás nobre
- remoção de SO₃(g)

REFERÊNCIAS

Brown, T. L.; et all. **Química, a Ciência Central**. 9 Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

Kotz, J. C.; Treichel Jr, P. M. **Química Geral 1 e reações químicas**. Trad. 5 Ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

Russell, J. B. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981.