

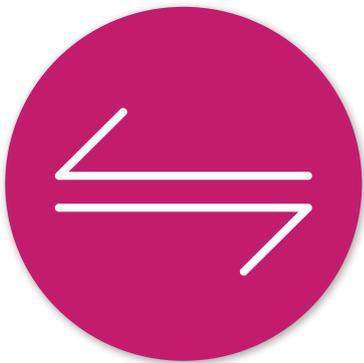


EQUILÍBRIOS QUÍMICOS



2020 - 2022





EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

Tenha uma vida mais equilibrada com o estudo dos equilíbrios de solubilidade, ácido-base, iônicos, com os fatores que interferem nesses fenômenos.

Esta subárea é composta pelos módulos:

1. Equilíbrio Químico
2. Deslocamento de Equilíbrio
3. Produto Iônico da Água
4. Produto de Solubilidade e Hidrólise Salina

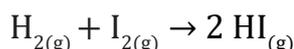
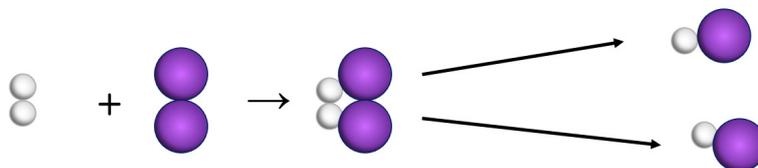


EQUILÍBRIO QUÍMICO

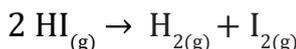
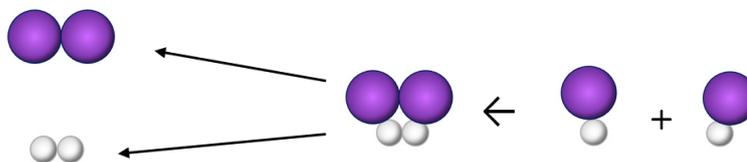
Até agora viemos estudando as reações químicas de forma simplificada. Estudamos as proporções dos reagentes e produtos (estequiometria), a energia envolvida nos processos (termoquímica), e a velocidade em que ocorrem (cinética química). No entanto, em todos esses estudos, tratamos as reações químicas como se elas fossem completas, passando por um início, meio e fim, onde os reagentes foram consumidos, e os produtos foram formados.

No entanto, na prática, a maioria das reações químicas nunca acaba. As reações em meio aquoso e gasoso não realmente terminam, e sim, entram em um estado de equilíbrio com reagentes e produtos. Mas como assim?

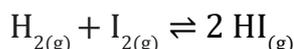
Do estudo da cinética, sabemos que as reações químicas acontecem com uma determinada velocidade. A **teoria das colisões** nos fala que as moléculas precisam colidir para que a reação aconteça. Primeiro, então, temos os reagentes colidindo entre si, dando origem aos produtos.



No entanto, o que não estudamos ainda, é que **os produtos também colidem entre si, voltando a originar os reagentes**. Essa reação chamamos de **reação inversa**.



Assim, no meio reacional, os reagentes estão formando os produtos, mas os produtos também estão formando os reagentes! Assim, dizemos que essa reação é **reversível**. As reações reversíveis são representadas com meias setas duplas, indicando que acontecem no sentido direto (reagente \rightarrow produto) e inverso (produto \rightarrow reagente).



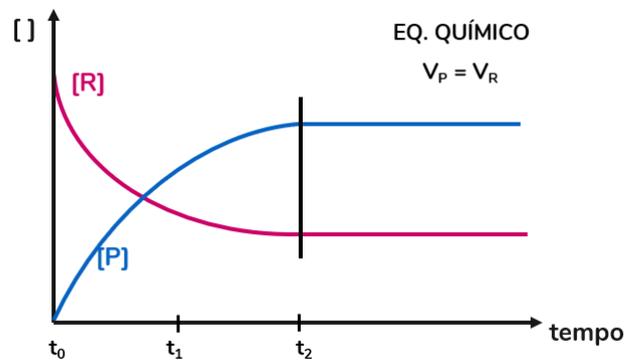


No início da reação, temos 100% de reagentes e nada de produtos. Com o passar do tempo, os reagentes são consumidos e os produtos são formados. Assim, os produtos podem colidir entre si e restituir os reagentes originais.

Quando a velocidade de formação dos produtos é igual à velocidade de decomposição dos produtos, dizemos que a reação está em equilíbrio. Todos os sistemas e reações químicas sempre tendem ao equilíbrio; portanto, atingí-lo é um processo espontâneo e natural.

Situação de equilíbrio: acontece quando a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa.

Vamos analisar graficamente o que acontece com as reações reversíveis. Abaixo, o gráfico nos traz a Concentração das espécies (eixo y) em função do tempo. Veja que iniciamos reação no instante t_0 , onde temos uma alta concentração de reagentes [R], e nada dos produtos [P].



Até o instante t_2 , a concentração dos produtos aumentou, e a concentração dos reagentes diminuiu (logicamente, pois a formação dos produtos vem justamente do consumo dos reagentes). Depois desse instante, a concentração dos produtos e dos reagentes não varia mais, e dizemos que a reação atingiu o estado de equilíbrio.

O equilíbrio químico é chamado de equilíbrio dinâmico, porque a reação “nunca para” de acontecer. Os produtos estão sempre formando os reagentes, e os reagentes sempre formam os produtos. Só percebemos o final da reação porque as velocidades desses processos se igualam, mantendo a concentração constante.

Algumas considerações sobre o estado de equilíbrio:

1. O equilíbrio químico só pode ser atingido para sistemas fechados (onde não se tenha a troca de matéria com o meio).
2. Para sistemas fechados, toda reação química é reversível, seja em maior ou menor grau.
3. As propriedades macroscópicas, como densidade, massa e cor, permanecem constantes. Agora, as propriedades microscópicas permanecem em constante evolução, já que a reação acontece nos dois sentidos.



4. Sem influência de fatores externos (sistema fechado) o sistema permanece no estado de equilíbrio, pois ele não troca nem matéria e nem energia com o meio.

5. A adição de um catalisador não altera o equilíbrio químico, pois tanto a velocidade da reação direta e quanto da inversa são afetadas em igual proporção, sem favorecer nenhuma das reações químicas.

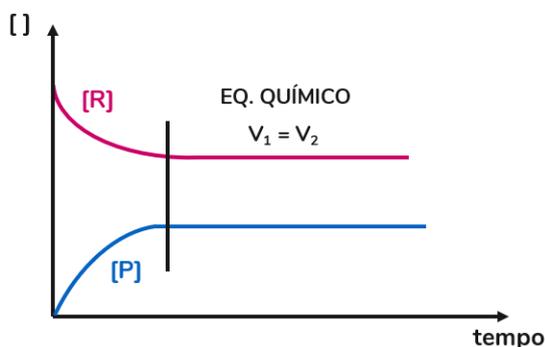
RENDIMENTO DAS REAÇÕES

O rendimento das reações está relacionado com as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio químico. Uma reação que tem alta concentração de produtos é uma reação com alto rendimento. Uma reação de baixo rendimento é aquela em que os reagentes quase não reagem entre si, permanecendo em altas concentrações no equilíbrio.

Lembre-se que o que dita uma situação de equilíbrio é que a velocidade da reação direta (reagente \rightarrow produto) seja a mesma da reação inversa (produto \rightarrow reagente). Ou seja, os produtos são formados à mesma medida que são consumidos para formar os reagentes. Por isso, a concentração no equilíbrio é constante.

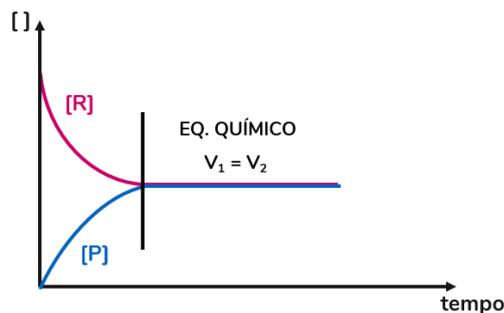
1. Baixo Rendimento:

Nessa situação, perceba que a quantidade dos reagentes é muito alta no estado de equilíbrio. Ou seja, pouco foram consumidos, e pouco produto foi formado.



2. Médio Rendimento

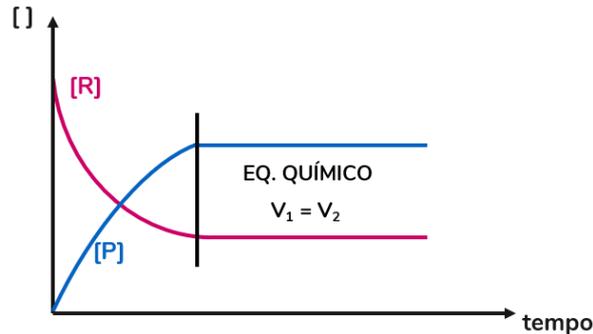
Nas reações com rendimento médio, as concentrações dos reagentes e dos produtos são muito próximas entre si.





3. Alto Rendimento

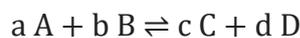
Uma reação com alto rendimento é aquela em que quase todos os reagentes foram consumidos para formação dos produtos desejados. Assim, no equilíbrio, as reações de alto rendimento têm uma alta concentração dos produtos em relação aos reagentes.



CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

Como já vimos, o equilíbrio é atingido quando a velocidade de formação dos produtos é igual à velocidade de formação dos reagentes. Assim, podemos igualar as velocidades de formação/consumo de cada um deles, a partir das leis de velocidade.

Dada uma equação genérica, onde as letras minúsculas representam os coeficientes estequiométricos, podemos escrever as leis de velocidade de consumo dos produtos (produto formando reagente) e dos reagentes (reagente formando produto):



$$v_{\text{direta}} = k_1 [A]^a \cdot [B]^b \quad v_{\text{inversa}} = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$$

Como, no equilíbrio, ambas as velocidades são iguais, podemos igualar as expressões:

$$v_{\text{direta}} = v_{\text{inversa}}$$

$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$$

Manipulando a equação anterior:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Como k_1 e k_2 são constantes, podemos simplesmente chamá-la de constante K_c , obtendo a expressão geral do equilíbrio de uma reação química.

$$k_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \rightarrow k_c = \frac{[\text{produtos}]^x}{[\text{reagentes}]^y}$$

Expressão geral da constante de equilíbrio



Essa constante K_c é a **constante de equilíbrio de uma reação química**. Ela é obtida quando jogamos na expressão de equilíbrio as concentrações dos reagentes e produtos na situação de equilíbrio químico.

Veja que ela é uma função da **concentração molar** dos reagentes e produtos, e não das quantidades absolutas em massa. Por exemplo, se tivermos 12g ou 24kg de reagentes a constante de equilíbrio será exatamente a mesma, porque a relação [concentração dos produtos]/[concentração dos reagentes] é uma constante específica para cada reação química; a quantidade formada dos produtos depende exatamente do quanto temos dos reagentes – e essa relação é SEMPRE constante!

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{constante}$$

Importante destacar

- ▶ **O solvente nunca entra na expressão de equilíbrio**, pois tem concentração constante.
- ▶ **A água não entra na expressão de equilíbrio se ela for o solvente**, mesmo que participe da reação química. A concentração de água é considerada constante, porque quando ela é o solvente ela tem concentração muito superior ao reagentes e produtos. Assim, a concentração dela praticamente não varia, e é considerada constante.
- ▶ **Sólidos também não entram na expressão de equilíbrio**. Estudamos as constantes de solubilidade dos sólidos quando a solubilidade é muito baixa. Assim, a concentração do sólido na solução permanece constante, porque uma fração muito pequena dele é consumida.

INTERPRETANDO A EXPRESSÃO DE EQUILÍBRIO

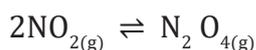
Entender as expressões de equilíbrio é fundamental. Precisamos correlacionar a teoria, a prática, e a expressão matemática do equilíbrio químico. As expressões matemáticas das ciências naturais visam descrever o comportamento dos sistemas, e elas são derivadas de observações experimentais. Portanto, entendê-las também é entender o comportamento real dos nossos objetos de estudo.

Assim, a constante de equilíbrio é uma **consequência** da ocorrência natural da reação, que relaciona a concentração dos produtos formados com a concentração dos reagentes presentes no equilíbrio.

Por exemplo, a constante de equilíbrio da reação



tem o valor de 4,72 a 373 K. Esse valor é obtido sempre que a reação atinge o equilíbrio, independente das concentrações iniciais de reagentes e produtos. Veja uma tabela com uma série de experimentos, partindo de concentrações diferentes do reagente:



Experimento	[NO ₂] inicial (mol/L)	[N ₂ O ₄] inicial (mol/L)	[NO ₂] no equilíbrio (mol/L)	[N ₂ O ₄] no equilíbrio (mol/L)	K _c
1	0,02	0,0	0,0172	0,0014	4,73
2	0,03	0,0	0,0243	0,0028	4,73
3	0,04	0,0	0,0310	0,0045	4,71

Jogando os valores das concentrações no equilíbrio na expressão de K_c, sempre obteremos um valor muito próximo de 4,72, que é a constante de equilíbrio para esta reação. Partimos de concentrações diferentes do reagente em cada experimento, e chegamos a concentrações diferentes. Porém, a relação [produto]/[reagente] se manteve constante.

Assim, podemos prever a quantidade de produto formado, se tivermos a constante de equilíbrio para uma reação e a concentração dos reagentes que pretendemos utilizar.

CÁLCULOS DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

O cálculo da constante de equilíbrio, quando temos as concentrações no equilíbrio é bastante simples: basta usarmos a fórmula do K_c para calculá-la.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

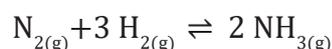
(UEPG 2016) Amônia gasosa (NH₃) foi obtida em um recipiente a 25 °C, onde se adicionou 1,0 mol de N_{2(g)} e 3,0 mols de H_{2(g)}. Considerando a reação e a condição de equilíbrio do sistema, assinale o que for correto.

- 01)** A reação é representada pela equação $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$.
- 02)** A constante de equilíbrio pode ser expressa como $K_c = [\text{NH}_3]^3 / [\text{N}_2]^2 [\text{H}_2]$.
- 04)** Se no equilíbrio $[\text{NH}_3] = [\text{N}_2] = [\text{H}_2] = 2,0 \text{ mol/(L)}$, então $K_c = 0,25$.
- 08)** A formação de 0,1 mol de NH₃ indica que em condições de estequiometria reagiu 0,3 mol de N₂.

Resposta:

01 + 04 = 05.

[01] Correta. A reação de formação da amônia é dada por:



[02] Incorreta. A constante de equilíbrio dessa reação é expressa por:

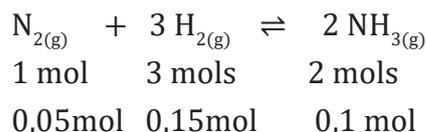


$$K_c = \frac{[\text{produtos}]^x}{[\text{reagentes}]^y} \rightarrow K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$$

[04] Correta. Utilizando as concentrações fornecidas pelo enunciado, o cálculo de K_c é simples:

$$K_c = \frac{[2,0]^2}{[2,0]^3 \cdot [2,0]} = 0,25$$

[08] Incorreta. A proporção estequiométrica dada pela reação é:



Assim, na formação de 0,1 mol de amônia, foram gastos 0,05 mol de gás nitrogênio.

Porém, nem sempre o vestibular dará de pronto as concentrações para calcularmos o K_c . Nesses casos, precisaremos descobrir a concentração de um dos reagentes ou produtos no equilíbrio para obtermos o valor da constante. E aí, precisamos entender bem o balanceamento da reação e o cálculo estequiométrico, entendendo as proporções entre produtos consumidos e reagentes formados.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

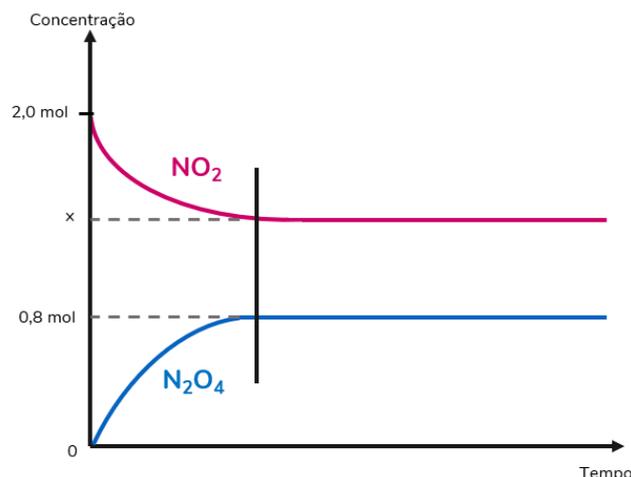
(UFRGS 2019) Quando se monitoram as concentrações na reação de dimerização do NO_2 , $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, obtém-se a seguinte tabela (concentrações em mol L^{-1})

	NO_2	N_2O_4
Inicial	2	0
Tempo muito longo	x	0,8

Qual o valor de x em mol L^{-1} e qual o valor da constante de equilíbrio em termos das concentrações?

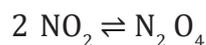
Resposta:

Primeiro, vamos interpretar as informações trazidas na tabela. No instante inicial, havia 2 mols de NO_2 e nada de produto (0 do gráfico abaixo). Decorrido um tempo muito longo, as concentrações estabilizaram-se, e foram formados 0,8 mol de produto (linha azul).



Já os reagentes são consumidos. Decorrido um certo tempo, uma parte dos 2,0 mols foi consumida. A quantidade de reagentes que sobrou (x) é a que usaremos para o cálculo da constante de equilíbrio.

Precisamos, então, determinar o valor de x para utilizá-lo na expressão de equilíbrio. A concentração dos produtos e reagentes segue o balanceamento da equação:



Para cada 2 mols de NO_2 , 1 mol de N_2O_4 é produzido. Assim, para sabermos quando de NO_2 restou, basta descobrirmos a quantidade de reagente que foi consumida, e subtraí-la da concentração inicial.

$$2 \text{ mol de NO}_2 \text{ ----- } 1 \text{ mol de N}_2\text{O}_4$$

$$n \text{ mols consumidos ----- } 0,8 \text{ mol de N}_2\text{O}_4$$

$$n = 1,6 \text{ mol de NO}_2 \text{ consumidos.}$$

No entanto, havia inicialmente 2 mols de NO_2 , dos quais apenas 1,6 foram consumidos.

$$x = \text{N}^\circ \text{ de mol inicial} - \text{N}^\circ \text{ de mols consumido}$$

$$x = 2,0 - 1,6$$

$$x = 0,4 \text{ mol}$$

Agora que sabemos que a concentração final de NO_2 é de 0,4 mol/L, Podemos finalmente calcular a constante de equilíbrio a partir dos dados fornecidos na tabela:

$$k_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]^1}{[\text{NO}_2]^2} \quad k_c = \frac{(0,8)^1}{(0,4)^2}$$

$$K_c = 5$$



CÁLCULOS DAS CONCENTRAÇÕES NO EQUILÍBRIO

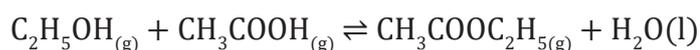
Tendo as concentrações iniciais e a constante de equilíbrio, é possível descobrir a concentração final dos reagentes e produtos no estado de equilíbrio químico. É assim que a maioria dos vestibulares costuma cobrar este conteúdo: a partir da reação balanceada e dos reagentes de partida, determinar as concentrações finais do sistema.

Assim, precisamos construir as chamadas tabelas de reação. Nessas tabelas, tratamos a concentração dos produtos como uma incógnita, e fazemos a subtração dela da concentração inicial dos reagentes. É bom estar afiado na matemática básica!



EXERCÍCIO RESOLVIDO

(CESGRANRIO-RJ – adaptado) Três mols de etanol (C_2H_5OH) e 3 mols de ácido etanoico (CH_3COOH) são colocados, em condições de reagir, em um recipiente com um solvente não aquoso. No equilíbrio, a constante K_c é igual a 4,0 na temperatura T. A equação que representa o equilíbrio é:



Qual a quantidade em mols do éster será obtida no equilíbrio, na temperatura T?

Resposta:

Precisamos, nesse caso, montar a tabela de reação. Nela, relacionamos as concentrações iniciais com a concentração final dos produtos. A concentração final dos reagentes depende de quanto formamos dos produtos; por isso, é possível trabalhar com as incógnitas para resolver esse tipo de questão.

Nesse tipo de tabela, partimos da concentração inicial que temos (linha 1); Ao decorrer da reação, formamos uma certa quantidade de produtos. Porém, não sabemos quais são essas quantidades: chamaremos-as de X (linha 2). As quantidades formadas e consumidas em mol são idênticas, pois toda a reação segue a ordem 1:1.

No final da reação, no equilíbrio, teremos consumido uma certa quantidade de reagentes. Subtraímos a quantidade de consumida da concentração inicial para obter a concentração final dos reagentes (linha 3)

Obedece às proporções estequiométricas

Diferença da concentração inicial com o que foi consumido/produzido

	$C_2H_5OH_{(g)}$	$CH_3COOH_{(g)}$	\rightleftharpoons	$CH_3COOC_2H_5_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Concentração inicial	3 mol/L	3 mol/L	\rightleftharpoons	0	0
Reagiu	- X	- X	\rightleftharpoons	+ X	+ X
Concentração no equilíbrio	3 - X	3 - X	\rightleftharpoons	X	X



Agora, finalmente temos as concentrações no equilíbrio para podermos calcular a constante:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \times [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$4,0 = \frac{X \cdot X}{(3-X) \cdot (3-X)} \rightarrow 4,0 = \frac{X^2}{(3-X)^2}$$

Resolvendo:

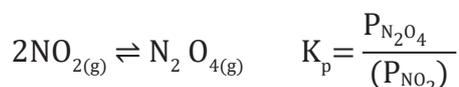
$$2^2 = \frac{X^2}{(3-X)^2} \rightarrow 2 = \frac{X}{(3-X)}$$

$$2(3-X) = X \rightarrow 6 - 2X = X$$

$$3X = 6 \rightarrow X = 2$$

CONSTANTE EM TERMOS DE PRESSÃO

Além da constante K_c , é também possível expressar a constante de equilíbrio em termos das pressões parciais para as reações que acontecem em estado gasoso. Utilizando o exemplo anterior, poderíamos também expressar o K_p :



$$K_p = \frac{(P_A)^x}{(P_B)^y}$$

Expressão geral de K_p

Veja que a expressão do K_c é idêntica à expressão do K_p , com a diferença que usamos as pressões parciais de cada gás, e não mais sua concentração molar. Podemos calcular as pressões parciais de NO_2 e N_2O_4 a partir de suas concentrações no equilíbrio utilizando a Equação de Clapeyron. A temperatura fornecida foi de 373 K.

$[\text{NO}_2]$ no equilíbrio (mol/L)	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ no equilíbrio (mol/L)
0,0172	0,0014

$$pV = nRT ; [C] = n/v$$

$$p = \frac{n}{V}RT \rightarrow p = [\text{concentração}]RT$$

$$P_{\text{NO}_2} = 0,0172 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 373\text{K}$$

$$P_{\text{NO}_2} = 0,526 \text{ atm}$$



Calculando a pressão parcial do N_2O_4 :

$$P_{N_2O_4} = 0,00140 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \cdot 373\text{K}$$
$$P_{N_2O_4} = 0,0428 \text{ atm}$$

Agora, podemos calcular a constante de equilíbrio em termos das pressões parciais:

$$K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}} \rightarrow K_p = \frac{0,0428 \text{ atm}}{(0,526 \text{ atm})^2}$$

Podemos, porém, mais facilmente relacionar K_c e K_p . Da relação anterior, vimos que $p = [\text{concentração}]RT$. Podemos então, substituir a expressão da pressão em função da concentração na expressão do K_p :

$$P_{NO_2} = [NO_2]RT \quad e \quad P_{N_2O_4} = [N_2O_4]RT \quad K_p = \frac{(P_{N_2O_4})^1}{(P_{NO_2})^2}$$
$$K_p = \frac{([N_2O_4] \cdot RT)^1}{([NO_2]RT)^2}$$

Porém, $[N_2O_4]/[NO_2]^2$ é exatamente igual ao K_c . Então, podemos substituir:

$$K_p = \frac{K_c \cdot (RT)^1}{(RT)^2}$$

Reescrevendo:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{(1-2)}$$

Assim, o cálculo do K_p fica simplificado, e chegamos exatamente no mesmo valor:

$$K_p = 4,72 \cdot \left(0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \cdot 373\text{K}\right)^{-1} = 0,154$$

Generalizando, a relação entre K_c e K_p para uma equação genérica fica:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Relação geral entre K_c e K_p

Onde

- ▶ K_c constante de equilíbrio em função da concentração
- ▶ R: constante universal dos gases ($0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- ▶ T: temperatura em Kelvin
- ▶ Δn : variação do número de mols da reação (produtos gasosos – reagentes gasosos)

$$\Delta n = \text{mols de produtos(g)} - \text{mols de reagentes(g)}$$