

Química



Aula 9 – Físico-Química: Equilíbrio Químico

Elaborado e editado por: Eduarda Boing Pinheiro e Gabriela Rosângela dos Santos

Nesta aula você vai aprender sobre equilíbrio químico e os cálculos a ele relacionados.

Existem dois tipos de equilíbrio: o dinâmico e o estático.

- Equilíbrio dinâmico – ocorre quando as reações diretas e inversas ocorrem com a mesma velocidade.
- Equilíbrio estático – equilíbrio no qual não há movimento.

Quando o sistema entra em equilíbrio, macroscopicamente não é observada nenhuma mudança, entretanto, a reação continua acontecendo. No equilíbrio, a velocidade em que os produtos são formados é igual à velocidade em que os reagentes são regenerados.

Observe o gráfico da Figura 1.

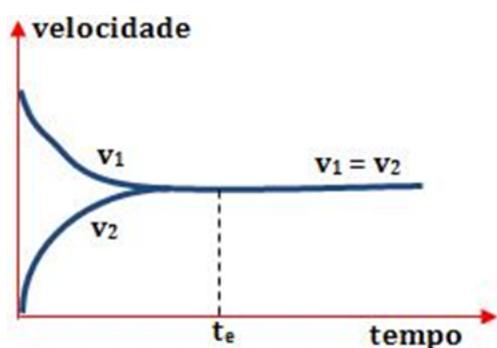


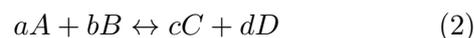
Figura 1: Gráfico de velocidade de consumo de reagentes e formação de produtos. (Fonte: <https://www.colegioweb.com.br>)

No momento inicial da reação, há somente reagentes e nada de produto na reação. Com o passar do tempo, no entanto, os reagentes passam a ser consumidos para formarem os produtos. Pelo gráfico, observa-se que à medida que o tempo passa, a velocidade da reação diminui (v_1), uma vez que os reagentes estão sendo consumidos. No entanto, devido à formação de produtos (que são os reagentes da reação inversa), a velocidade da reação inversa aumenta (v_2). O tempo t_e indica o momento em que as duas reações ocorrem com a mesma velocidade, e a partir daí, permanecem constantes.

A Equação 1 mostra o cálculo que pode ser realizado para a obtenção da constante de equilíbrio.

$$K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]} \quad (1)$$

Vamos considerar a seguinte equação genérica (Equação 2):



Nessa equação, “a”, “b”, “c” e “d” correspondem aos coeficientes estequiométricos das substâncias “A”, “B”, “C” e “D”.

Para qualquer sistema em equilíbrio, existe uma relação simples entre as concentrações dos reagentes e as concentrações dos produtos, dada pela Equação 3.

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (3)$$

Perceba que neste exemplo utilizamos K_c , uma vez que a constante está sendo determinada com base nas concentrações.

Para os gases, a constante de equilíbrio pode ser fornecida em termos das pressões parciais (K_p). Para compreender melhor como isso funciona, vejamos um exemplo.

Ex: A Equação 4 mostra a reação de formação da amônia.



Para essa equação, podemos escrever a constante de equilíbrio em função da concentração dos reagentes e produtos, como na Equação 5.

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad (5)$$

Podemos ainda, escrever a constante de equilíbrio em termos de pressões parciais, como mostrado na Equação 6.

$$K_p = \frac{(pNH_3)^2}{(pN_2)(pH_2)^3} \quad (6)$$

1 Produto iônico da água

O valor do íon hidrogênio para a determinação da acidez ou da basicidade de compostos é fundamental. Uma pequena fração da água pode ser ionizada, conforme a Equação 7.



Na Equação 8 pode ser visto o cálculo da constante de equilíbrio para a autoionização da água. Um único detalhe que deve ser observado, nesse caso, é que essa constante de equilíbrio recebe uma denominação especial (K_w), para indicar que está se referindo à autoionização da água.

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (8)$$

Em água pura, a 25,0 °C, as concentrações de H^+ e OH^- são iguais, as quais apresentam valores iguais a $1,0 \cdot 10^{-7} molL^{-1}$. Dessa forma, $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

2 Potencial hidrogeniônico (pH)

É comum expressarmos as quantidades dos íons H^+ e OH^- por meio da função logarítmica de suas concentrações. A forma simplificada de expressar essa concentração é chamada de pH (potencial hidrogeniônico), e pode ser calculada através da Equação 9.

$$pH = -\log[H^+] \quad (9)$$

Pode-se também definir o potencial hidroxiliônico, pOH, de compostos, como se vê na Equação 10.

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (10)$$

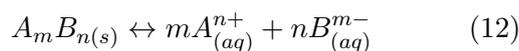
Então, aplicando-se a função $-\log$ dos dois lados da Equação 8, chega-se à Equação 11:

$$\begin{aligned} -\log K_w &= -\log[H^+] - \log[OH^-] & (11) \\ -\log 1,0 \cdot 10^{-14} &= pH + pOH \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned}$$

Assim, se conhecemos o valor de pH, podemos determinar o valor de pOH facilmente, subtraindo o pH de 14. Da mesma forma, se o valor de pOH é informado, para indicar o valor de pH subtrai-se o pOH de 14.

3 Constante de solubilidade (K_{ps})

Outro tipo de equilíbrio é o de dissolução e precipitação de substâncias. Ao adicionar um soluto em um solvente, parte dele irá se dissolver (quanto menos solúvel, menor a quantidade que será solubilizada). Com o passar do tempo, o sistema atinge um ponto de equilíbrio e a velocidade da dissolução será igual à de precipitação. Esse equilíbrio pode ser expresso matematicamente pela constante de produto de solubilidade, representada pela Equação 13 (considerando-se a equação genérica 12).



$$K_{ps} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad (13)$$

Observe que a concentração do sólido não entra na equação, uma vez que seu valor é constante. Assim como os sólidos, os solventes também não entram na

constante de equilíbrio, pois, a sua concentração molar é praticamente constante. Geralmente, o solvente utilizado é a água.

4 Fatores que afetam o estado de equilíbrio

O estado de equilíbrio de uma reação pode sofrer modificações em função dos fatores de equilíbrio aos quais o sistema está submetido. O efeito provocado pela alteração de qualquer um dos fatores de equilíbrio é regido pelo princípio de Le Chatelier: “Quando se exerce uma ação num sistema em equilíbrio, este se desloca no sentido da reação que neutraliza a ação”. Por isso, observa-se que uma reação, quando perturbada, tende a se organizar de modo a minimizar os efeitos de tal perturbação.

1. Efeito da concentração

Após a adição de uma substância a uma reação, o seu equilíbrio será deslocado no sentido do consumo dessa substância. Pelo contrário, quando se retira uma substância de uma reação, ela se desloca para formar mais do produto que está sendo retirado.

Ex: Veja a reação mostrada na Equação 4, já utilizada em um exemplo anteriormente.

A adição de $N_{2(g)}$ a esta reação irá aumentar a concentração desta substância no meio, e isto provocará um deslocamento do equilíbrio dessa reação para a direita, ou seja, no sentido do consumo do $N_{2(g)}$.

Por sua vez, se for retirada uma certa quantidade de $N_{2(g)}$ da reação, diminuindo a concentração desta substância no sistema, haverá um deslocamento deste equilíbrio para a esquerda, ou seja, no sentido da formação de mais desse composto.

Para os outros compostos presentes nessa reação, utiliza-se o mesmo princípio para analisar o deslocamento do equilíbrio da reação de acordo com a adição ou consumo de substâncias.

2. Efeito da pressão

Quando se aumenta a pressão de um dado sistema, o equilíbrio é deslocado no sentido de menor volume da reação. De maneira análoga, se houver uma diminuição na pressão, o deslocamento será voltado ao lado da reação (reagentes ou produtos) que apresenta o maior

volume.

Ex: Ainda em relação à Equação 4, podemos determinar o lado da reação que tem o maior volume. Quem pode nos informar acerca disso são os coeficientes estequiométricos dessa reação. A soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes é igual a 4, e a soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos é igual a 2. Esses valores não indicam exatamente o volume dessas substâncias na reação, mas determinam a sua proporção, o que já é o suficiente. Dessa forma, sabe-se que o volume dos reagentes (soma dos coeficientes estequiométricos é igual a 4) é maior do que o volume dos produtos. Então, se a pressão desse sistema for aumentada, ocorrerá um deslocamento para a direita, no sentido de formação dos produtos, já que têm menor volume. No entanto, se houver um aumento na pressão, o equilíbrio será voltado para a esquerda, no sentido de formação dos reagentes, por apresentarem maior volume.

3. Influência da temperatura

O aumento da temperatura provoca o deslocamento no sentido endotérmico da reação, e a sua diminuição ocasiona um deslocamento no sentido exotérmico.

Ex: Sabendo que a reação representada pela Equação 4 tem $\Delta H = -92 \text{ kJ}$, compreende-se que a reação direta (de formação da amônia) é exotérmica, mas a reação inversa, a qual forma gás nitrogênio e gás hidrogênio, é endotérmica. Assim, se a temperatura do sistema for aumentada, o equilíbrio se deslocará para a esquerda (sentido endotérmico), e a recíproca é verdadeira, ou seja, na diminuição da temperatura, o equilíbrio se volta no sentido exotérmico, de formação dos produtos, nesse caso.

5 Notas

- _____
- _____
- _____
- _____
- _____