

SISTEMAS EM EQUILÍBRIO QUÍMICO

17
aula

META

Introduzir os conceitos de equilíbrio químico e constantes de equilíbrio

OBJETIVOS

Ao estudar esta lição o(a) aluno(a) deverá:
expressar e calcular as constantes de equilíbrio para sistemas homogêneos e heterogêneos; e correlacionar os valores das constantes de equilíbrio e o sentido da reação.

PRÉ-REQUISITOS

Conceito de termodinâmica química e conceitos da termoquímica.



(Fonte: <http://spsoul.blogspot.com>).

Nesta aula vamos estudar a natureza do equilíbrio químico, pois sabemos que, na realidade, muitas reações químicas não se completam. Em princípio elas são reversíveis e, dados o tempo suficiente e as condições apropriadas, elas atingirão o estado de equilíbrio dinâmico.

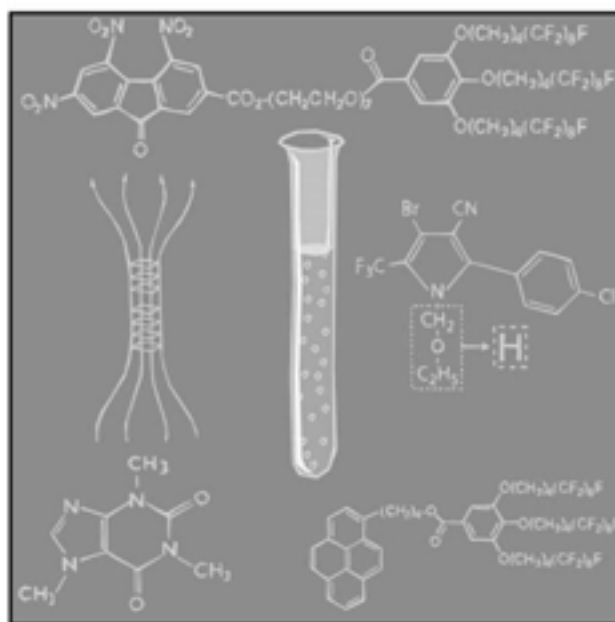
INTRODUÇÃO

Neste estado de equilíbrio químico, tanto os reagentes quanto os produtos estarão presentes.

Também veremos que o equilíbrio químico pode ser alterado por efeitos externos.

A partir deste conceitos, aprenderemos a escrever as expressões das constantes de equilíbrio para as reações homogêneas e heterogêneas.

Usando as concentrações dos reagentes e produtos no equilíbrio, poderemos calcular o valor da constante de equilíbrio para a reação. Finalmente, as constantes de equilíbrio podem ser usadas para determinar as concentrações dos reagentes e produtos no equilíbrio e também para determinar o sentido que a reação precisa seguir para atingir o equilíbrio.



(Fonte: www.windmillgames.de/artwork).

Como já falamos em aulas anteriores, a química também estuda as reações químicas e as mudanças que elas provocam.

Sendo assim, os químicos muitas vezes precisam determinar as quantidades dos produtos que se formam nas reações químicas, supondo que elas se completam.

No entanto, na realidade, muitas reações não se completam e sim se aproximam de um estado de equilíbrio no qual tanto os reagentes quanto os produtos estão presentes.

Um exemplo bastante interessante é a formação de cavernas de pedra calcária.

Você certamente já deve ter se perguntado como as cavernas são formadas ou, caso tenha visitado alguma, deve ter-se deslumbrado com as belas estalactites e estalagmites, formadas, principalmente, de carbonato de cálcio (CaCO_3).

A Figura 1 mostra uma foto do interior de uma caverna.

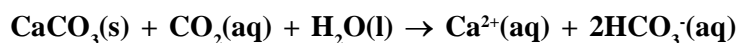


Figura 1: Caverna do Parque Nacional de Cavernas Carlsbad (Fonte: <http://static.hsw.com.br>).

REAÇÕES QUÍMICAS

A formação de estalactites e de estalagmites depende da reversibilidade das reações químicas.

Como vestígios de antigos oceanos, o carbonato de cálcio (CaCO_3) é encontrado em depósitos subterrâneos na forma de pedra calcária. Quando a água, que contém gás carbônico (CO_2) dissolvido, infiltra-se no calcário, ocorre uma reação onde o minério dissolve-se, formando uma solução aquosa de íons Ca^{2+} e HCO_3^- , mostrada pela seguinte equação química:



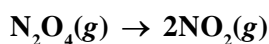
Quando a água que está carregada de mineral chega a uma caverna, ocorre a reação inversa, liberando CO_2 e depositando CaCO_3 :



Em um determinado tempo, a velocidade da reação direta (a formação de CaCO_3) e a velocidade da reação inversa (a redissolução de CaCO_3) tornam-se iguais. Neste momento, então, dizemos que o sistema está em equilíbrio e nenhuma mudança *macroscópica* é observada.

Outro exemplo é a interconversão rápida entre N_2O_4 e NO_2 .

O gás N_2O_4 congelado é incolor, mas, à temperatura ambiente, ele se decompõe no gás NO_2 de cor marrom. A equação química que representa esta reação segue:



Em um determinado período, a cor pára de se alterar e as concentrações dos gases não variam mais, levando a uma mistura de N_2O_4 e NO_2 .

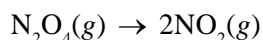
Neste momento, o equilíbrio químico é estabelecido, pois as concentrações de todas as espécies são constantes.

Para explicar o que ocorre no equilíbrio químico, podemos usar a teoria das colisões:

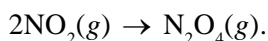
1. À medida que a quantidade de NO_2 aumenta, há uma chance de duas moléculas de NO_2 se colidirem para formar N_2O_4 ;

2. No início da reação, não existe nenhum NO_2 , então não ocorre a reação inversa $[2\text{NO}_2(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(g)]$.

Assim, o ponto no qual a velocidade de decomposição de N_2O_4 :



se iguala à velocidade de formação de N_2O_4 :



é chamado de equilíbrio dinâmico.

Mas, você poderá estar se perguntando por que o equilíbrio é dinâmico?

A palavra dinâmico significa algo que está em movimento. Assim, sabemos que a reação não parou e sim que as velocidades opostas são iguais.

No equilíbrio, tanto de N_2O_4 reage para formar NO_2 quanto de NO_2 reage para formar outra vez N_2O_4 . Desta forma, devemos representar este equilíbrio químico usando seta dupla separando as espécies que estão se interconvertendo:



Mas, por que usamos a seta dupla? O seu uso representa um equilíbrio dinâmico.

O estabelecimento do equilíbrio entre N_2O_4 (gás incolor) e NO_2 (gás marrom) é mostrado na Figura 2.

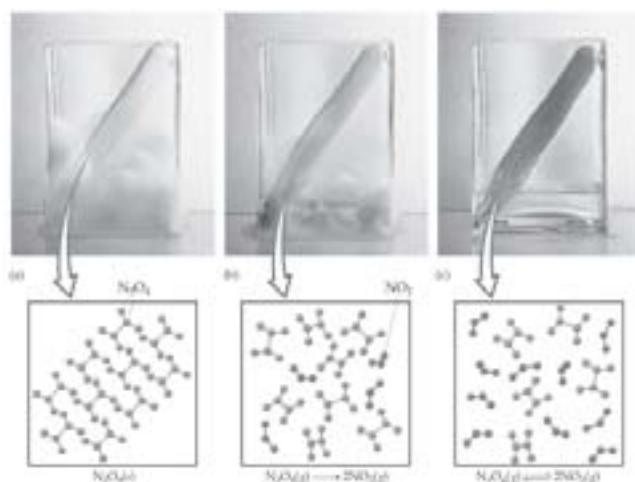


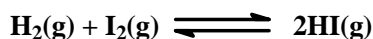
Figura 2: Estabelecimento do equilíbrio entre N_2O_4 (gás incolor) e NO_2 (gás marrom) (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

O QUOCIENTE DE REAÇÃO E A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Quando uma reação atinge o equilíbrio, as concentrações dos reagentes e dos produtos mantêm uma relação entre si.

Esta relação foi determinada experimentalmente, por exemplo, para a reação do hidrogênio (H_2) com o iodo (I_2) na formação do iodeto de hidrogênio (HI).

Um grande número de experimentos mostrou que, no equilíbrio, a razão entre o quadrado da concentração de HI e o produto das concentrações de H_2 e I_2 é uma constante a uma determinada temperatura:



$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \text{constante de equilíbrio}$$

Assim, para todos os experimentos feitos à mesma temperatura, a constante é sempre a mesma.

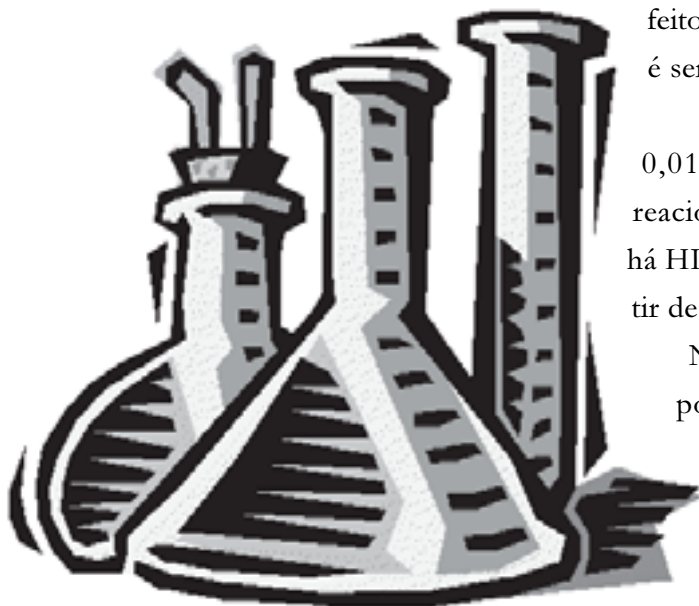
Suponha que iniciamos com 0,0175 mol/L de H_2 e I_2 no frasco reacional, a 425° C. Neste momento, não há HI presente, pois ele se formará a partir de H_2 e I_2 .

No entanto, com o passar do tempo, as concentrações de H_2 e I_2 diminuirão e a concentração de HI irá aumentar, chegando ao estado de equilíbrio.

Após análise das concentrações dos gases presentes no equi-

líbrio, obteve-se $[H_2] = [I_2] = 0,0037$ mol/L e $[HI] = 0,0276$ mol/L.

Podemos, então, colocar estes valores em uma tabela que irá resumir o que aconteceu durante esta reação.



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

Tabela 1: Concentrações iniciais durante a variação e no estado de equilíbrio da reação de H_2 e I_2 para formar HI.

Equação	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2HI(g)$
Concentração inicial (M)*	0,0175		0,0175		0
Variação da concentração à medida que a reação prossegue em direção ao equilíbrio (M)	- 0,0138		- 0,0138		+ 0,0276
Concentração no equilíbrio (M)	(0,0175- 0,0138) = 0,0037		(0,0175- 0,0138) = 0,0037		0,00276

* M: mol/L

Substituindo os valores das concentrações no equilíbrio na expressão da constante, temos:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \text{constante de equilíbrio}$$

$$\frac{(0,0276)^2}{(0,0037)(0,0037)} = 55,6$$

Assim, obtemos o valor de 55,6 para o quociente.

Este valor será sempre o mesmo para todos os experimentos realizados a $425^\circ C$, não importando qual a direção que nos aproxima do equilíbrio, seja pela mistura de H_2 e I_2 ou permitindo que HI se decomponha, e nem quais são concentrações iniciais.

Este experimento hidrogênio-iodo pode ser generalizado.

Assim, para a reação química geral:



Sob quaisquer condições, as concentrações de reagentes e produtos são sempre relacionadas por uma expressão matemática denominada quociente de reação, Q:

$$\text{Quociente de reação} = Q = \frac{\text{concentração dos produtos}}{\text{concentração dos reagentes}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Após muitos experimentos foi comprovado que, quando uma reação atinge o equilíbrio, o quociente de reação apresenta um valor **constante**.

Esta **constante** é chamada de **constante de equilíbrio** e é representada por **K**

Desta forma, a expressão acima se torna:

$$\text{Quociente de reação} = \text{constante de equilíbrio} = K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

A esta expressão acima damos o nome de expressão da constante de equilíbrio.

Assim, toda vez que você vir escrito “expressão da constante de equilíbrio” você deverá saber que:

- a) as concentrações de produtos sempre aparecem no numerador da relação;
- b) as concentrações dos reagentes sempre aparecem no denominador da relação;
- c) cada concentração é sempre elevada à potência de seu coeficiente estequiométrico da equação balanceada;
- d) quando a reação atingiu o equilíbrio, o valor da constante *K* depende da reação em questão e da temperatura. O valor de *K* não tem unidades.



(Fonte: <http://blogs.diariodonordeste.com.br>).

Vamos ver mais adiante que conhecer o valor da constante de equilíbrio é muito útil, pois pode ser usada para calcular a quantidade

de reagente ou de produto presente no equilíbrio. Através de seu valor, saberemos se a reação química é produto-favorecida ou reagente-

favorecida, ou seja, se ela está deslocada para formação do produto ou para o reagente, respectivamente.

ESCREVENDO EXPRESSÕES DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

REAÇÕES QUE ENVOLVEM SÓLIDOS, ÁGUA E LÍQUIDOS PUROS

Quando temos uma reação onde todos os reagentes e produtos estão em uma fase, o equilíbrio é homogêneo.

Mas, se um ou mais reagentes ou produtos estão em uma fase diferente, o equilíbrio é heterogêneo.

Considere a reação que mostra a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) e CO_2 , quando aquecidos:



Seguindo o princípio geral de que, na expressão da constante de equilíbrio, as concentrações dos produtos aparecem no numerador e as concentrações dos reagentes aparecem no denominador, você escreveria inicialmente:

$$K' = \frac{[\text{CaO}] [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

No entanto, experimentalmente a quantidade de CO_2 não parece depender das quantidades de CaO e CaCO_3 . Você seria capaz de saber por quê?

Como a concentração de um sólido é determinada por sua densidade, que não é uma variável, as concentrações de CaO e de CaCO_3 não se alteram, seja pela reação, pela adição ou remoção de cada um.

Então, as concentrações de CaO e de CaCO_3 serão constantes.

Sendo assim, a expressão da constante de equilíbrio para esta reação torna-se:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

Onde K_c é a constante de equilíbrio expressa em número de mols por litro.

Mas, sendo CO_2 um gás, podemos usar a **lei dos gases ideais** e encontrar outra **expressão da constante de equilíbrio**:

$$PV = nRT$$

Isolando P , temos:

$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

Como:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

onde K_p é a constante de equilíbrio expressa em termos de pressão parcial de CO_2 , da equação da **lei dos gases ideais**, temos que:

$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

Para a nossa reação:

$$P = [\text{CO}_2] RT$$

onde o fator (n/V) é a concentração em mols por litro, que neste caso é a $[\text{CO}_2]$.

Desta forma, K_p , valerá:

$$K_p = [\text{CO}_2] RT$$

Percebemos, com isso, que os valores de K_p e K_c não são iguais, mas se relacionam da seguinte forma:

$$K_p = K_c (RT)$$

Finalmente, vimos que a quantidade de CO_2 formada na decomposição de CaCO_3 não dependerá muito das quantidades de CaO e CaCO_3 presentes.

A figura 3 mostra que, na mesma temperatura, a pressão de CO_2 no equilíbrio é a mesma nas duas cubas, mesmo quando as quantidades relativas de CaCO_3 puro e CaO são muito diferentes entre si.

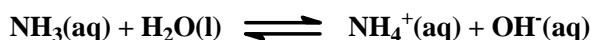


Figura 3: A decomposição de CaCO_3 é um equilíbrio heterogêneo

(Fonte: Brown, T. L.; LeMay Jr, H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 9ª Edição, 2005).

No caso de reações que ocorrem em solução aquosa (H_2O), ou em qualquer outro solvente, temos também algumas considerações.

Veja, como exemplo, a reação da amônia (NH_3) com a água:



Como a concentração de água é muito grande em uma solução diluída de amônia, ela praticamente não é alterada pela reação.

Da mesma forma que para sólidos, a concentração molar (mol/L) da água (ou qualquer reagente ou produto líquido puro) é excluída da **expressão da constante de equilíbrio**.

Assim, escrevemos a **expressão** da seguinte forma:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Reações que envolvem gases

Acima nós vimos que quando escrevemos a **expressão da constante de equilíbrio** em mols por litro (M), o símbolo **K**, às vezes, tem o subscrito **c**, que representa **concentração**.

No entanto, muitas reações importantes envolvem gases. Nestes casos, as **expressões da constante de equilíbrio** deverão ser escritas em função das pressões parciais dos reagentes e produtos e não de suas concentrações.

Para isso, usaremos a **lei dos gases ideais**:

$$PV = nRT$$

Ao rearranjarmos a expressão acima e reconhecermos que a “concentração de um gás” é igual a (n/V) , observamos que a pressão parcial de um gás é proporcional a sua concentração, pois:

$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

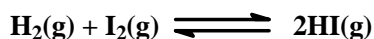
Isolando (n/V) , temos:

$$\frac{P}{RT} = \left(\frac{n}{V}\right)$$

onde (n/V) = concentração em mol/L do gás

Se as quantidades de reagentes e de produtos proporcional são fornecidas em pressões parciais, então K apresenta o subscrito p , ficando K_p .

Considere a reação entre os gases abaixo:



Neste caso, a expressão de K_p torna-se:

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}$$

Em alguns casos os valores de K_c e K_p são iguais, mas geralmente eles são diferentes.

Através do exemplo da decomposição do CaCO_3 , vimos como K_c e K_p são relacionados.

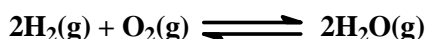
O conceito da constante de equilíbrio, K

A Tabela 2 mostra exemplos de reações com seus valores de constante de equilíbrio a 25° C.

Reação	Constante de equilíbrio, K (a 25° C)	Produto- favorecida ou reagente-favorecida
<i>Reações de combinação de não-metaís</i>		
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$3,5 \times 10^8$	$K > 1$; produto-favorecida
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$	$1,7 \times 10^{-3}$ (a 2.300 K)	$K < 1$; reagente-favorecida
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$3,2 \times 10^{81}$	$K > 1$; produto-favorecida
<i>Ionização de ácidos e bases fracos</i>		
$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ácido fórmico	$1,8 \times 10^{-4}$	$K < 1$; reagente-favorecida
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ácido carbônico	$4,2 \times 10^{-7}$	$K < 1$; reagente-favorecida
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ amônia	$1,8 \times 10^{-5}$	$K < 1$; reagente-favorecida
<i>Dissolução de sais "insolúveis"</i>		
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$3,4 \times 10^{-9}$	$K < 1$; reagente-favorecida
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,8 \times 10^{-10}$	$K < 1$; reagente-favorecida

Quando temos um valor alto de K , significa que os reagentes foram convertidos a produtos no momento em que o equilíbrio é atingido, ou seja, os produtos são fortemente favorecidos em relação aos reagentes no equilíbrio.

Um exemplo da tabela 2 é a reação:



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

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]} = 3,2 \times 10^{81} \quad \text{a } 25^\circ \text{ C}$$

Veja que $K \gg 1$, portanto, no equilíbrio, $[\text{H}_2\text{O}]^2 \gg [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$.

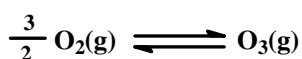
Podemos, então, postular a seguinte condição:

Quando $K \gg 1$, a reação é produto-favorecida. Nestes casos, as concentrações de equilíbrio dos produtos são maiores do que as concentrações de equilíbrio dos reagentes.

No equilíbrio, praticamente nenhum reagente será encontrado. Todos os reagentes terão sido convertidos em H_2O . A frase que ouviríamos de um químico ao relatar o resultado desta reação seria: “A reação se completou”.

De modo inverso, quando o valor de K for muito baixo, significa que muito pouco dos reagentes formam produtos quando o equilíbrio é atingido. Dizemos também que os reagentes são favorecidos em relação aos produtos no equilíbrio.

Um exemplo desta situação é a conversão de O_2 em O_3 (ozônio).



A **expressão da constante de equilíbrio** é:

$$K = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]^{3/2}} = 2,5 \times 10^{-29} \quad \text{a } 25^\circ \text{ C}$$

Como vemos, K é um valor muito pequeno.



(Fonte: <http://www.fida.es>).

Neste caso onde $K \ll 1$ temos que $[O_3] \ll [O_2]^{3/2}$ no equilíbrio. De forma contrária, também podemos postular a seguinte condição:

Quando $K \ll 1$, a reação é reagente-favorecida. Nestes casos as concentrações de equilíbrio dos reagentes são maiores do que as concentrações de equilíbrio dos produtos.

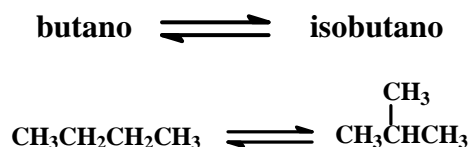
Assim, o valor muito baixo de K indica que muito pouco O_2 se converterá em O_3 quando o equilíbrio for atingido.

Quando K tiver um valor próximo a 1, devemos calcular a concentração no equilíbrio, pois não será fácil saber se as concentrações dos reagentes são maiores do que as dos produtos ou vice-versa.

O significado do quociente da reação, Q

Vamos entender agora qual relação tem Q frente a K .

Considere a reação onde o butano é transformado em isobutano:



A expressão da constante de equilíbrio é dada por:

$$K_c = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = 2,5 \quad \text{a } T = 298 \text{ K}$$

Neste caso, como já temos o valor da constante de equilíbrio, basta conhecermos o valor da concentração de um dos compostos para calcularmos a concentração do outro composto.

Por exemplo, se a $[\text{butano}]$ for igual a 1,0 mol/L, a $[\text{isobutano}]$ deverá ser igual a 2,5 mol/L.

Se a $[\text{butano}]$ for igual a 0,80 mol/L, então a $[\text{isobutano}]$ será igual a 2,0 mol/L.

$$[\text{isobutano}] = K [\text{butano}] = (2,50) (0,80) \text{ mol/L} = 2,0 \text{ mol/L}$$

No entanto, qualquer mistura de butano e isobutano, em equilíbrio ou não, pode ser representada pelo quociente de reação, Q , que é igual a:

$$Q = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]}$$

Será importante reconhecermos que Q será igual à constante de equilíbrio, K , *somente* quando a reação está em equilíbrio.

Suponha que tenhamos um sistema constituído por 3 mol/L de butano e 4 mol/L de isobutano (a 298 K).

Se substituirmos estes valores na equação do quociente de reação, teremos:

$$Q = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{4,0}{3,0} = 1,3$$

Sabendo que a constante de equilíbrio, K , é igual a 2,5 este conjunto de concentrações não representa um sistema em equilíbrio, pois $Q < K$.

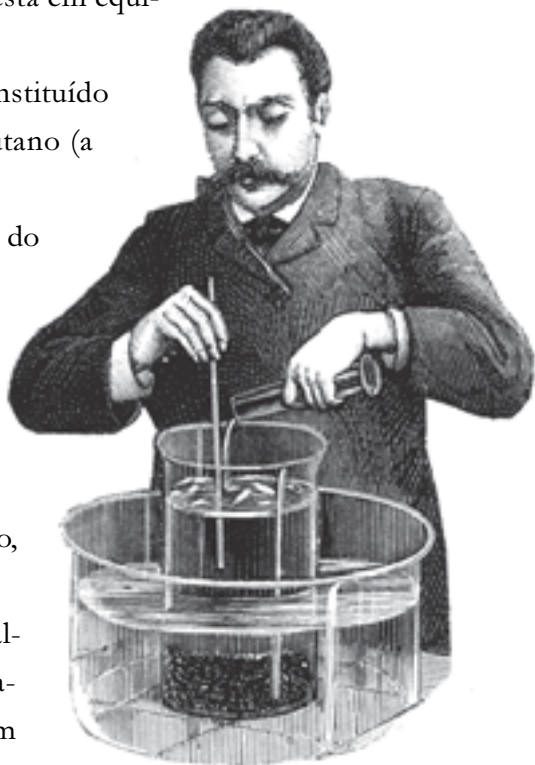
Neste caso, para atingir o equilíbrio, algumas moléculas de butano são transformadas em moléculas de isobutano. Isso faz com que a $[\text{butano}]$ diminua e a $[\text{isobutano}]$ aumente, levando a um aumento no valor de Q até o valor de K , valor onde o equilíbrio se instala.

Assim, se $Q < K$, o sistema não está em equilíbrio, e parte dos reagentes será convertida em produtos.

Por outro lado, se temos um sistema constituído por 1 mol/L de butano e 6 mol/L de isobutano (a 298 K), o valor de Q será igual a:

$$Q = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{6,0}{1,0} = 6,0$$

Nesta situação, o quociente de reação Q é maior do que K , ($Q > K$) e o sistema novamente não está em equilíbrio.





(Fonte: <http://digiforum.com.br/viewtopic.php?t=21631>).

Para atingir o equilíbrio, moléculas de isobutano devem se converter em moléculas de butano. Isso levará a uma diminuição no valor de Q até $Q = K$, situação equilíbrio.

Assim, se $Q > K$, o sistema não está em equilíbrio, e parte dos produtos será convertida em reagentes.

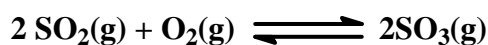
Se $Q = K$ o sistema está em equilíbrio.

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Vamos agora ver como podemos calcular o valor da constante de equilíbrio, K .

Se conhecemos os valores das concentrações de todos os reagentes e produtos no equilíbrio, podemos calcular a constante de equilíbrio, K , substituindo os dados na expressão da constante de equilíbrio.

Vamos considerar a reação de oxidação do dióxido de enxofre, SO_2 :



Ao se realizar um experimento a 852 K, foi determinado que as concentrações de equilíbrio são iguais a: $[\text{SO}_2] = 3,61 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{O}_2] = 6,11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ e $[\text{SO}_3] = 1,01 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Para calcularmos a constante de equilíbrio, precisamos substituir os dados na expressão da constante de equilíbrio. Assim:

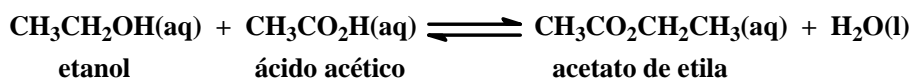
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(1,01 \times 10^{-2})^2}{(3,61 \times 10^{-3})^2 (6,11 \times 10^{-4})} = 1,28 \times 10^4$$

Com este valor de K , podemos dizer que a reação é produto favorecida, pois $K > 1$.

No entanto, muitas vezes, um experimento fornece informação sobre as quantidades iniciais de reagentes e a concentração obtida no equilíbrio de apenas um dos reagentes ou um dos produtos.

Nestes casos, precisamos usar a equação química balanceada para determinar as concentrações de equilíbrio dos reagentes e dos produtos restantes.

Vamos usar como exemplo a reação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) com o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), formando o acetato de etila ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$):



Vamos considerar que as soluções aquosas de etanol e ácido acético apresentam igualmente uma concentração 0,810 mol/L, à 100° C. Quando o equilíbrio é estabelecido, a concentração de ácido acético passa a ser 0,748 mol/L.

Como poderemos calcular o valor da constante de equilíbrio?

Antes de calcularmos o valor de K , precisamos determinar as concentrações de equilíbrio. A única concentração no equilíbrio conhecida é do ácido acético (0,748 mol/L). A partir dela, podemos calcular a quantidade consumida durante a reação, que é dada por:

$$(\text{mol/L do reagente inicial} - \text{mol/L do reagente restante})$$

Como, a partir da equação química balanceada, 1 mol de etanol reage com 1 mol de ácido acético, a concentração do etanol também é conhecida no equilíbrio como sendo igual a 0,748 mol/L.

A concentração do acetato de etila no equilíbrio é equivalente à quantidade de reagente consumida. Esta concentração é igual a: $0,810 \text{ mol/L} - 0,748 \text{ mol/L} = 0,062 \text{ mol/L}$.

Assim, podemos produzir uma tabela com essas quantidades:

Equação	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
Inicial (mol/L)	0,810	0,810	0
Varição (mol/L)	- 0,062	- 0,062	+ 0,062
Equilíbrio (mol/L)	0,748	0,748	0,062

Com as concentrações de cada substância conhecida no equilíbrio, podemos calcular o valor de K da seguinte forma:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{0,062}{(0,748)(0,748)} = 0,11$$

Assim, chegamos a um valor de K igual a 0,11.

É importante você observar que a concentração da água não aparece na expressão da constante de equilíbrio. Isso ocorre porque a concentração da água não varia.

Na seção “**auto-avaliação**”, você encontrará um exercício de cálculo de **constante de equilíbrio**, K , para uma reação envolvendo gases.

USANDO AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO EM CÁLCULOS

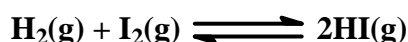
Já vimos exemplo onde conhecemos as concentrações no equilíbrio e calculamos o valor da constante de equilíbrio, K .

Em outros momentos, o valor de K e as quantidades iniciais dos reagentes já são conhecidos e se deseja encontrar os valores das concentrações das substâncias no equilíbrio.

Para realizarmos estes cálculos, precisaremos conhecer a equação da reação balanceada que represente a reação analisada.

Vamos ver um exemplo deste caso?

À temperatura de 425° C, a constante de equilíbrio, K , para a reação de H_2 e I_2 formando HI é igual a 55,64.



Considerando que temos inicialmente 2,00 mol/L de H_2 e de I_2 em um frasco, quais são as concentrações de H_2 , I_2 e HI quando o equilíbrio for atingido?

Primeiramente precisamos ver se a equação química está balanceada.

Confirmada o balanceamento da equação química, podemos fazer as análises quantitativas de forma correta.

Vamos, então, escrever a expressão da constante de equilíbrio para esta reação.

Assim:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 55,64$$

A partir destes dados, podemos construir uma tabela para expressar as concentrações de H_2 , I_2 e HI antes da reação, durante a reação e depois do equilíbrio ter sido atingido.

Equação	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2HI(g)$
Inicial (mol/L)	2,00		2,00		0
Varição (mol/L)	- x		- x		+ 2x
Equilíbrio (mol/L)	2,00 - x		2,00 - x		2x

Observe que o x é colocado para representar uma variação desconhecida. Desta forma, sabemos que x é a quantidade de H_2 e I_2 consumida durante a reação.

Como, pelo fator estequiométrico da equação química, para cada 1 mol de H_2 e I_2 consumido são formados 2 mol de HI, a quantidade de variação na concentração de HI é igual a $2x$.

Neste momento, podemos substituir os valores de concentração encontrados no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio.

Assim, a expressão torna-se igual a:

$$55,64 = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)(2,00 - x)} = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)^2}$$

Resolvendo a equação, temos:

$$\sqrt{K} = 7,459 = \frac{2x}{2,00 - x}$$

$$7,459 (2,00 - x) = 2x$$

$$14,9 - 7,459x = 2x$$

$$14,9 = 9,459 x$$

$$x = 1,58$$

Com este cálculo, encontramos o valor de x . Agora, podemos calcular as concentrações de equilíbrio de reagentes e produtos.

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 2,00 - x = 0,42 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 3,16 \text{ mol/L}$$

A partir dos valores de concentrações calculados, podemos verificar se o valor de K calculado concorda com o valor fornecido, $K = 55,64$.

Substituindo as concentrações na expressão da constante da velocidade, temos:

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(3,16)^2}{(0,42)(0,42)} = 56,6$$

Você percebeu que ocorreu uma pequena diferença do valor fornecido para o calculado. Esta diferença vem da quantidade de números fornecidos para as concentrações de H_2 e I_2 . Se este valor fosse dado com mais exatidão (com mais algarismos significativos), o valor calculado de K seria mais próximo do valor fornecido.

Vamos agora mostrar como determinamos a concentração dos reagentes e produtos no equilíbrio através de uma expressão quadrática: $ax^2 + bx + c = 0$.

Suponha que 3,00 mol de HI, 2,00 mol de H_2 e 1,00 mol de I_2 sejam colocados em um recipiente de 1,00 Litro a uma temperatura de 458° C. Sabendo que $K = 2,06 \times 10^{-2}$, calcule as concentrações de todas as substâncias quando o equilíbrio é atingido.

Como temos um volume de recipiente igual a 1,00 litro, as concentrações iniciais de cada reagente são numericamente iguais ao número de mol adicionados.

Então:

$$[\text{H}_2] = 2,00 \text{ mol/L} \quad [\text{I}_2] = 1,00 \text{ mol/L} \quad \text{e} \quad [\text{HI}] = 3,00 \text{ mol/L}$$

A equação de equilíbrio é:



A expressão da constante de velocidade é igual a:

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = 2,06 \times 10^{-2}$$

Vamos agora representar os dados em uma tabela para depois calcularmos as concentrações das substâncias no equilíbrio.

Equação	2HI(g)	\rightleftharpoons	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)
Inicial (mol/L)	3,00		2,00		1,00
Varição (mol/L)	- 2x		+ x		+ x
Equilíbrio (mol/L)	3,00 - 2x		2,00 + x		1,00 + x

Substituir os valores das concentrações no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio, K.

$$K = \frac{(2,00 + x)(1,00 + x)}{(3,00 - 2x)^2} = 2,06 \times 10^{-2}$$

Rearranjando e resolvendo a equação acima, obtém-se uma equação de 2º grau:

$$0,918x^2 + 3,25x + 1,81 = 0$$

A equação de 2º grau pode ser resolvida através da fórmula quadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Substituindo os valores, temos:

Desta fórmula, obtemos dois valores para x:

$$x = -0,690 \quad \text{e} \quad x = -2,84$$

Se usarmos o valor -2,84 para x , teremos um valor negativo de concentração de H_2 e I_2 , portanto ele será descartado. Veja:

$$[H_2] = 2,00 + x = 2,00 - 2,84 = - 0,84$$

$$[I_2] = 1,00 + x = 1,00 - 2,84 = - 1,84$$

Não tem sentido um valor de concentração negativo, por isso não usaremos este resultado de x .

Mas, se usarmos o valor $x = - 0,690$ teremos valores coerentes.

Assim:

$$[HI] = 3,00 - 2x = 3,00 - 2(- 0,690) = 4,38$$

$$[H_2] = 2,00 + x = 2,00 + (- 0,690) = 1,31$$

$$[I_2] = 1,00 + x = 1,00 + (- 0,690) = 0,31$$

Finalizando, as concentrações obtidas são:

$$[HI] = 4,38 \text{ mol/L}$$

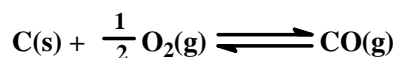
$$[H_2] = 1,31 \text{ mol/L}$$

$$[I_2] = 0,31 \text{ mol/L}$$

MANEIRAS DE MANIPULAR AS EQUAÇÕES QUÍMICAS E OS VALORES DE K

As equações químicas podem ser balanceadas usando-se diferentes conjuntos de coeficientes estequiométricos.

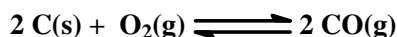
Um exemplo é a equação de oxidação do carbono formando monóxido de carbono. A equação pode ser representada de duas formas:



Para este caso, a expressão da constante de equilíbrio deve ser escrita como:

$$K_1 = \frac{[CO]}{[O_2]^{1/2}} = 4,6 \times 10^{23} \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

No entanto, se multiplicarmos os dois lados da equação por 2, a equação manteria a relação estequiométrica e seria escrita da seguinte forma:



Para este caso, a expressão da constante de equilíbrio deve ser escrita como:

$$K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = 2,1 \times 10^{47} \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

Se você comparar as duas expressões da constante de equilíbrio, observa-se que $K_2 = (K_1)^2$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = \left\{ \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} \right\}^2 = K_1^2$$

Assim, podemos postular que: quando os coeficientes estequiométricos de uma equação balanceada são multiplicados por um fator, a constante de equilíbrio para a nova equação é a constante de equilíbrio anterior elevada à potência do fator de multiplicação usado.

Como no caso anterior, a segunda equação foi obtida pela multiplicação da primeira equação por 2, o K_2 deverá ser o quadrado de K_1 .

Vamos ver agora o que ocorre quando uma equação química é invertida, pois um equilíbrio pode ser abordado a partir de qualquer sentido.

Vamos usar o exemplo do equilíbrio $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$:



Para esta reação a expressão da constante de equilíbrio é dada por:

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 6.46$$

Veja que colocamos a expressão em função das pressões parciais, pois os reagentes e produtos são gases.

Para a reação no sentido inverso, teremos:



(Fonte: <http://www.lcp.inpe.br>).

De modo inverso, esta reação apresenta a expressão da constante de equilíbrio igual a:

$$K_{eq} = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = 0.155 = \frac{1}{6.46}$$

Assim, vemos que as constantes de equilíbrio de uma reação e de sua reação invertida são recíprocas entre si.

$$\text{Assim: } K_{eq(\text{para a segunda equação})} = 1/K_{eq(\text{para a primeira equação})}$$

Em algumas situações, é útil adicionarmos duas reações para obter a equação de um processo global, pois o processo ocorre em etapas.

Para obtermos a equação do processo global, somamos as equações individuais e cancelamos os termos que forem iguais.

Vamos considerar as duas reações abaixo e suas respectivas expressões das constantes de equilíbrio a 100° C.



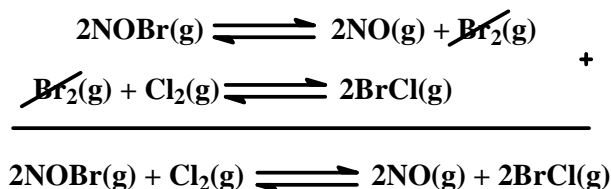
$$K_1 = \frac{(P_{NO})^2 (P_{Br_2})}{(P_{NOBr})^2} \quad K_1 = 0,42$$

A segunda etapa é dada por:



$$K_2 = \frac{(P_{BrCl})^2}{(P_{Br_2}) (P_{Cl_2})} \quad K_2 = 7,2$$

A soma das duas equações é dada por:

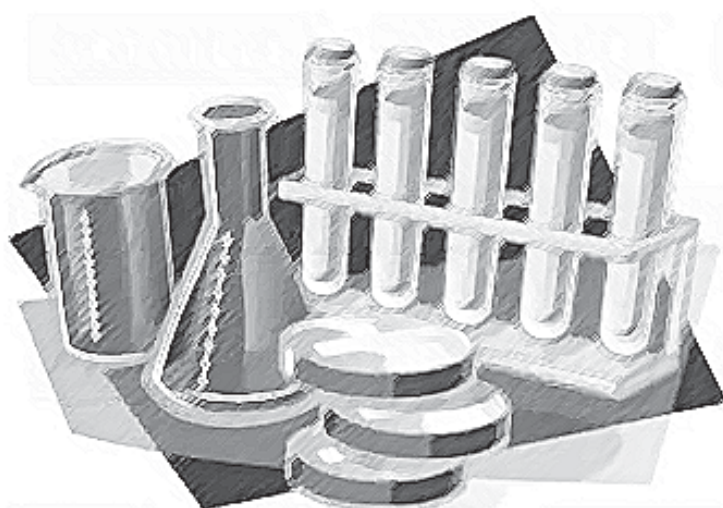


Sendo assim, a **expressão da constante de equilíbrio** para a equação global é dada pela multiplicação entre K_1 e K_2 .

$$K_1 K_2 = \frac{(\text{P}_{\text{NO}})^2 (\cancel{\text{P}_{\text{Br}_2}})}{(\text{P}_{\text{NOBr}})^2} \cdot \frac{(\text{P}_{\text{BrCl}})^2}{(\cancel{\text{P}_{\text{Br}_2}}) (\text{P}_{\text{Cl}_2})} = \frac{(\text{P}_{\text{NO}})^2 (\text{P}_{\text{BrCl}})^2}{(\text{P}_{\text{NOBr}})^2 (\text{P}_{\text{Cl}_2})} = 0,42 \times 7,2 = 3,0$$

Desta forma, podemos resumir:

1. Quando uma reação é multiplicada por um número, a constante de equilíbrio é elevada àquela potência;
2. A constante de equilíbrio para o sentido inverso é o inverso daquela para o sentido direto.
3. A constante de equilíbrio para uma reação que é a soma de outras reações é o produto das constantes de equilíbrio para as reações individuais.



Nesta aula aprendemos conceitos muito importantes e que têm considerável significado econômico e biológico, pois o controle do equilíbrio químico reflete na produção industrial e nas células vivas, que se esforçam para evitar o declínio no equilíbrio.

CONCLUSÃO

O conceito de equilíbrio químico é muito importante não só como construção da teoria que envolve o estudo da Química, mas também porque é essencial para a compreensão de muitos fenômenos que ocorrem nas reações, tais como: ácido-base, oxidação-redução e solubilidade. É fundamental para a vida que haja situações de equilíbrio como, por exemplo, a formação do bicarbonato e a existência do oxigênio dissolvido na água dos mares.

Poder controlar as condições que afetam os diferentes equilíbrios que constituem o processo de formação de produtos industrializados e biológicos, é um dos objetivos do estudo do equilíbrio químico abordado nesta aula.

RESUMO



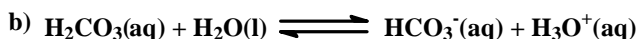
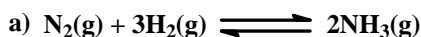
Toda reação química tende a um estado de equilíbrio dinâmico, e a composição no equilíbrio determina quanto do produto podemos obter. Nos equilíbrios dinâmicos, as reações direta e inversa ocorrem com a mesma velocidade. A lei do equilíbrio químico afirma que, embora a expressão da lei da ação das massas, denominada de quociente de reação, Q , para uma reação possa apresentar um número limitado de valores a cada temperatura, quando a reação está em equilíbrio, ela tem apenas um único valor. Este valor é a constante de equilíbrio, representado pela letra K , cujo valor é igual à razão das constantes de velocidade específicas para as reações de formação de produtos e de formação dos reagentes. A expressão da constante de equilíbrio depende apenas da estequiometria da reação. Um valor grande de K indica que a mistura em equilíbrio contém mais produtos do que

reagentes. Por outro lado, quando o valor de K é pequeno significa que o equilíbrio se desloca no sentido de formação dos reagentes. A constante de equilíbrio de uma reação no sentido inverso é o inverso da constante de equilíbrio da reação no sentido direto. Quando todos os reagentes e produtos estão na mesma fase, dizemos que o equilíbrio é homogêneo. Por outro lado, quando há reagentes e/ou produtos em uma ou mais fases diferentes, dizemos que temos um equilíbrio heterogêneo.



ATIVIDADES

1. Escreva as expressões da constante de equilíbrio em termos de concentração para as reações abaixo:



2. Considere a reação de interconversão do dióxido de nitrogênio, NO_2 , um gás castanho, no gás incolor N_2O_4 . A constante de equilíbrio, K é igual a 171 a 298 K.

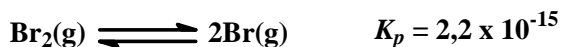
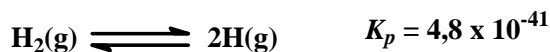


Supondo que a concentração de NO_2 seja de 0,015 mol/L e que a concentração de N_2O_4 seja 0,025 mol/L, calcule Q e responda:

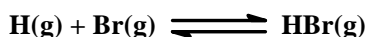
a) O valor de Q é maior ou menor do que K ?

b) A partir da resposta do item **a**, você poderia dizer se o sistema está em equilíbrio? Se não, diga em que direção a reação deverá proceder para que o equilíbrio seja atingido.

3. Considere as seguintes equações e suas constantes de equilíbrio dadas a 500 K.



Calcule K_p para a reação entre átomos de H e Br para formar HBr, segundo a reação:



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Para escrevermos as expressões da constante de equilíbrio, precisamos lembrar que as concentrações dos produtos devem estar sempre no numerador e as concentrações dos reagentes no denominador. Além disso, cada concentração deve ser elevada à potência igual ao coeficiente estequiométrico da equação balanceada.

Assim, para a reação do item **a** temos:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3}$$

Para a reação do item **b**, temos:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Na expressão da constante de equilíbrio do item **b**, vimos que não representamos a concentração da água. Isso pode ser feito porque a concentração da água é muito grande, portanto, não varia durante a reação.

2. Primeiramente precisamos escrever a **expressão de Q** e substituir os valores numéricos na equação.

Assim teremos:

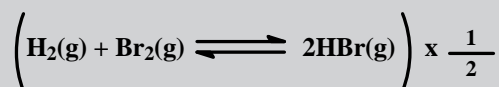
$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(0,025)}{(0,015)^2} = 111$$

a) Encontramos um valor de $Q = 111$, portanto um valor menor do que o valor de K , que é igual a 171.

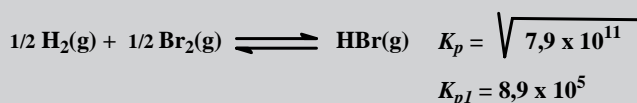
b) Então, como $Q < K$ a reação não está em equilíbrio, para se atingir o equilíbrio deve-se converter mais NO_2 a N_2O_4 de forma a aumentar a $[\text{N}_2\text{O}_4]$ e diminuir $[\text{NO}_2]$ até que Q se iguale a K ($Q=K$). Portanto, o equilíbrio deverá se deslocar para a direita.

3. Para resolver este problema precisamos modificar as equações dadas de forma que a soma entre elas resulte na equação global requerida. Para isso, precisamos multiplicar a primeira equação por $\frac{1}{2}$. A segunda equação precisa ser invertida e também multiplicada por $\frac{1}{2}$. A terceira precisa ser invertida e multiplicada por $\frac{1}{2}$.

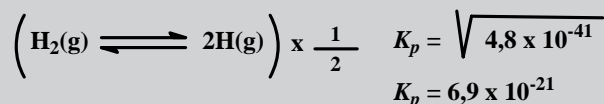
Assim, as equações se tornam iguais a:



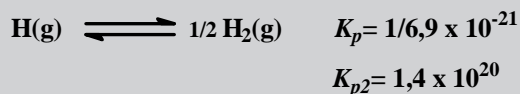
Se torna:



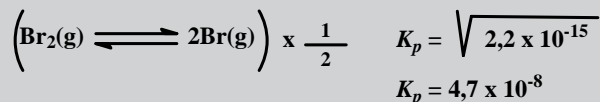
Multiplicando por $\frac{1}{2}$ a segunda equação, temos:



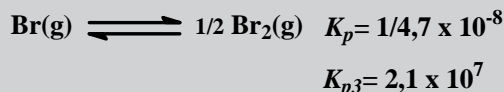
Quando a invertemos, temos:



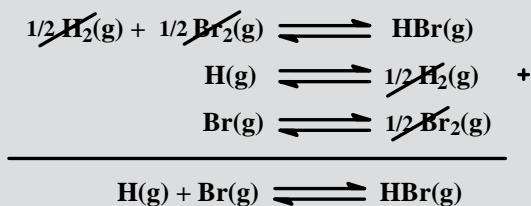
Multiplicando por $\frac{1}{2}$ a terceira equação, teremos:



Invertendo a equação, ficamos com:



Finalmente, estamos com as equações apropriadas para fazer a soma entre elas e obtermos a reação global desejada.



Veja que excluímos as espécies iguais que aparecem no lado dos reagentes em uma equação e aparecem no lado dos produtos na outra equação.

Sabendo que quando duas ou mais equações químicas são somadas para se obter uma equação global, a constante de equilíbrio da equação global é o produto das constantes de equilíbrio das equações somadas.

Assim, a constante de equilíbrio da reação:



Deve ser igual a:

$$K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3} = (8,9 \times 10^5) \cdot (1,4 \times 10^{20}) \cdot (2,1 \times 10^7) = \mathbf{2,6 \times 10^{33}}$$

NOTA EXPLICATIVA

Para uma reação geral onde todos os reagentes e produtos estão na fase gasosa,



a expressão da constante de equilíbrio é dada pela relação:

$$K_{eq} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

K_{eq} é a constante de equilíbrio, também podendo ser representada por K_p .

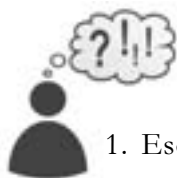
· Por outro lado, para a reação geral onde todos os reagentes e produtos estão em solução:



a expressão da constante de equilíbrio é dada pela relação:

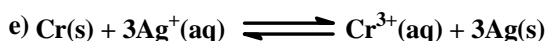
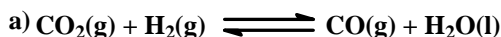
$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_{eq} é a constante de equilíbrio, também podendo ser representada por K_c .

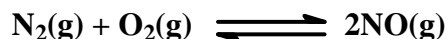


ATIVIDADES

1. Escreva as expressões da constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações:



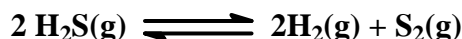
2. A uma temperatura de 2000 K, a constante de equilíbrio, K , para a formação de $\text{NO}(\text{g})$ a partir de N_2 e O_2 é igual a $4,0 \times 10^{-4}$. A equação química que representa esta reação é:



Supondo que, a 2000 K, a concentração de N_2 seja 0,50 mol/L, a de O_2 de 0,25 mol/L e a de NO de $4,2 \times 10^{-3}$ mol/L. Pergunta-se:

a) O sistema está em equilíbrio? Se não, em que direção a reação deverá prosseguir para atingir o equilíbrio?

3. Considere a reação:



Reversibilidade

Habilidade de reverter.

Vamos supor que em um recipiente haja, inicialmente, H_2S com uma pressão de 10,00 atm a uma temperatura de 800 K.

Quando a reação atinge o equilíbrio, a pressão parcial de vapor de S_2 é 0,020 atm.

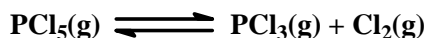
Calcule o valor de K_p .

4. A uma determinada temperatura $K=33$, para a reação:



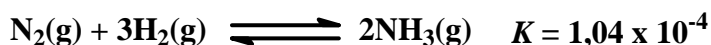
Considerando que as concentrações iniciais de H_2 e I_2 sejam ambas iguais a $6,00 \times 10^{-3}$ mol/L, calcule a concentração de cada reagente e de cada produto durante o equilíbrio.

5. Considere a reação de decomposição do PCl_5 :



Sabendo-se que $K=1,20$, a determinada temperatura, e que a concentração inicial de PCl_5 é 1,60 mol/L, quais serão as concentrações de equilíbrio do reagente e dos produtos?

6. Considere as seguintes reações a 700 K:



Calcule o valor da constante de equilíbrio para a reação:



REFERÊNCIAS

BROWN, T. L.; et al. **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.