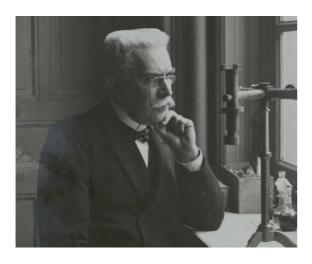
Prof. Marcus Ennes **Prof.** Felippe Garcia

Fisico-química

UNIDADE 47: Equilíbrio químico – Parte 2

Existem muitos sistemas que funcionam com base no equilíbrio químico, como nosso sangue ou processos de síntese industriais, o que torna o conhecimento de como interferir em um equilíbrio químico cada vez mais importante. Nas reações onde há equilíbrio químico entre as espécies podemos fazer com que seja favorecido um sentido e desfavorecido o outro através de manipulações nos parâmetros reacionais.

O estudo acerca da interferência no equilíbrio é baseado no princípio de Le Chatelier, popularmente conhecido como deslocamento de equilíbrio. Desenvolvido no final do século XIX pelo químico, engenheiro químico e metalúrgico francês Henry Louis Le Chatelier (1850 – 1936), o princípio enuncia uma frase: Quando se aplica uma força em um sistema em equilíbrio, o sistema tende a se reajustar de forma a diminuir os efeitos da força aplicada.



Concentração

De maneira simples podemos afirmar que ao aumentar a concentração de uma espécie no meio reacional, o equilíbrio químico fará com que haja consumo desta espécie, de forma a reestabelecer o equilíbrio. Com isso haverá um deslocamento de equilíbrio no sentido de consumo da espécie cuja concentração foi aumentada.

Quando diminuirmos a concentração de alguma espécie o sistema atuará para repor esta espécie, para reestabelecer o equilíbrio. Com isso haverá um deslocamento de equilíbrio no sentido de formação da espécie cuja concentração foi reduzida. Por exemplo, na reação hipotética abaixo:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Ao aumentarmos a concentração da espécie A deslocamos o equilíbrio para a direita, no sentido direto, ou seja, no sentido de consumo de A. Se reduzirmos a concentração de A o equilíbrio será deslocado para a esquerda, no sentido de formação de A.

Caso a concentração de B seja aumentada (com a concentração de A mantida) também haverá um deslocamento no sentido direto, ou seja, no sentido de consumir a espécie B. Se diminuirmos a concentração de B deslocaremos o equilíbrio para a esquerda, no sentido de formação de B.

Se a concentração da espécie C for aumentada teremos o equilíbrio deslocado para a esquerda, no sentido inverso, ou seja, no sentido de consumo desta espécie. Se reduzirmos a concentração de C o equilíbrio será deslocado para a direita, no sentido de formação de C.

Caso a concentração da espécie D seja aumentada também teremos o equilíbrio deslocado no sentido inverso, no sentido de consumo desta espécie. Se reduzirmos a concentração de D o equilíbrio será deslocado para a direita, no sentido de formação de D.

De maneira geral pode-se dizer que o aumento na concentração de um ou mais reagentes faz com que o equilíbrio seja deslocado para a direita, no sentido direto, enquanto uma diminuição na concetração de um ou mais reagentes faz com que o equilíbrio seja deslocado para a esquerda, no sentido inverso. Além disso. aumento 0 concentração de um ou mais produtos faz com que o equilíbrio seja deslocado para a esquerda, no sentido inverso, enquanto a diminuição da concentração dos produtos deslocará o equilíbrio para a direita, no sentido direto.

Temperatura

Toda reação química apresenta um valor para a variação de entalpia (ΔH). Valores positivos de AH indicam o consumo de energia (reações endotérmicas), enquanto valores negativos de ΔH indicam a liberação de energia (reações exotérmicas). Desta forma, em um equilíbrio, temos sempre um sentido endotérmico e um sentido exotérmico. Lembrese que ao inverter o sentido da reação invertese também o sinal de ΔH da mesma. Para uma reação hipotética onde há o equilíbrio entre as espécies A e B, observe:

(1)
$$a A \rightleftharpoons b B$$
 $\Delta H = 100 \text{ kJ/mol}$
(2) $b B \rightleftharpoons a A$ $\Delta H = -100 \text{ kJ/mol}$

Nota-se que a equação (2) é a equação (1) invertida, bem como seu valor de ΔH . Desta forma, se aumentarmos a temperatura

estaremos deslocando o equilíbrio no sentido endotérmico, que é o sentido direto da equação (1) ou o sentido inverso da equação (2). Se diminuirmos a temperatura estaremos deslocando o equilíbrio no sentido exotérmico, que é o sentido inverso da equação (1) ou o sentido direto da equação (2).

Pressão

A análise da influência da pressão no equilíbrio se dá exclusivamente para sistemas fechados nos quais há um ou mais componentes gasosos. O aumento da pressão desloca o equilíbrio para o sentido onde formam-se menos mols totais de gases, enquanto a diminuição da pressão desloca o equilíbrio para o sentido no qual formam-se menos mols totais de gases. Vejamos por exemplo a reação de síntese da amônia:

$$N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$$

Nesta reação temos 1 mol de gás nitrogênio (N_2) reagindo com 3 mol de gás hidrogênio (H_2), formando 2 mol de amônia gasosa (N_3). Ou seja, nos reagentes temos 4 mol de gases (1 mol N_2 + 3 mol H_2), enquanto nos produtos temos apenas 2 mol de gases (2 mol N_3). De maneira simples podemos concluir que o volume gasoso é maior nos reagentes, já que o número de mol de gases é maior.

Se a pressão do sistema for aumentada o equilíbrio será deslocado no sentido onde há menor número de mols totais de gases, ou seja, para a direita, no sentido de produção da amônia, que é o sentido direto da reação representada acima. Caso a pressão seja reduzida o equilíbrio será deslocado no sentido onde há maior número de mols totais de gases, ou seja, para a esquerda, no sentido inverso da reação acima. Caso o número de mol de gases seja igual nos reagentes e produtos a pressão não deslocará o equilíbrio.

Catalisador

Sabe-se que a presença de um catalisador altera o mecanismo reacional,

fazendo com que a energia de ativação seja reduzida, o que aumenta a velocidade de uma reação. Em um equilíbrio esta redução na energia de ativação se dá nos dois sentidos, portanto a presença do catalisador **não causa um deslocamento no equilíbrio**. Entretanto como ambas as reações (sentido direto e inverso) se processam mais rapidamente, chega-se a situação de equilíbrio químico mais rapidamente.

NOTAS:



ATIVIDADES PROPOSTAS

1) O medicamento Aspirina® contém o ácido acetilsalicílico (AAS) como princípio ativo, o qual inibe a atividade de enzimas que promovem o aparecimento de dor, febre e inflamação. O AAS é considerado um ácido fraco que, ao entrar em contato com uma solução aquosa, se ioniza, o que influencia significativamente o processo de absorção. A reação de ionização do AAS está representada de acordo com a equação de equilíbrio:

De acordo com princípio de Le Chatelier, está correto o que se afirma em:

- a) Quando o medicamento chega ao estômago, o equilíbrio da reação se desloca para a direita, no sentido de formação da forma ionizada (AAS⁻).
- b) Quando o medicamento chega ao estômago, o equilíbrio da reação se desloca para a esquerda, no sentido de formação da forma não ionizada (AAS).
- c) O meio ácido do estômago desloca o equilíbrio no sentido de aumento da concentração da forma ionizada (AAS⁻).
- d) O meio ácido do estômago não influencia no deslocamento do equilíbrio da reação, e a concentração das formas ionizada e não ionizada (AAS e AAS⁻) são iguais.
- e) Um aumento do pH do meio estomacal influencia no aumento da concentração da forma não ionizada.

2) Em uma garrafa de refrigerante, ou cerveja, há pelo menos uma reação química reversível ocorrendo a todo o tempo: a decomposição do ácido carbônico em meio aquoso, como mostra a equação química abaixo:

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(I)} + CO_{2(g)} \quad \Delta H > 0$$

Segundo o Princípio de Le Chatelier, quando a garrafa é aberta, ocorre:

- a) o aumento da pressão em seu interior, favorecendo a decomposição do ácido carbônico.
- b) a diminuição da pressão em seu interior, favorecendo a formação do ácido carbônico.
- c) a diminuição da pressão em seu interior, favorecendo a decomposição do ácido carbônico.
- d) o aumento da temperatura do refrigerante, levando a formação de ácido carbônico, diminuindo a concentração de CO₂.
- e) o aumento da temperatura do refrigerante, levando à decomposição de ácido carbônico, diminuindo o pH do refrigerante.

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

O estireno, matéria-prima indispensável para a produção do poliestireno, é obtido industrialmente pela desidrogenação catalítica do etilbenzeno, que se dá por meio do seguinte equilíbrio químico:

 $\Delta H = 121 \text{ kJ/mol}$

- 3) Analisando-se a equação de obtenção do estireno e considerando o princípio de Le Chatelier, é correto afirmar que
- a) a entalpia da reação aumenta com o emprego do catalisador.
- b) a entalpia da reação diminui com o emprego do catalisador.
- c) o aumento de temperatura favorece a formação de estireno.

- d) o aumento de pressão não interfere na formação de estireno.
- e) o aumento de temperatura não interfere na formação de estireno.

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

Contrastes de Várzea Alegre

(Composição: Zé Clementino e Luiz Gonzaga)
Elegeram pra prefeito
Numa só semana
Quatro nobres cidadãos
Meu amigo em minha terra
Já pegou fogo no gelo
Apagaram com carbureto
Foi o maior desmantelo

O texto da canção apresenta a ideia de gelo sendo apagado com carbureto (CaC₂, ou carbeto de cálcio), produzindo um hidróxido de metal alcalino terroso e um composto orgânico. A partir do texto, extrato da música "Contrastes da Várzea Alegre", responda à questão.

- 4) Considerando que a reação é exotérmica e o princípio de Le Chatelier, qual a condição em que é possível, mesmo que não executável, permitir a partir do etino (C_2H_2) produzir carbeto de cálcio (CaC_2) ?
- a) Aumento da quantidade de água adicionada ao carbeto de cálcio.
- b) Borbulhar etino no hidróxido de cálcio e fornecimento de energia do universo ao sistema.
- c) Borbulhar etino no hidróxido de cálcio e fornecimento de energia do sistema ao universo.
- d) Fornecimento de energia do universo ao sistema.
- e) Fornecimento de energia do sistema ao universo.
- 5) Os "galos do tempo" são revestidos com um sal de cobalto. O cloreto de cobalto anidro (CoCl₂) é azul, e o cloreto de cobalto diidratado (CoCl₂ · 2 H₂O) é rosa. Em dias chuvosos, quando a umidade do ar é maior, o sal tende a absorver moléculas de água do ar, deixando o galo rosa. Quando a umidade diminui, o sal perde gradativamente as moléculas de água e

volta a ser azul. Este brinquedo popular está relacionado à teoria de

- a) Ostwald.
- b) Arrehenius.
- c) Le Chatelier.
- d) Sabatier-Sanders.
- 6) Sabe-se que em lugares situados em grandes altitudes como La Paz, Bolívia (3.636 m de altitude) ou Quito, Equador (2.850 m de altitude), o ar é rarefeito. Nesses lugares, normalmente, alguns desconfortos físicos são sentidos, tais como dores de cabeça, náuseas e fadiga intensa. No sangue, as moléculas de hemoglobina e de gás oxigênio dissolvidas estão em equilíbrio com a oxiemoglobina, responsável pela oxigenação do organismo, de acordo com o esquema abaixo:

hemoglobina + oxigênio ⇌ oxiemoglobina

Assinale a opção que justifica a ocorrência, nesses lugares, dos problemas físicos mencionados.

- a) Devido ao ar rarefeito, o equilíbrio é deslocado para a esquerda.
- b) Devido ao ar rarefeito, o equilíbrio é deslocado para a direita.
- c) A concentração de oxiemoglobina não é afetada pela concentração de oxigênio.
- d) A concentração de hemoglobina no sangue diminui de forma a não alterar o equilíbrio.
- e) Há menor pressão atmosférica e, portanto, o equilíbrio é deslocado para a direita, segundo Le Chatelier.
- 7) O ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, ambos os compostos comercializados com os nomes de ácido muriático e soda cáustica, respectivamente, podem reagir entre si quando em solução aquosa, formando um sal e água, numa reação de neutralização, como descrito abaixo:

 $HCI_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaCI_{(aq)} + H_2O_{(I)} \Delta H < 0$

A partir da reação de neutralização, assinale a alternativa **CORRETA**.

- a) A reação direta é endotérmica, com liberação de energia.
- b) A diminuição da temperatura favorece a reação direta.
- c) O aumento da concentração de NaCl_(aq) favorecerá a reação direta.
- d) A diminuição da concentração de HCl_(aq) favorece a reação direta.
- e)O aumento da temperatura aumentará também o valor da constante de equilíbrio.
- 8) Observe a reação abaixo:

$$2 \text{ Fe}_{(s)} + 3 \text{ H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3 \text{ H}_{2(g)}$$

Considerando o equilíbrio representado pela reação, conclui-se que:

- a) As expressões das constantes de equilíbrio K_C e K_P e a relação entre elas podem ser descritas assim: sendo $K_C = [H_2]^3/[H_2O]^3$ e $K_P = p^3H_2/p^3H_2O^3$, logo, $K_C = K_P$, pois o valor de $\Delta n = 3 3 = 0$.
- b) Se adicionarmos H₂O ao sistema em equilíbrio, a posição de equilíbrio estará deslocada para a esquerda.
- c) Se retirarmos H₂ do sistema em equilíbrio, a posição de equilíbrio estará deslocada para a esquerda.
- d) Se acrescentarmos Fe_(s) ao sistema, a posição de equilíbrio estará deslocada para direita.
- e) Se aumentarmos a pressão sobre o sistema, a posição de equilíbrio se deslocará para a direita.
- 9) O equilíbrio químico da dissolução do sal nitrato de potássio em água é representado pela seguinte equação:

$$KNO_{3(s)} \rightleftharpoons K^{+}_{(aq)} + NO_{3(aq)} \qquad \Delta H > 0$$

Após a imediata dissolução de certa quantidade deste sal em água, ocorre _____ da temperatura da água, já que sua dissolução em água é _____ e sua solubilidade ____ com o aumento da temperatura da água.

Os termos que preenchem, respectivamente, as lacunas do texto são:

- a) aumento exotérmica diminui
- b) diminuição endotérmica aumenta
- c) aumento endotérmica diminui
- d) aumento endotérmica aumenta
- e) diminuição exotérmica aumenta
- 10) Segundo estudos, a hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃OH), um mineral natural que correspondente a 96% da composição do esmalte dentário, sofre considerável processo de desmineralização induzida por sistemas com pH inferiores a 5,0. Dentro da cavidade oral ocorre o seguinte equilíbrio:

$$(Ca_5(PO_4)_3OH)_{(s)} + 4 H^+ \rightleftharpoons$$

 $\rightleftharpoons 5 Ca^{2+}_{(aq)} + 3 HPO_2^{-4} + H_2O_{(1)}$

Ao ingerir uma solução de _____ o processo de desmineralização é acentuado pois desloca o equilíbrio da reação acima no sentido dos _____.

A alternativa que completa corretamente a afirmativa acima é:

- a) Suco de limão; produtos.
- b) Bicarbonato de sódio; reagentes.
- c) Vinagre; reagentes.
- d) Cloreto de sódio; produtos.
- e) Hipoclorito de sódio; produtos.
- 11) A produção de suínos gera uma quantidade muito grande e controlada de dejetos, que vem sendo empregada em bioconversores para geração de gás metano. O metano, por sua vez, pode ser utilizado para obtenção de gás H₂. Em uma reação denominada reforma, o metano reage com vapor-d'água na presença de um catalisador formando hidrogênio e dióxido de carbono de acordo com o equilíbrio

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 3 H_2(g) + CO_2(g) \Delta H^{\circ} > 0$$

O deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do H_2 é favorecido por:

I. aumento da pressão;

II. adição do catalisador;

III. aumento da temperatura.

É correto apenas o que se afirma em

- a) I.
- b) I e II.
- c) II.
- d) II e III.
- e) III.
- 12) Um estudante de química retirou água do seguinte sistema em equilíbrio:

$$2 \text{ NO}_{2(g)} + \text{CH}_{4(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(g)} + \text{N}_{2(g)}$$

Em seguida, esse aluno constatou acertadamente que

- a) a concentração de metano diminuiu.
- b) o equilíbrio se desloca para a esquerda.
- c) a concentração do dióxido de carbono diminuiu.
- d) a concentração do nitrogênio gasoso diminuiu.
- 13) No sistema em equilíbrio

2 NO(g) + O₂(g)
$$\rightleftharpoons$$
 2 NO₂(g) Δ H = -27 kcal

a quantidade de NO₂ aumenta com a

- a) adição de um catalisador.
- b) diminuição da concentração de O₂.
- c) diminuição da temperatura.
- d) diminuição da pressão.
- e) introdução de um gás inerte.
- 14) A equação a seguir representa o equilíbrio de ionização da amônia, contida em uma solução amoniacal para limpeza:

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(I)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Esse meio reacional fica de cor rosa ao adicionarem-se gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Para voltar a ficar incolor, é adequado adicionar

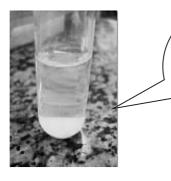
- a) uma solução de ácido clorídrico.
- b) água.
- c) gás amônia.
- d) uma solução de bicarbonato de amônio.
- e) uma solução de cloreto de sódio.

15) A equação química abaixo representa a dissociação do PCI₅

$$PCI_{5(g)} \rightleftharpoons PCI_{3(g)} + CI_{2(g)}$$

Para se deslocar o equilíbrio para a direita, deve-se

- a) adicionar um catalisador.
- b) diminuir a pressão do sistema.
- c) diminuir a concentração de PCl₅.
- d) aumentar a concentração de Cl₂.
- 16) Em um tubo de ensaio contendo solução aquosa saturada de cloreto de sódio foi adicionada uma solução concentrada de ácido clorídrico, ocorrendo o que pode ser observado na figura.



Adição de HCℓ: observam-se alguns cristais de NaCℓ que precipitam da solução.

Dada a equação que representa o equilíbrio de solubilidade do cloreto de sódio,

$$NaCl_{(s)} \rightleftharpoons Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

assinale a alternativa CORRETA.

- a) A adição do íon comum cloreto favorece o equilíbrio para a esquerda.
- b) O ácido clorídrico reage com cloreto de sódio formando um precipitado.
- c) A solubilidade do cloreto de sódio é aumentada pela adição de HC ℓ .
- d) A adição do íon comum aumenta a solubilidade do cloreto de sódio.
- 17) Dado o equilíbrio químico abaixo e baseado nos conceitos químicos é correto afirmar, exceto:

$$2 \text{ NO}_{2(g)} + 7 \text{ H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_{3(g)} + 4 \text{ H}_{2}\text{O}_{(g)} \Delta H > 0$$

- a) A presença de um catalisador altera a constante de equilíbrio.
- b) Adicionando H₂ o equilíbrio é deslocado para a direita.
- c) Diminuindo a pressão do sistema o equilíbrio é deslocado para a esquerda.
- d) Diminuindo a temperatura do sistema o equilíbrio é deslocado para a esquerda.
- 18) Considerando o seguinte equilíbrio químico:

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{+2}_{(aq)} + 2 OH^{-}_{(aq)}$$

 $\Delta H = -40 \text{ kJ/mol}$

marque (V) para as afirmativas verdadeiras e (F) para as falsas.

- () Trata-se de um equilíbrio heterogêneo.
- () Se aumentar a concentração de hidróxido de magnésio, o equilíbrio será deslocado para direita.
- () Aumentando a pressão do sistema, o equilíbrio será deslocado para a esquerda.
- () Aumentando a concentração de íons magnésio, a reação será deslocada para a direita.
- () Diminuindo a temperatura do sistema, a reação será deslocada para a direita.

A sequência está correta em

- a) F, V, F, V, F.
- b) V, F, F, V, V.
- c) V, V, V, F, F.
- d) V, F, F, F, V.
- 19) As reações reversíveis seguintes ocorrem dentro de um frasco de refrigerante fechado.

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(I)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$$

Ao abrir o frasco de refrigerante, o pH ______, pois o equilíbrio é deslocado no sentido de .

Os termos que completam, corretamente, as lacunas da frase acima são

- a) aumenta / consumir íons H⁺.
- b) aumenta / produzir íons bicarbonato.
- c) diminui / elevar a concentração dos íons H⁺.

- d) diminui / aumentar a concentração de HCO₃-.
- e) diminui / diminuir a concentração de gás carbônico.
- 20) O dióxido de nitrogênio é um gás de cor castanha que se transforma parcialmente em tetróxido de dinitrogênio, um gás incolor. O equilíbrio entre essas espécies pode ser representado pela equação:

$$2 \text{ NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g) \quad \Delta H < 0$$

Com base nas informações apresentadas e considerando as seguintes condições reacionais:

- I. Aumento da pressão.
- II. Aumento da temperatura.
- III. Adição de N₂O_{4(g)}.
- IV. Adição de NO_{2(g)}.

Marque a alternativa que indica apenas as condições que deslocam o equilíbrio para a direita.

- a) I, II e III.
- b) I e IV.
- c) III e IV.
- d) I e II.
- e) II, III e IV.



GABARITOS

- 1) B
- 2) C
- 3) C
- 4) B
- 5) C
- 6) A
- 7) B
- 8) A
- 9) B
- 10) A
- 11) E
- 12) A
- 13) C
- 14) A
- 15) B
- 16) A
- 17) A
- 18) D
- 19) A
- 20) B