

Prof. Marcus Ennes

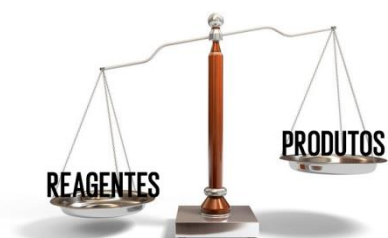
Prof. Felipe Garcia

Físico-química

UNIDADE 46: Equilíbrio químico – Parte 1

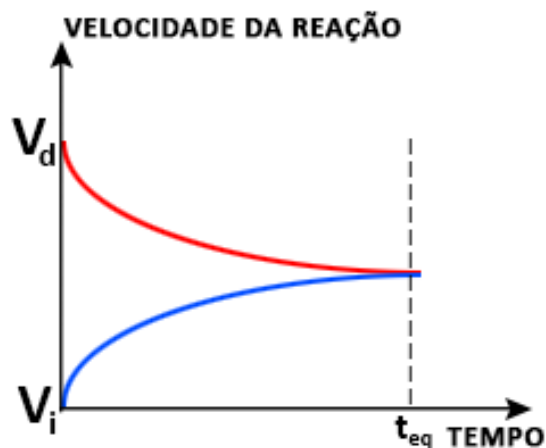
O equilíbrio químico consiste na parte da química que estuda as reações químicas reversíveis, isto é, reações nas quais os reagentes formam produtos e produtos também reagem, formando reagentes, o que com o passar do tempo, forma um sistema em equilíbrio. Quando uma reação encontra-se em equilíbrio a velocidade das reações direta e inversa se igualam. A evidência primária de uma reação química em equilíbrio é a presença de uma seta dupla (\rightleftharpoons) onde normalmente há uma seta simples (\rightarrow).

O tempo todo temos processos de equilíbrio ocorrendo ao nosso redor e dentro de nós. Temos como exemplos a formação de stalactites e stalagmites no interior das cavernas, as lentes oculares fotocromáticas (lentes de óculos que escurecem quando expostas ao sol), os processos de degradação e restauração dos nossos próprios dentes e até a acidez do nosso próprio sangue. Desta forma o domínio sobre este assunto traz muitos benefícios, como a compreensão de como favorecer um determinado sentido do equilíbrio químico. Os equilíbrios podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos, de acordo com o número de fases apresentadas.

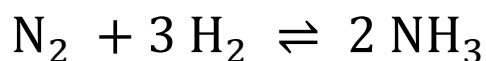


Análise qualitativa

Podemos dizer, que o equilíbrio químico é atingido quando as velocidades das reações direta e inversa igualam-se. Analisando esta frase podemos elaborar um gráfico envolvendo velocidade das reações direta e inversa em função do tempo:



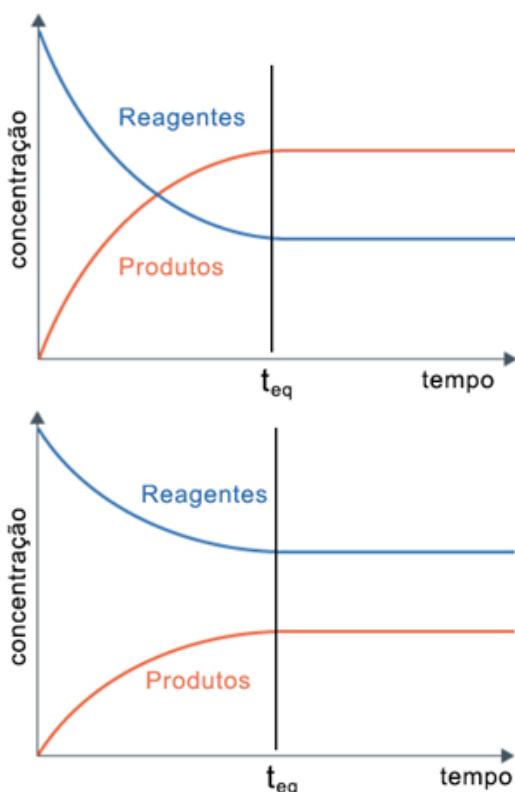
Considerando V_d = velocidade da reação direta e V_i = velocidade da reação inversa, podemos fazer uma análise deste gráfico. Para ilustrar o conceito utilizaremos o gráfico junto de uma reação química:



Inicialmente a velocidade da reação direta é máxima. Só há as espécies N_2 e H_2 , e as mesmas estão reagindo constantemente, formando a espécie NH_3 . Com o passar do

tempo algumas moléculas de amônia (NH_3) começam a se decompor, voltando a formar as espécies N_2 e H_2 . Após algum tempo (t_{eq}), as velocidades de formação (V_d) e decomposição (V_i) da amônia igualam-se. Neste momento pode-se dizer que o equilíbrio químico foi atingido.

Também há como analisar o equilíbrio químico a partir da concentração das espécies presentes. Sabe-se que quando o equilíbrio é atingido as concentrações tornam-se constantes. Para esta análise é importante notar que há uma diferença entre velocidade e concentração. O fato de as velocidades se tornarem iguais não significa que as concentrações também se tornarão iguais, apenas constantes. Vejamos como ficaria a análise gráfica das concentrações:



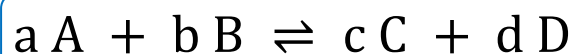
Temos representadas 2 das 3 possibilidades de concentração final de reagentes e produtos. Numa última possibilidade as concentrações até podem tornar-se numericamente iguais, o que faria com que o gráfico fosse igual ao gráfico de velocidade (obviamente não com os mesmos valores da velocidade, apenas mantendo a

característica de duas curvas tornando-se a mesma após o equilíbrio ser atingido). O mais importante para perceber que trata-se de um equilíbrio é perceber que as concentrações de reagentes e produtos não irão variar mais após o tempo t_{eq} .

Por fim, o único fator capaz de alterar uma constante de equilíbrio é a temperatura. Além disso, a constante de equilíbrio é resultado de um produto de concentrações (que por definição não apresentam valores negativos), logo a constante nunca apresentará valores negativos.

Análise quantitativa

Há também como desenvolver uma análise a partir das equações de lei de velocidade para as reações direta e inversa. Utilizaremos uma reação hipotética:



Podemos definir a velocidade da reação direta como:

$$V_d = K_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

Da mesma forma definimos a velocidade da reação inversa:

$$V_i = K_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Igualando as duas velocidades, chegamos a equação que representa o equilíbrio químico, bem como sua constante:

$$V_d = V_i$$
$$K_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b = K_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$\frac{K_d}{K_i} = K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Ou seja, de forma resumida, a constante de equilíbrio K_C é a razão entre a concentração dos produtos, elevados a seus coeficientes estequiométricos, sobre a concentração dos reagentes, também elevados a seus coeficientes estequiométricos. É importante notar que espécies no estado sólido ou líquidos puros não entram na equação da constante K_C .

O termo K_C vem de “constante em termos de concentração”. Veremos mais a frente que a constante também pode ser expressa em termos de pressão parcial.

Se utilizarmos a equação de K_C para fazer o cálculo antes que seja atingido o equilíbrio estaremos calculando um quociente de equilíbrio, Q_C . Desta forma apenas quando $Q_C = K_C$ é que teremos chegado a situação de equilíbrio.

Para concluir podemos afirmar que, de maneira geral, matematicamente, quanto maior o valor de K_C , maior a concentração de produtos e menor a de reagentes no equilíbrio, e quanto menor o valor de K_C , menor será a concentração de produtos e maior a de reagentes, após atingido o equilíbrio.

Equilíbrio em termos de pressão

Da mesma forma que utiliza-se a concentração na equação de K_C pode-se também utilizar a pressão parcial, para a equação da constante em termos de pressão, K_P . Suponha que todos os reagentes e produtos presentes no sistema (A, B, C e D) encontrem-se no estado gasoso, e que este sistema encontra-se fechado, ou seja, não há saída nem entrada de matéria no mesmo. Podemos desta forma deduzir K_P de maneira análoga a K_C , observe:

$$K_P = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

Sendo P_C , P_D , P_A e P_B as pressões parciais dos componentes C, D, B e A, respectivamente. Lembre-se que a pressão parcial é o produto da fração molar do reagente/produto pela pressão

total do sistema. Também é válido lembrar que a fração molar de um reagente/produto será a razão entre a quantidade de mols desta espécie e o número de mols total do sistema.

Temos também uma relação final entre K_C e K_P , deduzida a partir da equação de clapeyrón:

$$P \cdot V = n \cdot RT$$

$$P = \frac{n}{V} \cdot RT$$

$$P = [] \cdot RT$$

$$P_A^a = ([A] \cdot RT)^a$$

$$P_A^a = [A]^a \cdot (RT)^a$$

Substituindo na equação de K_P , teremos:

$$K_P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

A equação “(c + d) – (a + b)” nada mais é do que o somatório de mols de produtos “(c + d)” sendo subtraído do somatório de mols dos reagentes “(a + b)”. É fundamental salientar que este termo pode adquirir sinal negativo.

Também podemos ter a equação escrita de outra forma:

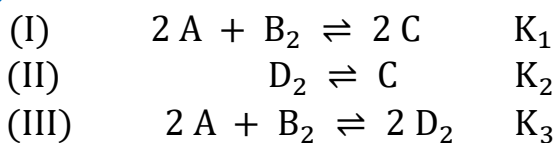
$$K_C = K_P \cdot (RT)^{(a+b)-(c+d)}$$

Note que a única diferença é que invertem-se K_C e K_P e a ordem dos somatórios “(c + d)” e “(a + b)”. As duas formas estão corretas, então fica ao critério do usuário escolher qual das duas formas será utilizada.

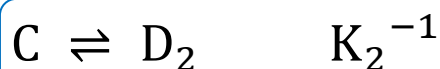
Reações em sequência

É possível calcular a constante de uma reação global a partir multiplicação das

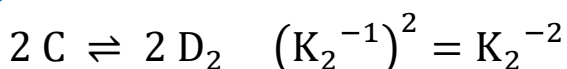
constantes de suas reações intermediárias. Por exemplo:



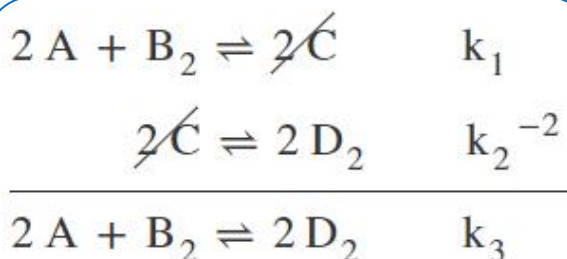
Para chegar a equação (III) a partir das equações (I) e (II) devemos, manter a equação (I), mantendo k_1 e inverter e multiplicar por 2 a equação (II). Ao inverter a equação, inverte-se a constante:



Ao multiplicar-se a equação por 2 (caso a proporção entre reagentes e produtos seja 1:1, como ocorre no exemplo), elevamos a nova constante ao quadrado:



Agora podemos somar as duas equações, enquanto suas constantes são multiplicadas, o que permite relacionar K_1 , K_2 e K_3 :



$$K_3 = K_1 \cdot K_2^{-2}$$

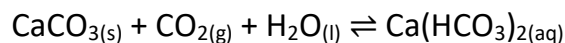
Obs.: Se ao invés de multiplicar, dividíssemos por 2 todos os coeficientes de uma reação onde a proporção é 1:1, a nova constante será a raiz quadrada da constante calculada com os coeficientes inteiros.

NOTAS:



ATIVIDADES PROPOSTAS

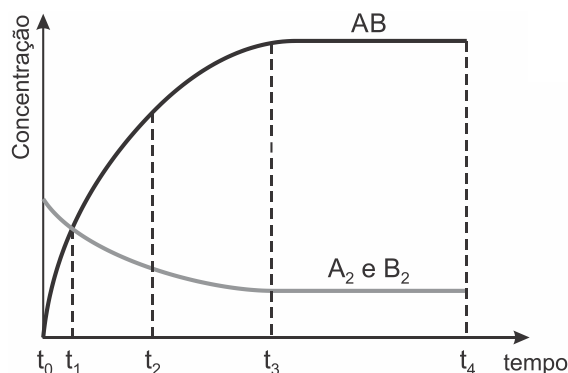
1) Os corais fixam-se sobre uma base de carbonato de cálcio (CaCO_3), produzido por eles mesmos. O carbonato de cálcio em contato com a água do mar e com o gás carbônico dissolvido pode estabelecer o seguinte equilíbrio químico para a formação do hidrogenocarbonato de cálcio:



Considerando um sistema fechado onde ocorre o equilíbrio químico da reação mostrada acima, assinale a alternativa correta.

- Um aumento na concentração de carbonato causará um deslocamento do equilíbrio no sentido inverso da reação, no sentido dos reagentes.
- A diminuição da concentração do gás carbônico não causará o deslocamento do equilíbrio químico da reação.
- Um aumento na concentração do gás carbônico causará um deslocamento do equilíbrio no sentido direto da reação, o de formação do produto.
- Um aumento na concentração de carbonato causará, simultaneamente, um deslocamento do equilíbrio nos dois sentidos da reação.
- Um aumento na concentração do gás carbônico causará um deslocamento do equilíbrio no sentido inverso da reação, no sentido dos reagentes.

2) O gráfico abaixo se refere ao comportamento da reação " $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ ".

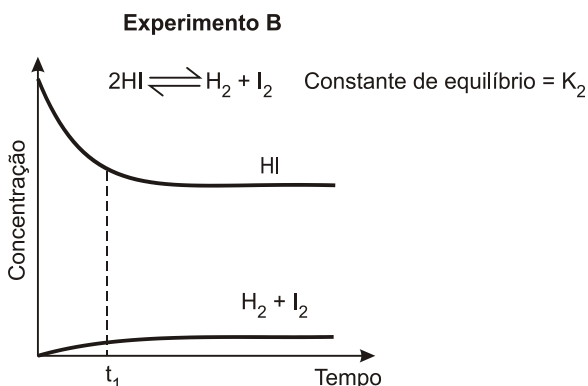
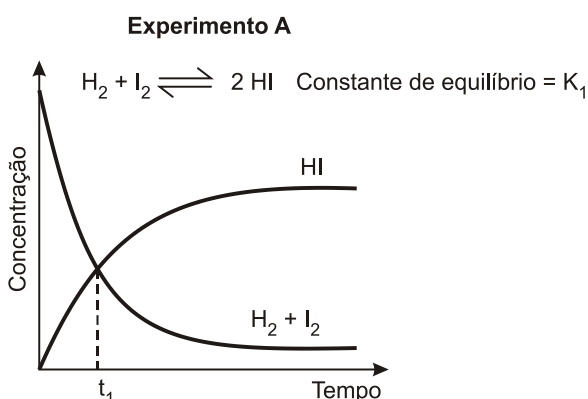


Pode-se afirmar que o equilíbrio dessa reação

será alcançado quando o tempo for igual a

- t_0 .
- t_1 .
- t_2 .
- t_3 .
- t_4 .

3) A uma determinada temperatura, as substâncias HI, H_2 e I_2 estão no estado gasoso. A essa temperatura, o equilíbrio entre as três substâncias foi estudado, em recipientes fechados, partindo-se de uma mistura equimolar de H_2 e I_2 (experimento **A**) ou somente de HI (experimento **B**).



Pela análise dos dois gráficos, pode-se concluir que

- no experimento **A**, ocorre diminuição da pressão total no interior do recipiente, até que o equilíbrio seja atingido.
- no experimento **B**, as concentrações das substâncias (HI, H_2 e I_2) são iguais no instante t_1 .
- no experimento **A**, a velocidade de formação de HI aumenta com o tempo.

d) no experimento **B**, a quantidade de matéria (em mols) de HI aumenta até que o equilíbrio seja atingido.

e) no experimento **A**, o valor da constante de equilíbrio (K_1) é maior do que 1.

4) Considerando-se o equilíbrio químico equacionado por $A_{(g)} + 2 B_{(g)} \rightleftharpoons AB_{2(g)}$, sob temperatura de 300 K, a alternativa que mostra a expressão correta da constante de equilíbrio em termos de concentração em mols por litro é

- $\frac{[AB_2]}{[A] \cdot [B]^2}$
- $\frac{[A] \cdot [B]^2}{[AB_2]}$
- $\frac{[AB_2]}{[A] + [B]^2}$
- $\frac{[A] + [B]^2}{[AB_2]}$
- $\frac{[AB_2]^2}{[A] \cdot [B]^2}$

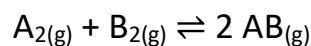
5) Dada a expressão da constante de equilíbrio em termos da concentração de produtos e reagentes:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$$

A qual equação de equilíbrio químico corresponde a expressão acima?

- $SO_{3(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + O_{2(g)}$
- $2 SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{2(g)} + O_{2(g)}$
- $SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + O_{2(g)}$
- $2 SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{3(g)} + O_{2(g)}$
- $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{3(g)}$

6) Em um balão de capacidade igual a 10 L, foram adicionados 1 mol da espécie $A_{2(g)}$ e 2 mols da espécie $B_{2(g)}$. Tais reagentes sofreram transformação de acordo com a equação a seguir:

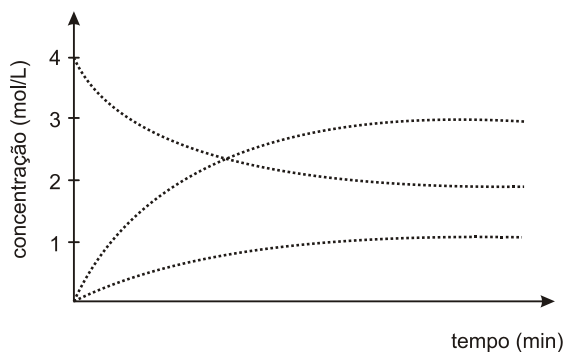
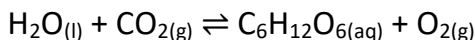


Considerando-se que, no estado de equilíbrio químico, a concentração da espécie $AB_{(g)}$ seja de

0,1 mol · L⁻¹, a constante de equilíbrio (K_c), para esse processo, é aproximadamente igual a

- a) 0,25
- b) 1,33
- c) 5,00
- d) 6,66
- e) 7,50

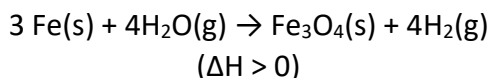
7) A fotossíntese é um processo bioquímico que converte gás carbônico e água em moléculas de glicose. Diferente do que aparenta, equivale a uma sequência complexa de reações que acontecem nos cloroplastos. Considere que esse fenômeno ocorra em uma única etapa, representada pela equação química, não-balanceada, e pela curva da variação das concentrações em função do tempo, mostradas abaixo.



Nessa situação, a constante de equilíbrio (K_c) para a reação é, aproximadamente, igual a

- a) 0,1.
- b) 1,5.
- c) 11.
- d) 15.

8) Um dos processos industriais de obtenção do gás hidrogênio é representado a seguir:



A 300°C, coloca-se 5 moles de Fe e 10 moles de vapor d'água. Ao se atingir o equilíbrio, observa-se a presença de 6 moles de vapor d'água. A constante de equilíbrio K_c, para a

temperatura dada, vale aproximadamente:

- a) 0,20
- b) 1,00
- c) 2,00
- d) 6,50
- e) 3,05

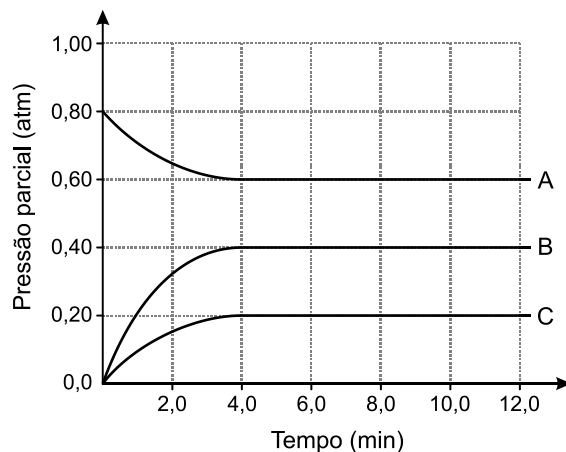
9) Dada a reação: X₂+3Y₂→ 2XY₃, verificou-se no equilíbrio, a 1000°C, que as concentrações em moles/ litro são:

$$[\text{X}_2] = 0,20, [\text{Y}_2] = 0,20, [\text{XY}_3] = 0,60$$

O valor da constante de equilíbrio da reação química é de

- a) 2,5.
- b) 25.
- c) 175.
- d) 225.
- e) 325.

10) O gráfico abaixo mostra a variação da pressão parcial para três gases (A, B e C), em uma reação química, à temperatura constante, em função do tempo.



Considerando que todos esses gases apresentem comportamento ideal, é possível concluir que o valor da constante de equilíbrio K_p é, na temperatura em questão, e em valores arredondados, igual a

- a) 0,053.
- b) 0,133.
- c) 0,267.

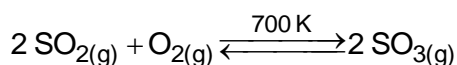
- d) 0,480.
e) 1,675.

11) O tetróxido de dinitrogênio gasoso, utilizado como propelente de foguetes, dissocia-se em dióxido de nitrogênio, um gás irritante para os pulmões, que diminui a resistência às infecções respiratórias.

Considerando que no equilíbrio a 60°C, a pressão parcial do tetróxido de dinitrogênio é 1,4 atm e a pressão parcial do dióxido de nitrogênio é 1,8 atm, a constante de equilíbrio K_p será, em termos aproximados,

- a) 1,09 atm.
b) 1,67 atm.
c) 2,09 atm.
d) 2,31 atm.

12) Em um recipiente vazio, de 1,0 litro, foram adicionados 208,8 g de trióxido de enxofre gasoso, a 700 K. Após algum tempo, o equilíbrio representado abaixo foi estabelecido de forma que a constante de equilíbrio, em termos de concentrações molares, é igual a $1,7 \times 10^6$.

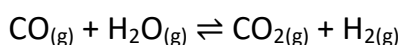


Dados: Massas molares (g/mol): O = 16; S = 32

Assinale a alternativa que apresenta as concentrações molares de O_2 e SO_2 , respectivamente, quando o equilíbrio é alcançado.

- a) 0,01 M e 0,02 M
b) 0,13 M e 0,26 M
c) 0,20 M e 0,40 M
d) 0,26 M e 0,52 M
e) 0,40 M e 0,80 M

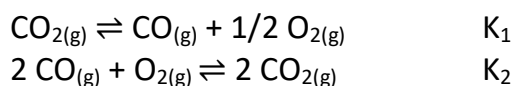
13) Para a produção de gás hidrogênio, em um recipiente fechado e à temperatura constante, introduziu-se monóxido de carbono e vapor de água, os quais apresentavam pressões parciais iguais, de 0,90 atm cada. Após um determinado tempo, o equilíbrio químico foi atingido,



e medindo-se a pressão parcial do monóxido de carbono obteve-se 0,60 atm. Diante dessa afirmação, assinale a alternativa que apresenta o valor da constante de equilíbrio, K_p , para a reação exposta.

- a) 1/4
b) 1/9
c) 0,44
d) 4,0

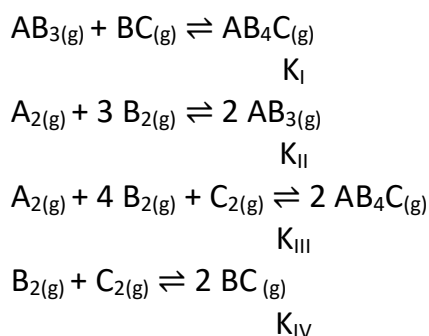
14) Considere os seguintes equilíbrios que envolvem $\text{CO}_{2(g)}$ e suas constantes de equilíbrio correspondentes:



Marque a alternativa que correlaciona as duas constantes de equilíbrio das duas reações anteriores.

- a) $K_2 = 1/(K_1)^2$
b) $K_2 = (K_1)^2$
c) $K_2 = K_1$
d) $K_2 = 1/K_1$
e) $K_2 = (K_1)^{1/2}$

15) Considere os seguintes equilíbrios químicos hipotéticos e suas respectivas constantes de equilíbrio (K) sob temperatura de 400 K.



Baseado nas informações fornecidas e nos conceitos químicos, assinale a alternativa que melhor representa o valor de K_{IV} :

- a) $K_{IV} = \frac{K_{III}}{2 K_I \cdot K_{II}}$
b) $K_{IV} = \frac{K_{III}}{(K_I)^2 \cdot K_{II}}$

$$c) K_{IV} = \frac{K_{III}}{2K_I + K_{II}}$$

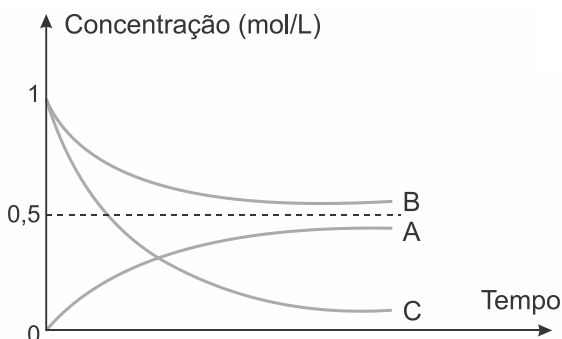
$$d) K_{IV} = \frac{K_{III}}{(K_I)^2 + K_{II}}$$

16) Uma equação química é uma equação matemática no sentido de representar uma igualdade: todos os átomos e suas quantidades que aparecem nos reagentes também devem constar nos produtos.

Considerando uma equação química e sua correspondente constante de equilíbrio, pode-se afirmar corretamente que, multiplicando-se todos os seus coeficientes por 2, a constante de equilíbrio associada a esta nova equação será

- o dobro da constante da primeira equação química, o que está de acordo com um produtório.
- o quadrado da constante da primeira equação, o que está de acordo com um produtório.
- igual à da primeira equação, pois ela é uma constante, o que está de acordo com um somatório.
- a constante da primeira equação multiplicada por $\ln 2$, o que está de acordo com um somatório.

17) Durante uma transformação química as concentrações das substâncias participantes foram determinadas ao longo do tempo. O gráfico a seguir resume os dados obtidos ao longo do experimento.



A respeito do experimento, foram feitas algumas afirmações:

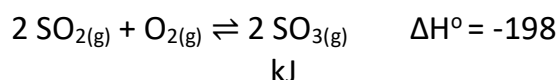
- A e B são reagentes e C é o produto da reação estudada.

- A reação química estudada é corretamente representada pela equação: $B + 2C \rightarrow A$
- Não houve consumo completo dos reagentes, sendo atingido o equilíbrio químico.
- A constante de equilíbrio dessa reação, no sentido da formação de A, nas condições do experimento é menor do que 1.

Estão corretas apenas as afirmações:

- I e IV.
- II e III.
- II e IV.
- III e IV.

18) O trióxido de enxofre (SO_3) é obtido a partir da reação do dióxido de enxofre (SO_2) com o gás oxigênio (O_2), representada pelo equilíbrio a seguir.



A constante de equilíbrio, K_c , para esse processo a $1000^\circ C$ é igual a 280. A respeito dessa reação, foram feitas as seguintes afirmações:

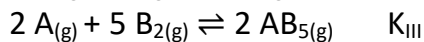
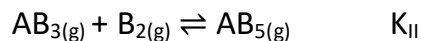
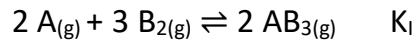
- A constante de equilíbrio da síntese do SO_3 a $200^\circ C$ deve ser menor que 280.
- Se na condição de equilíbrio a $1000^\circ C$ a concentração de O_2 é de $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ e a concentração de SO_2 é de $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, então a concentração de SO_3 é $2,8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Se, atingida a condição de equilíbrio, o volume do recipiente for reduzido sem alteração na temperatura, não haverá alteração no valor da constante de equilíbrio, mas haverá aumento no rendimento de formação do SO_3 .
- Essa é uma reação de oxirredução, em que o dióxido de enxofre é o agente redutor.

Estão corretas apenas as afirmações:

- II e IV.
- I e III.
- I e IV.
- III e IV.

19) Considere os seguintes equilíbrios químicos hipotéticos e suas respectivas constantes de

equilíbrio (K) sob temperatura de 400 K.



Assinale a alternativa que melhor representa o valor de K_{III} :

- a) $K_{III} = 2 \cdot K_I \cdot K_{II}$
- b) $K_{III} = 2 \cdot K_I + K_{II}$
- c) $K_{III} = K_I \cdot (K_{II})^2$
- d) $K_{III} = (K_I)^2 + K_{II}$

20) A constante de equilíbrio informa as concentrações dos produtos e reagentes presentes no equilíbrio de uma reação química. É INCORRETO afirmar que o valor da constante de equilíbrio:

- a) não depende da pressão.
- b) depende da temperatura.
- c) não pode ser negativo.
- d) depende da concentração inicial dos reagentes.



GABARITOS

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