

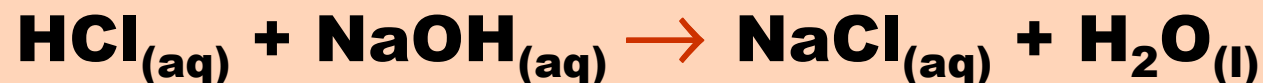
EQUILÍBRIOS:
QUÍMICO
E
IÔNICO

**EQUILÍBRIO
QUÍMICO**

Reações completas ou irreversíveis

São reações nas quais os reagentes são **totalmente convertidos** em produtos, não havendo “sobra” de reagente, ao final da reação !

Exemplo:



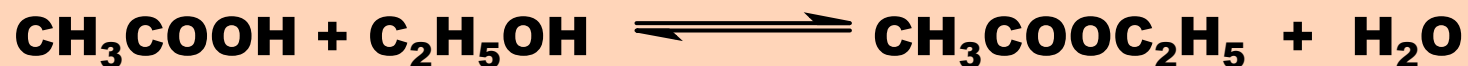
Essas reações tem rendimento 100 % !

Reações incompletas ou reversíveis

São reações nas quais os reagentes **não** são totalmente convertidos em produtos, havendo **“sobra” de reagente**, ao final da reação !

Exemplo:

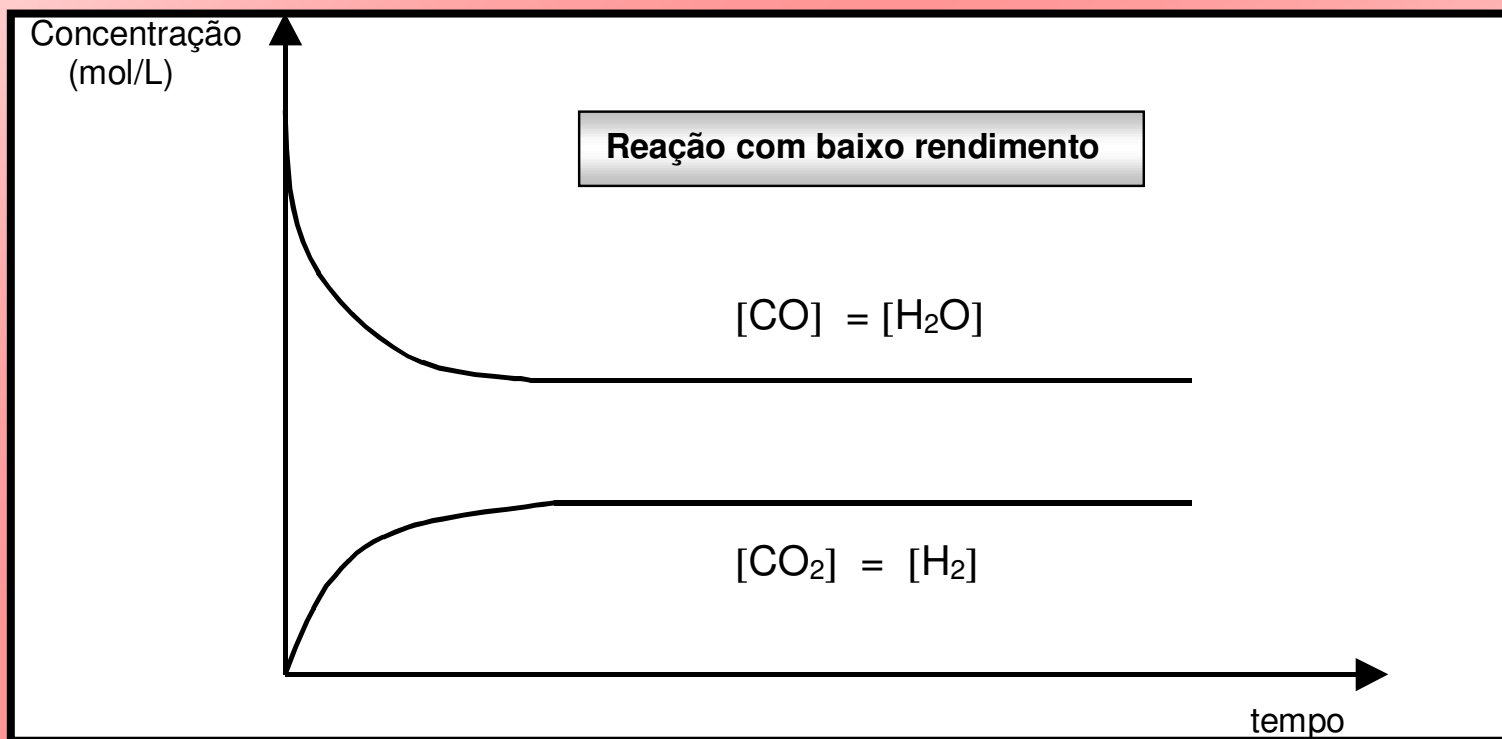
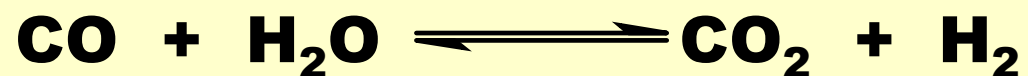
- reações de esterificação



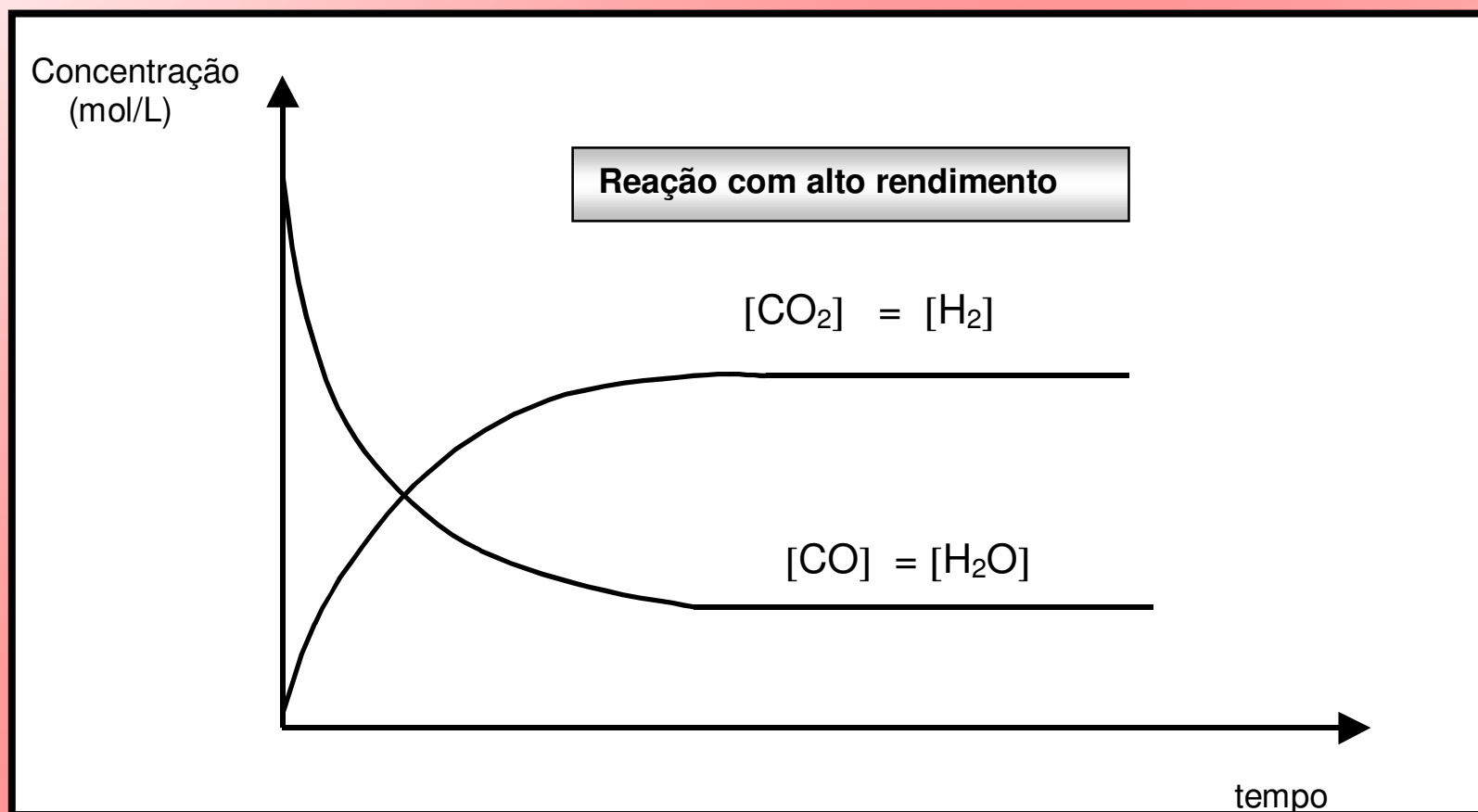
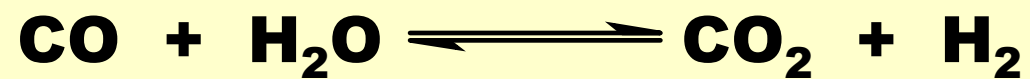
Essas reações tem rendimento < 100 % !

A reversibilidade de uma reação pode ser relacionada com o seu rendimento !

Para a reação gasosa (com baixo rendimento) :



A mesma reação, com alto rendimento



Sob o ponto de vista da cinética química, as reações reversíveis podem ocorrer em dois sentidos (direto e inverso**) representados por**



com uma velocidade direta (v_{direta} ou v_1) e uma velocidade inversa (v_{inversa} ou v_2).

Considerando-se uma reação química genérica:



A velocidade direta será:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

a qual diminui com o passar do tempo.

A velocidade inversa será:

$$v_2 = k_2 [X]^x [Y]^y$$

que no início é **nula e vai aumentando !**

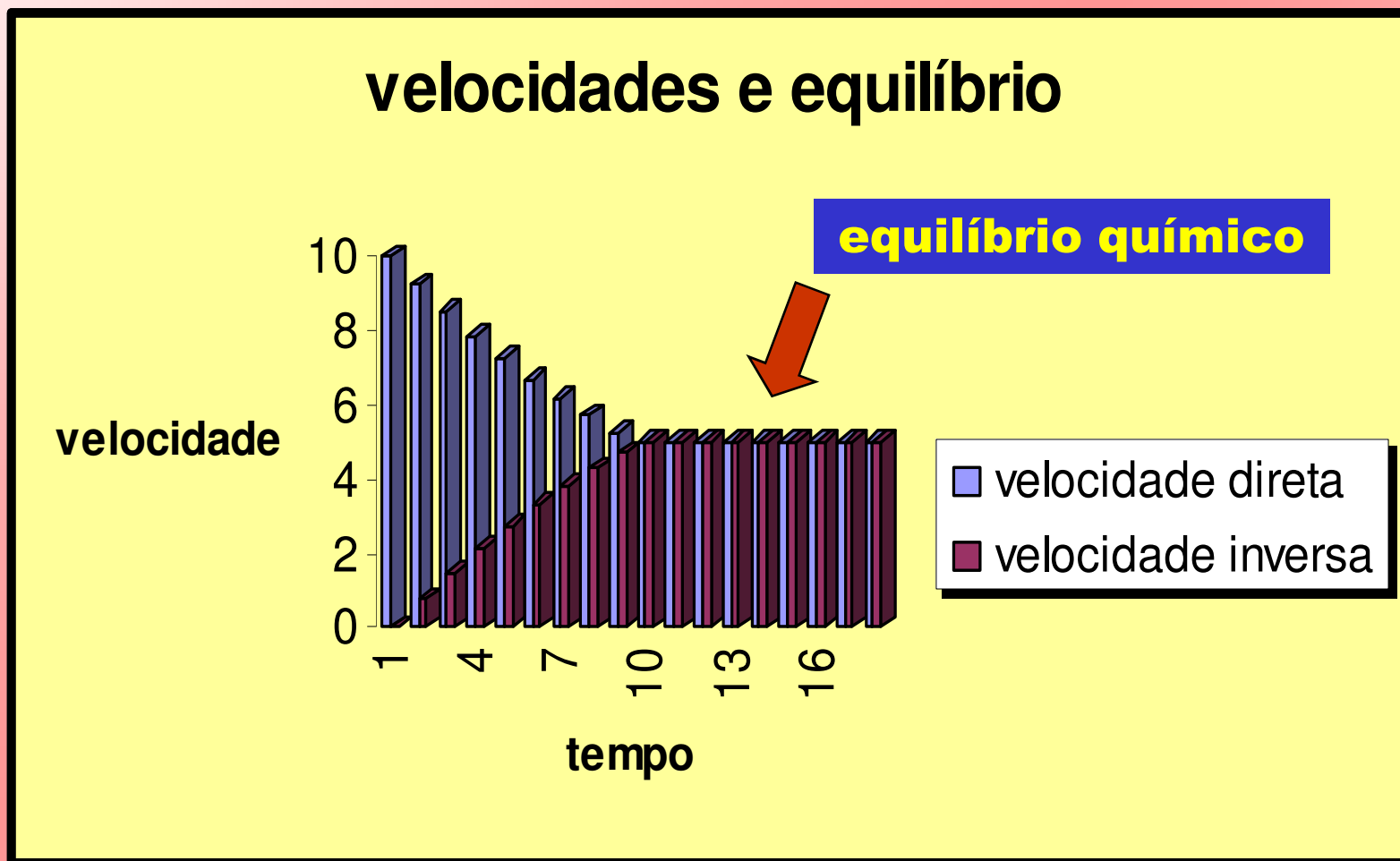
A medida que a reação avança a velocidade direta vai diminuindo e a inversa aumentando, até o momento em que as duas tornam-se iguais e a velocidade global nula !

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

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b \quad \text{e} \quad v_2 = k_2 [X]^x [Y]^y$$

Esse momento é chamado de *Equilíbrio Químico*.

As variações de velocidade direta e inversa, até alcançar o equilíbrio, podem ser representadas pelo diagrama abaixo.



Se as duas velocidades (direta e inversa) são iguais ao atingir o equilíbrio, então:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[X]^x[Y]^y$$

isolando os termos semelhantes resulta:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_X^x \cdot C_Y^y}{C_A^a \cdot C_B^b} = K_c$$



$$C_A^a = [A]^a, \dots$$

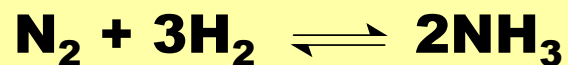
$C_A^a, C_B^b, \dots =$ **concentrações molares de A, B, ...**

$K_c =$ **constante de equilíbrio (concentrações)**

Algumas reações e as constantes K_c
(em função de concentrações)

Reação

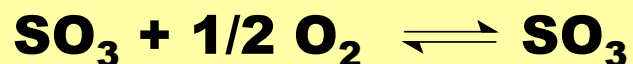
Constantes



$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$$



$$K_c = [\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5]$$



$$K_c = [\text{SO}_2] / [\text{SO}_3] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$$



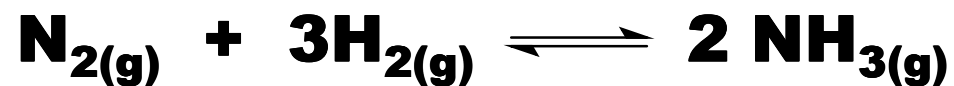
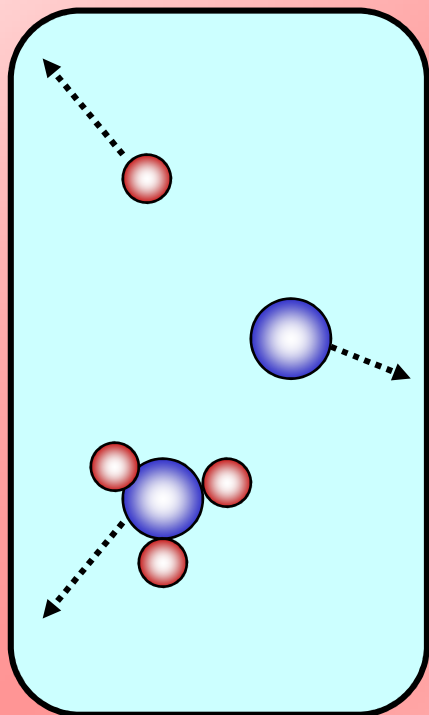
$$K_c = [\text{H}_2\text{S}]^2 / [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{S}_2]$$

Generalizando

$$K_c = [\text{Produtos}]^p / [\text{Reagentes}]^r$$

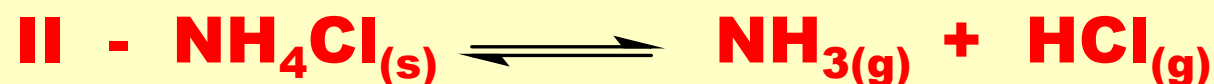
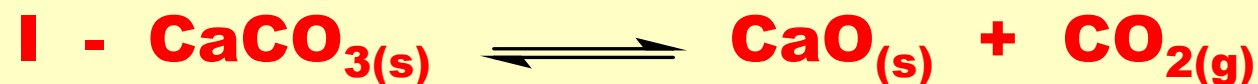
Equilíbrio químico em reações gasosas

Considere a formação da amônia, que ocorre em fase gasosa, num balão de volume **V**, em certa temperatura **T** sendo que cada gás exerce uma pressão parcial **P_x**



Equilíbrios em reações heterogêneas

Há certas reações, nas quais se estabelece equilíbrio, em que reagentes e/ou produtos encontram-se em estados físicos distintos, como por exemplo:



Nesses casos, como a concentração dos componentes sólidos não variam, as constantes não incluem tais componentes.

$$\text{I - } K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{e} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

$$\text{II - } K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}] \quad \text{e} \quad K_p = P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{NH}_3}$$

Deslocamento do equilíbrio químico

(Princípio de Le Chatelier ou equilíbrio móvel)

“Quando um *agente externo* atua sobre uma reação em equilíbrio, o mesmo se deslocará no sentido de diminuir os efeitos causados pelo agente externo”.

***Os agentes externos* que podem deslocar o estado de equilíbrio são:**

- 1. variações nas concentrações de reagentes ou produtos;**
- 2. variações na temperatura;**
- 3. variações na pressão total.**

1 - Influência das variações nas concentrações

* A **adição** de um componente (*reagente ou produto*) irá deslocar o equilíbrio no sentido de **consumí-lo**.

* A **remoção** de um componente (*reagente ou produto*) irá deslocar o equilíbrio no sentido de **regenerá-lo**.

As variações nas concentrações de reagentes e/ou produtos não modificam a constante K_c ou K_p .

1 - Influência das variações nas concentrações

Exemplo

Na reação de síntese da amônia



I - adicionando N₂ ou H₂ o equilíbrio desloca-se no sentido de formar NH₃ (\rightleftharpoons);

II - removendo-se NH₃ o equilíbrio desloca-se no sentido de regenerá-la (\rightleftharpoons).

2 - Influência das variações na temperatura

Um aumento na temperatura (incremento de energia) favorece a reação no sentido **endotérmico.**

Uma diminuição na temperatura (remoção de energia) favorece a reação no sentido **exotérmico.**

A mudança na temperatura é o único fator que altera o valor da constante de equilíbrio (K_c ou K_p).

- para reações exotérmicas: $T \uparrow$ $K_c \downarrow$

- para reações endotérmicas: $T \uparrow$ $K_c \uparrow$

2 - Influência das variações na temperatura

Exemplo

A síntese da amônia é exotérmica:



I - um aumento na temperatura favorece o sentido **endotérmico** ($\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$);

II - um resfriamento (diminuição na temperatura favorece a síntese da amônia, ou seja, o **sentido direto** ($\rightleftharpoons \rightarrow$)).

Portanto, na produção de amônia o reator deve estar permanentemente resfriado !

3 - Influência das variações na pressão total

As variações de pressão somente afetarão os equilíbrios que apresentam componentes gasosos, nos quais a diferença de mols gasosos entre reagentes e produtos seja diferente de zero ($\Delta n_{\text{gases}} \neq 0$).

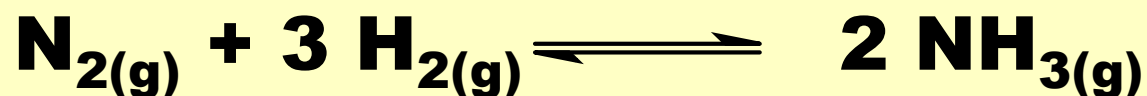
Um aumento na pressão total (*redução de volume*) desloca o equilíbrio no sentido do **menor número de mols gasosos.**

Uma diminuição na pressão total (*aumento de volume*) desloca o equilíbrio no sentido do **maior número de mols gasosos.**

3 - Influência das variações na pressão total

Exemplo

Na síntese da amônia ocorre diminuição no número de mols gasosos ($\Delta n_{\text{gases}} = - 2$)



I - um **aumento na pressão** desloca o equilíbrio no **sentido direto**, menor nº de mols (\longleftarrow \longrightarrow);

II - uma redução de pressão desloca o equilíbrio no **sentido inverso**, maior nº de mols (\longleftarrow \longrightarrow).

Se a diferença de mols gasosos for nula as variações de pressão não deslocam o equilíbrio.

EQUILÍBRIO IÔNICO

**EQUILÍBRIO
IÔNICO**

É o caso particular de equilíbrio no qual, além de moléculas, estão presentes íons.

Ocorre particularmente nos processos de dissociação de:

I - ácidos fracos

II - bases fracas

III - água

Nos ácidos e bases fortes a dissociação é quase completa, não ocorrendo, pois, um estado de equilíbrio !

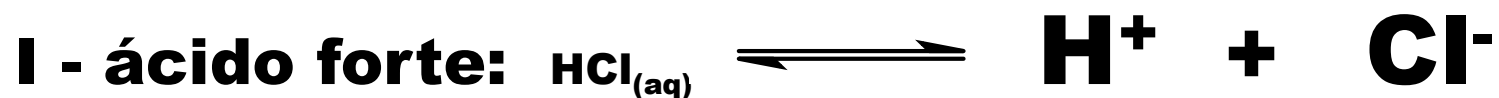
Ácidos fortes: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ .

Bases fortes: alcalinas e alcalino-terrosas.

Dissociação de ácidos fracos

Nesse caso, ao ser dissolvido em água, haverá um predomínio de moléculas, ao contrário do que ocorreria para um ácido forte.

Exemplos:



(predominam espécies iônicas)



(predominam moléculas)

Constante de ionização (K_i)

Ácido fraco



$$K_i = K_{\text{ácido}} = [\text{H}^+].[\text{CN}^-] / [\text{HCN}] = 4,2.10^{-10}$$

* O baixo valor de K_i indica um ácido muito fraco !

Base fraca

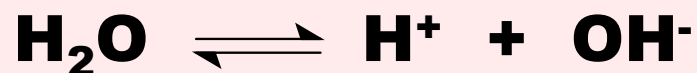


$$K_i = K_{\text{base}} = [\text{NH}_4^+].[\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0.10^{-4}$$

* O baixo valor de K_i indica uma base muito fraca !

Auto-dissociação da água

A água dissocia-se fracamente de acordo com



Sua constante de dissociação será:

$$K_{\text{água}} = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,81.10^{-16}$$

- O baixo valor de K indica **fraquíssima dissociação !!!**

Dessa constante resulta:

$$[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_w = \text{Produto iônico da água}$$

Como a dissociação origina igual quantidade de íons H^+ e OH^- , então:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/litro}$$

Se adicionarmos um **ácido** na água:



Ex: $[\text{H}^+] = 10^{-6}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ ; } [\text{OH}^-] = 10^{-11}$$

* Lembre-se: $[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = \text{constante} = 10^{-14} = K_w$

Se adicionarmos uma **base** na água



Ex: $[\text{OH}^-] = 10^{-1}$; $[\text{H}^+] = 10^{-13}$

$$[\text{OH}^-] = 10^0 \text{ ; } [\text{H}^+] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ ; } [\text{H}^+] = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

Conceitos de pH e pOH

Em 1909, o químico Sörenson estabeleceu escalas arbitrárias que permitiam comparar a acidez ou alcalinidade de soluções aquosas diluídas, às quais designou de

pH = potencial Hidrogeniônico (H^+)

pOH = potencial Hidroxiliônico (OH^-)

onde

$$pH = - \log_{10} [H^+]$$

$$pOH = - \log_{10} [OH^-]$$

Assim:

a) para água pura: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$$\mathbf{pH = pOH = -\log_{10}(10^{-7}) = -(-7) \log 10 = 7}$$

b) para solução ácida: $[H^+] = 10^{-3}$ $[OH^-] = 10^{-11}$

$$\mathbf{pH = -\log_{10}(10^{-3}) = -(-3) \log 10 = 3} \quad \mathbf{pOH = 11}$$



c) para solução básica: $[OH^-] = 10^{-1}$ $[H^+] = 10^{-13}$

$$\mathbf{pOH = -\log_{10}(10^{-1}) = -(-1) \log 10 = 1} \quad \mathbf{pH = 13}$$



Note que: $[H^+].[OH^-] = 10^{-14}$; $pH + pOH = 14$

Exemplo

Qual o pH de uma solução que apresenta 0,0365 gramas de HCl dissolvidas em 10 L de solução final ?

Solução

Para ácidos fortes $[H^+] = [\text{ácido}]$.

Logo:

$$[H^+] = m_1 / M_1 \cdot V = 0,0365 / 36,5 \cdot 10 = 10^{-4}$$

$$\text{pH} = - \log [H^+] = - \log 10^{-4} = - (-4) \log. 10 = 4$$

Resposta: pH = 4

Hidrólise de sais

A hidrólise pode ser considerada como o processo inverso ao da neutralização, ocorrendo com sais derivados de: **ácido forte com base fraca ou ácido fraco com base forte.**



Na realidade a hidrólise ocorre apenas com o íon (**cátion ou ânion**) proveniente do eletrólito **fraco**.

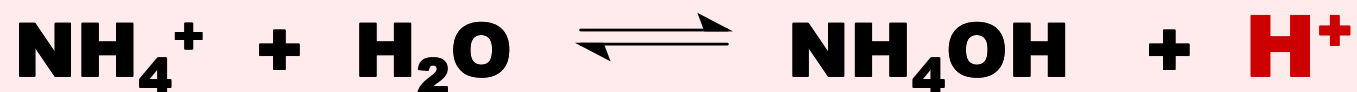
Assim, um sal como o NaCl não sofrerá hidrólise pois origina-se de ácido e base fortes (HCl e NaOH).

Exemplo (1)

Hidrólise do NH_4Cl

(sal derivado do NH_4OH e HCl \rightarrow **base fraca** e ácido forte)

A reação de hidrólise ocorrerá com o íon **NH_4^+** .



base fraca

- tendência de
formar moléculas !



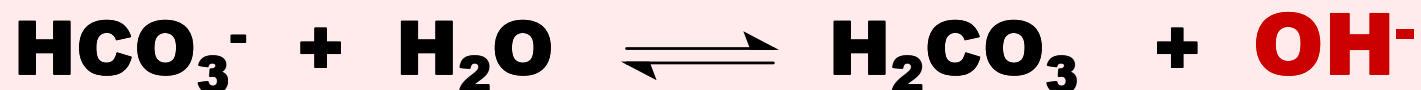
torna o meio ácido, diminui o pH !

Exemplo (2)

Hidrólise do NaHCO_3

(sal derivado do NaOH e H_2CO_3 \rightarrow base forte e **ácido fraco**)

A hidrólise ocorrerá com o íon **HCO_3^-** .



ácido fraco

- tendência de formar moléculas !



torna o meio básico, aumenta o pH !

NaHCO_3 = principal constituinte do sal de frutas !

Conclusão !

Através de reações de **hidrólise o pH (ou pOH) de uma solução pode ser modificado **sem** que se adicione à mesma um ácido ou uma base e sim um **sal** derivado de ácido ou base fraca !!!**

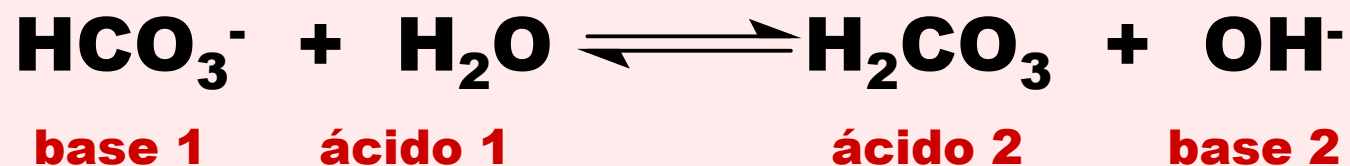
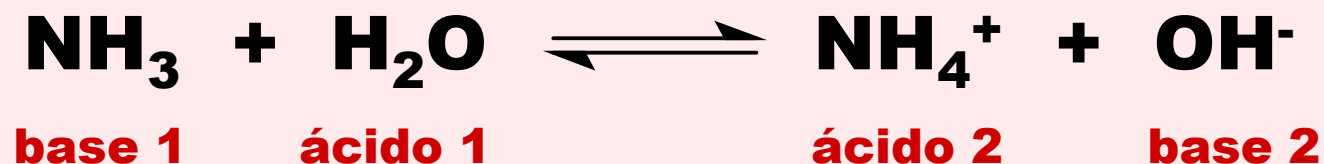
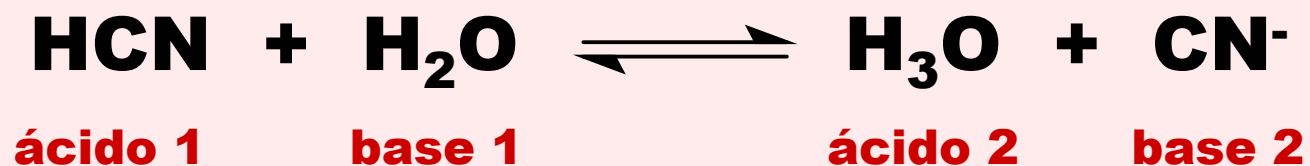
Ácidos e bases (Teoria de Bronsted e Löwry)

Nos equilíbrios iônicos, comparando-se reagentes e produtos, é possível propor uma nova teoria para ácidos e bases.

Segundo Bronsted e Löwry:

- Ácidos são espécies químicas doadoras de prótons (H^+).**
- Bases são espécies químicas receptoras de prótons (H^+).**

Exemplos



A água comporta-se como ácido ou base, dependendo da reação. Tais substâncias são ditas ANFIPRÓTICAS !!