

EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

Equilíbrio de duas reações em um sistema reversível. É o ponto em que a velocidade da reação direta é igual à da reação inversa e, conseqüentemente, as concentrações de todas as substâncias participantes permanecem constantes.

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO (K_c e K_p)



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

OBS: K_c só varia com a temperatura.
↑ K_c ⇒ [Produtos] > [Reagentes]
Sólido não entra na expressão do K_c

Equilíbrio gasoso:

OBS: Na expressão do K_p só entra gases.



$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

Relação entre K_c e K_p:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$\Delta n = (c + d) - (a + b)$
a e **b** = coeficientes estequiométricos dos reagentes.
c e **d** = coeficientes estequiométricos dos produtos.
R = const. dos gases (0,082 atm e 62,3mmHg)
T = temperatura (Kelvin) (C° + 273)

Exercícios.

04) Um mol de H_{2(g)}, ½ mol de O_{2(g)} e 2 mols de H_{2O(g)} encontram-se em equilíbrio num recipiente de 0,5 L de capacidade, a certa temperatura. Determine o valor da constante **K_c** do equilíbrio: $2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$
R = 0,25 mol/L

07) Um mol de H_{2O(g)} é colocado num recipiente de 2 L de capacidade. A determinada temperatura 60% do H_{2O(g)}, sofrem decomposição. Determine o valor da constante **K_c** para o equilíbrio estabelecido.
R = 0,34 mol/L

10) São colocados 22 g de CO_{2(g)} num recipiente de 1,5 L de capacidade. A certa temperatura estabelece-se o equilíbrio: $2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$
Determine a constante **K_c** desse equilíbrio, sabendo que o grau de dissociação do CO_{2(g)} é de 10% nessa temperatura.

$$R = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

12) Calcule o valor da constante **K_p** do sistema em equilíbrio: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$
sabendo que, nesse equilíbrio, a determinada temperatura, as pressões parciais dos componentes são P_{N₂} = 0,5 atm, P_{H₂} = 1,5 atm e P_{NH₃} = 2 atm.
R = 2,37 atm⁻²

13) A certa temperatura as pressões parciais dos componentes, no equilíbrio:

$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)}$, são P_{H₂} = 0,6 atm, P_{O₂} = 0,2 atm e P_{H₂O} = 0,8 atm. Determine o valor da constante **K_p**.

$$R = 8,9 \text{ atm}^{-1}$$

16) A 27°C, a constante **K_c** do equilíbrio $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ vale 20. Calcule o valor da constante **K_p**.
R = 20

19) A constante **K_p** do equilíbrio $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ é igual a 0,04 atm⁻¹, a 147° C. Descubra o valor da constante **K_c**
R = 1,38 L/mol

20) Calcule o valor da constante **K_c**, a 47° C, do equilíbrio $2ClO_{2(g)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2O_{2(g)}$ sabendo que nessa temperatura a constante **K_p** é igual a 0,8 atm.
R = 0,03 mol/L

OBS: Se a reação for elementar é porque ela se desenvolve em uma única etapa – Os expoentes a que devem ser elevadas as concentrações em mol/L serão os próprios coeficientes da reação balanceada.

Ex.: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$V = K [A]^a [B]^b$, onde K é uma constante que só depende da temperatura.

Se a reação não for elementar ela se desenvolve em duas ou mais etapas e a velocidade é determinada pela etapa mais lenta.

Ex.: $2NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$

Essa reação ocorre em duas etapas:

$NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow NO_3(g) + O_2(g)$ (lenta)

$NO_3(g) + NO_2(g) \rightarrow N_2O_5(g)$ (rápida)

A Lei Cinética é: $V = K [NO_2][O_3]$

ATENÇÃO!

Princípio de Le Chatelier: quando o equilíbrio é alterado, por ação externa, ele desloca-se no sentido a minimizar a ação exercida (fuga ante a força).

OBS: O catalisador não desloca equilíbrio, apenas diminui o tempo necessário para atingi-lo. Kc só varia com a temperatura.

Alteração no equilíbrio	Deslocamento do equilíbrio
Adição de substância	No sentido oposto
Retirada de substância	No mesmo sentido
Aumento da pressão	No sentido de menor volume
Diminuição da pressão	No sentido de maior volume
Aumento da temperatura	No sentido endotérmico
Diminuição da temperatura	No sentido exotérmico

Exercícios.

21) Dado o sistema em equilíbrio, responda:



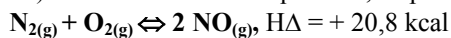
a) Aumentando a temperatura, em que sentido o equilíbrio se deslocará?

R = Para a esquerda

b) Diminuindo a temperatura, em que sentido o equilíbrio se deslocará?

R = Para a direita

22) Dado o sistema em equilíbrio, responda:



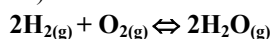
a) Aumentando a temperatura, em que sentido se deslocará o equilíbrio?

R = Para a direita

b) Diminuindo a temperatura, em que sentido o equilíbrio se deslocará?

R = Para a esquerda

25) Dado o sistema em equilíbrio, responda:



a) Aumentando a pressão sobre o sistema, em que sentido se desloca o equilíbrio?

R = Para a direita

b) Diminuindo a pressão sobre o sistema, em que sentido se desloca o equilíbrio?

R = Para a esquerda

26) Dado o sistema em equilíbrio, responda:



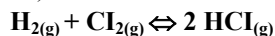
a) Aumentando a pressão, em que sentido o equilíbrio se desloca?

R = Para a esquerda

b) Diminuindo a pressão, em que sentido o equilíbrio se desloca?

R = Para a direita

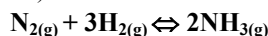
31) Considere o sistema em equilíbrio:



O que ocorrerá com a concentração de HCl(g) se adicionarmos H₂(g) ao sistema?

R = aumenta

32) Considere o sistema em equilíbrio:



O que ocorrerá com a concentração do NH₃(g) se retirarmos uma parcela de N₂(g) desse sistema?

R = diminui

EQUILÍBRIO IÔNICO

Grau de ionização (α): é a relação entre o número de mols que dissociam e o número inicial de mols.

$$\alpha = \frac{\text{quantidade de mols dissociados}}{\text{quantidade de mols inicial}}$$

Ácidos: HA ↔ H⁺ + A⁻

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Bases: BOH ↔ B⁺ + OH⁻

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

OBS:

1- [H₂O] não entra na expressão de constantes de equilíbrio.

2- Cada etapa da ionização tem sua constante, representada por K₁, K₂, K₃, ..., sendo K₁ >> K₂ >> K₃ >> ...

3- No caso dos poliácidos, a [H⁺] pode ser considerada como proveniente só da primeira etapa da ionização (K₁).

4- Quanto maior for a constante K_a ou K_b, maior será a força do ácido ou base.

Ácidos: ↑K_a, ↑H⁺, ↑força, ↓pH

Bases: ↑K_b, ↑OH⁻, ↑força, ↑pH

LEI DA DILUIÇÃO DE OSTWALD: quanto menor a concentração de um eletrólito, maior será o seu grau de ionização.

OBS: Para eletrólito fraco, o grau de ionização de um eletrólito aumenta com a diluição.

Exercícios.

33) Adicionam-se em água 500 moléculas **HA**. Atendido o equilíbrio, 40 moléculas encontram-se ionizadas. Determine o grau de ionização do **HA**.

R = 8%

34) Calcule o grau de ionização de um ácido **HA**, sabendo que, após atingido o equilíbrio, encontram-se 720 moléculas não-ionizadas das 1200 inicialmente adicionadas em água.

R = 40%

36) O número de moléculas não-ionizadas de um ácido **HA**, após atingido o equilíbrio, é igual a 4/5 do número de moléculas adicionadas em água. Qual é o grau de ionização desse ácido?

R = 20%

37) O grau de ionização de um ácido **HA** é de 45%. Calcule o número de moléculas que se encontram ionizadas no equilíbrio que se estabelece com a adição de 2 500 moléculas em água.

R = 1125 moléculas ionizadas

47) O grau de ionização do ácido acético (**HAc**), numa solução 0,5 M, é de $6 \cdot 10^{-1}$ %. Calcule a constante de ionização desse ácido.

R = $1,8 \cdot 10^{-5}$ M

48) A constante de ionização do hidróxido de amônio (**NH₄OH**) é de $1,8 \cdot 10^{-5}$ M. Calcule a concentração molar de uma solução dessa base, sabendo que, na temperatura considerada, o grau de ionização é de 3%.

R = 0,02 M

50) Em solução 2 M, o grau de ionização do ácido acético (**HAc**) é igual a 0,3%. Diluindo essa solução até que ela se tome 0,02 M, qual será o seu novo grau de ionização?

R = 3%

54) Observe a tabela:

Ácido	Grau de ionização a 18° C
NH₄OH	0,18% (0,05 M)
H₂SO₄	61% (0,05 M)
HI	95% (0,1 M)
HNO₃	92% (0,1 M)

Agora, responda:

- Qual é o ácido mais forte? R = a) HI
- Qual é o ácido mais fraco? R = b) H₂SO₄
- Qual a ordem decrescente de força desses ácidos? R = c) HI > HNO₃ > H₂SO₄ > H₂CO₃

55) Observe a tabela:

Base	Constante de ionização
NH₄OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
C₂H₅NH₃OH	$5,6 \cdot 10^{-4}$
CH₃NH₃OH	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Agora, responda:

- Qual é a base mais fraca? R = a) NH₄OH
- Qual é a base mais forte? R = b) C₂H₅NH₃OH
- Qual a ordem crescente de força? R = c) NH₄OH < CH₃NH₃OH < C₂H₅NH₃OH

Teoria Ácido-Base

Arrhenius:

ácido: libera H⁺ (inicia com H)

base: libera OH⁻ (termina com OH)

Bronsted - Lowry:

ácido: doador de H⁺ (subst. que ↓H⁺)

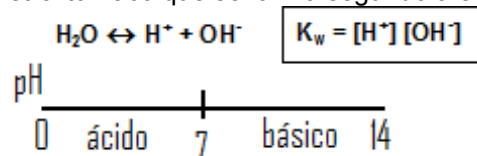
Base: receptor de H⁺ (subst. que ↑H⁺)

Lewis:

ácido: receptor de um par de elétrons (íons positivos ou subst. que não completaram o octeto: Al e B)

base: doador de um par de elétrons (íons negativos ou subst. que apresentam elétrons livres: N, O, etc).

PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA (K_w): a água é um eletrólito fraco que se ioniza segundo a equação:



K_w é chamado de produto iônico da água, tem valor igual a 10^{-14} a 25 °C.

Para soluções ácidas: [H⁺] > [OH⁻]

Para soluções básicas: [H⁺] < [OH⁻]

Para soluções neutras: [H⁺] = [OH⁻] = 10^{-7} mol/L

pH e pOH: escala para as medidas de acidez e basicidade das soluções que evitam o uso dos expoentes negativos das concentrações.

pH = - log [H⁺]

pOH = - log [OH⁻]

pH + pOH = 14 (à 25 °C)

Para soluções ácidas: pH < 7 e pOH > 7

Para soluções básicas: pH > 7 e pOH < 7

Para soluções neutras: pH = pOH = 7

Exercícios.

OBS : Nos exercícios a seguir, considere:

log 2 = 0,30; log 3 = 0,47 e log 5 = 0,70.

57) Qual é o pH de um meio cuja concentração hidrogeniônica é de 0,001 mol/L?

R = 3

58) Determine o pH de uma solução em que: $[H^+] = 0,0001 \text{ mol/L}$?
R = 4

59) Calcule o pOH de uma solução que apresenta $[OH^-] = 0,01 \text{ mol/L}$.
R = 2

61) Qual é o pH de um meio cuja concentração hidroxiliônica é de $0,0001 \text{ mol/L}$?
R = 10

62) Calcule o pH dos seguintes meios: meio A: $[OH^-] = 10^{-9} \text{ mol/L}$ meio B: $[OH^-] = 0,01 \text{ mol/L}$
R = 5; 12

63) A concentração de íons H^+ de uma solução é de 10^{-12} mol/L . Calcule o seu pOH.
R = 2

66) Calcule o pH e o pOH de uma solução 0,01 M de HNO_3 .
R = 2; 12

69) Qual é o pH de uma solução 0,5 M de ácido acético, sabendo que o grau de ionização do ácido é de 20%.
R = 1

70) Temos uma solução 1,2 M de HNO_2 . Sabendo que o grau de ionização desse ácido na solução é 0,05, determine o pH e as concentrações hidrogeniônica e hidroxiliônica.
R = 1,23; $[H^+] = 0,06 \text{ M}$; $[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$

71) Temos uma solução 0,08 M de NH_4OH . Determine o pH dessa solução, sabendo que a base se encontra 2,5% dissociada.
R = 11,3

74) Calcule o pH de uma solução de $HClO_2$, sabendo que a constante de ionização é 10^{-2} e que o ácido se encontra 10% ionizado.
R = 2

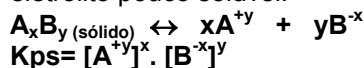
SOLUÇÃO TAMPÃO: uma solução tampão mantém o pH aproximadamente constante quando a ela são adicionados íons H^+ ou íons OH^- .
As soluções tampão são, em geral, soluções de: Um ácido fraco e um sal correspondente a esse ácido, como por exemplo: ácido acético e acetato de sódio;

Uma base fraca e um sal correspondente a essa base, como por exemplo: hidróxido de amônia e cloreto de amônia.

HIDRÓLISE SALINA: é a reação entre um sal e água, produzindo ácido e base.

sal	caráter da solução
sal de base fraca e ácido forte (bA)	ácido
sal de base forte e ácido fraco (Ba)	básico
sal de base fraca e ácido fraco (ba)	\cong neutro
sal de base forte e ácido forte (BA)	neutro

PRODUTO DE SOLUBILIDADE (PS OU KPS): é a constante de equilíbrio de uma solução de um eletrólito pouco solúvel.



OBS: Para que um composto iônico precipite de sua solução, é preciso que seja ultrapassado o valor do seu K_{ps} . Quando esse valor for atingido, a solução esta

FIM.