

AULA 3

Tratamento Sistemático do Equilíbrio Químico

Objetivos

- ✓ Escrever as equações químicas que descrevem as reações químicas.
- ✓ Escrever as expressões de constante de equilíbrio para as reações químicas.
- ✓ Escrever as expressões de balanço de massa para as soluções.
- ✓ Escrever as expressões de balanço de carga para as soluções.

Introdução

Na aula anterior foram introduzidos e estudados os aspectos qualitativos do equilíbrio químico. Nesta aula vamos abordar o tratamento sistemático do equilíbrio químico que nos fornece os diversos métodos para explorar quantitativamente o comportamento de sistemas químicos em equilíbrio. Para isso precisamos conhecer

- as equações químicas que descrevem as reações químicas do sistema em equilíbrio,
- as expressões das constantes de equilíbrio das reações químicas,
- as expressões para os balanços de massa e de carga de uma equação química.

Inicialmente, é interessante conhecer as definições para concentração analítica, concentração de equilíbrio, balanço de massa e balanço de carga, antes de detalharmos os diversos problemas envolvendo o equilíbrio químico.

Concentração Analítica

A concentração analítica é a concentração de uma solução definida no momento em que a solução é preparada, e está ainda sob completo controle daquele que a preparou. A concentração analítica independe da natureza do soluto, independe de ser ele um eletrólito forte ou fraco ou mesmo se é ele um eletrólito ou não. Normalmente, atribui-se a letra C como símbolo para expressar a concentração analítica de uma solução. Variedades desta convenção são utilizadas

quando se tratar da concentração analítica de um ácido, neste caso utiliza-se C_a , ou C_b para a concentração analítica de uma base, C_s é reservado quando se tratar da concentração analítica de um sal e, em geral, apenas C ou C seguido pelo símbolo da espécie de interesse, para todos os outros casos. Vejamos o exemplo:

Se dissolvemos 5,85 g de cloreto de sódio (NaCl, massa molar 58,5 g/mol) em quantidade de água suficiente para formar um volume total de 1,00 L de solução, estamos preparando uma solução cuja concentração analítica é $C_{\text{NaCl}} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Em detalhes,

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})},$$

onde n é quantidade de matéria e V o volume da solução

$$n = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g mol}^{-1})}$$

Portanto,

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g mol}^{-1}) V(\text{L})}$$

$$C_S = C_{\text{NaCl}} = \frac{5,85\text{g}}{58,5 \text{ g mol}^{-1} \text{ L}}$$

$$C_{\text{NaCl}} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

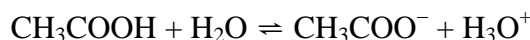
Concentração de Equilíbrio

Concentração de equilíbrio é a concentração das espécies formadas ou geradas na solução devido à sua dissolução ou à reações químicas possíveis de ocorrer no sistema, como as reações entre o soluto e o solvente. Ao contrário da concentração analítica, a concentração de equilíbrio depende da natureza eletrolítica ou não do soluto e, em especial, se ele é um eletrólito forte ou fraco. Geralmente, usamos o símbolo da espécie, entre colchetes, para expressar a concentração de equilíbrio.

Para exemplificar, voltemos ao caso da solução de cloreto de sódio cuja concentração analítica foi calculada no item anterior. O cloreto de sódio é uma espécie que se dissocia totalmente nos íons Na^+ e Cl^- na presença de água. Portanto, NaCl forma uma solução eletrolítica em água.

Para uma solução de NaCl de concentração analítica $C_{\text{NaCl}} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, temos que as concentrações de íons sódio e de íons cloreto são, respectivamente, $[\text{Na}^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cl}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. E, na solução preparada, qual deve ser a concentração do sal NaCl não dissociado? Como o cloreto de sódio, NaCl, é um eletrólito forte, e está totalmente dissociado em íons sódio, Na^+ , e íons cloreto, Cl^- , a concentração do sal NaCl é tão pequena que se torna desprezível.

Para um segundo caso, consideremos uma espécie que se ioniza parcialmente em água. O ácido acético, CH_3COOH , é um bom exemplo. Este ácido é um eletrólito fraco e, portanto, apenas uma fração de uma quantidade inicial adicionada em água encontra-se ionizada. Para uma solução de ácido acético preparada com uma concentração analítica de $C_a = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, supomos que apenas 30 % desse ácido encontra-se ionizado em água; 70 % da quantidade inicial de CH_3COOH permanece na forma molecular não ionizada. Portanto, para uma concentração analítica $C_a = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração de equilíbrio do ácido acético será $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,07 \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração de íons acetato será $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$. A equação química que descreve o equilíbrio do ácido acético em água é:



Balanço de Massa

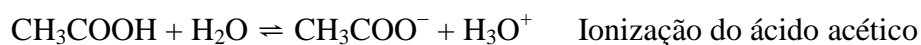
O balanço de massa é uma consequência da lei de conservação das massas. Na prática observamos a conservação do número total de cada tipo de átomos, o que é equivalente à conservação da massa total de matéria que forma uma solução. O balanço de massa estabelece que a quantidade de todas as espécies presentes em uma solução, contendo um átomo particular ou um grupo de átomos, deve ser igual à quantidade desses átomos (ou grupo de átomos) adicionados inicialmente no preparo da solução. Mais exatamente, a concentração analítica de uma substância A ($C_A \text{ mol L}^{-1}$) deve ser igual à soma das concentrações de equilíbrio de todas as espécies contendo A, multiplicadas pelo número correspondente à contribuição da espécie. Vejamos os exemplos:

A) Suponhamos que uma solução seja preparada pela dissolução de 0,050 mol de ácido acético em água fornecendo um volume total de 1,00 L.

Por definição, a concentração analítica de ácido acético é $C_a = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$.

O equilíbrio iônico envolvido no processo de dissolução do ácido acético em

água pode ser representado pela seguinte equação química:



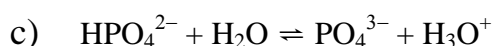
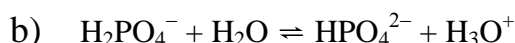
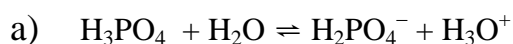
A expressão do balanço de massa estabelece que a quantidade de ácido acético ionizado e não ionizado na solução deverá ser igual à quantidade de ácido acético colocado em solução.

Assim,

$$0,050 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

B) Suponhamos que uma solução seja preparada pela dissolução de 0,10 mol de ácido fosfórico, H_3PO_4 , em água fornecendo um volume total de 1,00 L.

Os equilíbrios iônicos envolvidos podem ser representados pelas seguintes equações químicas:



A expressão do balanço de massa estabelece que a concentração analítica de ácido fosfórico ($C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$) é igual a soma das concentrações de equilíbrio de todas as espécies ionizadas e não ionizadas na solução de ácido fosfórico.

$$0,10 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

C) Uma solução de Cd^{2+} de concentração analítica $C_{\text{Cd}} \text{ mol L}^{-1}$ é misturada com uma solução de Cl^- de concentração analítica $C_{\text{Cl}^-} \text{ mol L}^{-1}$.

As reações químicas que ocorrem podem ser representadas pelos seguintes equilíbrios:



A expressão do balanço de massa é:

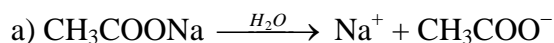
$$C_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+] + [\text{CdCl}_2] + [\text{CdCl}_3^-] + [\text{CdCl}_4^{2-}]$$

$$C_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}^+] + 2 \times [\text{CdCl}_2] + 3 \times [\text{CdCl}_3^-] + 4 \times [\text{CdCl}_4^{2-}]$$

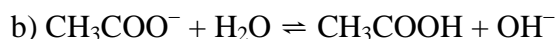
Observamos que na expressão de balanço de massa dos íons cloretos a concentração das espécies CdCl_2 , CdCl_3^- e CdCl_4^{2-} está multiplicada pelo número correspondente à contribuição da espécie Cl^- na molécula, isto é, 2, 3 e 4, respectivamente.

D) Vamos analisar a expressão do balanço de massa para 1,00 L de solução preparada pela mistura de 0,010 mol de ácido acético e 0,020 mol de acetato de sódio.

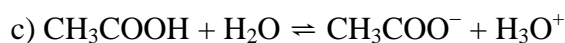
O acetato de sódio dissocia em água produzindo os íons acetato:



Por sua vez, os íons acetato reagem com a água produzindo ácido acético e íons hidroxila (OH^-).



Finalmente, o ácido acético reage com a água produzindo íons acetato e hidrônio:



A expressão do balanço de massa para os íons sódio é:

$$C_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração total (C) em termos de ácido acético e acetato de sódio é proveniente de duas fontes: da dissociação completa do acetato de sódio e a ionização parcial do ácido acético.

$$C = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} + C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

$$C = 0,010 + 0,020$$

Portanto, o balanço de massa para o ácido acético e íons acetato é:

$$0,030 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Balanço de carga

Embora haja vários balanços de massa possíveis, existe somente um único balanço de carga para cada sistema de eletrólitos em equilíbrio.

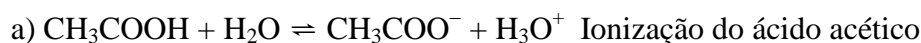
O balanço de carga é uma relação algébrica da eletroneutralidade de uma solução. Isto equivale a dizer que a soma das concentrações de equilíbrio (multiplicadas pela contribuição individual das respectivas cargas) de todas as espécies com carga positiva deve-se igualar à soma das concentrações de equilíbrio (multiplicadas pela contribuição individual das respectivas cargas) de todas as espécies com carga negativa em uma solução. As soluções aquosas devem ter carga total igual à zero.

Pela estrutura moderna de átomos e moléculas que conhecemos, uma carga está sempre associada a uma partícula e, assim, para que possamos expressar uma concentração de cargas em função da concentração das partículas a elas associadas, é necessário multiplicar a concentração das partículas encontradas pelo módulo (o valor numérico) da carga analisada. Os exemplos abaixo ilustram esta regra.

A) Suponhamos que uma solução seja preparada pela dissolução de 0,050 mol de ácido acético em água, fornecendo um volume total de 1,00 L.

A concentração analítica de ácido acético é, por definição, $C_a = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$.

Os equilíbrios envolvidos podem ser representados pelas seguintes equações químicas:

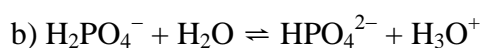
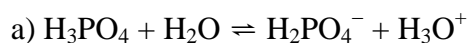


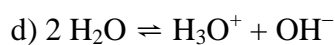
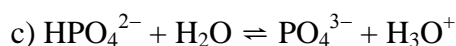
A expressão do balanço de carga estabelece que, na solução, a soma das concentrações das espécies de carga positiva deve ser igual à soma das concentrações das espécies de carga negativa.

Balanço de carga: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

B) Suponhamos que uma solução seja preparada pela dissolução de 0,10 mol de H_3PO_4 em água, fornecendo um volume total de 1,00 L.

Em solução, os equilíbrios envolvidos podem ser representados pelas seguintes equações químicas:





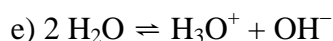
A expressão do balanço de carga será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 \times [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 \times [\text{PO}_4^{3-}]$$

Observemos que, neste exemplo, a concentração da espécie HPO_4^{2-} está multiplicada por 2, pois cada mol de HPO_4^{2-} contribui com dois mols de carga negativa. Do mesmo modo, a concentração da espécie PO_4^{3-} está multiplicada por 3.

C) Uma solução de Cd^{2+} de concentração analítica C_{Cd} mol L^{-1} é misturada com uma solução de Cl^- de concentração analítica C_{Cl} mol L^{-1} .

As reações químicas que ocorrem podem ser representadas pelos seguintes equilíbrios:

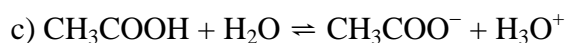
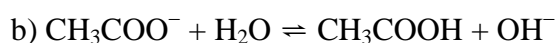
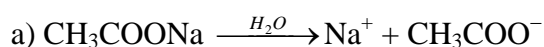


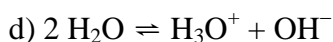
A expressão do balanço de carga será:

$$2 \times [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}_3^-] + 2 \times [\text{CdCl}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

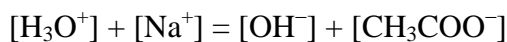
D) Escreva a expressão do balanço de carga para uma solução preparada pela mistura de 0,010 mol de ácido acético e 0,020 mol de acetato de sódio, diluída em água para 1,00 L de volume total.

Em solução, os equilíbrios envolvidos podem ser representados pelas seguintes equações químicas:





A expressão de balanço de cargas será:



Resolvendo problemas

Vamos ilustrar com algumas aplicações o tratamento sistemático do equilíbrio químico.

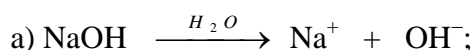
Para calcularmos a concentração de todas as espécies presentes em um determinado sistema químico em equilíbrio, iniciamos escrevendo um número de equações algébricas igual ao número das espécies químicas que estiverem presentes no referido sistema. A seguir, este sistema de equações algébricas é resolvido e as concentrações das espécies químicas em equilíbrio serão, assim, determinadas. Para que tenhamos uma solução possível para o problema proposto, é necessário que as equações sejam todas independentes. Essas equações podem ser escritas utilizando corretamente as expressões das constantes de equilíbrio e as expressões dos balanços de massa e de carga que devem ser satisfeitas em qualquer solução contendo eletrólitos.

Problema 1

Consideremos a solução aquosa de hidróxido de sódio com uma concentração analítica $C_b = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Vamos escrever, na sequência, as equações químicas dos equilíbrios químicos presentes em solução, as suas expressões de constante de equilíbrio, as expressões dos balanços de massa e de carga.

i) Equações químicas das reações presentes em equilíbrio:

Como o hidróxido de sódio é um eletrólito forte, isto é, dissocia-se completamente em água, não temos aqui um equilíbrio químico estabelecido. Todo o NaOH se apresentará dissociado em água. Porém, sempre há o equilíbrio de ionização da água presente em um meio aquoso, com uma constante de equilíbrio, K_w , estabelecida. Assim,



Observamos que esta solução contém três espécies iônicas, Na^+ , OH^- e H_3O^+ , e necessitamos, portanto, de três expressões (equações de vínculo) para descrever quantitativamente suas concentrações ($[\text{Na}^+]$, $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$) em equilíbrio. Uma dessas equações já é conhecida pela expressão (e valor) da constante de equilíbrio de ionização da água K_w , equação (1). As duas outras equações remanescentes são obtidas pelas relações dos balanços de massa e de carga.

ii) Balanço de massa para Na^+ :

$$C_b = [\text{Na}^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \quad (2)$$

iii) Balanço de carga:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] \quad (3)$$

iv) Cálculo das concentrações de Na^+ , OH^- e H_3O^+ em equilíbrio:

Substituindo as equações (1) e (2) em (3) temos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + C_b$$

Rearranjando, e substituindo C_b por $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e K_w por 1×10^{-14} , teremos,

$$[\text{OH}^-]^2 - 0,1[\text{OH}^-] - 1 \times 10^{-14} = 0$$

que resolvida fornece a concentração dos íons hidroxila em equilíbrio:

$$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

Com esse resultado, podemos determinar a concentração dos íons H_3O^+ . Substituindo $[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ na expressão da constante de ionização da água, K_w , obtemos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0,10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

Resumindo, em uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, temos, no equilíbrio, as concentrações:

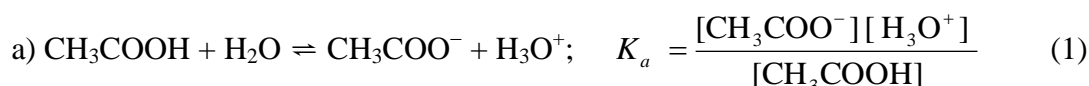
$$[\text{Na}^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{e} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}.$$

Problema 2

Consideremos como um segundo exemplo, uma solução aquosa de ácido acético com uma concentração analítica $C_a = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Sequencialmente escreveremos as equações químicas dos equilíbrios presentes em solução, as suas expressões de constante de equilíbrio, as expressões dos balanços de massa e de carga.

i) Equações químicas das reações presentes em equilíbrio:

O ácido acético é um eletrólito fraco, isto é, CH_3COOH se ioniza parcialmente em água, estabelecendo o equilíbrio entre as espécies CH_3COO^- e H_3O^+ . Lembrando que sempre há o equilíbrio de ionização da água, assim,



Observamos que esta solução contém quatro espécies, uma molecular, CH_3COOH e três iônicas CH_3COO^- , OH^- e H_3O^+ , cujas concentrações são desconhecidas, necessitando, portanto, de quatro expressões para descrever quantitativamente suas concentrações ($[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$) em equilíbrio. Duas dessas equações já conhecemos pela expressão (e valor) das constantes de equilíbrio de ionização do ácido acético e da água K_w , equações (1) e (2). As outras duas equações são obtidas pelas relações dos balanços de massa e de carga.

ii) Balanço de massa para CH_3COOH :

$$C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \quad (3)$$

iii) Balanço de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

iv) Cálculo das concentrações de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ em equilíbrio:

Rearranjando a expressão (4), temos,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Substituindo a equação (5) em (3) e C_a por $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ temos:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Substituindo as expressões (5) e (6) em (1), temos,

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}$$

Rearranjando,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a (C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$$

Se substituirmos,

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + K_a C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_a = 0$$

que resolvida fornece a concentração $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dos íons hidrônio em equilíbrio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Com esse resultado, podemos determinar a concentração dos íons H_3O^+ . Substituindo $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na expressão da constante de ionização da água, K_w , obtemos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,33 \times 10^{-3}}$$

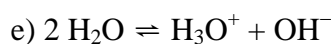
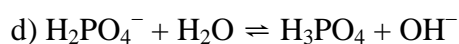
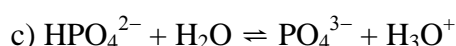
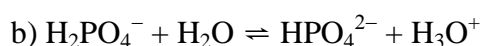
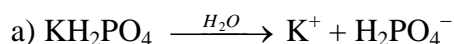
$$[\text{OH}^-] = 7,52 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Resumindo, em uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3COOH , temos, no equilíbrio, as concentrações:

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 7,52 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
e $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Autoavaliação

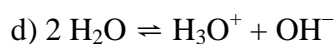
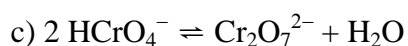
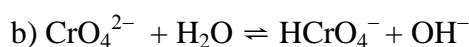
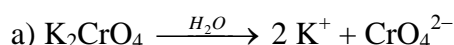
- 1) Preparamos uma solução $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 . Em solução, os equilíbrios envolvidos podem ser representados pelas seguintes equações químicas:



Para este sistema,

- i) Escreva as expressões do balanço de massa para os íons potássio, K^+ , e fosfato biácido, H_2PO_4^- .
- ii) Escreva a expressão do balanço de carga.
- 2) Escreva a expressão do balanço de carga para uma concentração analítica $C_s \text{ mol L}^{-1}$ do sal cromato de potássio dissolvido em água.

Em solução, os equilíbrios envolvidos neste processo podem ser representados pelas seguintes equações químicas:



- 3) Escreva as expressões dos balanços de massa para os íons presentes no equilíbrio da solução de cromato de potássio da questão 2.
- 4) Consideremos uma solução aquosa de ácido clorídrico cuja concentração analítica é $C_a = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Para esse sistema, calcule a concentração, em mol L^{-1} , dos íons hidrônio,

H_3O^+ , hidroxila, OH^- , e cloreto Cl^- , utilizando o tratamento sistemático do equilíbrio químico.