

O conceito de constante de equilíbrio químico — sua introdução

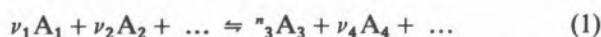
L.M. Abrantes e
C. Nieto de Castro ^{a)}

O conceito de equilíbrio químico é um dos mais importantes a introduzir a nível do ensino secundário. Não podendo recorrer, no entanto, às adequadas bases teóricas da termodinâmica é feito em geral, utilizando aproximações que conduzem por vezes a falsos conceitos, o que origina dificuldades e confusões aos estudantes.

A forma tradicional de apresentar o equilíbrio químico pelo estabelecimento da constante de equilíbrio com base em considerações cinéticas (que não distinguem claramente estequiometria de mecanismo de reacção) ainda aparece em muitos textos [1], embora a discussão do seu abandono já seja bastante antiga [2].

Uma das incorrecções mais frequentes que deriva desta aproximação é a atribuição de unidades à constante de equilíbrio. Pretende-se com esta comunicação clarificar o conceito de constante de equilíbrio, bem como a sua introdução.

Um equilíbrio é definido pela igualdade de temperaturas, pressões e potenciais químicos das espécies químicas envolvidas. Estas condições conduzem ao mínimo da energia de Gibbs para o sistema em causa. Para uma dada reacção química, a pressão e temperatura constantes, do tipo



em que A_i são as espécies químicas envolvidas e ν_i os coeficientes estequiométricos, positivos para os produtos e negativos para os reagentes. A condição de equilíbrio é traduzida pela variação de energia de Gibbs ser nula, isto é,

$$\Delta G = 0 \quad (T, p, \text{constantes}) \quad (2)$$

que se pode transformar em

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (3)$$

em que μ_i é o potencial químico do constituinte i . O problema reside agora no estabelecimento de μ_i . Dada a natureza diferencial da termodinâmica, μ_i é conhecido a menos de uma constante. Assim, μ_i é uma função de T e p que se pode calcular a partir da relação termodinâmica

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = V_i \quad (4)$$

em que V_i é o volume parcial molar do constituinte i na mistura. Conforme se trate duma mistura gasosa ou líquida, assim se processa a integração da equação (4). Vejamos o caso mais simples duma mistura gasosa perfeita. Neste caso, $V_i = V_i^\circ$, isto é, o volume parcial

molar reduz-se ao volume molar do gás puro, pelo que podemos integrar (4) entre um estado de referência p_i° e p_i , pressões parciais de i num estado padrão e no estado real, a que correspondem os potenciais químicos de i puro $\mu_i^\circ(T)$ e de i na mistura $\mu_i(T, p)$

$$\int_{\mu_i^\circ(T)}^{\mu_i(T, p)} d\mu_i = \int_{p_i^\circ}^{p_i} V_i^\circ dp \quad (5)$$

pelo que, se utilizarmos a equação de estado dos gases perfeitos

$$\mu_i(T, p) - \mu_i^\circ(T) = RT \int_{p_i^\circ}^{p_i} \frac{dp}{p} = RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^\circ} \right) \quad (6)$$

A equação (6) pode agora ser introduzida na equação (3) obtendo-se

$$\sum \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p_i^\circ} \right)^{\nu_i} = 0 \quad (7)$$

O primeiro termo desta equação é ΔG° , a variação de energia de Gibbs na reacção quando todos os reagentes e produtos estão num estado padrão e o segundo termo define a constante de equilíbrio, isto é,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_i^\circ} \right)^{\nu_i} = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (8)$$

A equação (8) mostra completamente a adimensionalidade da constante de equilíbrio, pois a razão p_i/p_i° é adimensional. O estado padrão dos gases escolhe-se para $p_i^\circ = 1 \text{ atm}$ pelo que $(p_i/1 \text{ atm})$ é adimensional, o que exige, como é lógico que p_i venha *sempre* expresso em atmosferas.

Conclusão 1: A constante de equilíbrio duma reacção em fase gasosa é *adimensional* e deve ser introduzida como tal.

A generalização a qualquer reacção em fase líquida é imediata. De facto, retomando (4) e utilizando o mesmo processo

^{a)} Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1294 Lisboa Codex.

$$\int_{\mu_i^0(T, p)}^{\mu_i(T, p, x)} d\mu_i = \int_{\text{componente puro, à mesma } T \text{ e } p \text{ da mistura líquida}}^{\text{componente } i \text{ na mistura}} V_i dp \quad (9)$$

Pode-se demonstrar [3,4] que o integral do lado direito da equação (9) vale $RT \ln a_i$, em que a_i é a actividade do constituinte i na solução, isto é,

$$\mu_i(T, p, x_i) - \mu_i^0(T, p) = RT \ln a_i \quad (10)$$

A actividade é *adimensional* (quociente de duas fugacidades) pelo que se pode obter para a constante de equilíbrio:

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0(T, p) = -RT \ln K_a$$

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = e^{-\Delta G^0 / RT} \quad (11)$$

A constante de equilíbrio K_a é a constante termodinâmica do equilíbrio em fase líquida e o índice a designa a sua definição com base na actividade. Logo K_a é *adimensional*.

Conclusão 2: A constante de equilíbrio numa reacção em fase líquida é *adimensional*. A 1.ª igualdade da equação (11) não deve ser tomada como definição de K_a mas uma consequência da exponencial $e^{-\Delta G^0 / RT}$, que é necessariamente *adimensional*.

Vejamos agora em mais detalhe a aplicação da equação (11) a reacções em soluções electrolíticas, nomeadamente aos equilíbrios iónicos em soluções aquosas.

O valor de K_a calcula-se a partir dos dados de energia de Gibbs padrão de formação dos iões em solução aquosa. O primeiro problema que surge é a escolha do estado padrão. Quando a solução é bastante diluída, isto é, quando um dos componentes está presente em muito maior quantidade (solvente), torna-se conveniente tratar este numa forma diferente. Assim considera-se para o *solvente* que o estado padrão é o líquido puro à mesma temperatura T e pressão p da solução, isto é

$$\mu_{\text{sol}}^0 = \mu_{\text{sol}}^*(T, p) \quad (12)$$

em que o asterístico designa puro. Então, a equação (10) escreve-se

$$\mu_{\text{sol}}(T, p, x_{\text{sol}}) = \mu_{\text{sol}}^*(T, p) + RT \ln a_{\text{sol}} \quad (13)$$

A actividade a_i de qualquer constituinte pode escrever-se na forma

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (14)$$

em que γ_i é o coeficiente de actividade da espécie i e x_i a sua fracção molar. Designando por m_i a molalidade da espécie i (moles/Kg de solvente), temos que

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{solv}}} = \frac{n_i}{n_{\text{solv}} \times M_{\text{solv}}} = \frac{x_i}{x_{\text{solv}} M_{\text{solv}}} \quad (15)$$

com m_{solv} expresso em Kg e M_{solv} expresso em Kg mol⁻¹.

Para cada um dos solutos o seu estado padrão corresponde à sua *diluição infinita* no solvente, isto é,

$$\lim_{x_{\text{solv}} \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (16)$$

o que transforma o estado padrão num estado fictício para o soluto onde ele não existe na solução, isto é

$$\mu_i^0 = \lim_{x_{\text{solv}} \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln x_i) = (\mu_i - RT \ln x_i)^\infty \quad (17)$$

Atendendo aos estados padrão podemos agora desenvolver as expressões dos potenciais químicos. Usando a equação (10) e (15), introduzindo m_0 , molalidade padrão ($m^0 = 1$ mol/Kg), vem

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln (M_{\text{solv}} m^0) + RT \ln (x_{\text{solv}} \gamma_i \frac{m_i}{m_0})$$

e definindo

$$\mu_{m,i}^0 \equiv \mu_i^0 + RT \ln (M_{\text{solv}} m^0) \quad (18)$$

$$\gamma_{m,i} \equiv x_{\text{solv}} \gamma_i$$

vem

$$\mu_i = \mu_{m,i}^0 + RT \ln (\gamma_{m,i} \frac{m_i}{m^0}) \quad (19)$$

com

$$\lim_{x_{\text{solv}} \rightarrow 1} \gamma_{m,i} = 1 \quad (20)$$

que define o potencial químico dum *soluto* i em função do seu potencial químico no estado padrão caracterizado por $\mu_{m,i}^0$ e com uma dependência de m_i/m_0 análoga à que a equação (10) dá para a dependência de x_i . Nestas condições diz-se que se definem *coeficientes de actividade em escala de molalidade*.

Para o solvente, podemos particularizar (13) obtendo-se

$$\mu_{\text{solv}} = \mu_{\text{solv}}^0 + RT \ln \gamma_{\text{solv}} x_{\text{solv}} \quad (21)$$

com

$$\lim_{x_{\text{solv}} \rightarrow 1} \gamma_{\text{solv}} = 1$$

Convém notar que para a água, por exemplo, $M_A m^0 = 0,018 \text{ Kg mol}^{-1} \times 1 \text{ mol Kg} = 0,018$ e x_{solv} vem dado por

$$x_{\text{solv}} = \frac{n_{\text{solv}}}{n_{\text{solv}} + n_i} = \frac{1}{1 + \frac{n_i}{n_{\text{solv}}}} = \frac{1}{1 + m_i M_{\text{solv}}}$$

e que para $m_i = 1 \text{ mol/Kg}$, por exemplo $x_{\text{solv}} = 0,982 \sim 1$.

Após estas considerações podemos voltar ao problema do equilíbrio químico em soluções aquosas de electrolitos. Retomemos a equação (11) e as considerações anteriores. Podemos então escrever para a actividade da espécie i na escala de molalidades

$$a_{m,i} = \gamma_{m,i} \frac{m_i}{m^0} \quad (22)$$

em que a molalidade standard é $m^0 = 1 \text{ mol/Kg}$, e para o solvente

$$a_{\text{solv}} = \gamma_{\text{solv}} x_{\text{solv}}$$

O valor de ΔG^0 vem então

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \sum \nu_i \mu_i^0 = \nu_{\text{solv}} \mu_{\text{solv}}^0 + \sum_{\text{solutos}} \nu_i \mu_i^0 \\ &= \nu_{\text{solv}} \mu_{\text{solv}}^0 + \sum_{\text{solutos}} \nu_i \mu_{m,i}^0 - \sum_{\text{solutos}} \nu_i RT \ln (M_{\text{solv}} m^0) \\ &= \Delta G_m^0 - RT \sum_{\text{solutos}} \nu_i \ln (M_{\text{solv}} m^0) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\Delta G^0 = \Delta G_m^0 - RT \ln (M_{\text{solv}} m^0) \sum \nu_i \quad (24)$$

em que ΔG_m^0 é a variação de energia de Gibbs padrão, mas para o estado padrão na escala molalidades (estado fictício para os solutos). As tabelas termodinâmicas estão normalmente calculadas para nos dar o valor de ΔG_m^0 , correspondente a uma actividade unitária de cada soluto (ou ião), uma vez que ΔG^0 depende, através do 2.º termo do número de solutos (ou iões) presentes e dos seus coeficientes estequiométricos.

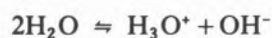
Assim, por exemplo, para uma solução aquosa a 25°C

$$\Delta G^0 = \Delta G_m^0 + \left(\sum_{\text{solutos}} \nu_i \right) (9959 \text{ J})$$

A partir de ΔG_m^0 podemos definir uma *constante adimensional* K_m , definida por

$$\begin{aligned} K_m &= e^{-\Delta G_m^0/RT} = \\ &= (\gamma_{\text{solv}} x_{\text{solv}})^{\nu_{\text{solv}}} \prod_{\text{solutos}} \left(\gamma_{m,i} \frac{m_i}{m^0} \right)^{\nu_i} \end{aligned} \quad (25)$$

Vejamos a aplicação da equação ao equilíbrio da autoionização da água



Podemos escrever, usando o tradicional w para designar a água

$$K_m^w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$K_m^w = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m^0} \times \gamma_{\text{OH}^-} \frac{m_{\text{OH}^-}}{m^0}}{(\gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Dum modo geral, e para soluções diluídas de electrolitos, que é o caso mais frequente, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ e $x_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$. Por outro lado, substitui-se $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{OH}^-}$ por γ_{\pm}^2 , coeficiente de actividade médio, na escala de molalidades.

Então

$$K_m^w = \gamma_{\pm}^2 \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot m_{\text{OH}^-}}{(m^0)^2} \quad (\text{soluções diluídas})$$

O valor de K_m^w pode calcular-se a partir dos dados tabelados de ΔG_f^0 dos diferentes iões. Assim, e considerando como referências que $\Delta G_f^0(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ e para a actividade unitária de todos os solutos como estado padrão, temos $\Delta G_f^0(\text{H}_3\text{O}^+, \text{aq}) = -237,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_f^0(\text{OH}^-, \text{aq}) = -157,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -237,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ (igual ao do H_3O^+ , pois a do H^+ é considerada nula). Então

$$\begin{aligned} \Delta G_m^0 &= \Delta G_f^0(\text{H}_3\text{O}^+, \text{aq}) + \\ &+ \Delta G_f^0(\text{OH}^-, \text{aq}) - 2 \times \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) \\ &= -237,19 - 157,27 + 2 \times 237,19 = 79,92 \text{ kJ} \end{aligned}$$

e

$$K_m^w(25^\circ\text{C}) = e^{-\frac{79920}{8,314 \times 298}} = 9,86 \times 10^{-15} \sim 10^{-14}$$

Este é o valor que a experiência nos dá para K_m^w . De notar no entanto que é o valor

$$\gamma_{\pm}^2 \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot m_{\text{OH}^-}}{(m^0)^2} = 10^{-14}$$

que se verifica e não, como muitas vezes se vê escrito

$$[\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

com $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ as *concentrações molares de cada ião* expressas em mol l^{-1} (ou molaridade).

É evidente que, para soluções muito diluídas, com $m_i < 10^{-3}$, $\gamma_{\pm} \sim 1$ e $m_{\text{H}_3\text{O}^+} \sim [\text{H}_3\text{O}^+]$, $m_{\text{OH}^-} \sim [\text{OH}^-]$ e $m^0 \sim C^0 \equiv 1 \text{ mol l}^{-1}$ e virá

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{(C^0)^2} \approx 10^{-14}$$

ou $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, e calculando γ_{\pm} pela fórmula de Davies obtém-se $\gamma_{\pm} = 0,9996$ para a água pura a 25°C, o que é 1.

As relações anteriores servem para demonstrar que, de facto, a constante de equilíbrio duma reacção química, em fase gasosa ou líquida é *sempre adimensional* e que deve ser ensinada e introduzida a nível do ensino secundário como tal. A análise dimensional pode ser útil na sua introdução.

A generalização da constante de equilíbrio a toda a química de solução é imediata, desde constantes de acidez e basicidade a produtos de solubilidade.

BIBLIOGRAFIA

- [1] — C.D. MICKEY, J. Chem. Ed., **57**, 801 (1980).
- [2] — P.G. WRIGHT, Education in Chemistry, **2**, 14 (1965).
- [3] — J.M. SMITH, H.C. VAN NESS, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, ed. Mc Graw-Hill (1975).
- [4] — I.N. LEVINE, Physical Chemistry, ed. Mc Graw-Hill (1979).