



Introdução ao Eq. Químico

Prof. Dr. Rafael Martos Buoro

Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo

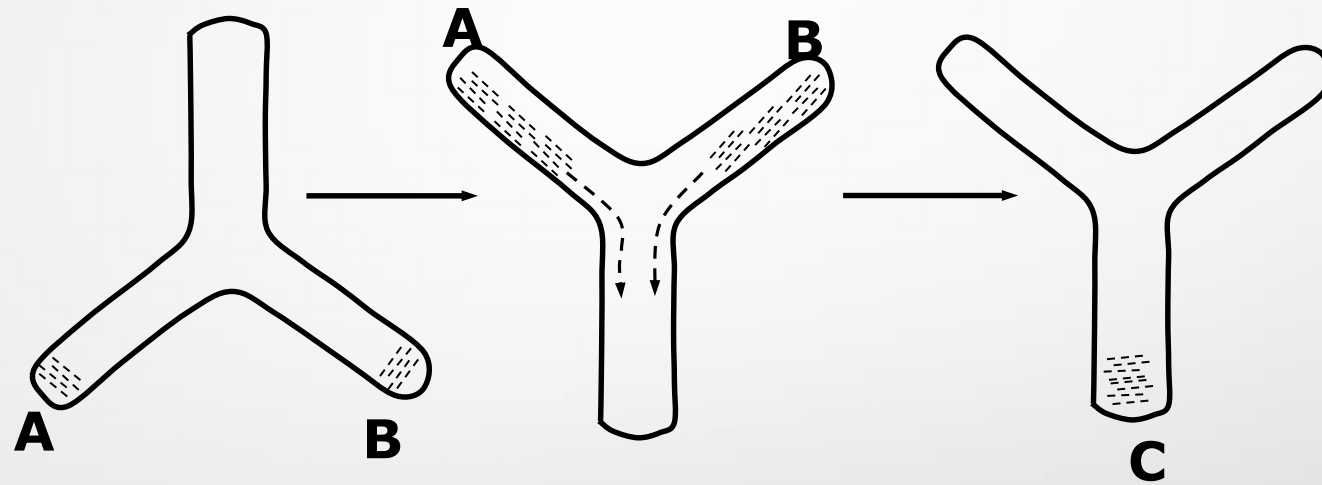
Agosto de 2016

Bibliografia

- 1) A.I. Vogel Química Analítica Qualitativa, Trad. A. Gimeno, Mestre Jou, São Paulo, 1981.
- 2) D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch Fundamentals of Analytical Chemistry, 8th Ed. Saunders, Philadelphia, 2003.
- 3) A. I. Vogel - Química Analítica Qualitativa – 5ª edição – ed. Mestre Jou
- 4) A.J. Bard Equilíbrio Químico, Harper & Row, New York, 1970.
- 5) D.C. Harris, Análise Química Quantitativa, 5ª Ed., Trad. C.A.S. Riehl, A.W.S. Guarino, LTC, Rio de Janeiro, 2001.
- 6) G.D. Christian Analytical Chemistry, 6th. Ed., John Willey, New York, 2003.
- 7) F. Freiser Concepts & calculations in Analytical Chemistry: A spreadsheet approach. CRC, Boca Raton, 2000.
- 8) J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas Vogel, Análise Química Qualitativa, 6ª Ed., Trad. J. C. Afonso, P.F. de-Aguiar, R.B. de-Alencastro, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- 9) J. N. Butler Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations, John Wiley, New York, 1998.
- 10) N. Bacan, L.M. Aleixo, E. Stein, O.E.S. Godinho Introdução à semi-microanálise Qualitativa, 7ª Ed., UNICAMP, 1997.
- 11) V.N. Alexeyev Qualitative chemical semimicroanalysis, Mir, Moscow, 1980.
- 12) W.B. Guenther Química Quantitativa: Medições e Equilíbrio, Trad. R. Moscovici, Edusp/Edgard Blücher, São Paulo, 1972.

Por quê ocorrem as reações químicas?

“Num sistema ocorre uma reação química quando, a partir de duas substâncias ou elementos (espécies), obtém-se uma outra espécie com propriedades químicas diferentes daquelas das espécies anteriores”



Sistema fechado

Reação química ocorre quando há:

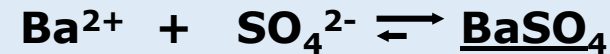
Pela termodinâmica deve \uparrow entropia e \downarrow E

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

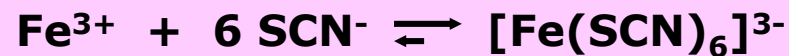
(para sistemas a P const.)

$\Delta G < 0$
reação espontânea

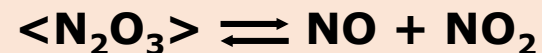
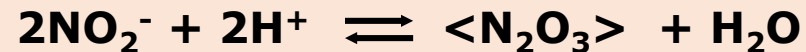
Formação de precipitado ou uma substância menos solúvel do que os reagentes.



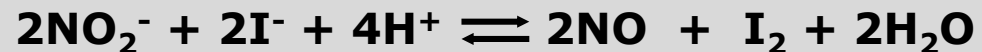
Formação de substância molecular ou menos dissociada (ionizada) do que os reagentes.



Formação de substância gasosa ou Volátil nas condições do experimento.



trânsito de elétrons (óxido-redução).

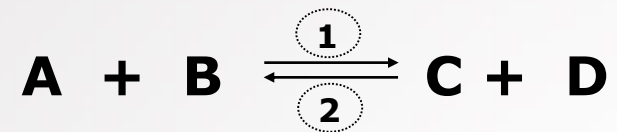


Equilíbrio Químico

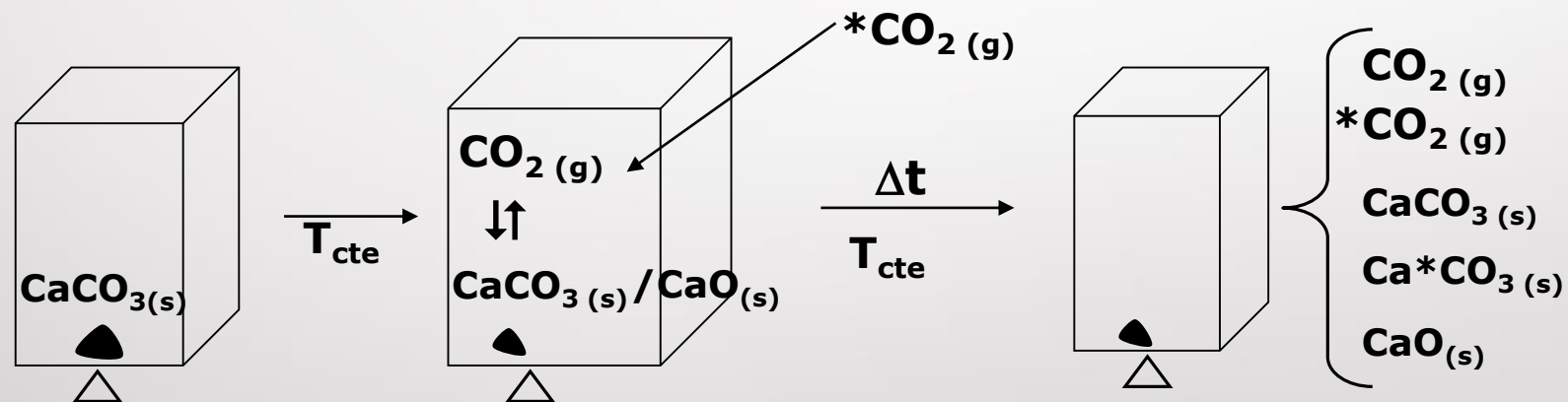
- ✓ **Ácido-Base**
- ✓ **Solubilidade e precipitação**
- ✓ **Complexação**
- ✓ **Óxido-redução**

LEI DA AÇÃO DAS MASSAS (Equilíbrio Químico)

Todas as reações químicas são reversíveis:

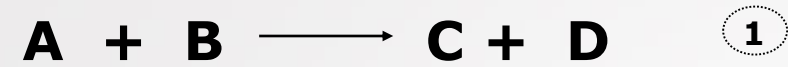


Após um Δt atinge-se o equilíbrio dinâmico, ou seja, no mesmo $t(\text{min})$ o número de moléculas de A e B que reagem é = ao número delas que se formam. As condições de equilíbrio podem ser facilmente derivadas da Lei da ação das massas (1879 – Guldberg e Waage).



"A veloc. de reação quim. (v) é \propto massas ativas das subst. reagentes"

Para a reação:



$v \propto$ as atividades de A e B

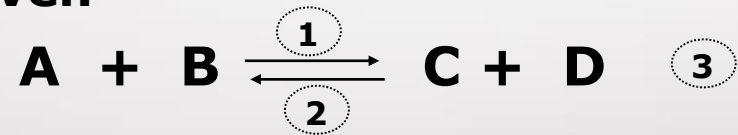
Matematicamente: Proporcionalidade

↓
igualdade \longrightarrow cte de proporcionalidade

Então: $v = k a_A \cdot a_B \quad (2)$

↓
Cte da velocidade de reação

Se a rç é reversível:



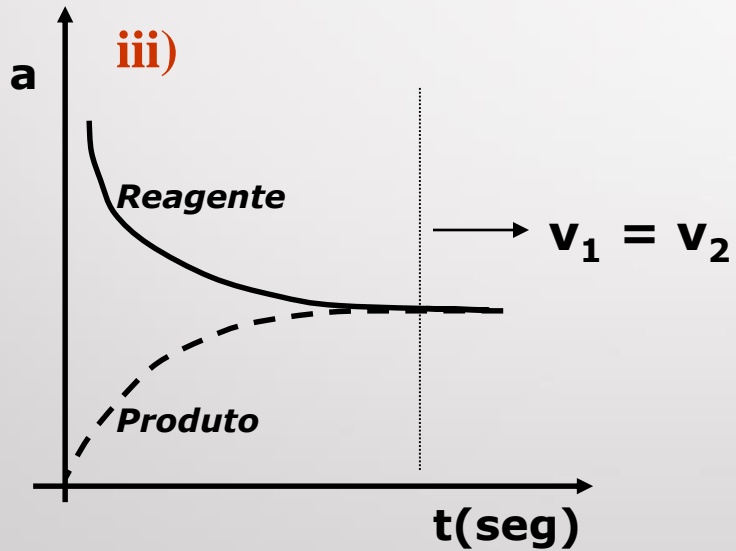
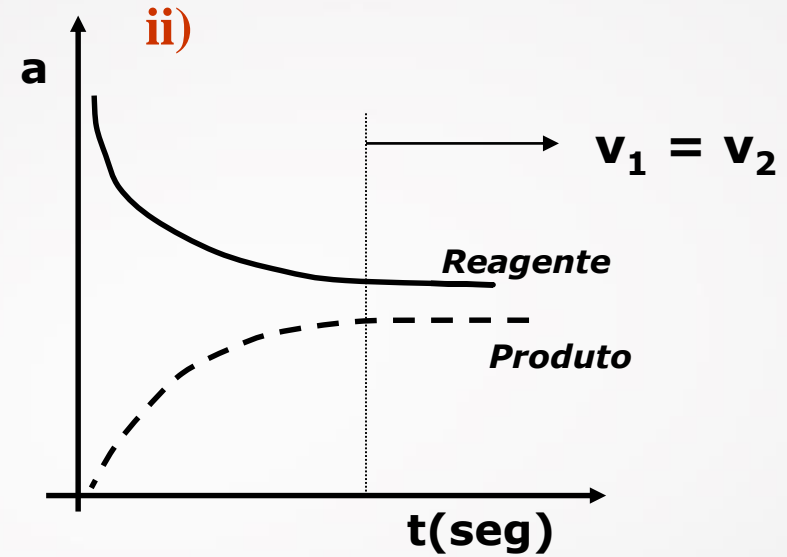
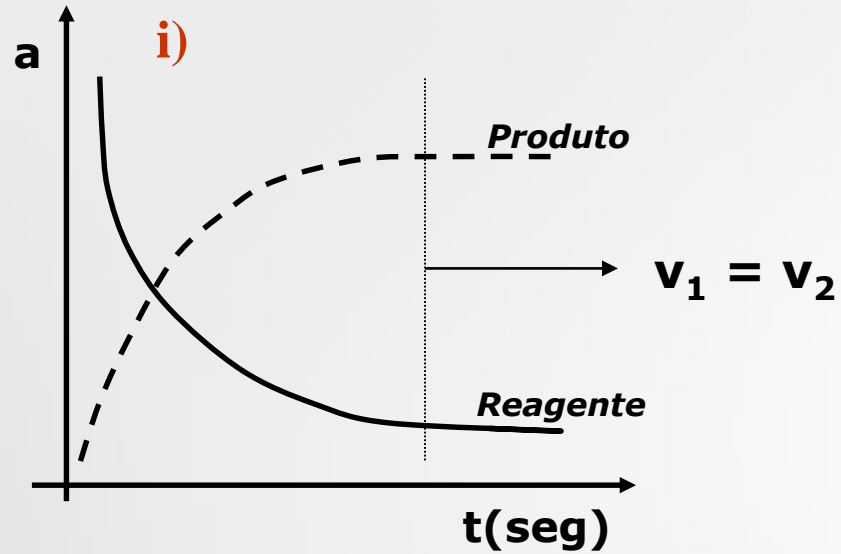
$$v_1 = k_1 \cdot a_A \cdot a_B$$

e

$$v_2 = k_2 \cdot a_C \cdot a_D$$

(4)

Tem-se as seguintes situações:



$v_1 = v_2 \rightarrow$ sistema
está em \rightleftharpoons

Então:

$$k_1 \cdot a_A \cdot a_B = k_2 \cdot a_C \cdot a_D \quad \text{5}$$

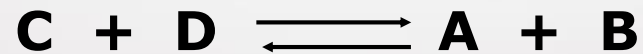
Ou melhor

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} = K_{eq} \quad \textcircled{6} \quad \longrightarrow$$

\downarrow
Cte de equilíbrio

A uma dada T, a constante de equilíbrio terá o mesmo valor numérico independente das $a_{iniciais}$ dos componentes A, B, C e D e, também, independe se o equilíbrio for alcançado a partir de A e B ou C e D.

Na direção contrária:



$$K'_{eq} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{a_A \cdot a_B}{a_C \cdot a_D} \quad \longrightarrow \quad K_{eq} = \frac{1}{K'_{eq}} \quad \textcircled{7}$$

Para a reação:



$$v_1 = k \cdot a_A \cdot a_A \cdot a_B = k \cdot a_A^2 \cdot a_B$$

$$K_{eq} = \frac{a_C}{a_A^2 \cdot a_B}$$

Generalizando:



8

$$K_{eq} = \frac{a_C^r \cdot a_D^s}{a_A^m \cdot a_B^n}$$

9

“A velocidade de reação. quim. (v) é \propto massas ativas das substâncias reagentes”

Termodinamicamente: massas ativas



Atividades (a) {Potencial químico}



**Difícil de se determinar experimentalmente
ou calcular teoricamente.**

**Uma boa aproximação está baseado
no estado físico de cada espécie.**

a = 1,00 para líquidos puros ou sólidos puros

a = P, isto é, pressão do gás em atmosfera

a = [], concentração molar, para solutos em solução muito diluídas.

Para solutos em solução a atividade (a) se define por:

$$a = C \cdot f \quad (10)$$

\swarrow *concentração* \searrow *Coefficiente de atividade, normalmente < 1.*

Levando-se em conta a definição de a,
a equação 9 pode ser escrita como:

$$K_{eq} = \frac{(C_C \cdot f_C)^r \cdot (C_D \cdot f_D)^s}{(C_A \cdot f_A)^m \cdot (C_B \cdot f_B)^n} \quad (11)$$

\swarrow *atividade*

Com a diluição: $f \longrightarrow 1$ e $a \cong c$

Então:

$$K_{eq} = \frac{(C_C)^r \cdot (C_D)^s}{(C_A)^m \cdot (C_B)^n} = \frac{[C]^r \cdot [D]^s}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (12)$$

$$a = \frac{m}{m^\theta} \times f$$

\swarrow *Nº puro*

θ = estado padrão

$m^\theta = 1 \text{ mol/kg}$

$C^\theta = 1 \text{ mol/L}$

[] expressa o valor numérico da concentração

As equações 9, 11 e 12 → São expressões matemáticas da Lei do equilíbrio químico, ou seja, aplicação da Lei da Ação das Massas a uma reação química.

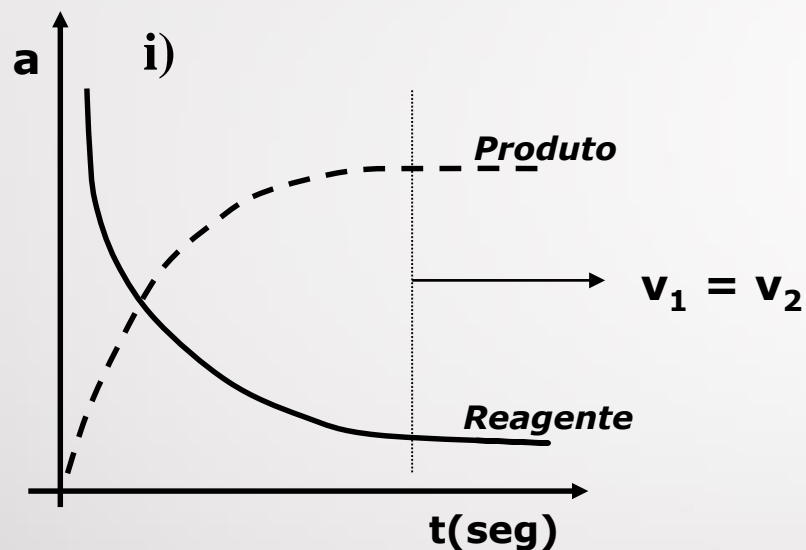
“Para uma reação química em \rightleftharpoons , o produto das concentrações molares (atividades) das substâncias que se formam, dividido pelo produto das concentrações molares (atividades) das substâncias que reagem é constante, desde que cada concentração (atividade) esteja elevado a um expoente que corresponda ao coeficiente que aparece na equação química representativa”.



$$K_{eq} = \frac{[C]^r \cdot [D]^s}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Que tipo de informação a K_{eq} nos fornece?

Uma K_{eq} muito alta indica que a reação praticamente ocorre completamente (da esquerda para a direita), ou seja, a quantidade de produtos formada é grande.



Relação qualitativa entre a ΔG° e a K_{eq} para uma dada reação.

ΔG°	K
$\Delta G^\circ = 0$	$K = 1$
$\Delta G^\circ < 0$	$K > 1$
$\Delta G^\circ > 0$	$K < 1$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

O valor da K_{eq} não fornece nenhuma informação sobre o tempo necessário para que o \neq seja alcançado, somente indica a extensão em que a reação ocorre.

Portanto,

$$K_{eq} = e^{-\Delta G_0/RT} \text{ ou } \Delta G_0 = -RT \ln K_{eq}$$

Em que $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

ΔG = energia livre de Gibbs - KJ/mol

T = temperatura em K

Uma vez que,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

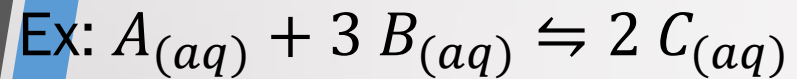
$$\therefore K_{eq} = e^{-\Delta G/RT} = e^{-(\Delta H - T\Delta S)/RT} = e^{\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right)} = e^{\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S}{R}\right)}$$

Tipos de Equilíbrio

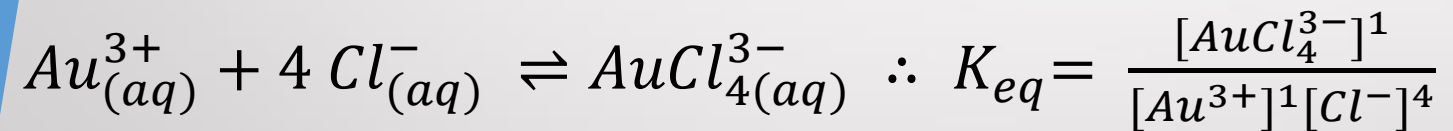
Equilíbrio	Equação	Constante de Equilíbrio
Dissociação ácido-base	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$	K_a, Constante do ácido $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,74 \times 10^{-5}$
	$\text{XOH} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{X}^+$ $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	K_b, Constante da base $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,75 \times 10^{-5}$
Solubilidade	$\text{M}_y\text{A}_x \rightleftharpoons \text{M}^{x+} + \text{A}^{y-}$ $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	K_s, Produto de solubilidade $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10}$
Complexação	$\text{M}^{n+} + a \text{L}^{b-} \rightleftharpoons \text{ML}_a^{(n-ab)+}$ $\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	K_f, Constante de formação ou constante de estabilidade $K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} = 1 \times 10^{37}$
Oxidação-redução	$\text{X}_{\text{RED}} + \text{Y}_{\text{OX}} \rightleftharpoons \text{X}_{\text{OX}} + \text{Y}_{\text{RED}}$ $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	K_{eq}, Constante de equilíbrio da reação $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} =$
Distribuição de fase	$\text{A}_{\text{H}_2\text{O}} \rightleftharpoons \text{A}_{\text{solvente org.}}$ $\text{I}_{2(\text{H}_2\text{O})} \rightleftharpoons \text{I}_{2(\text{CHCl}_3)}$	K_d, Coeficiente de distribuição

Tipos de Equilíbrio – Equilíbrio Homogêneo

- Estados físicos dos produtos e reagentes é o mesmo



$$\text{Portanto, } K_{eq} = \frac{C^2}{[A]^1[B]^3}$$



Tipos de Equilíbrio – Equilíbrio Heterogêneo

- Estado físico de um dos componentes é diferente.

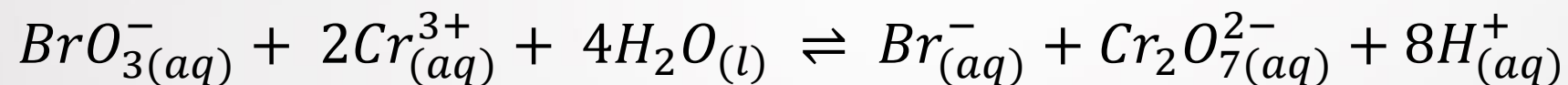
Usualmente, um sólido ou um líquido puro.

- Nestas circunstâncias, sólidos ou líquidos puros possuem atividade 1 - Incompressíveis.



Princípio de Le Chatelier

- Sistema tende a compensar perturbações ocorridas pela adição de componentes na reação até que o equilíbrio seja reestabelecido.

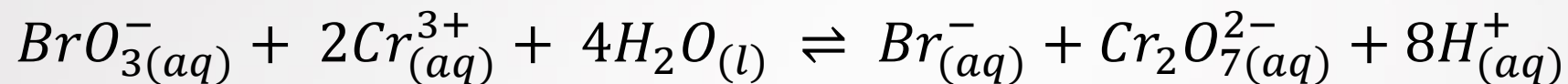


$$K_{eq} = \frac{[Br^-][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^8}{[BrO_3^-][Cr^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11} \text{ a } 25^\circ C$$

Se aumentarmos a concentração de $Cr_2O_7^{2-}(aq)$, para que sentido deverá se deslocar a reação?

O reação se desloca para a esquerda afim de reestabelecer as condições de equilíbrio.

Para o mesmo equilíbrio, é possível verificar este comportamento do sistema pelo cálculo do quociente de reação, Q , que tem a mesma forma do equilíbrio, mas não é equilíbrio!



$$Q = \frac{[\text{Br}^-][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^8}{[\text{BrO}_3^-][\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Se $Q > K$, a reação deve se deslocar para o lado esquerdo (numerador diminui e denominador aumenta).

Se $Q < K$, equilíbrio se desloca para a direita (denominador diminui e numerador aumenta).

- Quando se varia a temperatura de um sistema, o valor da constante de equilíbrio muda!

$$K_{eq} = e^{-\Delta G/RT} = e^{-\frac{(\Delta H - T\Delta S)}{RT}} = e\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) = e\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \cdot e\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

Termo $e^{\frac{\Delta S_0}{R}}$ não se altera no intervalo de T em que ΔS_0 é constante.

Portanto,

Keq de uma reação endotérmica ($\Delta H > 0$) aumenta caso T aumenta

Keq de uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$) diminui caso T aumenta

- O princípio de Le Chatelier se aplica também à Temperatura, em que, para a reação endotérmica:



Se a temperatura é aumentada, calor é adicionado, e o sistema se desloca para a direita.

Equilíbrio químico considera a termodinâmica da reação e não a cinética.

Considera-se o que tem que acontecer para o sistema entrar em equilíbrio, e não o tempo que o sistema irá atingir o equilíbrio.

O efeito do íon comum

- Para o equilíbrio,

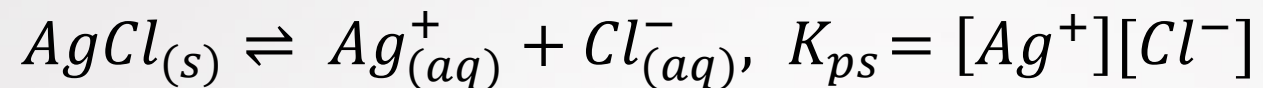


Dizemos que a constante de equilíbrio da reação é o produto de solubilidade, ou seja, a constante de equilíbrio para qual um sal se dissolve.

Solução saturada → contém excesso do sólido dissolvido

A quantidade de sal dissolvida é a suficiente para atender o produto de solubilidade.

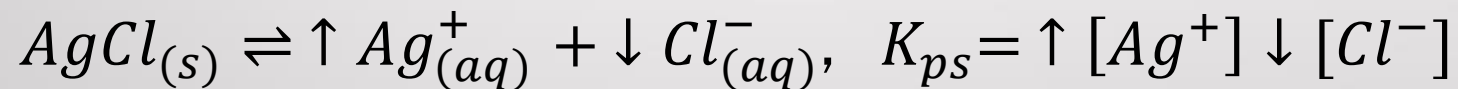
Para a reação,



Ao adicionarmos HCl, a concentração de íons Ag^+ irá diminuir a ponto do produto de solubilidade permanecer constante → Efeito do íon comum

O mesmo acontece quando adicionarmos $AgNO_3$ à solução.

Diminuição da concentração do cloreto



O efeito da força iônica

- Força iônica, μ , é uma medida da concentração total de íons em solução.

Maior carga \rightarrow maior participação no cálculo. Eq. de Debye-Hückel

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Em que,

c = concentração do íon em solução

z = carga do íon

i = número de espécies em solução

Ex: Calcule a força iônica da solução contendo NaNO_3 0,2 M



$$[\text{Na}^+] = 0,2 \text{ mol/L}, [\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$\mu = 1/2 \cdot (([\text{Na}^+] \cdot z^2) + ([\text{NO}_3^-] \cdot z^2))$$

$$\mu = 1/2 \cdot ((0,2 \cdot 1^2) + (0,2 \cdot 1^2))$$

$$\mu = 1/2 \cdot (0,2 + 0,2)$$

$$\mu = 1/2 \cdot 0,4$$

$$\mu = 0,2$$

E para uma solução contendo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,2 M?

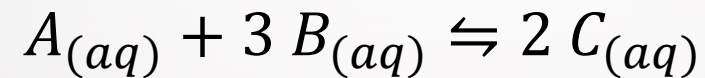
Influência da força iônica sobre a atividade.

Para solutos em solução, a atividade (a) se define por:

$$A = C \cdot f \quad \text{10}$$

concentração *Coefficiente de atividade, normalmente < 1.*

Para a reação,



em uma situação de alta força iônica

$$K_{eq} = \frac{\gamma_C^2 C^2}{\gamma_A^1 [A]^1 \gamma_B^3 [B]^3}$$

- A influência da força iônica sobre a atividade dos íons em solução pode ser calculada pela eq. de Debye-Hückel estendida ou Eq. de Debye-Hückel

$$\log \gamma_i = -0,43 e^3 N^2 \sqrt{\frac{2\pi\rho_0}{1000R^3 \varepsilon^3 T^3}} \times z_i^2 \sqrt{\mu}$$

e = carga do elétron

ρ_0 = densidade do solvente

N = número de Avogadro

R = Constante universal dos gases

ε = Constante dielétrica do meio

T = Temperatura

$$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{\mu} \text{ (Expressão Simplificada) Lei Limite de Debye Huckel}$$