

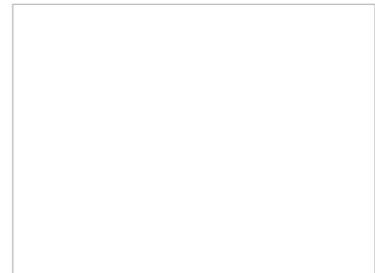


**Instituto de Química – USP**

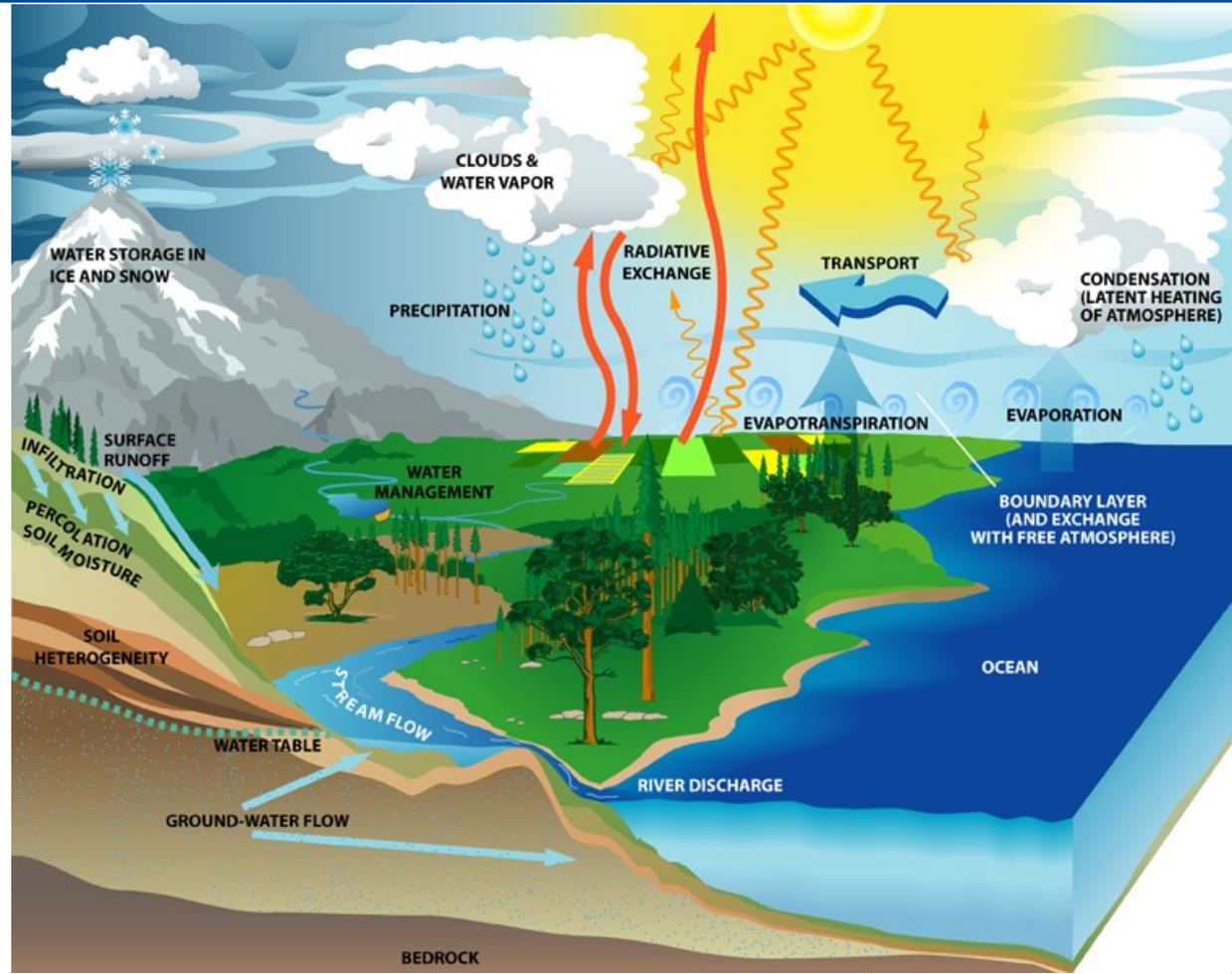
**QFL 0450**

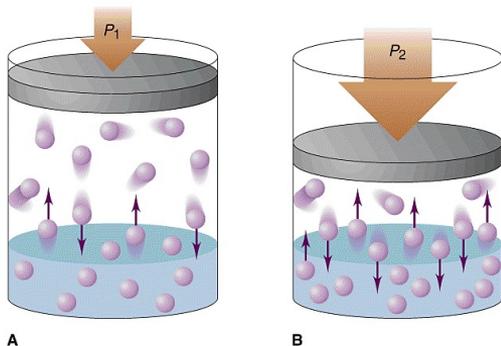
**Química Geral e Orgânica para Biomedicina**

**Equilíbrio Químico**



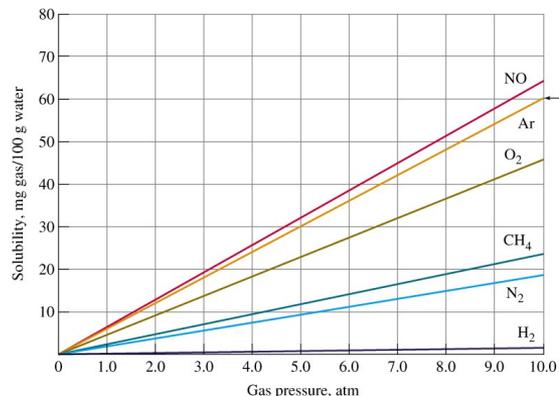
# Ciclos biogeoquímicos





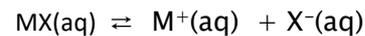
## Equilíbrios Físicos

Equilíbrio de fases:  
gasosa e líquida

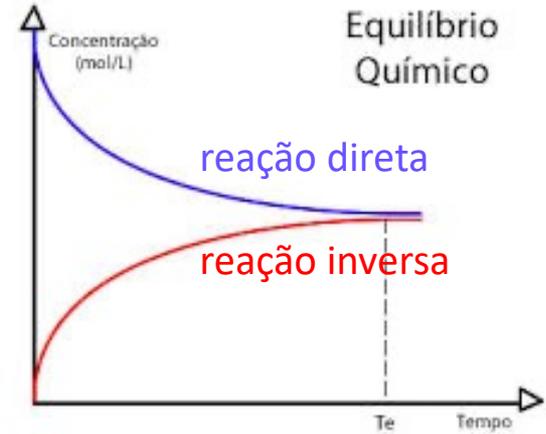
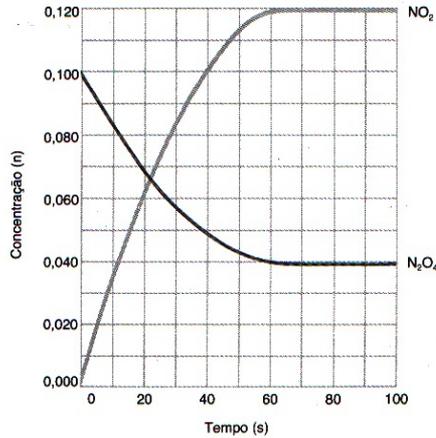


## Equilíbrios Químicos

Equilíbrio de solubilização:  
**Solubilidade** de um gás ou  
um sal numa solução



# Equilíbrio Químico



$\text{N}_2\text{O}_4$   
gás incolor  
PE = 21,2°C

$\text{NO}_2$   
gás marron

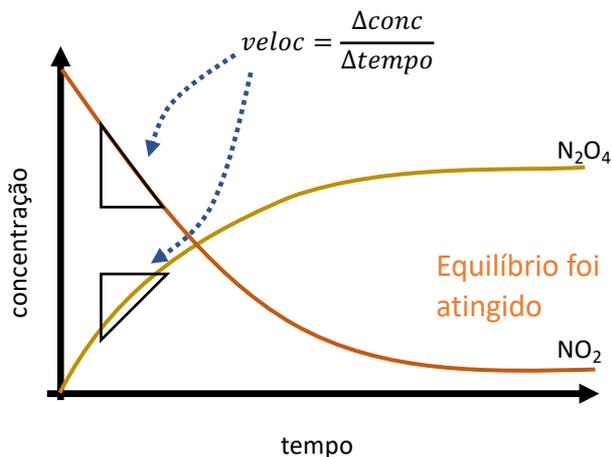




No equilíbrio, as velocidades das reações num sentido e no outro se igualam

veloc. formação de  $\text{N}_2\text{O}_4$  = veloc. desaparecimento de  $\text{NO}_2$

$$V_{\text{N}_2\text{O}_4} = V_{\text{NO}_2}$$



quantidades de reagente e produto não se modificam mais ao longo do tempo.  
**o equilíbrio é dinâmico**

**Cato Guldberg (matemático) e Peter Waage (químico)**

“A velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes, para cada temperatura, elevada a expoentes experimentalmente determinados.”



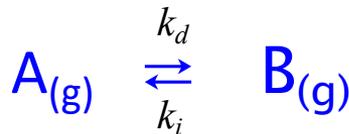
$$v = k[A]^a \cdot [B]^b$$

Equação válida para reações que se processam em apenas uma etapa

# Equilíbrio Químico

Um sistema (fechado) atinge o **equilíbrio químico** quando as concentrações de reagentes e produtos não mais variam com o tempo.

quando  $t = 0$ ,  $[A] = A_0$  e  $[B] = B_0$   
no equilíbrio,  $[A]$   $[B]$



$$P_i V = n_i RT$$

$$\frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$$

No equilíbrio:  $v = v'$

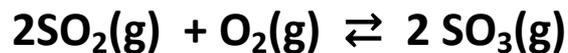
$$k_d \frac{P_A}{RT} = k_i \frac{P_B}{RT}$$

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{k_d}{k_i} = K = \text{constante de equilíbrio} = \frac{[B]}{[A]}$$

$$v = k_d[A] = k_d \frac{P_A}{RT} \quad \text{na reação direta}$$
$$v' = k_i[B] = k_i \frac{P_B}{RT} \quad \text{na reação inversa}$$



Cálculo da constante de equilíbrio (K).



Concentrações  
no equilíbrio

| [SO <sub>2</sub> ]<br>mol/L | [O <sub>2</sub> ]<br>mol/L | [SO <sub>3</sub> ]<br>mol/L | K <sub>c</sub><br>mol/L |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 0,660                       | 0,390                      | 0,0840                      | 0,0415                  |
| 0,0380                      | 0,220                      | 0,00360                     | 0,0409                  |
| 0,110                       | 0,110                      | 0,00750                     | 0,0423                  |
| 0,950                       | 0,880                      | 0,180                       | 0,0408                  |
| 1,44                        | 1,98                       | 0,410                       | 0,0409                  |

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$K_c = 4,13 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$



A expressão geral da constante de equilíbrio é dada por:

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

[X] = concentração molar de X no equilíbrio

$$a_X = \gamma_X \times [X]$$

- A constante termodinâmica é dada pela atividade de reagentes e produtos (pressão parcial para gases, concentração para soluções ideais)
- No equilíbrio, a atividade de sólidos e líquidos puros é 1.

$$K = \left\{ \frac{a_{\text{produtos}}}{a_{\text{reagentes}}} \right\}_{\text{equilíbrio}}$$



- O Princípio de Le Chatelier: Quando um sistema em equilíbrio químico é perturbado por uma mudança de temperatura, pressão ou concentração, o sistema muda na composição do equilíbrio de uma maneira que tende a neutralizar essa mudança de variável.
- Uma mudança imposta a um sistema de equilíbrio é chamada de estresse
- O equilíbrio sempre responde de maneira a neutralizar o estresse
- O catalisador não muda a posição do equilíbrio



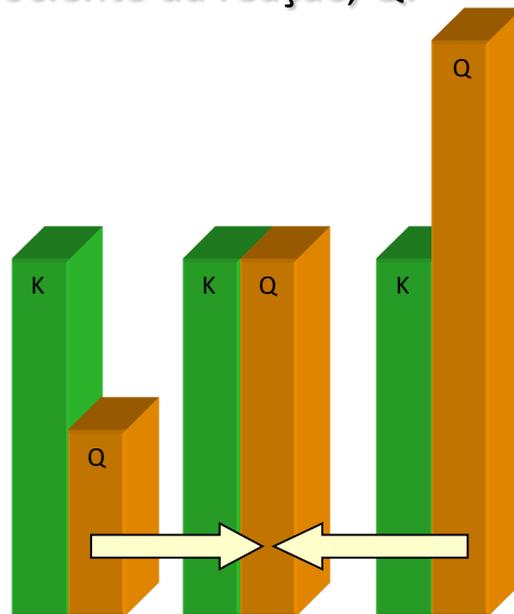
Em qualquer condição reacional (antes ou após o equilíbrio ser atingido), pode-se calcular o quociente da reação, Q:

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

Se  $Q > K$ , a reação tende a formar reagentes!

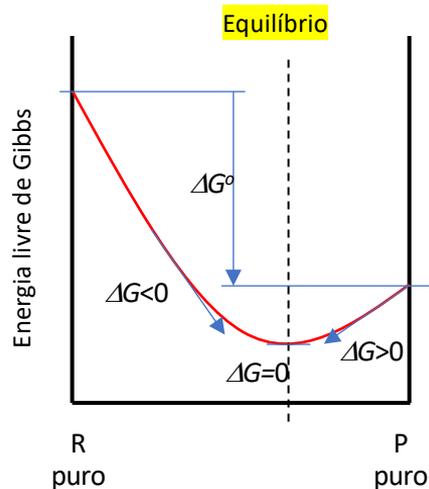
Se  $Q < K$ , a reação tende a formar produtos!

Se  $Q = K$ , a reação está em equilíbrio (já atingiu o equilíbrio)





Energia Livre de Gibbs depende das concentrações ou pressões parciais (atividade) dos reagentes e dos produtos



A composição da mistura define a direção espontânea

$$\Delta G_r = \sum n G_m(\text{prod}) - \sum n G_m(\text{reag})$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Q é quociente da reação  
 $Q = K_{eq}$

No equilíbrio  $\Delta G = 0$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln Q$$



# Equação de Van't Hoff

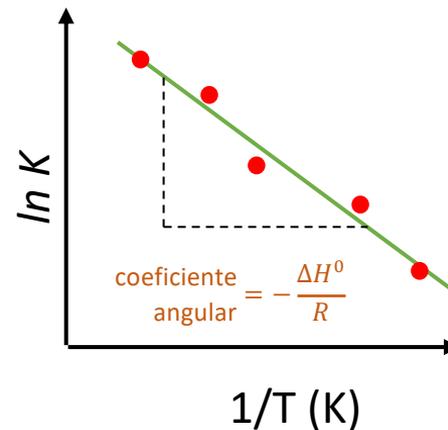
Qualitativamente, Le Chatelier prediz que para uma reação exotérmica, o aumento da temperatura desloca o equilíbrio em direção a produtos e vice versa.

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

$$\Delta G = -RT\ln K$$

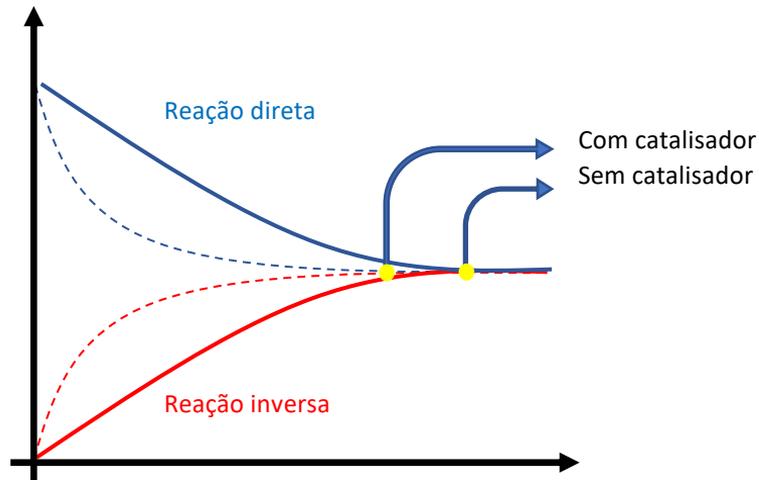
The diagram shows the equation  $\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$  enclosed in a rounded rectangle. Labels are connected to the terms by lines:

- $\ln K$ : Constante de equilíbrio
- $\Delta S^0$ : Variação da entropia padrão
- $R$ : Constante geral dos gases
- $\Delta H^0$ : Variação da entalpia padrão
- $T$ : Temperatura em Kelvin





- Aumenta a velocidade da reação nos 2 sentidos
- Não é consumido nem gerado pela reação
- Não altera o equilíbrio da mistura



$$K \rightarrow K(T, \Delta G)$$

$\Delta G$  depende somente de reagentes e produtos



## O método Haber-Bosch

- Como a reação é **exotérmica**, a diminuição da **temperatura** provoca um deslocamento de equilíbrio para a direita.
- O aumento de **pressão** provoca contração de volume, o que desloca o equilíbrio para o lado direito, ou seja, para o lado de menor volume.
- Quanto mais intensa e rápida for a retirada do  $\text{NH}_3$ , mais intensamente o equilíbrio será deslocado para a direita.
- O catalisador aumenta a velocidade de ambas as direções; não deve afetar a constante de equilíbrio



1 mol

3 mol

2 mol

4 volumes

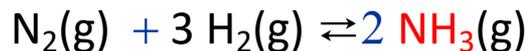
2 volumes

$\Delta H = - 92,22 \text{ KJ}$  (reação direta)

$$K = \frac{\{p(\text{NH}_3)\}^2}{\{p(\text{N}_2)\}^1 \times \{p(\text{H}_2)\}^3}$$



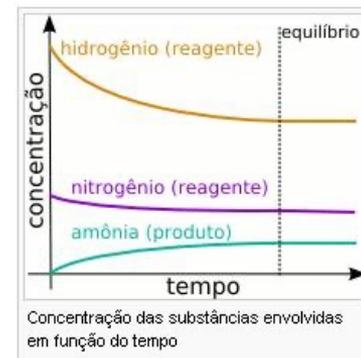
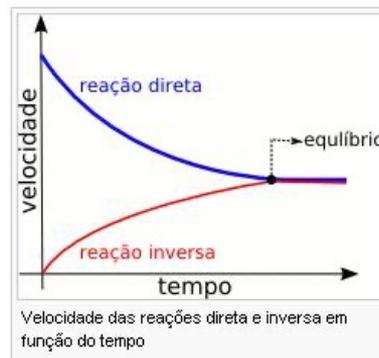
## O método Haber-Bosch



**Temperatura:** 400 a 600 °C

**Pressão:** 140 a 340 atm

**Catalisador:** FeO com pequenas impurezas de AlO, MgO, CaO e K<sub>2</sub>O



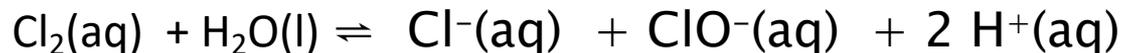
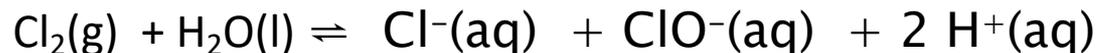
- A 500°C e 200 atm, embora o rendimento da reação seja de apenas 20%, **o equilíbrio é alcançado em menos de 1 minuto.**
- Se a elevação da **temperatura** diminui o rendimento da reação, os outros fatores que a favorecem – isto é, a **pressão**, o **catalisador** e a retirada rápida da amônia produzida – deslocam o equilíbrio no sentido de aumentar a produção de amônia, viabilizando economicamente esse processo.



Qualquer que seja a reação, pode-se sempre escrever sua correspondente **constante de equilíbrio**, que pode ser **expressa em pressões ou em concentrações**:



Quando a reação envolve gases e substâncias iônicas, solúveis:



 Solúvel na solução aquosa



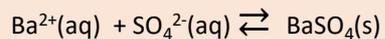
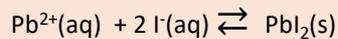
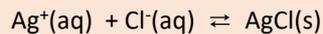
# Equilíbrios envolvendo espécies pouco solúveis



Solubilidade  
de hidróxido de cobre  
na água

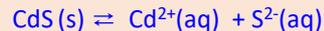


$$K_{\text{PS}} = [\text{A}^{y+}]^x [\text{B}^{x-}]^y$$



Formação do ppt

Dissolução do ppt





## Concentração

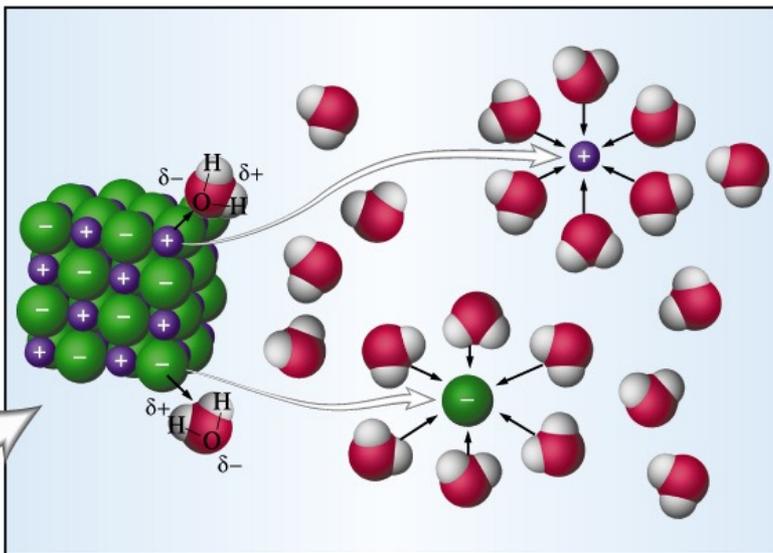
Quantidade de **soluto** dissolvida na unidade de volume de **solução** (g/mL, g/L, mol/L).

## Solubilidade

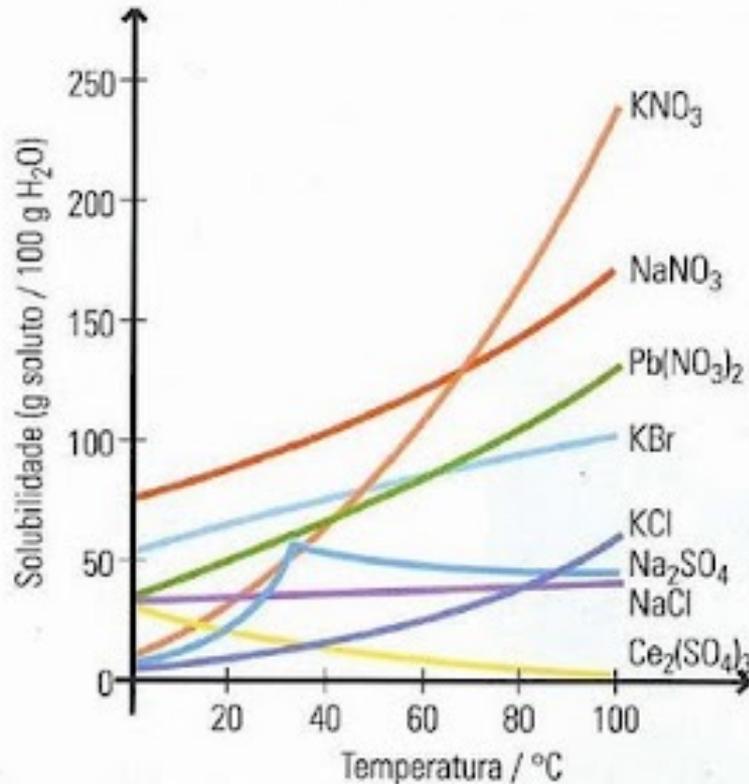
Quantidade máxima de **soluto** que pode ser dissolvida em 100 g de **solvente**

Não confundir com  $K_{PS}$

Sistema:  
Soluto + Solvente



## Curvas de Solubilidade

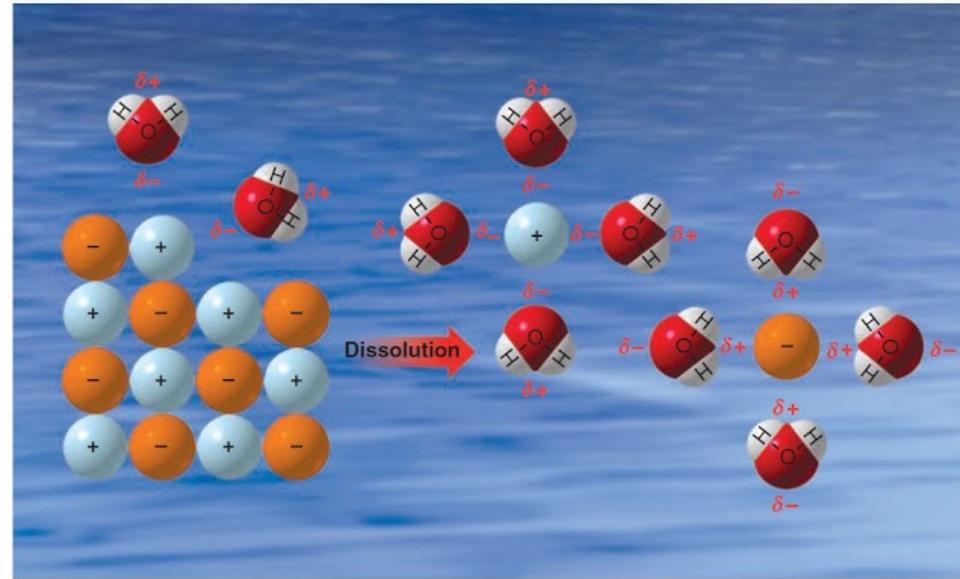


A solubilidade depende da **temperatura**, segundo a natureza da substância focalizada.



As **curvas de solubilidade** auxiliam:

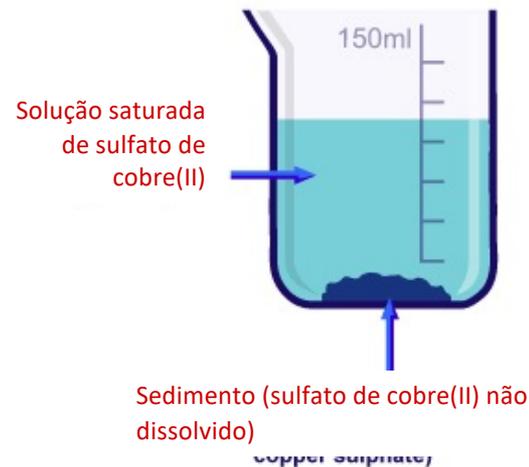
- na preparação de soluções,
- na identificação de precipitados,
- na purificação de sólidos (recristalização).



Equilíbrio: **dissolução**  $\rightleftharpoons$  **precipitação**

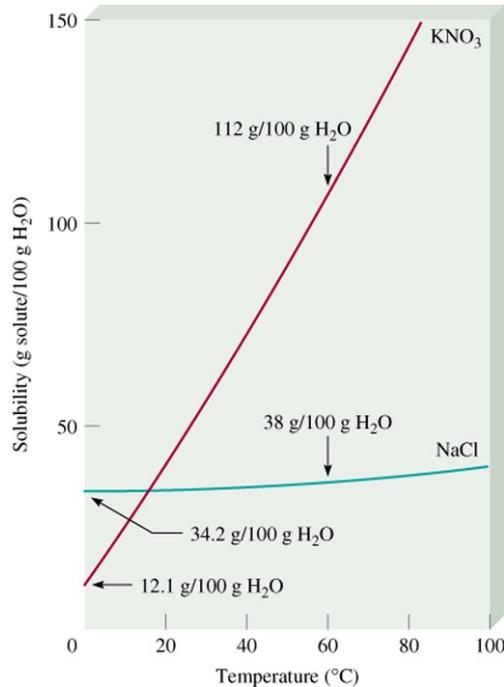


Uma *solução saturada* contém a quantidade máxima de um soluto que se dissolve em um dado solvente a uma determinada temperatura.



Uma *solução insaturada* contém menos soluto que o solvente é capaz de dissolver a uma determinada temperatura.

**Cristalização Fracionada** é a separação de uma mistura de substâncias em seus componentes puros com base em suas diferenças de solubilidade.



Suponha que você tenha 90 g de KNO<sub>3</sub> contaminado com 10 g de NaCl.

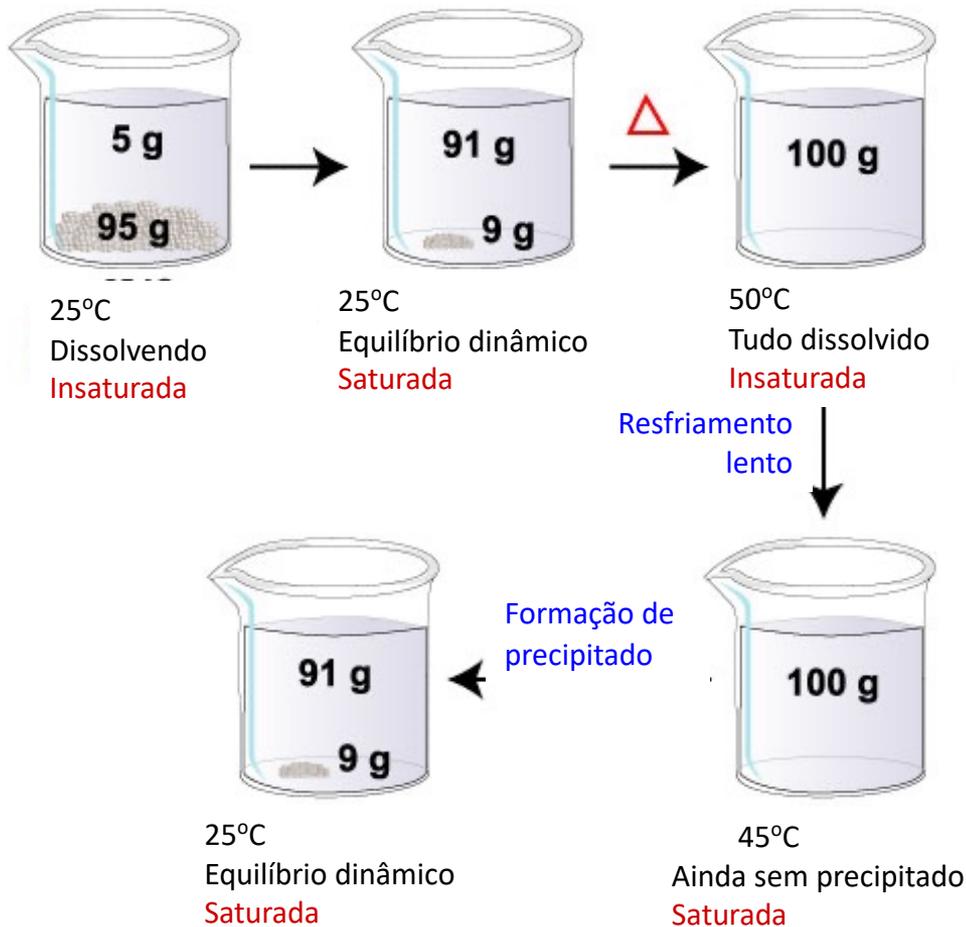
## Cristalização fracionada:

1. Dissolva a amostra em 100 mL de água a 60°C
2. Resfrie a solução para 0°C
3. Todo NaCl ficará em solução ( $s = 34,2\text{ g} / 100\text{g}$ )
4. 78 g de KNO<sub>3</sub> puro precipitará ( $s = 12\text{ g} / 100\text{g}$ ).

$$90\text{ g} - 12\text{ g} = 78\text{ g}$$



# Recristalização

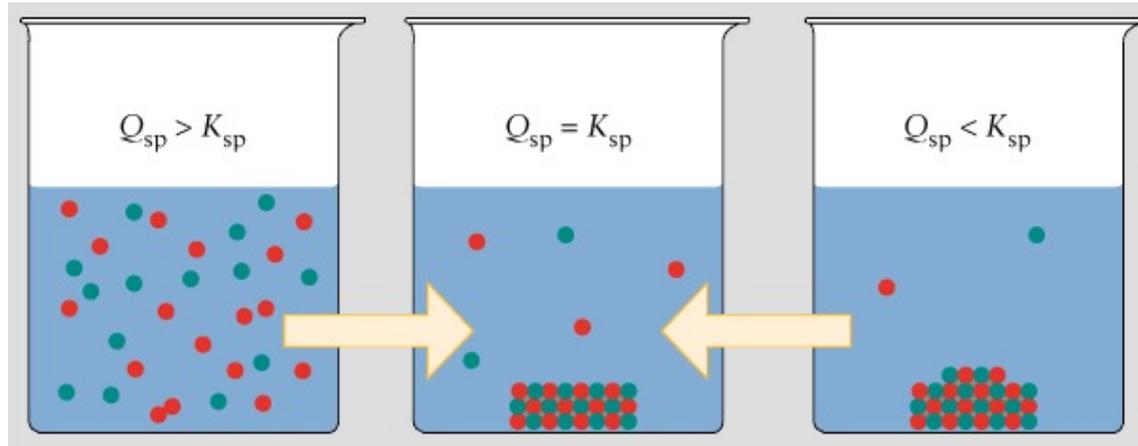


## Processo de recristalização de glicose

| Temperatura | Solubilidade da glicose (gramas / 100 mL de água) |
|-------------|---|
| 25 °C       | 91  |
| 30 °C       | 125   |
| 50°C        | 244   |
| 70°C        | 357   |
| 90°C        | 556   |



## Precipitação e separação de íons



- se  $Q_{ps} < K_{ps}$ , solução insaturada, sólido dissolve até  $Q_{ps} = K_{ps}$
- se  $Q_{ps} = K_{ps}$ , equilíbrio.
- se  $Q_{ps} > K_{ps}$ , solução supersaturada, precipita até  $Q_{ps} = K_{ps}$



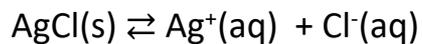
Qual dos seguintes sais é o mais solúvel?

- AgCl       $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$
- AgBr       $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-15}$
- AgI         $K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}$
- $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$     $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$
- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$     $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-18}$

**Aplicação:** Se tiver que recuperar **íons de prata** de um efluente, antes de descartá-lo, qual o ânion que você usaria?



Vamos considerar primeiro a precipitação isolada de cada um dos sais de prata: AgCl e Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>



$$K_{\text{PS}} = 1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^{\text{+}}] [\text{Cl}^{\text{-}}] = x^2$$

$$x = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}}$$

$$x = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

= solubilidade do AgCl em água pura

Portanto, se tivermos em solução

aquosa  $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  de cada um dos íons Ag<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> temos uma **solução saturada**.

Qualquer excesso de um desses íons irá provocar a precipitação do AgCl.



$$K_{\text{PS}} = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^{\text{+}}]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$= (2x)^2 x = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{(1,1 \times 10^{-12})/4} = \sqrt[3]{2,75 \times 10^{-13}}$$

$$x = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

= solubilidade do Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> em água pura

No caso do Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, a solução saturada contém  $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  de íons CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 2 x  $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  de íons Ag<sup>+</sup>

Qualquer excesso de um desses íons irá provocar a precipitação do Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

**Dica:** O sal mais solúvel é aquele que tiver maior concentração molar dos seus íons no equilíbrio e não necessariamente aquele que tiver o maior  $K_{ps}$ !!!!



$$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = X^2 \quad X = 1,3 \times 10^{-5}$$



$$K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (X)^2(X) = X^3 \quad X = 6,5 \times 10^{-5}$$

|  |  |  |
|--|--|--|
| – AgCl                                 | $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$                   | $X = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$                   |
| – AgI                                  | $K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}$                   | $X = 1,2 \times 10^{-8} \text{ M}$                   |
| – AgBr                                 | $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-15}$                   | $X = 7,1 \times 10^{-7} \text{ M}$                   |
| – <b>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b> | <b><math>K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}</math></b> | <b><math>X = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}</math></b> |
| – Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>      | $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-18}$                   | $X = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$                   |

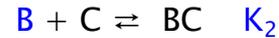
# Constantes de Equilíbrio de Sais Pouco Solúveis

| Substância                        | $K_{PS}$               | Substância  | $K_{PS}$              |
|-----------------------------------|------------------------|---|-----------------------|
| AgBr                              | $5,0 \times 10^{-15}$  | Fe(OH) <sub>2</sub>                                   | $8,0 \times 10^{-16}$ |
| AgCN                              | $1,2 \times 10^{-16}$  | Fe(OH) <sub>3</sub>                                   | $4 \times 10^{-38}$   |
| AgOH                              | $2,0 \times 10^{-8}$   | FeS   | $6,3 \times 10^{-18}$ |
| AgCl                              | $1,8 \times 10^{-10}$  | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                       | $1,3 \times 10^{-18}$ |
| Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>  | $1,1 \times 10^{-12}$  | Hg <sub>2</sub> S                                     | $1,0 \times 10^{-47}$ |
| AgI                               | $8,3 \times 10^{-17}$  | HgS   | $4 \times 10^{-53}$   |
| Ag <sub>2</sub> S                 | $6,3 \times 10^{-30}$  | K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] | $2,2 \times 10^{-11}$ |
| Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | $8,1 \times 10^{-12}$  | KClO <sub>4</sub>                                     | $1,05 \times 10^{-2}$ |
| Al(OH) <sub>3</sub>               | $1,3 \times 10^{-33}$  | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                       | $8,15 \times 10^{-4}$ |
| BaCO <sub>3</sub>                 | $5,1 \times 10^{-9}$   | MgCO <sub>3</sub>                                     | $3,5 \times 10^{-8}$  |
| Ba(OH) <sub>2</sub>               | $5 \times 10^{-3}$     | MgF <sub>2</sub>                                      | $6,5 \times 10^{-9}$  |
| BaCrO <sub>4</sub>                | $2,0 \times 10^{-10}$  | Mg(OH) <sub>2</sub>                                   | $1,8 \times 10^{-11}$ |
| BaF <sub>2</sub>                  | $1,84 \times 10^{-7}$  | MnCO <sub>3</sub>                                     | $1,8 \times 10^{-11}$ |
| Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | $4,01 \times 10^{-9}$  | MnS   | $5,1 \times 10^{-15}$ |
| BaSO <sub>4</sub>                 | $1,07 \times 10^{-10}$ | PbCl <sub>2</sub>                                     | $1,6 \times 10^{-5}$  |
| CaCO <sub>3</sub>                 | $2,8 \times 10^{-9}$   | PbI <sub>2</sub>                                      | $7,1 \times 10^{-9}$  |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $4 \times 10^{-9}$     | PbCO <sub>3</sub>                                     | $7,4 \times 10^{-14}$ |
| Ca(OH) <sub>2</sub>               | $5,5 \times 10^{-6}$   | Pb(OH) <sub>2</sub>                                   | $1,2 \times 10^{-15}$ |
| CdS                               | $8 \times 10^{-27}$    | PbS   | $8,0 \times 10^{-28}$ |
| Co(OH) <sub>3</sub>               | $1,6 \times 10^{-44}$  | PbSO <sub>4</sub>                                     | $1,6 \times 10^{-8}$  |



As reações estão acontecendo no mesmo recipiente.

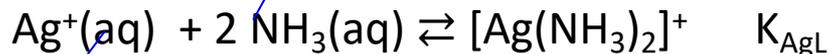
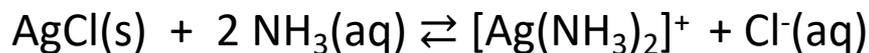
Portanto, as concentrações finais das espécies são as mesmas em todos os equilíbrios envolvidos!



Concentração da espécie B,  
no equilíbrio:

$$[B] = [B]$$





A **constante global** é igual ao produto das constantes de cada etapa:

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots$$



# Constantes de Estabilidade de Complexos

| Equilíbrio   | $K_f$                |
|--|----------------------|
| $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$                        | $1,6 \times 10^7$    |
| $\text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$                                   | $2,5 \times 10^5$    |
| $\text{Ag}^+ + 2 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{AgBr}_2]^-$                                   | $1,3 \times 10^7$    |
| $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$                          | $5,6 \times 10^{18}$ |
| $\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ | $2,9 \times 10^{13}$ |
| $\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$                       | $1,1 \times 10^{33}$ |
| $\text{Cd}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CdCl}_4]^{2-}$                             | $6,3 \times 10^2$    |
| $\text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$                    | $6,0 \times 10^{18}$ |
| $\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$                  | $1,3 \times 10^5$    |
| $\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$                  | $2,0 \times 10^{35}$ |
| $\text{Co}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$                  | $1,0 \times 10^3$    |
| $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$                  | $2,1 \times 10^{13}$ |
| $\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$                    | $7,7 \times 10^{36}$ |
| $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$                    | $1,0 \times 10^{42}$ |
| $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$                      | $8,9 \times 10^2$    |
| $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  | $7,8 \times 10^2$    |
| $\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$                    | $1,0 \times 10^{31}$ |
| $\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$                  | $5,6 \times 10^8$    |