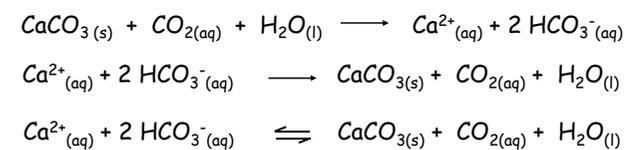


CEN 5774
Fundamentos de Química Analítica

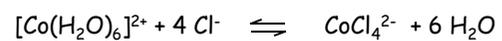
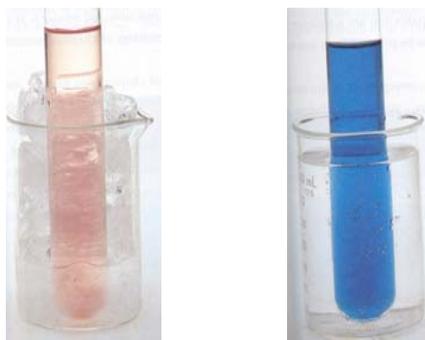
Equilíbrio químico e atividade

Fábio R. P. Rocha
(frprocha@cena.usp.br)

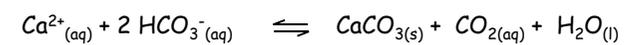
Reações reversíveis



Reações reversíveis

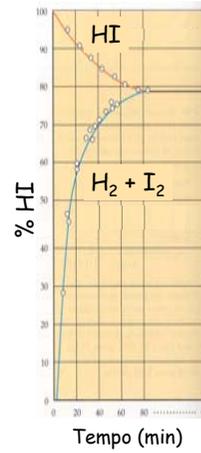
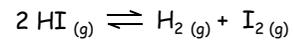


Reações reversíveis

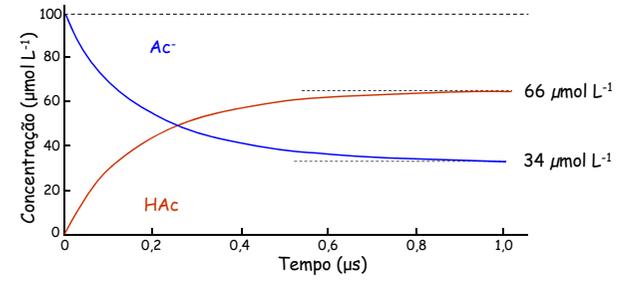


Sistema fechado?

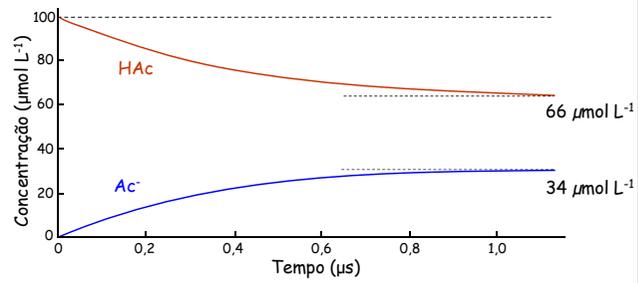
Equilíbrio químico



Equilíbrio químico



Equilíbrio químico



Equilíbrio químico



Equilíbrio → dinâmico

Equilíbrio químico

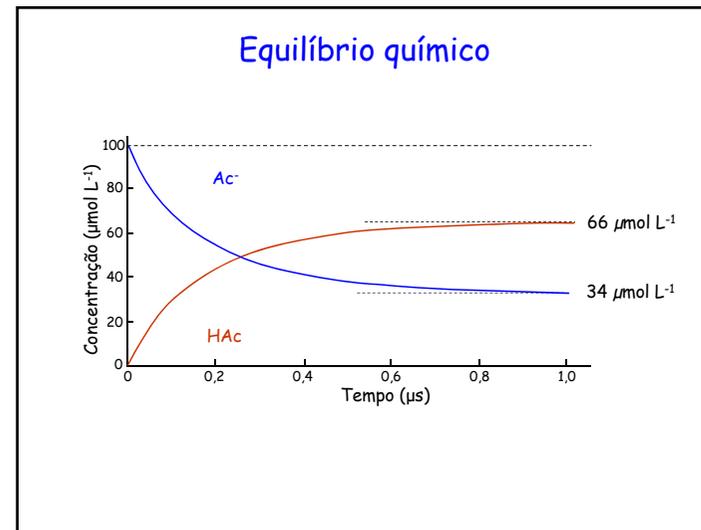
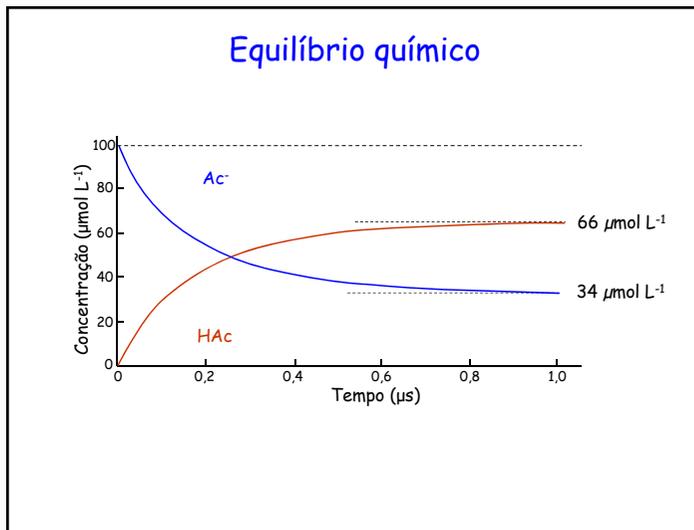
$$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$$

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

Soluções ideais
➔
Baixa concentração iônica

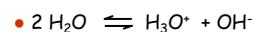
Equilíbrio químico

$$2 HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = 0,018 \text{ (425 } ^\circ\text{C)}$$


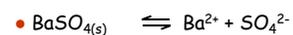
Equilíbrios importantes em QA

✓ Dissociação da água



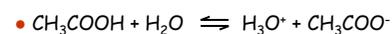
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

✓ Equilíbrio de solubilidade

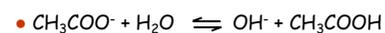


$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

✓ Dissociação de ácidos ou bases

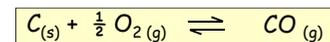


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

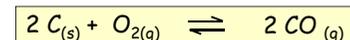


$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Constante de equilíbrio



$$K_1 = \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} = 4,6 \times 10^{23} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

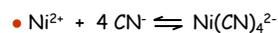


$$K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = 2,1 \times 10^{47} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = \left[\frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} \right]^2 = K_1^2$$

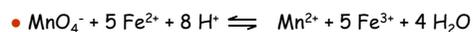
Equilíbrios importantes em QA

✓ Formação de complexos



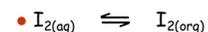
$$K_f = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$$

✓ Equilíbrio de óxido - redução



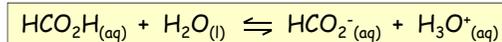
$$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$$

✓ Equilíbrio de partição

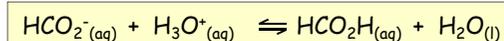


$$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$$

Constante de equilíbrio



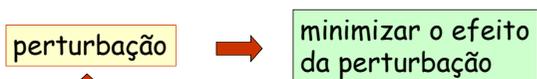
$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = 1,8 \times 10^{-4} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$



$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,6 \times 10^3 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$K_2 = 1/K_1$$

Deslocamento do equilíbrio



- reagentes/produtos
- temperatura
- pressão

⇒ Reagentes/produtos

- $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$

Deslocamento do equilíbrio

⇒ Efeito da temperatura



Temperatura (K)	Constante de Equilíbrio
298	$4,5 \times 10^{-31}$
900	$6,7 \times 10^{-10}$
2300	$1,7 \times 10^{-3}$



Temperatura (K)	Constante de Equilíbrio
272	1300
298	170

Exercício

- Explique porque a solubilidade do AgCl aumenta em meio amoniacal.

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,64 \times 10^{-10}; K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1,6 \times 10^7$$

Deslocamento do equilíbrio

⇒ Efeito da temperatura

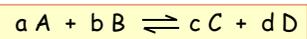
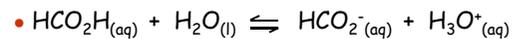


Temperatura (K)	Constante de Equilíbrio
298	$4,5 \times 10^{-31}$
900	$6,7 \times 10^{-10}$
2300	$1,7 \times 10^{-3}$



Temperatura (K)	Constante de Equilíbrio
272	1300
298	170

Quociente de reação



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

- ✓ $Q = K \Rightarrow$ sistema em equilíbrio
- ✓ $Q < K \Rightarrow$ deslocamento para direita
- ✓ $Q > K \Rightarrow$ deslocamento para esquerda

Cálculos envolvendo equilíbrio

✓ Exemplo 1

- Calcule a solubilidade do AgCl em água a 25 °C.

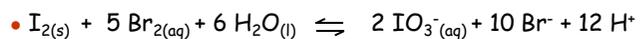
$$K_{ps} (\text{AgCl}) = 1,82 \times 10^{-10}$$

✓ Exemplo 2

- Qual a concentração de H^+ em uma solução 0,1 mol L^{-1} CH_3COOH ?

$$K_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \times 10^{-5}$$

Quociente de reação



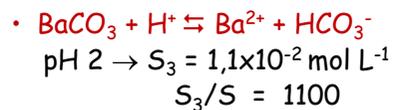
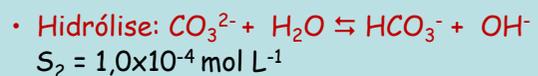
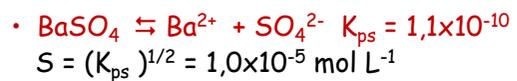
$$K = 1 \times 10^{-19}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{Br}_2 \\ 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{IO}_3^{-} \\ 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{Br}^{-} \\ 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{H}^{+} \\ \text{Excesso de } \text{I}_{2(\text{s})} \end{array} \right\} Q = 2,6 \times 10^{-7}$$

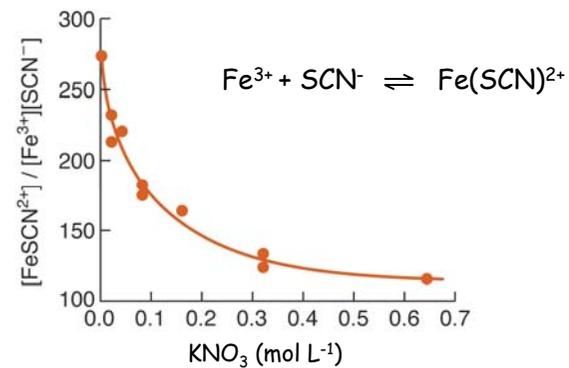
Equilíbrios simultâneos

- $\text{AgCl}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-}$
 $\text{Ag}^{+} + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$
- $\text{PbS}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$
 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^{-} + \text{OH}^{-}$
 $\text{HS}^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^{-}$
- $\text{NH}_4^{+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+} + \text{NH}_3$
 $\text{CH}_3\text{COO}^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^{-}$

Solubilidade do BaCO_3



Efeito de eletrólitos

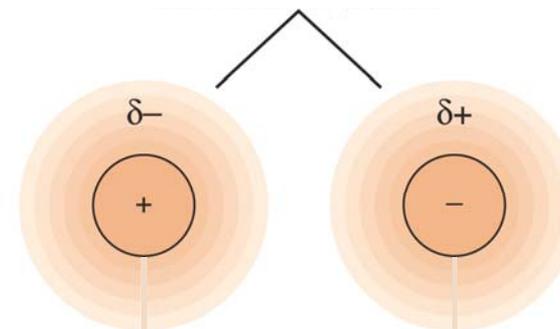


Exercício

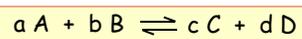
- Explique porque a solubilidade do AgCl aumenta em meio amoniacal.

$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,64 \times 10^{-10}$; $K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1,6 \times 10^7$

atmosfera iônica



Equilíbrio químico



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

Soluções
ideais



Baixa concentração
iônica

Efeito de eletrólitos



C(KNO ₃) (mol L ⁻¹)	Solubilidade (mol L ⁻¹)
0,000	1,28x10 ⁻⁵
0,001	1,32x10 ⁻⁵
0,010	1,43x10 ⁻⁵

↑ μ → ↑ solubilidade

Constante de equilíbrio termodinâmica (K*)

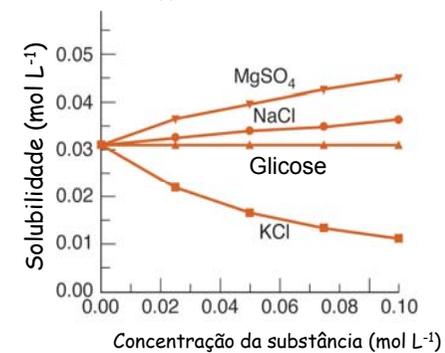
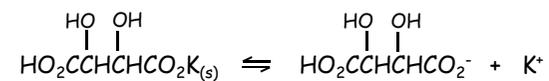


$$A_x = q_x [X]$$

$$K^* = \frac{A_C^c A_D^d}{A_A^a A_B^b} = \frac{q_C^c [C]^c q_D^d [D]^d}{q_A^a [A]^a q_B^b [B]^b}$$

✓ Sólidos e líquidos puros ⇒ A = 1

Efeito de eletrólitos



Força iônica (μ)

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

- c_i : concentração
- z_i : carga

✓ Exemplos

- 0,10 mol L⁻¹ NaNO₃
- 0,010 mol L⁻¹ Na₂SO₄

Atividade (A)

$$A_X = q_X [X] \quad \bullet q_X = f(\mu)$$

⇒ Equação de Debye-Huckel estendida

$$\log q = \frac{-0,51z^2 \sqrt{\mu}}{1 + (\alpha \sqrt{\mu}/305)} \quad (\text{a } 25^\circ \text{ C})$$

- q : coeficiente de atividade
- μ : força iônica (mol L⁻¹)
- z : carga
- α : tamanho do íon hidratado (pm)

Coeficiente de atividade

Activity coefficients for aqueous solutions at 25°C

Ion	Ion size (α, pm)	Ionic strength (μ, M)				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
CHARGE = ±1						
H ⁺	900	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
(C ₆ H ₅) ₂ CHCO ₂ ⁻ , (C ₂ H ₅) ₂ NH ⁺	800	0.966	0.931	0.912	0.85	0.82
(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₄ O ⁻ , (C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺ , CH ₃ OC ₂ H ₄ CO ₂ ⁻	700	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Li ⁺ , C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻ , HOC ₂ H ₄ CO ₂ ⁻ , ClC ₆ H ₄ CO ₂ ⁻ , C ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ ⁻ , CH ₂ =CHCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₂ CHNH ₂ ⁺ , (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	600	0.965	0.929	0.907	0.835	0.80
Cl ₂ CHCO ₂ ⁻ , Cl ₃ CCO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₂ CHNH ₃ ⁺ , (C ₂ H ₅) ₂ NH ₃ ⁺	500	0.964	0.928	0.904	0.83	0.79
Na ⁺ , CdCl ⁺ , ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₂ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , Co(NH ₂) ₂ (NO ₂) ₂ ⁺ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , ClCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₂ NH ⁺ , (CH ₃) ₂ CHNH ₂ ⁺ , H ₂ NCH ₂ CO ₂ ⁻	450	0.964	0.928	0.902	0.82	0.775
H ₂ NCH ₂ CO ₂ H, (CH ₃) ₂ NH ⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ₂ ⁺	400	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , OCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , BrO ₂ ⁻ , IO ₂ ⁻ , MnO ₄ ⁻	350	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
HCO ₂ ⁻ , H ₂ citrate ⁻ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , (CH ₃) ₂ NH ₃ ⁺	300	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	250	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75

a. Lanthanides are elements 57-71 in the periodic table. SOURCE: J. Kieffland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675.

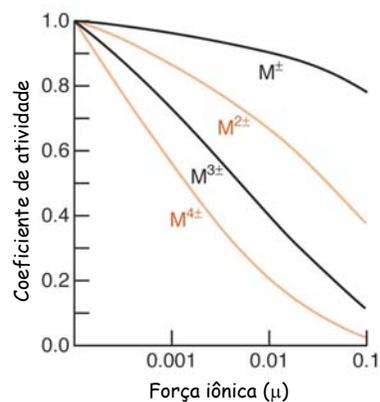
Coeficiente de atividade

Activity coefficients for aqueous solutions at 25°C

Ion	Ion size (α, pm)	Ionic strength (μ, M)				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
CHARGE = ±2						
Mg ²⁺ , Be ²⁺	800	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
CH ₃ (CH ₂ CH ₂ CO ₂) ₂ , (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂) ₂	700	0.872	0.755	0.685	0.50	0.425
Cu ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂ ⁻ , H ₂ C(CH ₂ CO ₂) ₂ , (CH ₃ CH ₂ CO ₂) ₂	600	0.870	0.749	0.675	0.485	0.405
Se ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , H ₂ C(CO ₂) ₂ , (CH ₂ CO ₂) ₂ , (CH ₂ CO ₂) ₂	500	0.868	0.744	0.67	0.465	0.38
CH ₂ (CO ₂) ₂ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , Co(NH ₂) ₂ Cl ⁺ , Fe(CN) ₅ NO ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	450	0.867	0.742	0.665	0.455	0.37
Hcitrate ⁻	400	0.867	0.740	0.660	0.445	0.355
Hg ₂ ²⁺ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	400	0.867	0.740	0.660	0.445	0.355
CHARGE = ±3						
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , In ³⁺ , lanthanides ^a	900	0.738	0.54	0.445	0.245	0.18
citrate ³⁻	500	0.728	0.51	0.405	0.18	0.115
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Cr(NH ₂) ₃ ³⁺ , Co(NH ₂) ₃ ³⁺ , Co(NH ₂) ₃ H ₂ O ³⁺	400	0.725	0.505	0.395	0.16	0.095
CHARGE = ±4						
Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1 100	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	500	0.57	0.31	0.20	0.048	0.021

a. Lanthanides are elements 57-71 in the periodic table. SOURCE: J. Kieffland, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675.

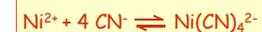
Coeficiente de atividade



Coeficiente de atividade

$\Rightarrow \mu \leq 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

- ✓ Medida da efetividade com que uma espécie influencia um equilíbrio
 - $\mu \rightarrow 0$; $q_X \rightarrow 1$; $A_X \rightarrow [X]$; $K \rightarrow K^*$
- ✓ Depende da força iônica e independe da natureza do eletrólito
- ✓ Depende da carga e tamanho do íon
- ✓ $q \cong 1$ para moléculas não carregadas
- ✓ Descreve o comportamento do íon em todos os equilíbrios do qual participa



Exercício

- Qual o coeficiente de atividade do íon Ca^{2+} em uma solução 3,3 mmol/L CaCl_2 ?

Cálculos de equilíbrio

- Calcule a solubilidade do AgCl em 0,01 mol L^{-1} KNO_3 a 25 °C. O valor é coerente com o obtido em água?

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,64 \times 10^{-10}$$

Efeito de eletrólitos



$C(\text{KNO}_3)$ (mol L ⁻¹)	Solubilidade (mol L ⁻¹)
0,000	$1,28 \times 10^{-5}$
0,001	$1,32 \times 10^{-5}$
0,010	$1,43 \times 10^{-5}$

Balço de massa

- conservação do número de átomos, considerando todas as espécies em solução

⇒ Podem existir várias equações para cada solução

✓ Exemplos

- 0,5 mol L⁻¹ NaCH₃COO
- La(IO₃)₃

Balço de carga

- eletroneutralidade de soluções

$$\Sigma (\text{cargas positivas}) = \Sigma (\text{cargas negativas})$$

⇒ Uma equação para cada solução

✓ Exemplos

- NaNO₃ + KCl
- NaCH₃COO + CH₃OH
- 0,3 mol L⁻¹ NaCl + 0,2 mol L⁻¹ KCl
- Na₂SO₄

Cálculos envolvendo equilíbrio

- Use as equações de balanço de carga e massa para calcular a concentração de H⁺ em uma solução 0,1 mol L⁻¹ CH₃COOH.

Cálculos envolvendo equilíbrios simultâneos

✓ Método sistemático

- Equações dos equilíbrios envolvidos
- Definição da(s) incógnita(s)
- Expressões das constantes de equilíbrio
- Equações de balanço de massa
- Equação de balanço de carga
- Número de equações e incógnitas
- Aproximações
- Resolução das equações
- Verificação das aproximações

Cálculos envolvendo equilíbrio

✓ Exemplo 4

- Calcule a solubilidade do Mg(OH)_2 em água a 25 °C

$$K_{ps}(\text{Mg(OH)}_2) = 7,1 \times 10^{-12}$$

✓ Exemplo 5

- Calcule a solubilidade do Fe(OH)_3 em água a 25 °C

$$K_{ps}(\text{Fe(OH)}_3) = 2 \times 10^{-39}$$