



# **Equilíbrio Químico**

**Diego J. Raposo – 2º Semestre de 2016**

# Reações no equilíbrio

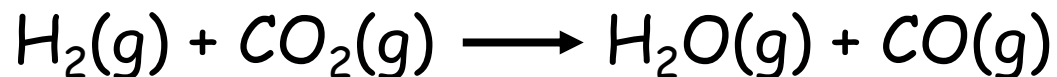
- Algumas reações procedem até que pelo menos um dos reagentes seja consumido completamente (o reagente limitante), mas muitas ocorrem até que uma certa quantidade de reagentes e produtos coexista e se mantenha, o que ocorre no chamado **equilíbrio químico**;
- Neste estágio não há tendência de mudança na **composição** da mistura;
- As quantidades de cada substância no equilíbrio químico serão denotadas pelo subscrito "eq";

# Reversibilidade das reações

- O equilíbrio é um **equilíbrio dinâmico**, em que a velocidade do processo reagentes  $\rightarrow$  produtos é igual a do processo produtos  $\rightarrow$  reagentes:

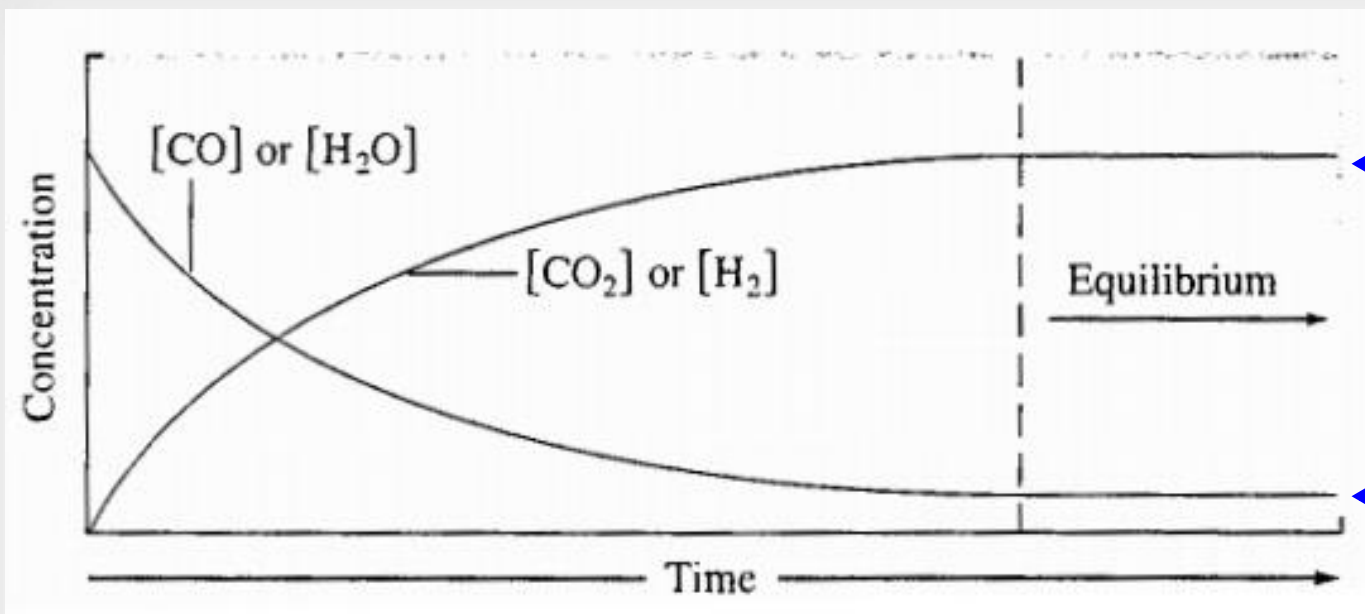


Processo direto ( $v_1$ )



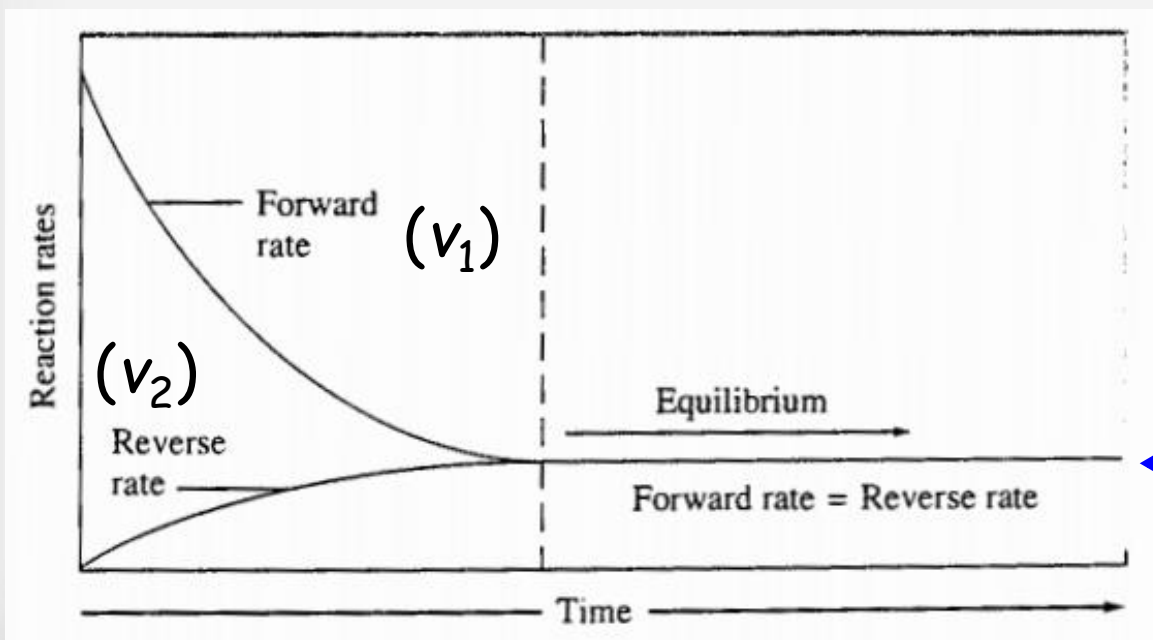
Processo inverso ( $v_2$ )

Equilíbrio químico:  $v_1 = v_2$  (independente das quantidades iniciais das substâncias, o que será melhor ilustrado depois)



$$[CO_2]_{eq} = [H_2]_{eq}$$

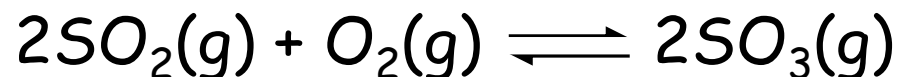
$$[CO]_{eq} = [H_2O]_{eq}$$



Não existe mudança aparente na composição do sistema

$$v_1 = v_2$$

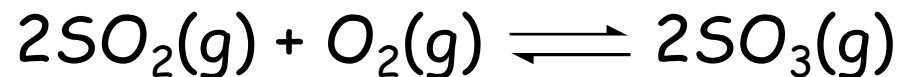
# Equilíbrio e lei da ação das massas



$$T = 1000 \text{ K}$$

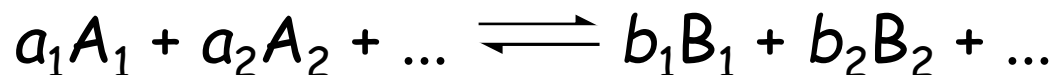
→ pressão parcial do  $\text{SO}_2$  no equilíbrio

$p_{\text{SO}_2,\text{eq}} / \text{bar}$	$p_{\text{O}_2,\text{eq}} / \text{bar}$	$p_{\text{SO}_3,\text{eq}} / \text{bar}$	$K$
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



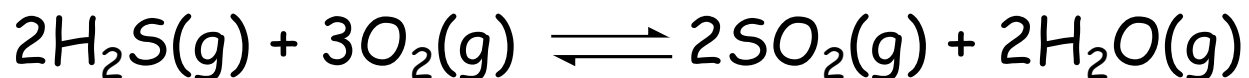
$$K = \frac{(p_{\text{SO}_3, \text{eq}} / p^\circ)^2}{(p_{\text{SO}_2, \text{eq}} / p^\circ)^2 (p_{\text{O}_2, \text{eq}} / p^\circ)} \quad K = \left\{ \frac{(p_{\text{SO}_3} / p^\circ)^2}{(p_{\text{SO}_2} / p^\circ)^2 (p_{\text{O}_2} / p^\circ)} \right\}_{\text{eq}}$$

$$K = \frac{(0,0840 \text{ bar} / 1 \text{ bar})^2}{(0,660 \text{ bar} / 1 \text{ bar})^2 (0,390 \text{ bar} / 1 \text{ bar})} = \frac{(0,0840)^2}{(0,660)^2 (0,390)} = 0,0415$$



Se todos forem gases **ideais**:

$$K(p, T) = \left\{ \frac{(p_{B_1} / p^\circ)^{b_1} (p_{B_2} / p^\circ)^{b_2} \dots}{(p_{A_1} / p^\circ)^{a_1} (p_{A_2} / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{\prod_j (p_{B_j} / p^\circ)^{b_j}}{\prod_i (p_{A_i} / p^\circ)^{a_i}} \right\}_{\text{eq}}$$



$$K = \left\{ \frac{(p_{\text{SO}_2} / p^\circ)^2 (p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\circ)^2}{(p_{\text{H}_2\text{S}} / p^\circ)^2 (p_{\text{O}_2} / p^\circ)^3} \right\}_{\text{eq}} \quad (\text{gases ideais})$$

- Forma mais geral da constante de equilíbrio (em função das **atividades**,  $a$ ):



$$K(p, T) = \left\{ \frac{a_{\text{B}_1}^{b_1} a_{\text{B}_2}^{b_2} \dots}{a_{\text{A}_1}^{a_1} a_{\text{A}_2}^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{\prod_j a_{\text{B}_j}^{b_j}}{\prod_i a_{\text{A}_i}^{a_i}} \right\}_{\text{eq}}$$

$\leftarrow$  Atividades dos produtos  
 $\leftarrow$  Atividades dos reagentes

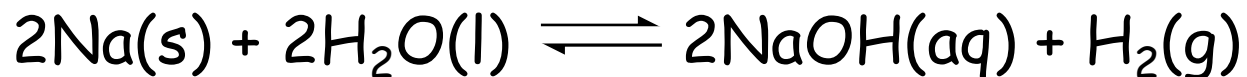


# Atividades

- Para gases ideais:  $a_i = p_i / p^\circ$ 
  - pressão parcial da substância  $i$
  - $p^\circ = 1 \text{ bar} \sim 1 \text{ atm}$
- Para sólidos e líquidos puros (em pressão padrão):  $a_i = 1$ 
  - Concentração molar da espécie  $i$
- Solutos em soluções diluídas:  $a_i = [i] / c^\circ$ 
  - Concentração molar padrão:  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$
- Solvente em soluções diluídas:  $a_i = 1$

**Obs.:** atividade é adimensional, assim como  $K$





$$K = \left\{ \frac{a_{\text{NaOH}}^2 a_{\text{H}_2}}{a_{\text{Na}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{a_{\text{NaOH}}^2 a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ a_{\text{NaOH}}^2 a_{\text{H}_2} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ a_{\text{NaOH}}^2 (p_{\text{H}_2} / p^\circ) \right\}_{\text{eq}}$$

Sólido puro  
(assumindo  $p = p^\circ$ )

$$a_{\text{Na}} = 1$$

Solvente em  
solução diluída

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

Atividade em  
gases ideais

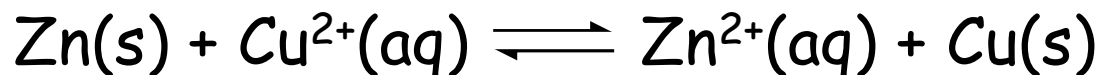
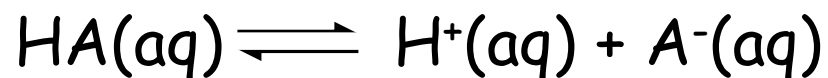
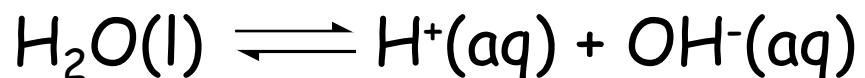
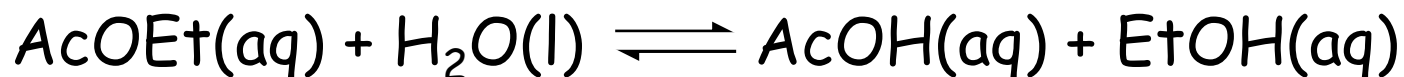
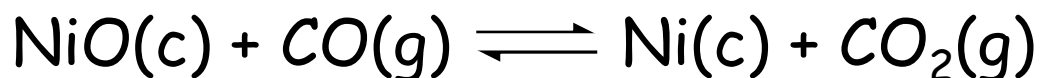
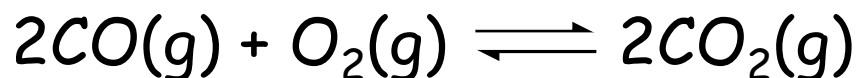
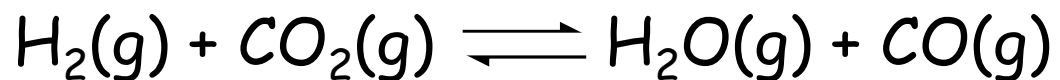
$$a_{\text{H}_2} = (p_{\text{H}_2} / p^\circ)$$

$$K = \left\{ a_{\text{NaOH}}^2 (p_{\text{H}_2} / p^\circ) \right\}_{\text{eq}} = \left\{ ([\text{NaOH}] / c^\circ)^2 (p_{\text{H}_2} / p^\circ) \right\}_{\text{eq}}$$

Solução diluída

$$a_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] / c^\circ$$

- Ex.: Escreva as constantes de equilíbrio para as reações abaixo, assumindo sólidos e líquidos puros, soluções diluídas e gases ideais:

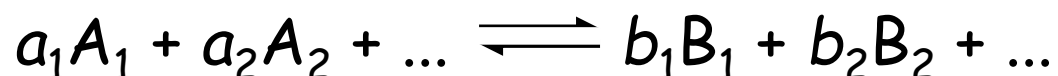


Reações homogêneas

Reações heterogêneas

# Constante de equilíbrio em gases

- Se reagentes e produtos são gases ideais:



$$K(p, T) = \left\{ \frac{a_{B_1}^{b_1} a_{B_2}^{b_2} \dots}{a_{A_1}^{a_1} a_{A_2}^{a_2} \dots} \right\}_{eq} = \left\{ \frac{(p_{B_1} / p^\circ)^{b_1} (p_{B_2} / p^\circ)^{b_2} \dots}{(p_{A_1} / p^\circ)^{a_1} (p_{A_2} / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{eq}$$

$$K = \left\{ \frac{\prod_j (p_{B_j} / p^\circ)^{b_j}}{\prod_i (p_{A_i} / p^\circ)^{a_i}} \right\}_{eq}$$

← Pressões parciais dos produtos

← Pressões parciais dos reagentes

- Como são ideais, é possível obter uma expressão para a constante de equilíbrio em termos das concentrações molares ao invés das pressões parciais:

$$K = \left\{ \frac{(p_{B_1} / p^\circ)^{b_1} (p_{B_2} / p^\circ)^{b_2} \dots}{(p_{A_1} / p^\circ)^{a_1} (p_{A_2} / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{eq} \quad \downarrow = \left\{ \frac{([B_1]RT / p^\circ)^{b_1} ([B_2]RT / p^\circ)^{b_2} \dots}{([A_1]RT / p^\circ)^{a_1} ([A_2]RT / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{eq}$$

$$p_i = n_i RT / V = [i] RT$$

$$K = \left\{ \frac{([B_1] RT c^\circ / c^\circ p^\circ)^{b_1} ([B_2] RT c^\circ / c^\circ p^\circ)^{b_2} \dots}{([A_1] RT c^\circ / c^\circ p^\circ)^{a_1} ([A_2] RT c^\circ / c^\circ p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{eq}$$

$$K = \left\{ \frac{(RT c^\circ / p^\circ)^{b_1} ([B_1] / c^\circ)^{b_1} (RT c^\circ / p^\circ)^{b_2} ([B_2] / c^\circ)^{b_2} \dots}{(RT c^\circ / p^\circ)^{a_1} ([A_1] / c^\circ)^{a_1} (RT c^\circ / p^\circ)^{a_2} ([A_2] / c^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{eq}$$

$$K = \left\{ \frac{(RTc^\circ / p^\circ)^{b_1+b_2+\dots} ([B_1]/c^\circ)^{b_1} ([B_2]/c^\circ)^{b_2} \dots}{(RTc^\circ / p^\circ)^{a_1+a_2+\dots} ([A_1]/c^\circ)^{a_1} ([A_2]/c^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{eq}$$

$$K = (RTc^\circ / p^\circ)^{\underbrace{b_1+b_2+\dots-(a_1+a_2+\dots)}_{\Delta n}} \underbrace{\left\{ \frac{([B_1]/c^\circ)^{b_1} ([B_2]/c^\circ)^{b_2} \dots}{([A_1]/c^\circ)^{a_1} ([A_2]/c^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{eq}}_{K_c}$$

$$K = (RTc^\circ / p^\circ)^{\Delta n} K_c$$

$$\frac{RTc^\circ}{p^\circ} = \frac{R(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times T(\text{K}) \times \cancel{1 \text{ mol dm}^{-3}}}{\cancel{1 \text{ bar}}} \times \left( \frac{\cancel{10 \text{ dm}}}{\cancel{1 \text{ m}}} \right)^3 \times \left( \frac{\cancel{1 \text{ bar}}}{\cancel{10^5 \text{ J m}^{-3}}} \right)$$

$$\frac{RTc^\circ}{p^\circ} = R(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times T(\text{K}) \times 10^{-2} \times \text{mol J}^{-1} \quad \text{É adimensional}$$

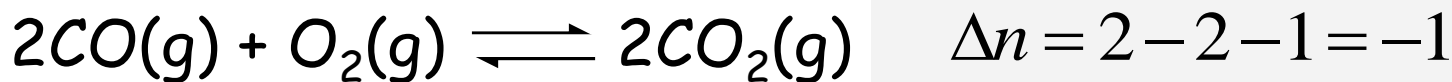
Mesmo resultado: usar  $R$  em  $\text{L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $p^\circ$  em bar e  $c^\circ$  em  $\text{mol L}^{-1} = \text{mol dm}^{-3}$

$$\text{J} = \text{N m} = (\text{N m}^{-2}) \text{ m}^3 = \text{Pa m}^3 = 10^{-5} \text{ bar } 10^3 \text{ dm}^3 = 10^{-2} \text{ L bar}$$

$$R(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 10^{-2} = R(\text{L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \mathbf{8,3145 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

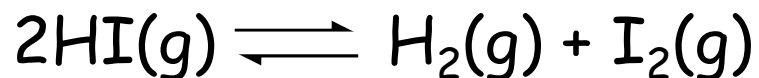
- Exemplos:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

$$\Delta n = 1 + 1 - 1 - 1 = 0 \quad K = (RTc^\circ / p^\circ)^{\Delta n} K_c = K_c$$



$$K = (RTc^\circ / p^\circ)^{\Delta n} K_c = (RTc^\circ / p^\circ)^{-1} K_c = (p^\circ / RTc^\circ) K_c$$

- Calcule as constantes  $K$  e  $K_c$  para a reação abaixo, sabendo que a 698,6 K  $[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 1,8313 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{I}_2]_{\text{eq}} = 3,1292 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{HI}]_{\text{eq}} = 1,7671 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .



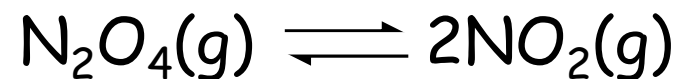
$$K_c = \left\{ \frac{([\text{H}_2] / c^\circ)([\text{I}_2] / c^\circ)}{([\text{HI}] / c^\circ)^2} \right\}_{\text{eq}} = \frac{(1,8313 \times 10^{-3})(3,1292 \times 10^{-3})}{(1,7671 \times 10^{-2})^2} = 1,835 \times 10^{-2}$$

$$K_c = (RTc^\circ / p^\circ)^{-\Delta n} K = K$$

# $K$ não depende das composição inicial

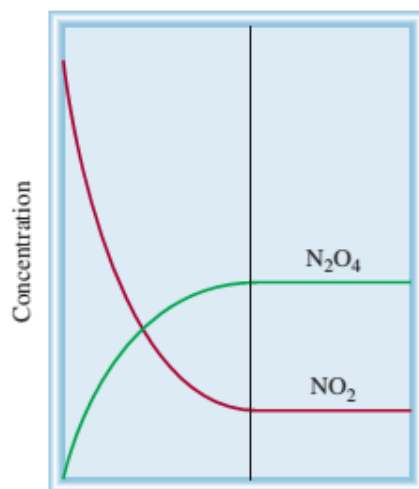
**Table 15.1** The  $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}_4$  System at  $25^\circ\text{C}$

Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	$4.65 \times 10^{-3}$
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	$4.66 \times 10^{-3}$
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	$4.60 \times 10^{-3}$
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	$4.60 \times 10^{-3}$
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	$4.63 \times 10^{-3}$

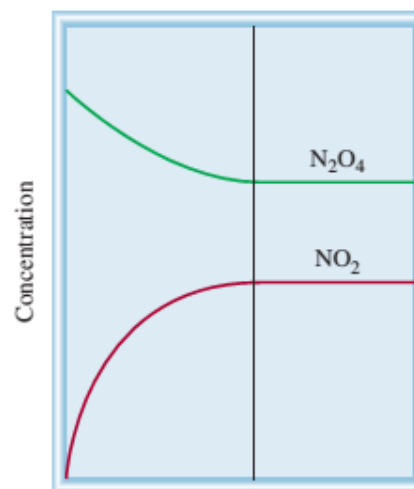


Veremos como calcular a composição de equilíbrio a partir de  $K$  e da composição inicial logo

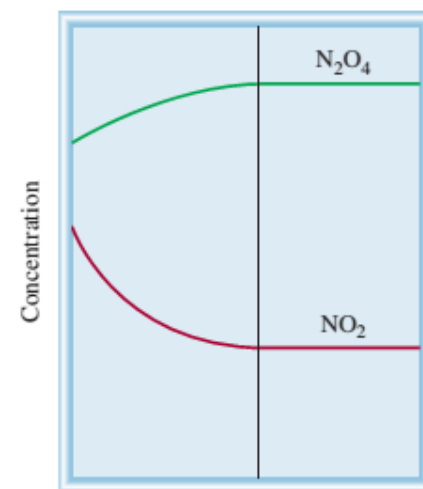
Figura



(a)



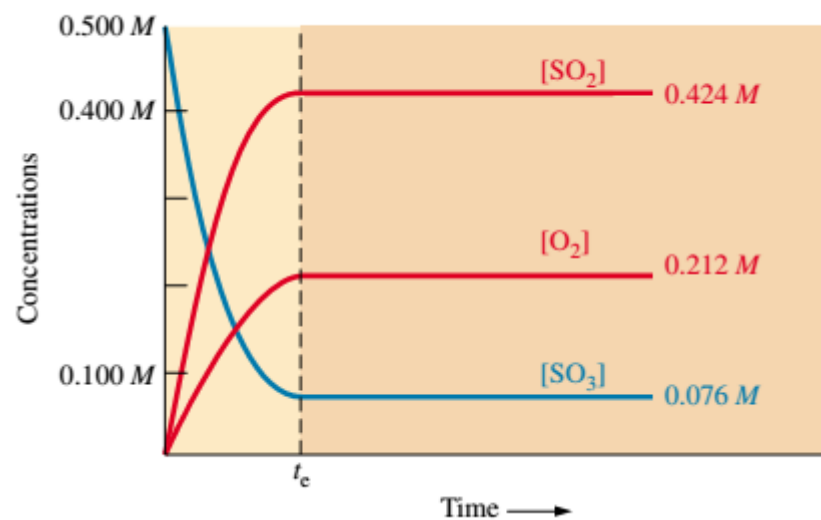
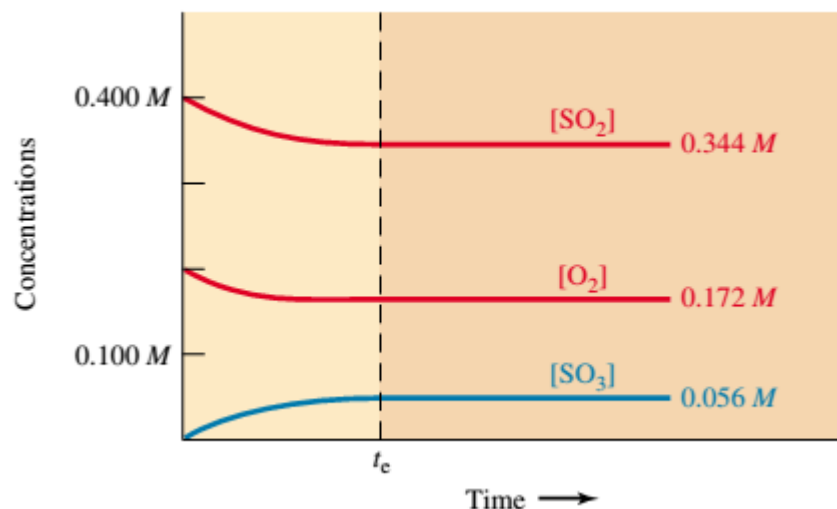
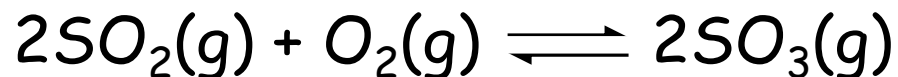
(b)



(c)



- Verifique se nos dois casos abaixo, em que há apenas reagentes ou produtos inicialmente, a constante de equilíbrio é a mesma:



$$K_c = \left\{ \frac{([\text{SO}_3]/c^\circ)^2}{([\text{SO}_2]/c^\circ)^2 ([\text{O}_2]/c^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \frac{(0,056)^2}{(0,344)^2 (0,172)} = 0,154$$

$$= \frac{(0,076)^2}{(0,424)^2 (0,212)} = 0,152$$

# Origem termodinâmica das constantes de equilíbrio

- $K$  pode ser calculada a partir de dados de composição de equilíbrio (atividades, ou concentrações e pressões parciais) ou a partir da energia de Gibbs padrão da reação;

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

- Como  $K$  está relacionada a  $\Delta_r G^\circ$ , não é necessário tabelá-la, pois pode ser obtida a partir desta.
- Também é o motivo pelo qual  $K$  **depende da temperatura e da pressão**, assim como  $\Delta_r G^\circ$ , e também porque independe da composição inicial, já que é uma função termodinâmica, só dependendo do estado de equilíbrio (final) do sistema;

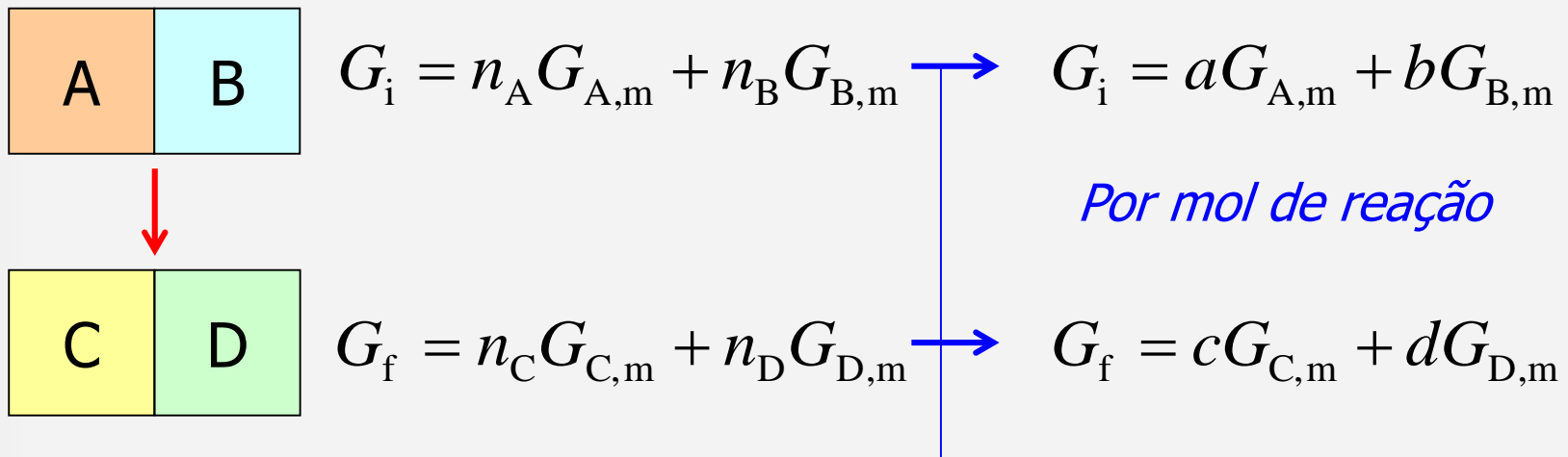
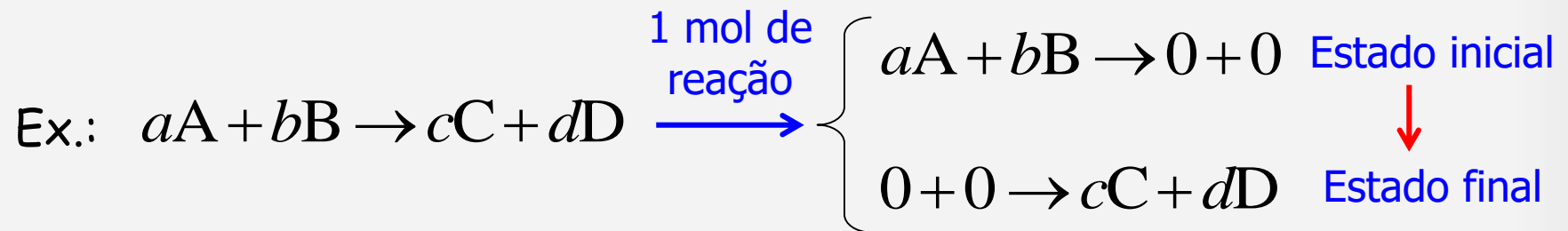
- Como a energia de Gibbs de um sistema é **extensiva**, podemos escrever a energia de Gibbs total como a soma das energias de Gibbs molares de cada substância, multiplicada pela quantidade (em mol) de cada uma:

$$G = \sum_i n_i G_{i,m} \quad \text{Ex.:} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \text{A} & \text{B} \\ \hline \end{array} \quad G = n_A G_{A,m} + n_B G_{B,m}$$

- Também, a energia de Gibbs associada a um processo é a **diferença** da função no estado **final** pela mesma no estado **inicial**:

$$G = G_f - G_i \quad \text{Ex.:} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \text{A} & \rightarrow \text{0} \\ \hline \end{array} \quad \begin{aligned} G &= G_{A,f} - G_{A,i} \\ &= 0 \times G_{A,m} - n_A G_{A,m} \\ &= -n_A G_{A,m} \end{aligned}$$

- Se queremos obter a energia de Gibbs por mol de reação, devemos obter a energia de Gibbs associado a mudança do sistema quando um mol de reação ocorre:



*a mols de A e b mols de B são consumidos para formar c mols de C e d mols de D (quando um mol de reação procede)*

- A energia de Gibbs por mol de reação é, portanto, a diferença entre o estado final (sistema com  $c$  mols de C e  $d$  mols de D) e inicial (sistema com  $a$  mols de A e  $b$  mols de B):

$$\Delta_r G = G_f - G_i = (cG_{C,m} + dG_{D,m}) - (aG_{A,m} + bG_{B,m})$$

- Para gases ideais, lembre que:  $G_{m(g)} = G_{m(g)}^o + RT \ln(p / p^o)$
- Se as substâncias na reação forem gases ideais, a pressão parcial do gás exibe a mesma relação com a energia de Gibbs molar do gás. Isso porque numa mistura de gases ideais, a pressão parcial é a pressão que o gás teria, caso puro, no mesmo volume compreendido pela mistura:  $G_{i,m(g)} = G_{i,m(g)}^o + RT \ln(p_i / p^o)$

- Substituindo a relação na energia de Gibbs da reação:

$$\Delta_r G = (cG_{C,m} + dG_{D,m}) - (aG_{A,m} + bG_{B,m})$$

$$\Delta_r G = \left[ cG_{C,m}^{\circ} + cRT \ln \left( \frac{p_C}{p^{\circ}} \right) + dG_{D,m}^{\circ} + dRT \ln \left( \frac{p_D}{p^{\circ}} \right) \right] - \left[ aG_{A,m}^{\circ} + aRT \ln \left( \frac{p_A}{p^{\circ}} \right) + bG_{B,m}^{\circ} + bRT \ln \left( \frac{p_B}{p^{\circ}} \right) \right]$$

$$\Delta_r G = \boxed{cG_{C,m}^{\circ} + dG_{D,m}^{\circ} - aG_{A,m}^{\circ} - bG_{B,m}^{\circ}} + \Delta_r G^{\circ} \quad \text{Energia de Gibbs padrão da reação}$$

$$+ \left[ cRT \ln \left( \frac{p_C}{p^{\circ}} \right) + dRT \ln \left( \frac{p_D}{p^{\circ}} \right) - aRT \ln \left( \frac{p_A}{p^{\circ}} \right) - bRT \ln \left( \frac{p_B}{p^{\circ}} \right) \right]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + \left[ RT \ln \left( \frac{p_C}{p^{\circ}} \right)^c + RT \ln \left( \frac{p_D}{p^{\circ}} \right)^d - RT \ln \left( \frac{p_A}{p^{\circ}} \right)^a - RT \ln \left( \frac{p_B}{p^{\circ}} \right)^b \right]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[ \frac{(p_C / p^\circ)^c (p_D / p^\circ)^d}{(p_A / p^\circ)^a (p_B / p^\circ)^b} \right] \longrightarrow \boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q}$$

*Equações gerais*

$Q$ : Quociente da reação

- No equilíbrio:  $\Delta_r G = 0$      $p_i = p_{i,\text{eq}}$

$$\boxed{\Delta_r G^\circ = -RT \ln K}$$

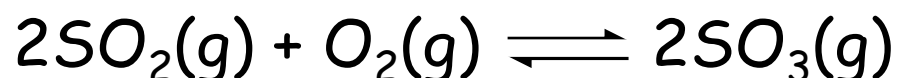
$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[ \frac{(p_{C,\text{eq}} / p^\circ)^c (p_{D,\text{eq}} / p^\circ)^d}{(p_{A,\text{eq}} / p^\circ)^a (p_{B,\text{eq}} / p^\circ)^b} \right] = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

- Para qualquer reação, com substâncias em qualquer fase,  $K$  e  $Q$  são em termos das atividades, no equilíbrio ou fora dele, respectivamente:

$$G_{i,m} = G_{i,m}^\circ + RT \ln a_i \quad K = \left\{ \frac{a_{B_1}^{b_1} a_{B_2}^{b_2} \dots}{a_{A_1}^{a_1} a_{A_2}^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}} \quad Q = \frac{a_{B_1}^{b_1} a_{B_2}^{b_2} \dots}{a_{A_1}^{a_1} a_{A_2}^{a_2} \dots}$$



- Calcule o quociente da reação abaixo quando as pressões parciais dos reagentes e produtos são 100 bar, e calcule a energia de Gibbs do processo a 25 °C, investigando se a reação procede no sentido dos produtos ( $\Delta_r G < 0$ ) ou dos reagentes ( $\Delta_r G > 0$ ). **Dados:**  $\Delta_f G^\circ(\text{SO}_2) = -300,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f G^\circ(\text{SO}_3) = -371,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;



Energia de Gibbs da reação fora do equilíbrio:  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

**Calculando  $\Delta_r G^\circ$  a 25 °C:**  $\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{SO}_3) - 2\Delta_f G^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{O}_2)$

$$= [2 \times (-371,06) - 2 \times (-300,19) - 0] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -141,74 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Calculando  $Q$ :**  $Q = \frac{(p_{\text{SO}_3} / p^\circ)^2}{(p_{\text{SO}_2} / p^\circ)^2 (p_{\text{O}_2} / p^\circ)} = \frac{100^2}{100^2 \times 100} = 0,01$

Calculando  $\Delta_r G$ :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q =$$

$$\Delta_r G = -141,74 \text{ kJ mol}^{-1} + 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times (10^{-3} \text{ kJ/J}) \ln (0,01)$$

$$\Delta_r G = [-141,74 - 11,416] \text{ kJ mol}^{-1} = -153,16 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

Reação é espontânea no sentido de formação dos produtos a partir dos reagentes

- Obtenha a constante de equilíbrio da reação anterior a 25 °C:

Energia de Gibbs da reação no equilíbrio:  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

$$K = \exp\left[-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{(-141,74 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}\right]$$

$$K = 6,79 \times 10^{24}$$

# Direção da reação

- A relação entre  $Q$  (num dado momento) e  $K$  determina se a reação prosseguirá no sentido de formação dos produtos (p) ou dos reagentes (r) quando tende ao equilíbrio.

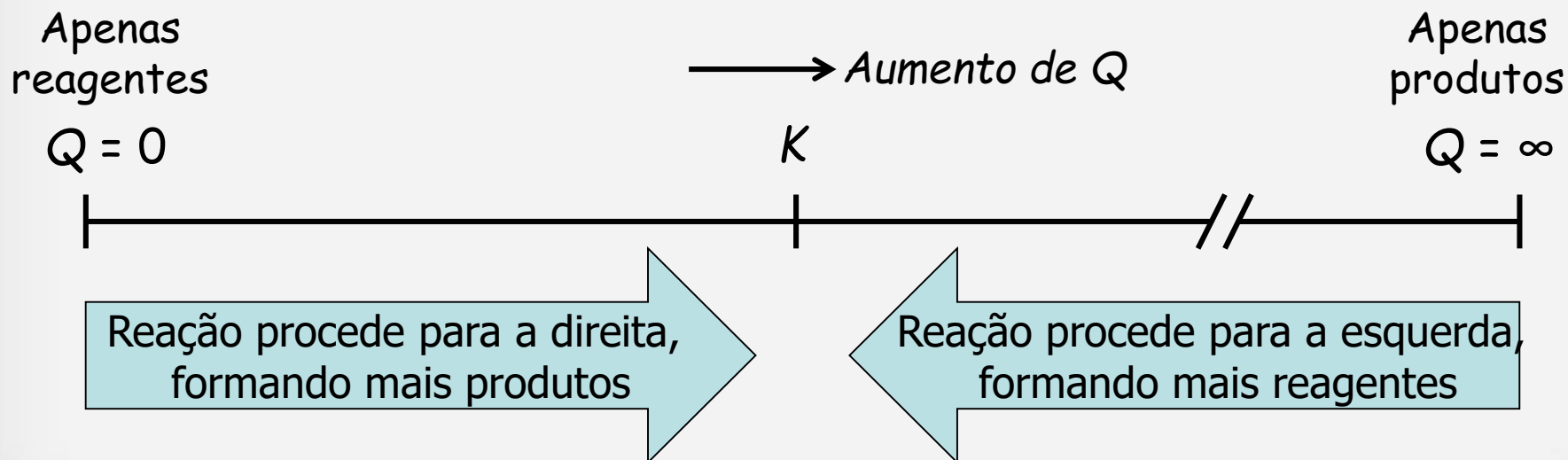
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln(Q / K)$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

**Sentido espontâneo**

$\Delta_r G = RT \ln(Q / K)$	$\left\{ \begin{array}{ll} Q > K & \Delta_r G > 0 \\ Q = K & \Delta_r G = 0 \\ Q < K & \Delta_r G < 0 \end{array} \right.$	<p>inverso (p <math>\rightarrow</math> r)</p> <p>equilíbrio</p> <p>direto (r <math>\rightarrow</math> p)</p>
------------------------------	--	--

- Quando  $Q > K$ , o valor de  $Q$  deve diminuir para ser equivalente a  $K$  no equilíbrio. Para fazer isso, o numerador da expressão de  $Q$ , que depende da quantidade de produtos, diminui, em detrimento ao denominador, referente aos reagentes, que aumenta;
- Quando  $Q < K$ , a quantidade de reagentes (e o denominador de  $Q$ ) deve aumentar em detrimento a quantidade de produtos (numerador de  $Q$ ), de maneira que  $Q$  aumente e iguale  $K$  no equilíbrio.
- No equilíbrio  $\Delta_r G = 0$ , logo  $Q = K$ .



- Às vezes o valor  $\Delta_r G^\circ$  é tão grande em módulo (muito negativo ou muito positivo) que domina o valor de  $\Delta_r G$  (negligenciando-se o termo  $RT \ln Q$ ), sendo responsável pelo sentido da reação:

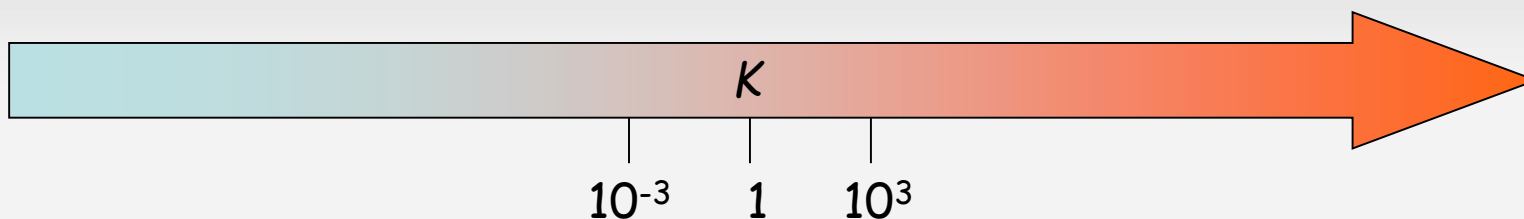
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \approx \Delta_r G^\circ$$

- Ou seja, se  $\Delta_r G^\circ$  é muito negativo, a reação tende a formação de produtos, e se é muito positivo, a reação tende a formação de reagentes.
- Como  $\Delta_r G^\circ$  está relacionado com  $K$ , seu valor pode ser usado como um indicativo da direção em que uma reação prossegue.

### **Tendência**

$\Delta_r G^\circ \ll 0 \Rightarrow -RT \ln K \ll 0 \Rightarrow K \gg 1$  Formação de produtos

$\Delta_r G^\circ \gg 0 \Rightarrow -RT \ln K \gg 0 \Rightarrow K \ll 1$  Formação de reagentes

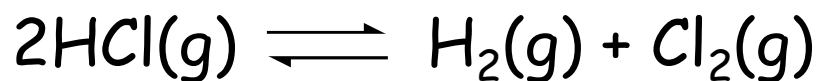


Reação dificilmente prossegue

Quantidade apreciável de tanto reagentes quanto produtos no equilíbrio

Reação prossegue quase a completude

- Quando  $K$  fica entre  $10^{-3}$  e  $10^3$  aproximadamente, a tendência para formação de reagentes ou produtos passa a depender mais fortemente de  $Q$  (quais estão em maiores e menores quantidades);
- Ex.: Calcule a constante de equilíbrio da reação a seguir, e avalie se ela ocorrerá a partir de uma certa quantidade de reagentes:



$$\Delta_r G^\circ = -2\Delta_f G^\circ(\text{HCl, g}) = 190,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{HCl, g}) = -95,30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

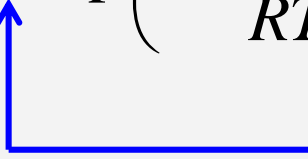
$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 4,06 \times 10^{-34}$$

Não ocorre

# Dependência de $K$ com $T$

- Como  $\Delta_r G^\circ$  depende de  $\Delta_r H^\circ$  e de  $\Delta_r S^\circ$ :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

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

- Assim,  $K \gg 1$  (ou seja, tendem a produtos) se a reação for muito exotérmica ( $\Delta_r H^\circ \ll 0$ ) ou produzir muita entropia ( $\Delta_r S^\circ \gg 0$ ):

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \begin{cases} \left. \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ \ll 0 \\ \Delta_r S^\circ \gg 0 \end{array} \right\} \Rightarrow K \gg 1 \\ \left. \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ \gg 0 \\ \Delta_r S^\circ \ll 0 \end{array} \right\} \Rightarrow K \ll 1 \end{cases}$$



# Dependência de $K$ com $T$

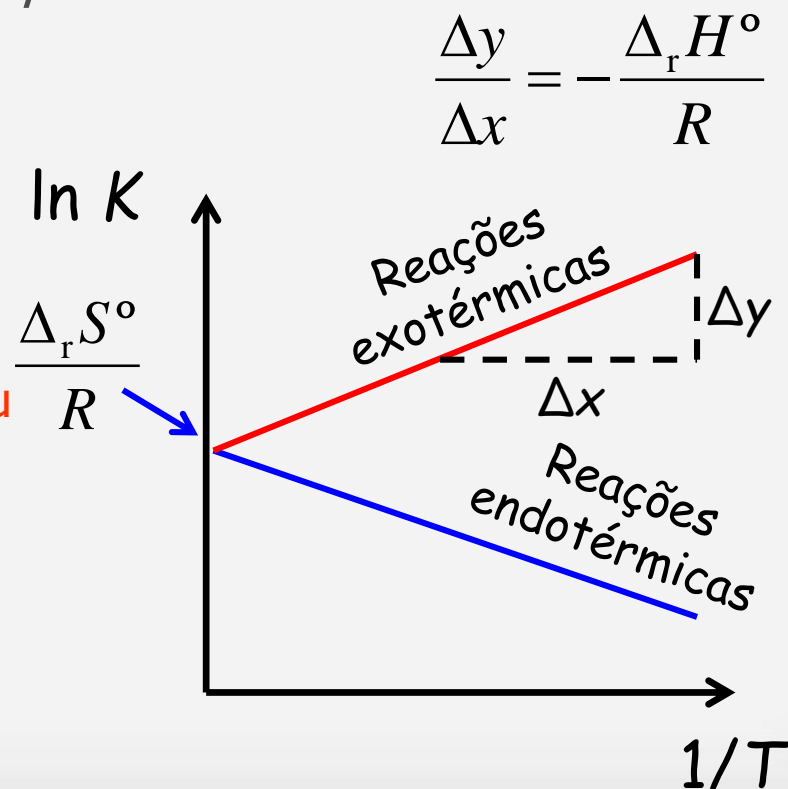
- Se assumirmos que  $\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$  não variam significativamente num certo intervalo de temperatura, podemos calcular ambos nesta faixa através de um gráfico de  $\ln K$  em função de  $1/T$ :

$$\ln K = \underbrace{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}_{\text{Coeficiente linear ou intercepto da reta}} - \underbrace{\frac{\Delta_r H^\circ}{R}}_{\text{Coeficiente angular ou inclinação da reta}} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Coeficiente linear ou intercepto da reta      Coeficiente angular ou inclinação da reta

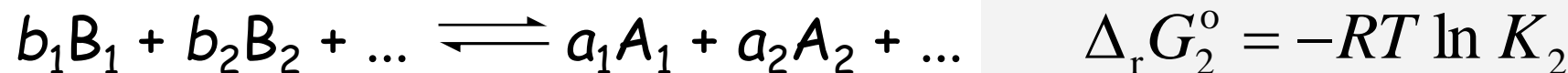
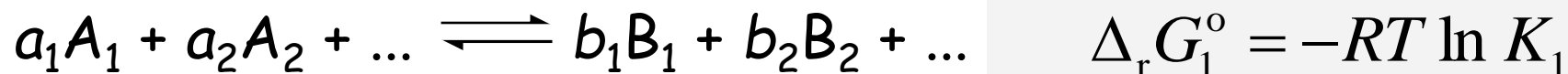
$\Delta_r H^\circ > 0$ : inclinação negativa

$\Delta_r H^\circ < 0$ : inclinação positiva



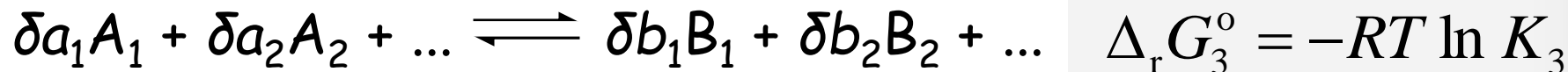
# Formas alternativas de $K$

- Pela relação entre  $\Delta_r G^\circ$  e  $K$ , podemos obter expressões para as constantes de equilíbrio quando:
  - Alteramos o sentido das reações:



$$\Delta_r G_2^\circ = -\Delta_r G_1^\circ \Rightarrow -RT \ln K_2 = RT \ln K_1 \Rightarrow K_2 = K_1^{-1}$$

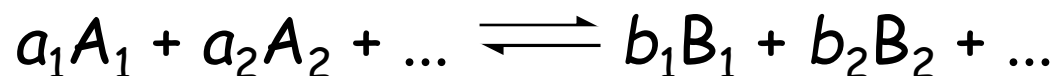
- Multiplicamos a reação por algum fator ( $\delta$ ):



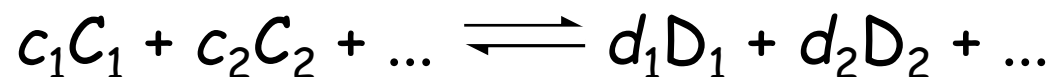
$$\Delta_r G_3^\circ = \delta \Delta_r G_1^\circ \Rightarrow -RT \ln K_3 = -\delta RT \ln K_1 \Rightarrow K_3 = K_1^\delta$$

# Formas alternativas de $K$

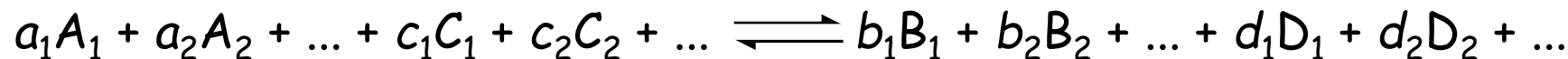
- Pela relação entre  $\Delta_r G^\circ$  e  $K$ , podemos obter expressões para as constantes de equilíbrio quando:
  - Somamos reações distintas:



$$\Delta_r G_1^\circ = -RT \ln K_1$$



$$\Delta_r G_4^\circ = -RT \ln K_4$$

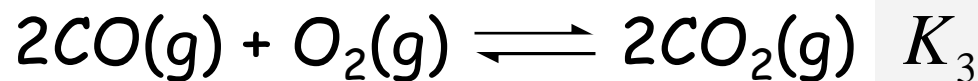
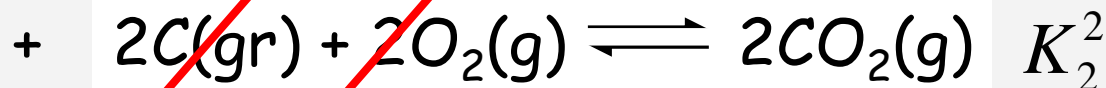
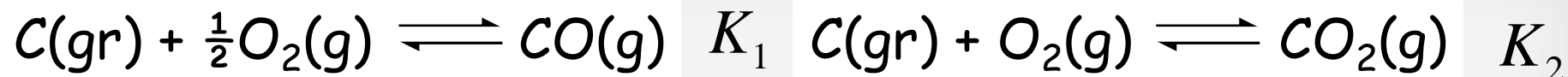


$$\Delta_r G_5^\circ = -RT \ln K_5$$

$$\Delta_r G_5^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_4^\circ \Rightarrow -RT \ln K_5 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_4$$

$$\Rightarrow -RT \ln K_5 = -RT \ln(K_1 K_4)$$

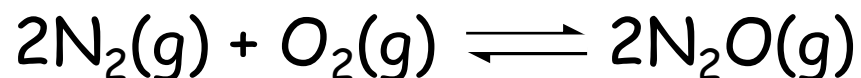
$$K_5 = K_1 K_4$$



Deseja obter  $K_3$  em função de  $K_1$  e  $K_2$ :  $K_3 = (K_2 / K_1)^2$

# Uso das constantes de equilíbrio

- Aprendemos a calcular  $K$  a partir da composição de equilíbrio. Podemos calcular a composição de equilíbrio a partir de  $K$  se conhecermos as quantidades iniciais de cada reagente e produto e usando as chamadas tabelas de equilíbrio;
- Ex.: Suponha que numa câmara fechada de volume 10,0 L a 800 K são colocados 0,482 mol de  $N_2$  e 0,933 mol de  $O_2$ , que reagem para formar  $N_2O$  segundo a seguinte reação:



Nesta temperatura,  $K = 3,2 \times 10^{-28}$ . Calcule as pressões parciais dos reagentes e produtos no equilíbrio.

1º) Calcule as pressões parciais iniciais dos gases:  $pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$

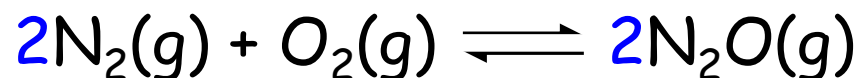
$$p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{V} = \frac{0,482 \text{ mol} \times 8,3145 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 800 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 3,21 \text{ bar}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V} = \frac{0,933 \text{ mol} \times 8,3145 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 800 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 6,21 \text{ bar}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}} RT}{V} = 0,00 \text{ bar}$$

$y$  é uma variável proporcional a quantidade de reações que ocorreram durante a variação

2º) Monte a tabela de equilíbrio:



	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{O}$
Início	3,21 bar	6,21 bar	0 bar
Variação	-2y	-y	+2y
Equilíbrio	(3,21-2y) bar	(6,21-y) bar	(0+2y) bar

3º) Escreva a constante de equilíbrio em termos de  $y$ :

$$K = \left\{ \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}} / p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2} / p^\circ)^2 (p_{\text{O}_2} / p^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \frac{(2y / p^\circ)^2}{[(3,21 - 2y) / p^\circ]^2 [(6,21 - y) / p^\circ]}$$

4º) Obtenha o valor de  $y$ .

>>> Se  $K$  é muito pequeno,  $y$  também é, de modo que pode ser considerado aproximadamente zero em somas e diferenças.

$$K = \frac{(2y)^2}{(3,21 - 2y)^2 (6,21 - y)} \approx \frac{(2y)^2}{(3,21)^2 (6,21)} \Rightarrow y = \frac{\sqrt{(3,21)^2 (6,21) \times K}}{2}$$
$$y = 7,15 \times 10^{-14}$$

>>> Se  $K$  não é pequeno, obtenha  $y$  resolvendo o polinômio, e escolha as raízes que não forneçam valores absurdos (valores de  $y$  negativos ou cuja diferenças com as pressões e concentrações iniciais gerem valores negativos da constante de equilíbrio). *Exemplo desse caso será apresentado depois.*



5º) A partir de  $y$ , obtenha as pressões de equilíbrio:

>>> Se a aproximação foi usada, verifique se este é muito menor (inferior a 5 %) que as pressões parciais e concentrações iniciais.

$$p_{\text{N}_2\text{O},\text{eq}} = 2y = 2 \times 7,15 \times 10^{-14} \text{ bar} = 1,43 \times 10^{-13} \text{ bar}$$

*Aproximação válida*

$$p_{\text{N}_2,\text{eq}} = (3,21 - 2y) \text{ bar} = (3,21 - 1,43 \times 10^{-13}) \text{ bar} \approx 3,21 \text{ bar}$$



$$3,21 \times 0,05 = 0,1605 \Rightarrow 0,1605 \gg 1,43 \times 10^{-13}$$

$$p_{\text{O}_2,\text{eq}} = (6,21 - y) \text{ bar} = (6,21 - 7,15 \times 10^{-14}) \text{ bar} \approx 6,21 \text{ bar}$$



$$6,21 \times 0,05 = 0,3105 \Rightarrow 0,3105 \gg 7,15 \times 10^{-14}$$

O mesmo procedimento pode ser feito numa reação em solução, substituindo as pressões parciais por concentrações, e  $y$  por uma variável  $x$ . Sólidos e líquidos puros não entram neste tratamento.

# Perturbações do equilíbrio

- Alterações de algumas variáveis num sistema em equilíbrio químico levam a uma resposta do sistema. Isso é possível devido ao fato do equilíbrio ser dinâmico, e por isso poder responder a estas perturbações em:
  - Concentração (ou pressão parcial);
  - Pressão externa;
  - Temperatura;



**Princípio de Le Chatelier:**  
Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação

# Efeito da concentração

- Quando adiciona-se ou retira-se reagentes ou produtos, gera-se um estado fora do equilíbrio (com  $Q$  diferente de  $K$ ), e para que ele volte ao equilíbrio as concentrações dos reagentes e produtos mudam para que  $Q$  seja igual a  $K$  novamente.

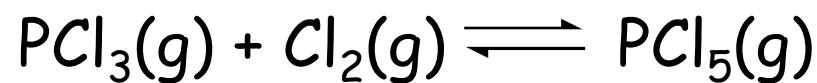
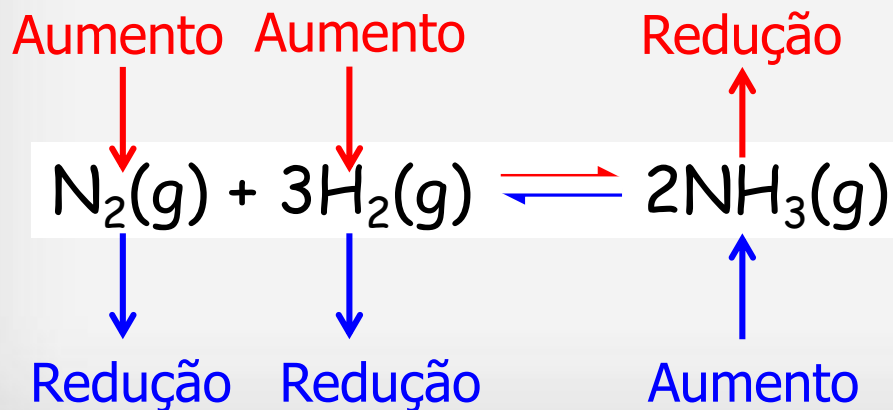
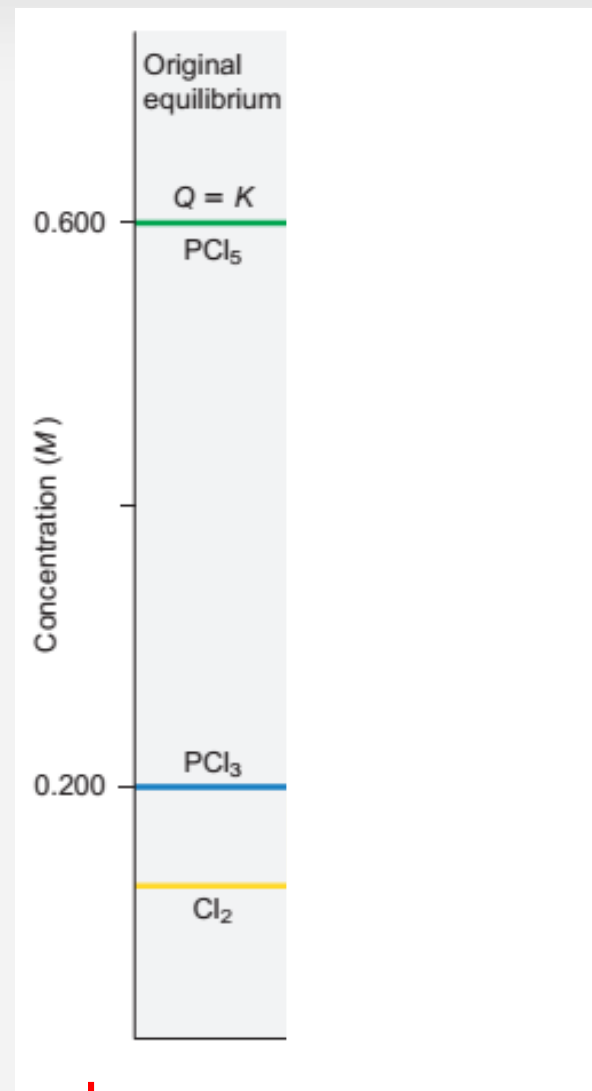
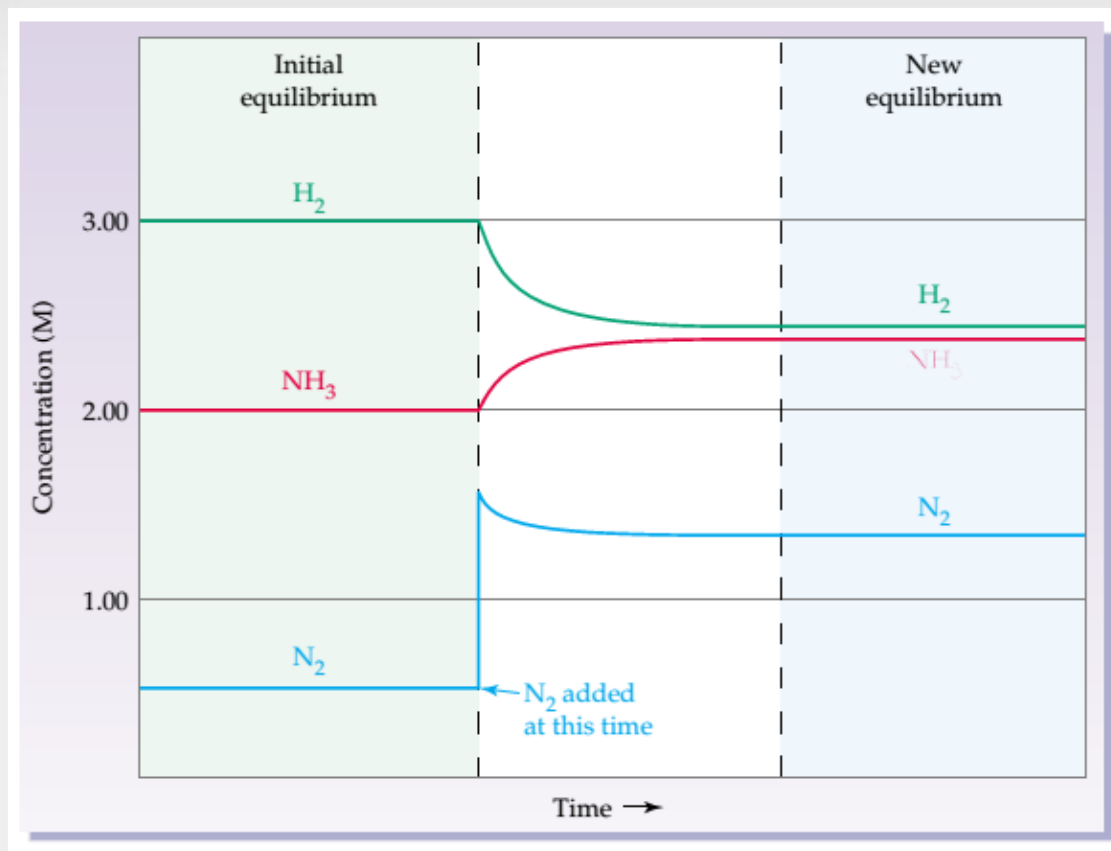
$$Q = \text{produtos} / \text{reagentes}$$

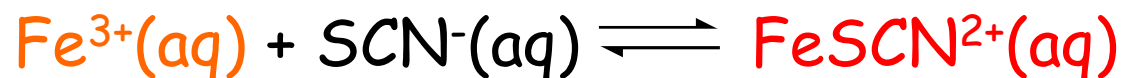
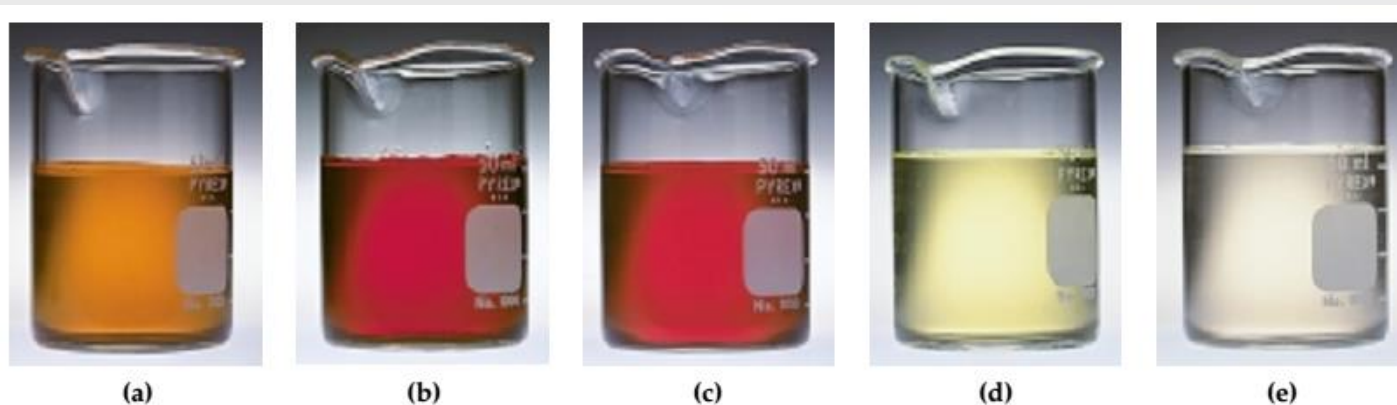
$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$$

## Perturbação

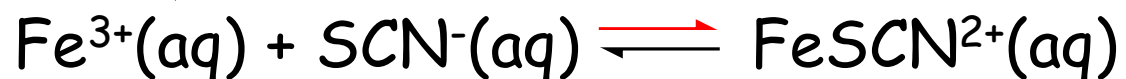
## Consequência

Aumento de produtos	} $Q > K$ →	Aumento de reagentes ( $\Delta_r G > 0$ )
Diminuição de reagentes		
Aumento de reagentes	} $Q < K$ →	Aumento de produtos ( $\Delta_r G < 0$ )
Diminuição de produtos		





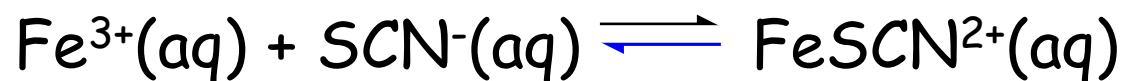
Adiciona  $\text{FeCl}_3$  (b)



Adiciona  $\text{KSCN}$  (c)



Adiciona  $\text{HgCl}_2$  (e) (consome  $\text{SCN}^{-}$  gerando  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ )



Adiciona  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (d) (consome  $\text{Fe}^{3+}$  gerando  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ )

- Suponha a reação abaixo em equilíbrio:



- As pressões parciais de equilíbrio, em bar, do  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$  são 0,02, 1,28 e 1,28, respectivamente, e  $K = 78,3$ . Calcule a nova composição de equilíbrio após a **adição de 0,0100 mol de  $\text{Cl}_2$** , sabendo que o volume do meio é 0,500 L e a temperatura é 523 K.

1º) Antecipe o que ocorrerá: a adição de  $\text{Cl}_2$  deslocará o equilíbrio no sentido de **formação dos reagentes**;

2º) Calcule a quantidade da substância adicionada em termos da pressão parcial, se ela é um gás ideal:

$$p_{\text{Cl}_2(\text{ad})} = \frac{n_{\text{Cl}_2(\text{ad})}RT}{V} = \frac{0,0100 \text{ mol} \times 8,3145 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 523 \text{ K}}{0,500 \text{ L}} = 0,870 \text{ bar}$$

↑  
adicionado

$$p'_{\text{Cl}_2} = p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{Cl}_2(\text{ad})} = (1,28 + 0,870) \text{ bar} = 2,15 \text{ bar}$$

3º) Monte uma tabela de equilíbrio com as pressões parciais e concentrações iniciais as medidas imediatamente após a perturbação (adição ou remoção de componentes):



	$\text{PCl}_5$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_2$
Início	0,02 bar	1,28 bar	2,15 bar
Variação	+y	-y	-y
Equilíbrio	(0,02+y) bar	(1,28-y) bar	(2,15-y) bar

4º) Escreva a constante de equilíbrio em função de y e obtenha y:

$$K = \left\{ \frac{(p_{\text{PCl}_3} / p^\circ)(p_{\text{Cl}_2} / p^\circ)}{(p_{\text{PCl}_5} / p^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \frac{(1,28 - y)(2,15 - y)}{0,02 + y} = 78,3$$

Como K não é muito pequeno, deve-se resolver o polinômio



$$78,3 = \frac{(1,28 - y)(2,15 - y)}{0,02 + y} = \frac{1,28 \times 2,15 - (1,28 + 2,15)y + y^2}{0,02 + y}$$

$$78,3 \times (0,02 + y) = 78,3 \times 0,02 + 78,3y = 1,28 \times 2,15 - (1,28 + 2,15)y + y^2$$

$$y^2 - (1,28 + 2,15 + 78,3)y + (1,28 \times 2,15 - 78,3 \times 0,02) = 0$$

$$y = \frac{(1,28 + 2,15 + 78,3) \pm \sqrt{(1,28 + 2,15 + 78,3)^2 - 4(1,28 \times 2,15 - 78,3 \times 0,02)}}{2}$$

$$y = \frac{81,73 \pm 81,70097}{2} \begin{cases} y_+ = 81,72 \\ y_- = 0,0145 \end{cases} \longrightarrow \text{Duas soluções positivas}$$

5º) Calcule a composição de equilíbrio a partir de  $y$ :

$$p_{\text{PCl}_3, \text{eq}} = (1,28 - y) \text{ bar} \begin{cases} (1,28 - y_+) \text{ bar} = (1,28 - 81,73) \text{ bar} = -80,75 \text{ bar} \\ (1,28 - y_-) \text{ bar} = (1,28 - 0,0145) \text{ bar} = 1,266 \text{ bar} \end{cases}$$

$$p_{\text{Cl}_2, \text{eq}} = (2,15 - y_-) \text{ bar} = (2,15 - 0,0145) \text{ bar} = 2,136 \text{ bar}$$

$$p_{\text{PCl}_5, \text{eq}} = (0,02 + y_-) \text{ bar} = (0,02 + 0,0145) \text{ bar} = 0,0345 \text{ bar}$$

~~Descarta  $y_+$~~



# Efeito da pressão (gases)

A pressão externa pode ser alterada por:

- Aumento da pressão parcial dos componentes;

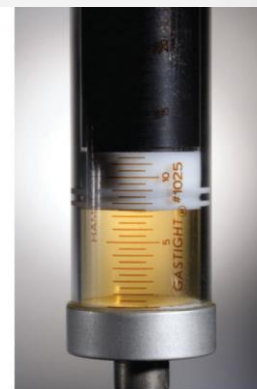
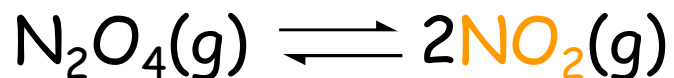
→ Efeito da concentração  
( $p_i = c_i RT$ )

- Adição de um gás inerte (não reativo);

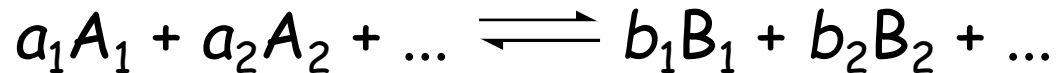
→ Não perturba a composição

- Mudança no volume do meio reacional;

$$K = V^{-\Delta n} K'$$



gases ideais



$$K = \left\{ \frac{(p_{B_1} / p^\circ)^{b_1} (p_{B_2} / p^\circ)^{b_2} \dots}{(p_{A_1} / p^\circ)^{a_1} (p_{A_2} / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{(n_{B_1} RT / V p^\circ)^{b_1} (n_{B_2} RT / V p^\circ)^{b_2} \dots}{(n_{A_1} RT / V p^\circ)^{a_1} (n_{A_2} RT / V p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}}$$

$$p_i = n_i RT / V$$

$$K = \left\{ \frac{V^{-b_1} (n_{B_1} RT / p^\circ)^{b_1} V^{-b_2} (n_{B_2} RT / p^\circ)^{b_2} \dots}{V^{-a_1} (n_{A_1} RT / p^\circ)^{a_1} V^{-a_2} (n_{A_2} RT / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{V^{-b_1-b_2-\dots} (n_{B_1} RT / p^\circ)^{b_1} (n_{B_2} RT / p^\circ)^{b_2} \dots}{V^{-a_1-a_2-\dots} (n_{A_1} RT / p^\circ)^{a_1} (n_{A_2} RT / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}}$$

$$K = V^{-b_1-b_2-\dots+a_1+a_2+\dots} \left\{ \frac{(n_{B_1} RT / p^\circ)^{b_1} (n_{B_2} RT / p^\circ)^{b_2} \dots}{(n_{A_1} RT / p^\circ)^{a_1} (n_{A_2} RT / p^\circ)^{a_2} \dots} \right\}_{\text{eq}} = V^{-\Delta n} K'$$

$$K = V^{-\Delta n} K'$$

Quantidades de produtos  
e reagentes mudam

Depois da perturbação  $\rightarrow Q = V_d^{-\Delta n} K' \longrightarrow Q = V_d^{-\Delta n} K'_d = K$

$$K = V^{-\Delta n} K'$$

$\Delta n > 0 : V \uparrow V^{-\Delta n} \downarrow K' \uparrow$  (geração de produtos)

$\Delta n > 0 : V \downarrow V^{-\Delta n} \uparrow K' \downarrow$  (geração de reagentes)

$\Delta n < 0 : V \uparrow V^{-\Delta n} \uparrow K' \downarrow$  (geração de reagentes)

$\Delta n < 0 : V \downarrow V^{-\Delta n} \downarrow K' \uparrow$  (geração de produtos)

### Perturbação

### Consequência

Reação aumenta  
quantidade de gases  
( $\Delta n > 0$ )

Diminuição no volume  $\xrightarrow{Q > K}$

Aumento de reagentes

Aumento no volume  $\xrightarrow{Q < K}$

Aumento de produtos

Reação diminui  
quantidade de gases  
( $\Delta n < 0$ )

Diminuição no volume  $\xrightarrow{Q < K}$

Aumento de produtos

Aumento no volume  $\xrightarrow{Q > K}$

Aumento de reagentes



$$K = V^{-\Delta n} K' \Rightarrow \Delta n = 2 - 1 = 1 > 0$$

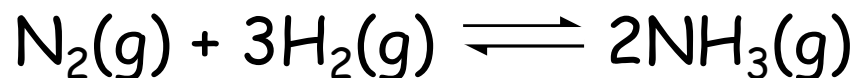
$$V \downarrow V^{-\Delta n} \uparrow K' \downarrow \text{ (geração de reagentes)}$$

Você pode ver pela constante de equilíbrio deste caso específico, se achar mais fácil:

$$K = \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\circ)} = \frac{(n_{\text{NO}_2} RT / V p^\circ)^2}{(n_{\text{N}_2\text{O}_4} RT / V p^\circ)} = \left( \frac{RT}{p^\circ V} \right) \left( \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right) = \left( \frac{\text{constante}}{V} \right) \left( \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)$$

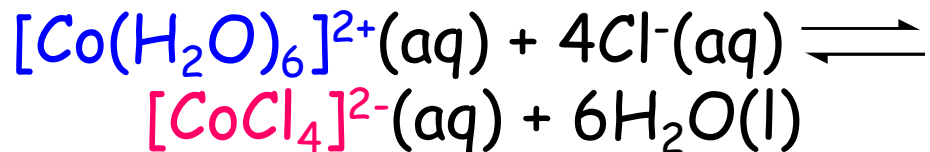
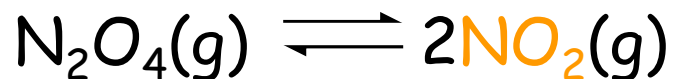
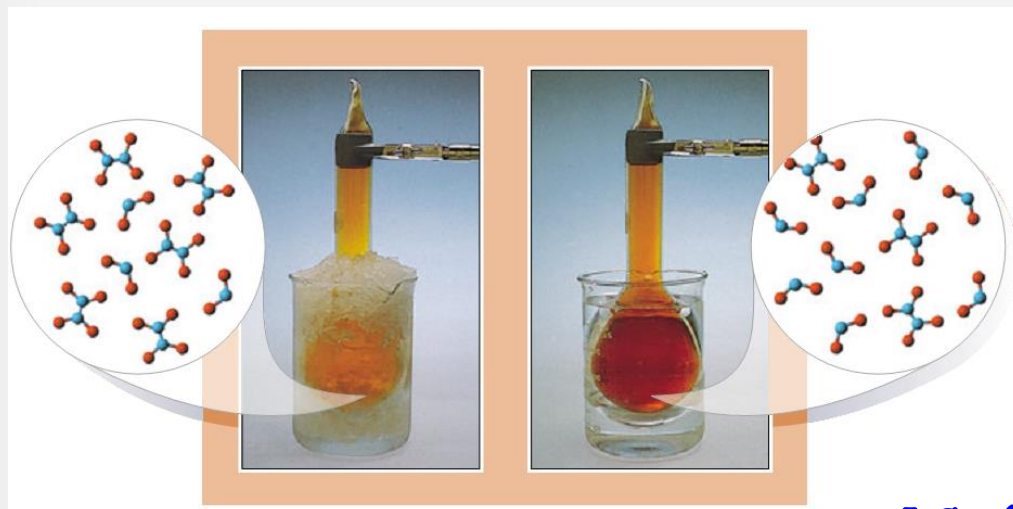
Se  $V$  diminui ( $p$  aumenta), o termo (constante/ $V$ ) aumenta, e para que  $K$  se mantenha no equilíbrio a quantidade de  $\text{N}_2\text{O}_4$  deve aumentar e a de  $\text{NO}_2$  diminuir, o que ocorre pela geração do reagente a partir do produto.

Ex.: como aumentar a quantidade de  $\text{NH}_3$  no equilíbrio abaixo pelo aumento ou diminuição de pressão no sistema através da diminuição ou aumento do volume do mesmo?




# Efeito da temperatura

- Nos outros casos,  $K$  permanecia inalterado, mas mudávamos o  $Q$ , o que obrigava a composição a mudar para compensar a alteração. Se mudamos a temperatura,  $K$  muda, por isso a composição muda em resposta a diminuição ou aumento de temperatura de um sistema no equilíbrio.

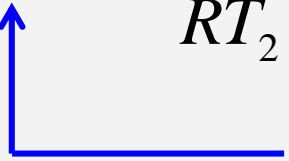


- Suponha que a reação possui  $K_1$  em  $T_1$ , e mudamos a temperatura para  $T_2$ , resultando numa constante  $K_2$ . Qual a relação entre  $K_1$  e  $K_2$  nas diferentes temperaturas?

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta_r G^\circ(T_1)}{RT_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T_1)}{RT_1} + \frac{\Delta_r S^\circ(T_1)}{R}$$


 $\Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ(T_1) - T_1 \Delta_r S^\circ(T_1)$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta_r G^\circ(T_2)}{RT_2} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T_2)}{RT_2} + \frac{\Delta_r S^\circ(T_2)}{R}$$


 $\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_2) - T_2 \Delta_r S^\circ(T_2)$

Fazendo a diferença entre  $\ln K_2$  e  $\ln K_1$ :

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\Delta_r H^\circ(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r H^\circ(T_1)}{T_1} \right] + \frac{\Delta_r S^\circ(T_2) - \Delta_r S^\circ(T_1)}{R}$$

Se assume-se que tanto a entalpia quanto a entropia padrão da reação não variam significativamente com a temperatura na faixa estudada (isto é, entre  $T_1$  e  $T_2$ ), então pode-se obter uma relação entre  $K_1$  e  $K_2$  que depende apenas das temperaturas e da entalpia nesta faixa:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) \approx \Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ \quad \Delta_r S^\circ(T_2) \approx \Delta_r S^\circ(T_1) = \Delta_r S^\circ$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\Delta_r H^\circ}{T_2} - \frac{\Delta_r H^\circ}{T_1} \right] + \frac{\Delta_r S^\circ - \Delta_r S^\circ}{R} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$T_2 > T_1 \Rightarrow 1/T_2 < 1/T_1 \Rightarrow (1/T_1 - 1/T_2) > 0$$

$$T_2 < T_1 \Rightarrow 1/T_2 > 1/T_1 \Rightarrow (1/T_1 - 1/T_2) < 0$$

### Perturbação

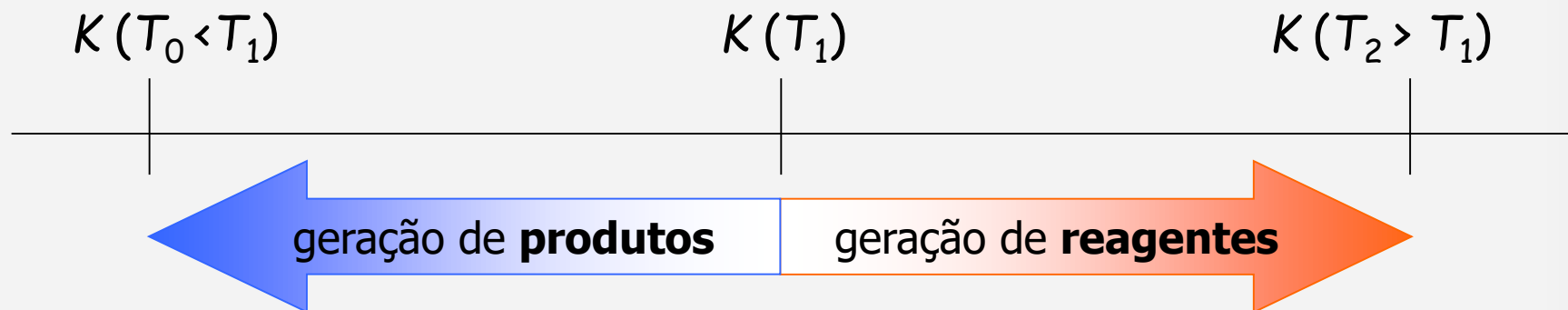
### Consequência

Aumento de $T$	$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow K_2 < K_1$	Geração de reagentes
	$\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow K_2 > K_1$	Geração de produtos
Diminuição de $T$	$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow K_2 > K_1$	Geração de produtos
	$\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow K_2 < K_1$	Geração de reagentes



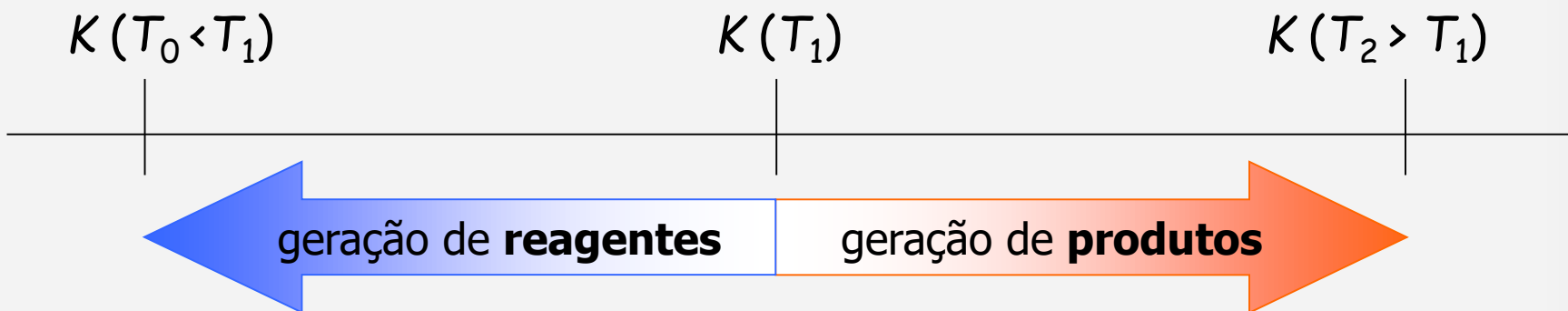
## Reação exotérmica:

Aumento de  $T \longrightarrow$

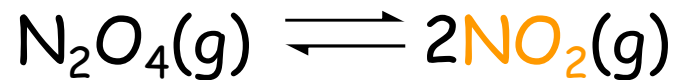
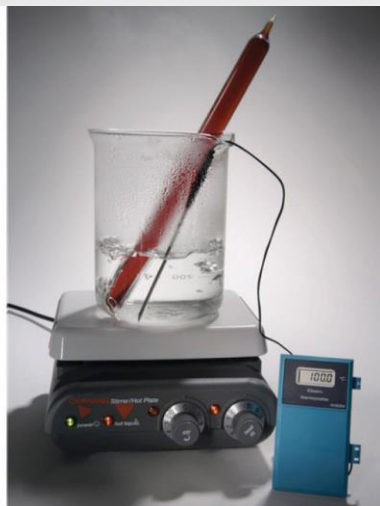
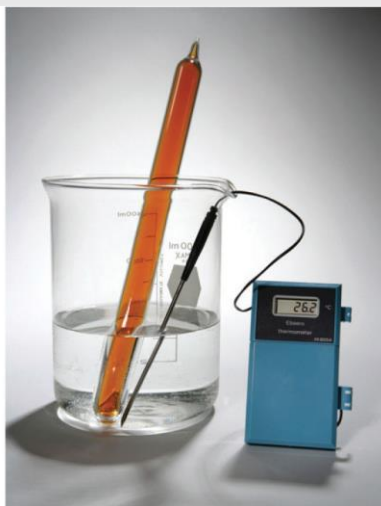


## Reação endotérmica:

Aumento de  $T \longrightarrow$







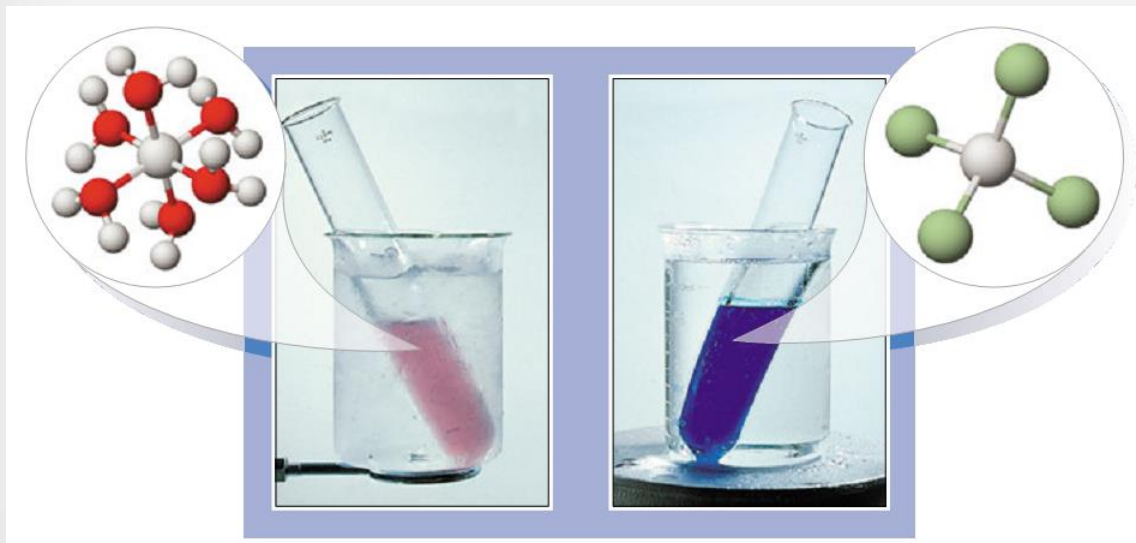
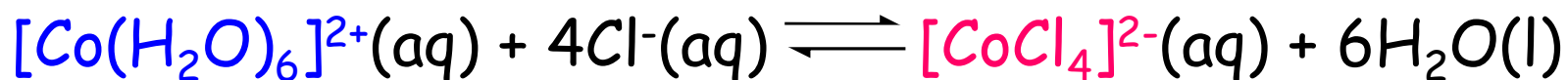
$$\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) = 33,18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 9,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = 57,2 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

Aumento em  $T$ :  
geração de produtos



$$\Delta_r H^\circ > 0 \text{ ou } \Delta_r H^\circ < 0?$$

# Efeito do catalisador

- Não muda grandezas termodinâmicas associadas a reação, pois os estados final e inicial são os mesmo com ou sem catalisador. Porém, a reação ocorre mais rápido por meio dele;
- Sua contribuição não é considerada na constante de equilíbrio, pois ele não aparece na equação estequiométrica (do lado de produtos ou reagentes)

# Resumo das características de $K$

- Não depende da composição inicial, só da composição de equilíbrio;
- Depende da temperatura e da pressão (externa);
- É adimensional;
- Pode ser obtida a partir de dados de composição no equilíbrio ou a partir de tabelas de energias de Gibbs de reação, por isso não precisa ser tabelada;
- Se for muito grande ou muito pequena, reflete a preponderância de reagentes ou produtos no equilíbrio;

# Tabela da influência de diferentes fatores no equilíbrio

**Table 17.4** Effect of Various Disturbances on a System at Equilibrium

Disturbance	Net Direction of Reaction	Effect on Value of $K$
<b>Concentration</b>		
Increase [reactant]	Toward formation of product	None
Decrease [reactant]	Toward formation of reactant	None
Increase [product]	Toward formation of reactant	None
Decrease [product]	Toward formation of product	None
<b>Pressure</b>		
Increase $P$ (decrease $V$ )	Toward formation of fewer moles of gas	None
Decrease $P$ (increase $V$ )	Toward formation of more moles of gas	None
Increase $P$ (add inert gas, no change in $V$ )	None; concentrations unchanged	None
<b>Temperature</b>		
Increase $T$	Toward absorption of heat	Increases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} > 0$ Decreases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} < 0$
Decrease $T$	Toward release of heat	Increases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} < 0$ Decreases if $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} > 0$
Catalyst added	None; forward and reverse equilibrium attained sooner; rates increase equally	None

# Perturbações do equilíbrio químico

- A reação é direcionada no sentido contrário ao da formação do composto que está sendo adicionado, ou no sentido da formação do composto que está sendo retirado;
- A reação procede no sentido de formação das espécies que ocupam menos volume quando uma pressão externa aumenta, e no sentido de formação das espécies que ocupam mais volume (na soma) quando a pressão diminui;
- A reação tende a aumentar no sentido endotérmico com o aumento de  $T$ , e no exotérmico com a diminuição de  $T$ . A reação tende a atenuar manter a energia térmica do sistema absorvendo ou gerando calor se a temperatura aumenta ou resfria, produzindo ou produtos ou reagentes para que tal se realize.

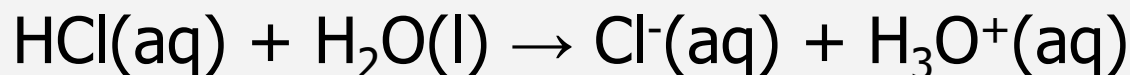
# Ácidos e bases

- Categorizar ou classificar reações é útil na extração de padrões que resultam nas mesmas. Dentre as classes de reações possíveis de discernir, por vezes classes de substâncias em comum reagem da mesma forma.
- **Ácidos e bases** se enquadram neste exemplo, e embora inicialmente fossem definidos baseados em características organolépticas (ácido --> azedo, base --> adstringente/escorregadio), posteriormente passaram a se definidos com mais especificidade e quantificados de acordo.



# Definições e exemplos

- Mais de uma definição para ácidos e bases foram propostas;
- **Arrhenius:**
  - *Ácido* é um composto contém hidrogênio que reage com a água para formar íons  $H^+$ ;
  - *Base* é um composto que produz íons  $OH^-$  em água;



Ácido

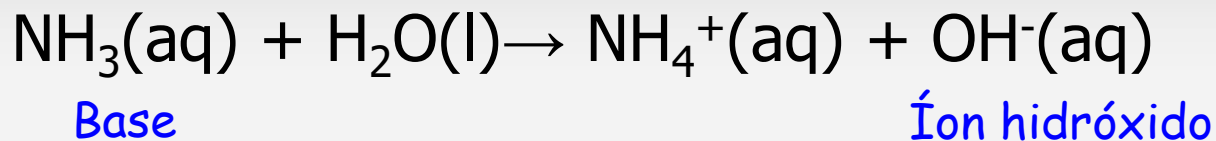
Íon hidrônio ou hidroxônio

Reação de ácido de Arrhenius: **HA(aq)** +  $H_2O(l) \rightarrow A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Representação simplificada:  $HA(aq) \rightarrow A^-(aq) + H^+(aq)$

Hidrogênio  
ácido  $\rightarrow$   $\text{H}-A$

Ex.:  $HCl(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + H^+(aq)$



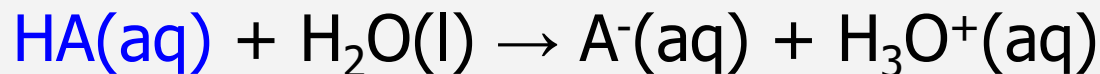
Também por dissociação:  $\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Reação de base de Arrhenius:  **$\text{B}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{BH}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$**

- Entretanto, definição limitada a um solvente: a água. Para verificar casos em que outros solventes são usados (etanol, acetona, amônia, etc.), chegou-se a definição seguinte, mais ampla.
- **Brønsted-Lowry:**
  - *Ácido* é um doador de prótons ( $\text{H}^+$ );
  - *Base* é um aceitador de prótons;



- Todo(a) ácido/base de Arrhenius doa/aceita prótons, sendo também, portanto, um(a) ácido/base de Brønsted.



Ácido de Arrhenius: gera  $\text{H}^+$

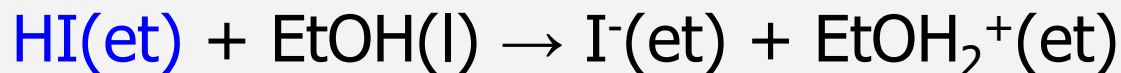
Ácido de Brønsted: Doa  $\text{H}^+$



Base de Arrhenius: gera  $\text{OH}^-$

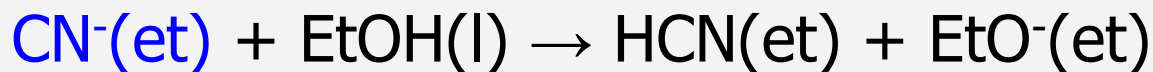
Base de Brønsted: abstrai  $\text{H}^+$

- Mas o contrário não é verdadeiro:



Não é ácido de Arrhenius: não gera  $\text{H}^+$

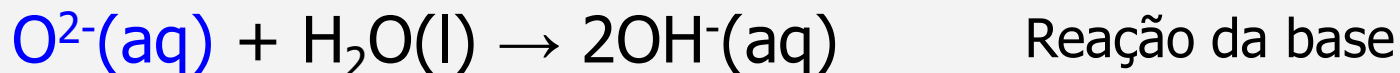
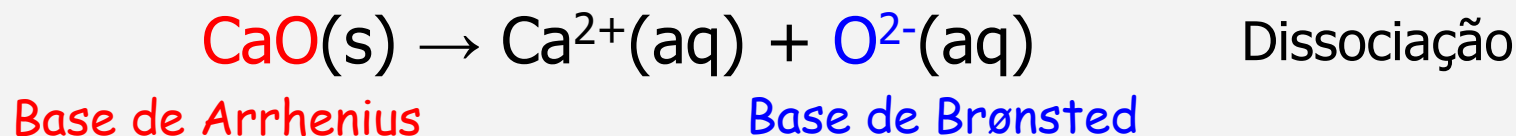
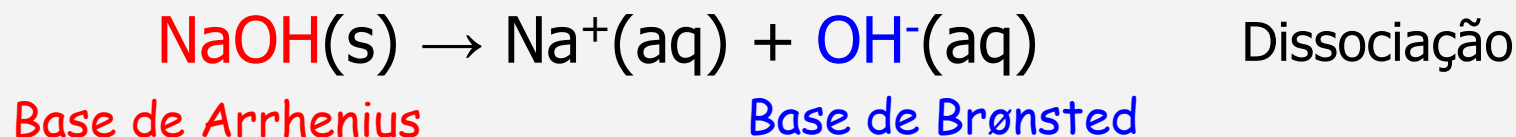
Ácido de Brønsted: doa  $\text{H}^+$



Não é base de Arrhenius: não produz  $\text{OH}^-$

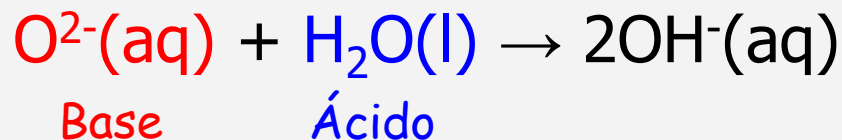
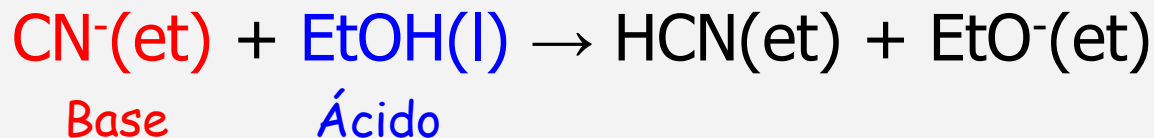
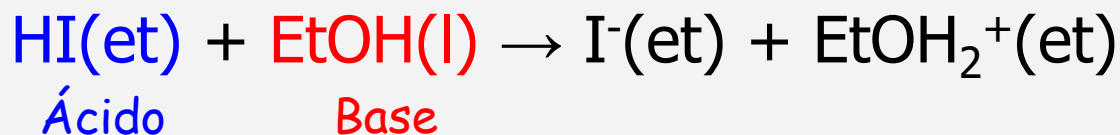
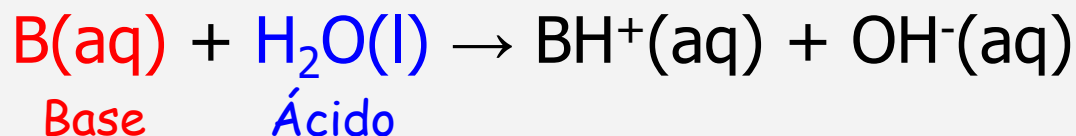
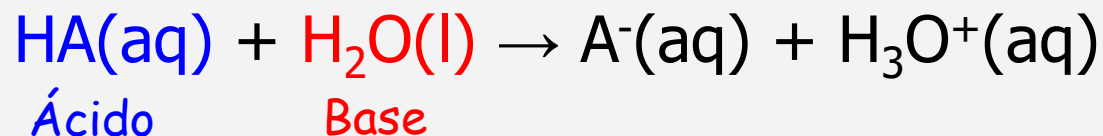
Base de Brønsted: abstrai  $\text{H}^+$

- Note que óxidos e hidróxidos que liberam ou formam  $\text{OH}^-$  em solução ao se dissociarem são bases de Arrhenius, mas não de Brønsted-Lowry. As bases nesse caso são o  $\text{OH}^-$  e o íon óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), pois estes íons é que aceitam prótons:



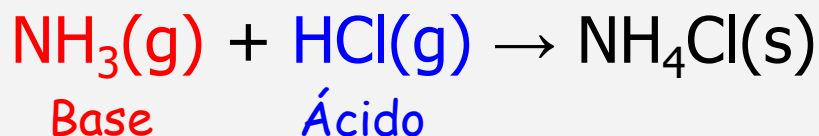
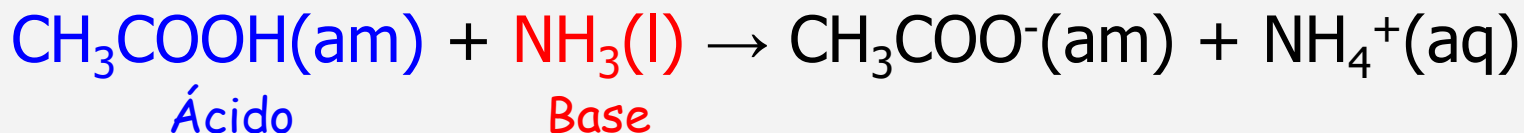
- Pode-se observar que na versão de Brønsted-Lowry sempre há um ácido (doador de  $\text{H}^+$ ) e uma base (aceitador de  $\text{H}^+$ ) numa mesma reação. Na de Arrhenius haviam reações em que só havia a base ou só o ácido. *Na nova versão, ácidos e bases são definidos pela reação ácido-base* (em Arrhenius era pela reação de formação de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ )

# Reações ácido-base\*

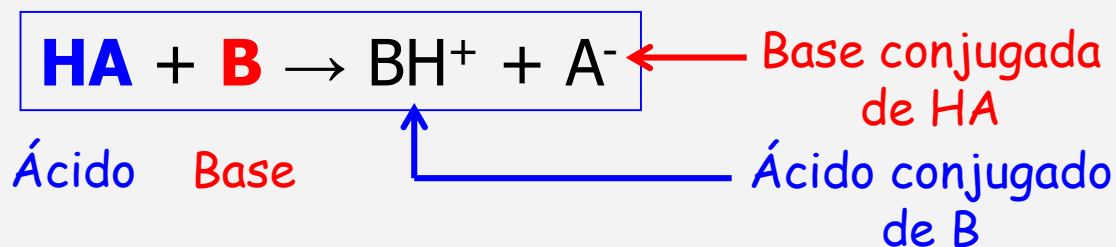


\* A partir de agora considere "ácido" e "base" sinônimos de ácido e base de Brønsted

# Reações ácido-base



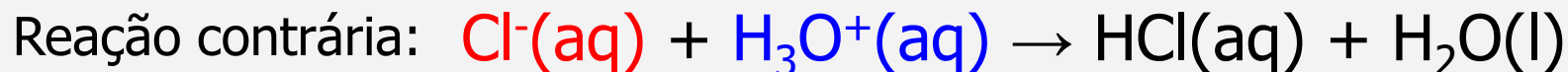
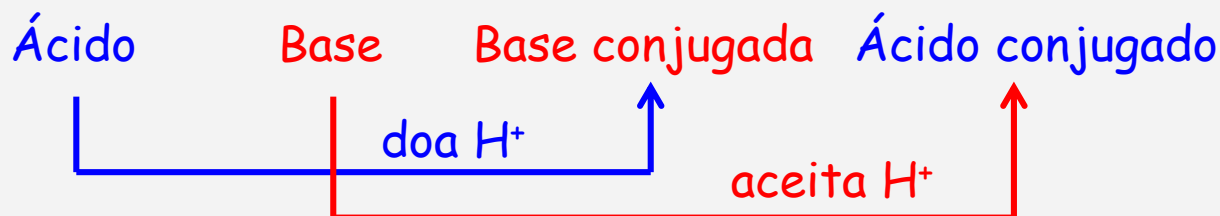
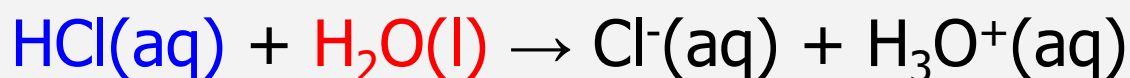
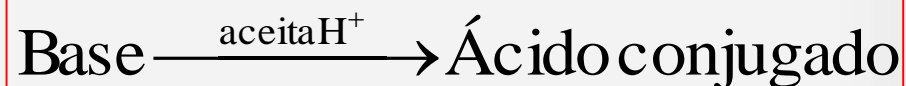
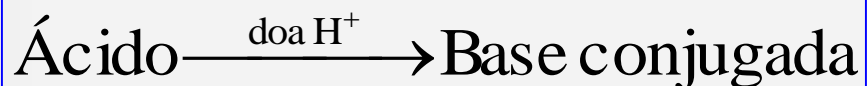
- Esquema básico das reações ácido-base:



Na definição de Arrhenius, HA ou B são  $\text{H}_2\text{O}$ , e o meio sempre é em solução líquida cujo solvente é água.

- Um ácido desprotonado é uma **base conjugada**, e uma base protonada é um **ácido conjugado**.

- É importante definir ácidos e bases conjugados, pois os produtos da reação ácido-base podem, também, atuar como bases e ácidos no sentido contrário da reação.



- A proporção entre a quantidade de formas protonadas e desprotonadas de uma substância definem a sua força como ácido ou base.

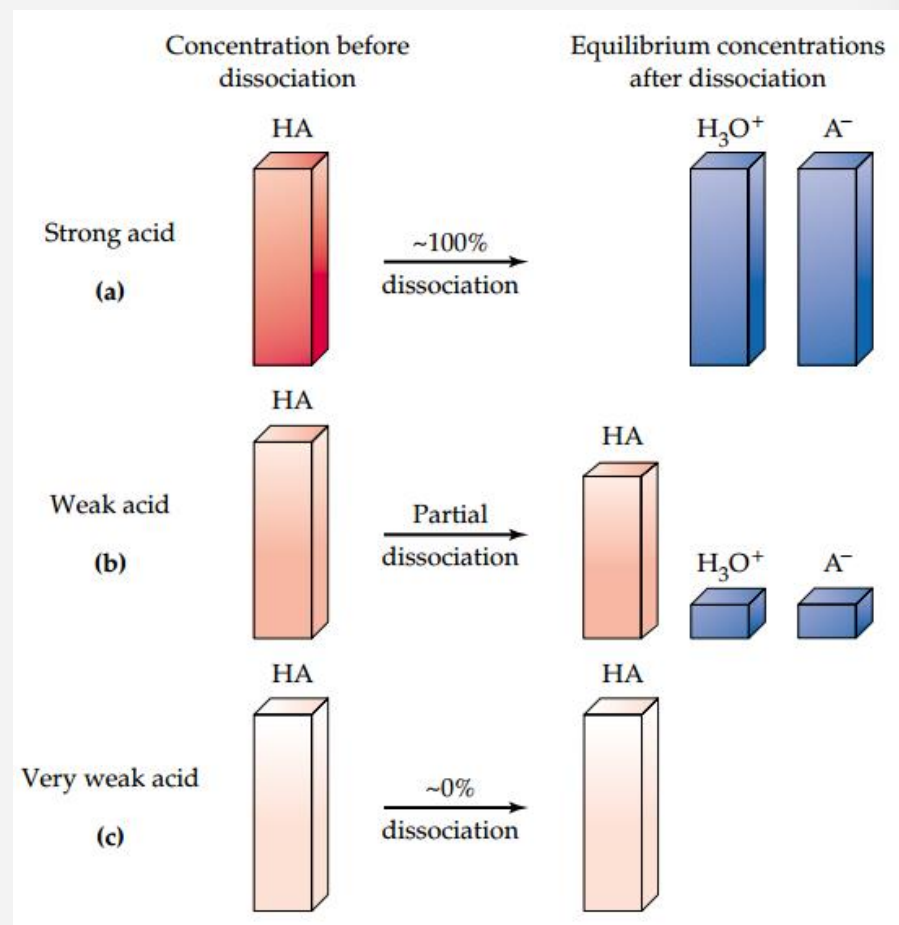
# Força dos ácidos e bases\*

- Quanto mais moléculas desprotonadas de um ácido, mais forte ele é. Quanto mais moléculas protonadas de uma base, mais forte ela é:
  - **Ácido forte:** completamente desprotonado em solução ( $[HA] \ll [A^-]$ );
  - **Ácido fraco:** parcialmente desprotonado em solução ( $[HA] \approx [A^-]$ );
  - **Base forte:** completamente protonada em solução ( $[BH^+] \gg [B]$ );
  - **Base fraca:** parcialmente protonada em solução ( $[BH^+] \approx [B]$ );
- Assim, percebe-se se um ácido é forte, sua base conjugada é fraca, e vice-versa;

\* Depende do solvente. No caso, estudaremos equilíbrios em água, assim veremos a força dos ácidos em comparação com  $H_3O^+$  e das bases em comparação com  $OH^-$

# Força dos ácidos e bases

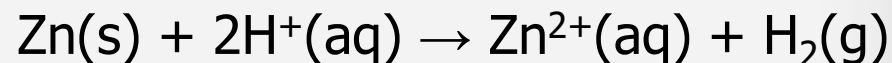
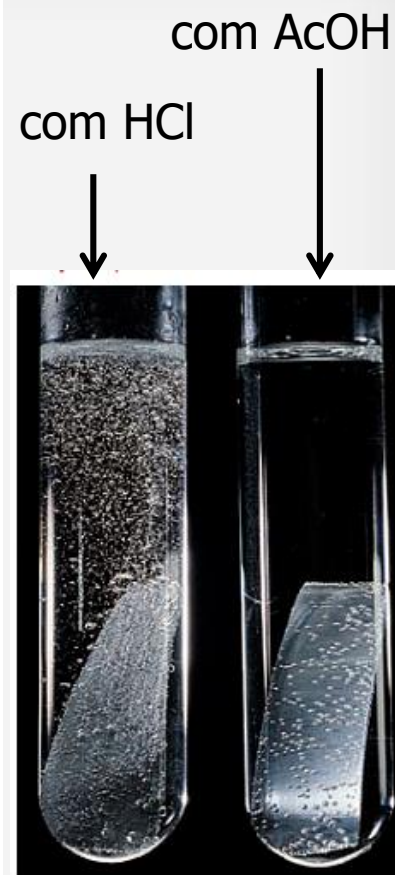
- A proporção depende do solvente, mas focaremos em água;
- A quantidade de  $H^+$  determinará a força do ácido em água:
  - Ácido forte (ou base fraca): muito  $H^+$ ;
  - Ácido fraco (ou base forte): pouco  $H^+$ ;
- A quantidade de  $OH^-$  é inversamente proporcional a de  $H^+$ , por isso bases fortes geram muito  $OH^-$ , que reage com  $H^+$ , diminuindo sua quantidade (levando a pouco  $H^+$ );





**TABLE 15.1**
**Relative Strengths of Conjugate Acid–Base Pairs**

	Acid, HA		Base, A <sup>−</sup>	
Stronger acid	$\text{HClO}_4$ $\text{HCl}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{HNO}_3$	Strong acids. 100% dissociated in aqueous solution.	$\text{ClO}_4^-$ $\text{Cl}^-$ $\text{HSO}_4^-$ $\text{NO}_3^-$	Very weak bases. Negligible tendency to be protonated in aqueous solution.
	$\text{H}_3\text{O}^+$ $\text{HSO}_4^-$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{HNO}_2$ $\text{HF}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $\text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{S}$ $\text{NH}_4^+$ $\text{HCN}$ $\text{HCO}_3^-$	Weak acids. Exist in solution as a mixture of HA, A <sup>−</sup> , and H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> .	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{NO}_2^-$ $\text{F}^-$ $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ $\text{HCO}_3^-$ $\text{HS}^-$ $\text{NH}_3$ $\text{CN}^-$ $\text{CO}_3^{2-}$	Weak bases. Moderate tendency to be protonated in aqueous solution.
Weaker acid	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3$ $\text{OH}^-$ $\text{H}_2$	Very weak acids Negligible tendency to dissociate.	$\text{OH}^-$ $\text{NH}_2^-$ $\text{O}^{2-}$ $\text{H}^-$	Strong bases. 100% protonated in aqueous solution.







# Autoprotólise da água

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Atividade de solvente em soluções diluídas é 1. para esta reação,  $K$  é pequeno, justificando a aproximação

$$K = K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-}$$

Constante de autoprotólise da água

$$K_w = \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) \left( \frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ} \right)$$

Atividade de soluto  $i$  em soluções diluídas é  $[i]/c^\circ$

A 25 °C:

$$K_w = \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) \left( \frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ} \right)$$

$$1,0 \times 10^{-14} = (1,0 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-7})$$

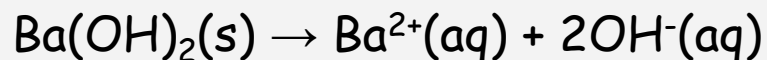
**TABLE 18-2**  $K_w$  at Some Temperatures

Temperature (°C)	$K_w$
0	$1.1 \times 10^{-15}$
10	$2.9 \times 10^{-15}$
25	$1.0 \times 10^{-14}$
37*	$2.4 \times 10^{-14}$
45	$4.0 \times 10^{-14}$
60	$9.6 \times 10^{-14}$

\*Normal human body temperature.

# Autoprotólise da água

- $K_w$  é uma constante de equilíbrio e não muda numa mesma temperatura. Se  $[H^+]$  aumenta ou diminui devido a ácido ou base, a quantidade de  $[OH^-]$  diminui ou aumenta de acordo para que  $K_w$  se mantenha.
- Ex.: Calcule a concentração de  $OH^-$  e de  $H^+$  em uma solução  $0,0030 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Ba(OH)_2$ :
  - Hidróxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos quase que se dissociam completamente em solução. Ou seja, praticamente todo  $Ba(OH)_2$  se dissocia em água para formar  $Ba^{2+}$  e  $OH^-$ . Isso fornece a quantidade de íon hidróxido em solução:



$0,0030 \text{ M}$

$$[OH^-] = 2 \times 0,0030 \text{ M} = 0,0060 \text{ M}$$

$2 \times 0,0030 \text{ M}$  (se dissociação é completa)

$$K_w = ([H^+]/c^\circ)([OH^-]/c^\circ) \Rightarrow [H^+] = c^\circ K_w / [OH^-] = M^2 10^{-14} / (0,0060 \text{ M})$$

$$[H^+] = 1,7 \times 10^{-12} \text{ M}$$

# pH e pOH

- As atividades de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  variam ordens de grandeza, tornando-se mais prático representá-la em escala logarítmica. Assim,  $\text{pX}$  representa  $-\log(a_x)$ , de modo que quanto menor a atividade de  $\text{X}$ , maior seu  $\text{pX}$ . Para o íon hidrônio usamos o pH (potencial hidrogeniônico), e pOH para o íon hidróxido:

$$\begin{array}{ccc} \text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} & & \text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \\ \downarrow & \text{Soluções diluídas} & \downarrow \\ \boxed{\text{pH} = -\log\{[\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ\}} & & \boxed{\text{pOH} = -\log\{[\text{OH}^-]/c^\circ\}} \end{array}$$

- Logo, o pH e pOH da água neutra a 25 °C são 7,0:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log\{1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} / 1 \text{ mol L}^{-1}\} = 7,0 \\ \text{pOH} &= -\log\{1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} / 1 \text{ mol L}^{-1}\} = 7,0 \end{aligned}$$

# pH e pOH

- O pH determina a acidez da solução aquosa:

- pH > 7,0: solução básica;
- pH = 7,0: solução neutra;
- pH < 7,0: solução ácida;

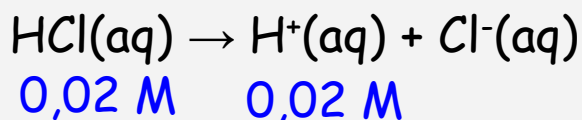
- Calcule o pH das soluções a seguir:

- Ba(OH)<sub>2</sub> com concentração 0,003 M (feito antes):

$$\text{pH} = -\log \{1,7 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} / 1 \text{ mol L}^{-1}\} = 11,77 \quad (\text{básica})$$

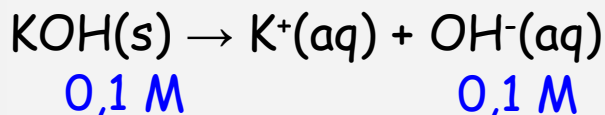
- HCl 0,02 M: **Ácido forte => dissociação completa**

(ácida)



$$\text{pH} = -\log \{0,02 \text{ mol L}^{-1} / 1 \text{ mol L}^{-1}\} = 1,70$$

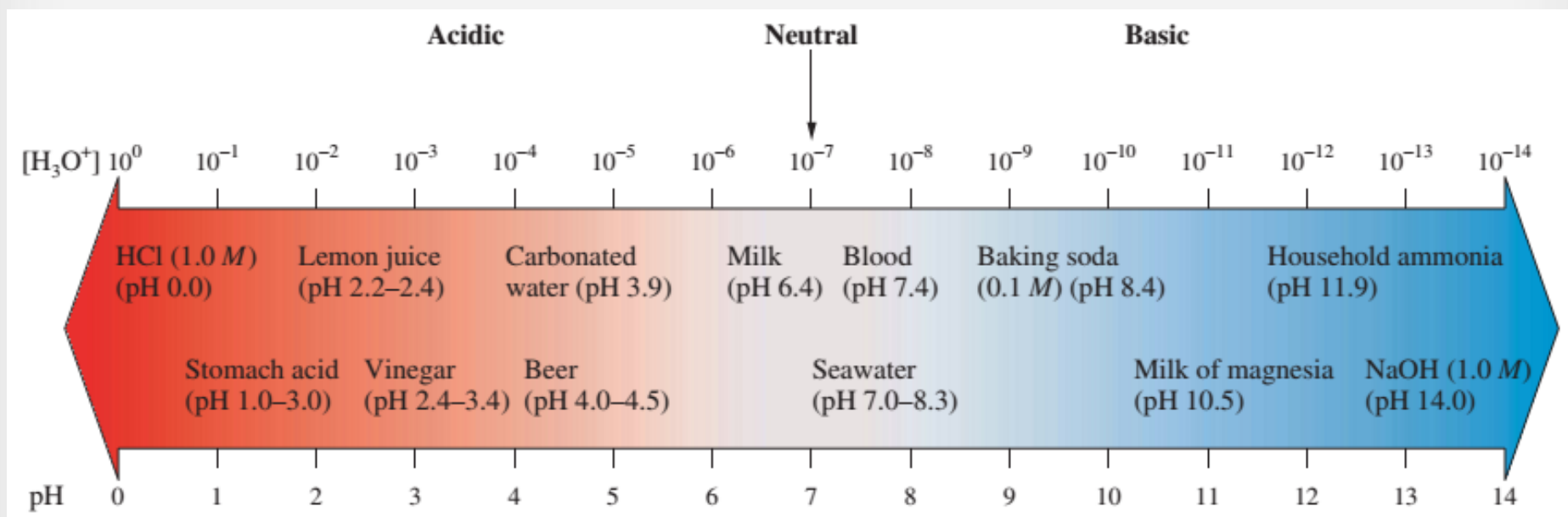
- KOH 0,1 M: **Base forte => dissociação completa**



$$[\text{H}^+] = c^{\circ 2} K_w / [\text{OH}^-] = M^2 10^{-14} / (0,1 \text{ M}) = 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log \{1,0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} / 1 \text{ mol L}^{-1}\} = 13 \quad (\text{básica})$$

# pH e pOH



- Pode-se obter  $[H^+]$  (ou  $[OH^-]$ ) a partir do pH:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} c^o = 10^{-pH} \text{ mol L}^{-1}$$

**Sangue:**  $[H_3O^+] = 10^{-7,4} \text{ M} = 4,0 \times 10^{-8} \text{ M}$

**Leite:**  $[H_3O^+] = 10^{-6,4} \text{ M} = 4,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

**Cerveja:**  $[H_3O^+] = 10^{-4,0} \text{ M} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

# $pK_w$

- pH e pOH estão relacionados, assim como  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  também estão. Se definirmos  $pK_w$  como  $-\log K_w$ :

$$pK_w = -\log K_w = -\log \left[ \left( \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} \right) \left( \frac{[OH^-]}{c^\circ} \right) \right]$$

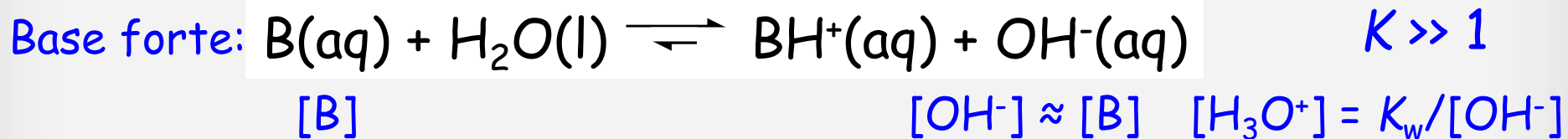
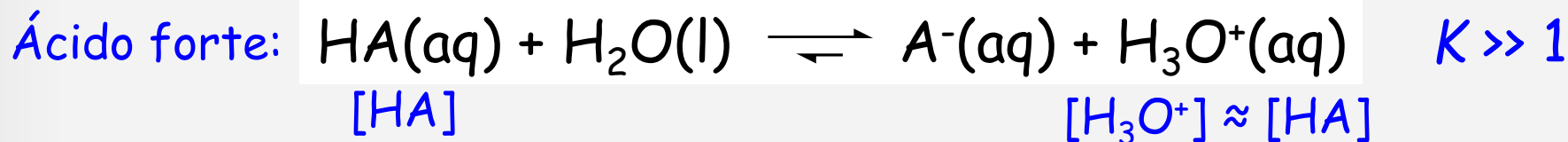
$$pK_w = -\log \left( \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} \right) - \log \left( \frac{[OH^-]}{c^\circ} \right) \longrightarrow \boxed{pK_w = pH + pOH}$$

- Portanto, assim como  $[OH^-]$  deve ser  $K_w/[H^+]$ , o pOH é  $pK_w - pH$ , e vice-versa. Se o pH é 10, o pOH é 4,0, pois  $pK_w = 14$ .
- Ex.: Se o pH de uma solução é 8,0, calcule  $[OH^-]$  usando  $pK_w = 14$ :

$$pH + pOH = pK_w \Rightarrow pOH = pK_w - pH \Rightarrow [OH^-] = 10^{-(pK_w - pH)} c^\circ = 10^{pH - pK_w} c^\circ$$
$$[OH^-] = 10^{8,0 - 14} \text{ mol L}^{-1} = 1,0 \times 10^{-6,0} \text{ mol L}^{-1}$$

# Constante de acidez e basicidade

- O pH de soluções de ácidos fortes como o HCl ou de bases fortes como o NaOH pode ser determinado assumindo dissociação completa dos mesmos.

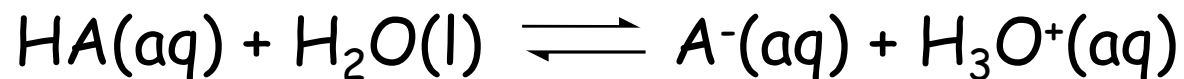


- Entretanto, quando ácidos em bases fracos estão em questão, o equilíbrio de desprotonação (para ácidos) e protonação (para bases) não é muito deslocado para formação de produtos ( $K \ll 1$ ). Neste caso, as concentrações dos íons precisam ser calculadas levando-se em conta as constantes de equilíbrio.



# Constante de acidez e basicidade

- **Constante de acidez ( $K_a$ ):**



$$K = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \xrightarrow{\text{Solução diluída}} K_a = \frac{([\text{A}^-]/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}{([\text{HA}]/c^\circ)}$$

- Em ácidos fracos,  $K_a \ll 1$ , indicando a pouca espontaneidade da desprotonação de HA;
- Em ácidos fortes,  $[\text{HA}]$  é tão pequena que dificulta a obtenção de  $K_a$  nestes casos, pois gera um erro muito grande (observe que  $[\text{HA}]$  fica no denominador, gerando um valor grande e impreciso de  $K_a$  quando pequeno). Por isso muitas vezes estes não são tabelados;

**TABLE 7.2** Values of  $K_a$  for Some Common Monoprotic Acids

Formula	Name	Value of $K_a$
$\text{HSO}_4^-$	Hydrogen sulfate ion	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HClO}_2$	Chlorous acid	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	Monochloroacetic acid	$1.35 \times 10^{-3}$
$\text{HF}$	Hydrofluoric acid	$7.2 \times 10^{-4}$
$\text{HNO}_2$	Nitrous acid	$4.0 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetic acid	$1.8 \times 10^{-5}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hydrated aluminum(III) ion	$1.4 \times 10^{-5}$
$\text{HOCl}$	Hypochlorous acid	$3.5 \times 10^{-8}$
$\text{HCN}$	Hydrocyanic acid	$6.2 \times 10^{-10}$
$\text{NH}_4^+$	Ammonium ion	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{HOC}_6\text{H}_5$	Phenol	$1.6 \times 10^{-10}$

 $\text{p}K_a$ 

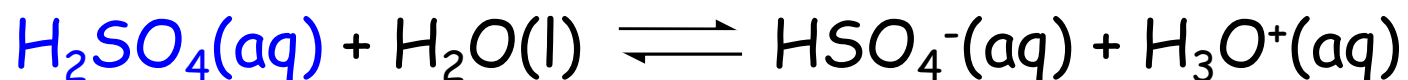
Increasing acid strength

- Como  $K_a$  varia ordens de grandeza entre ácidos fracos, é comum representar a força dos ácidos usando o valor de  $\text{p}K_a$  ao invés disso:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

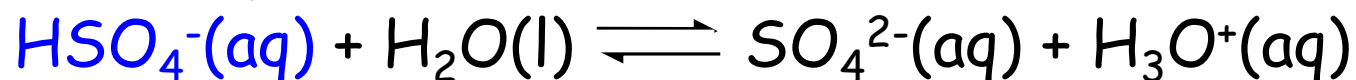
- Deste modo, quando menor o  $K_a$  (e mais fraco o ácido), maior o valor de seu  $\text{p}K_a$ .

- Alguns ácidos, chamados de **polipróticos**, possuem mais de um hidrogênio ácido. O primeiro próton é sempre mais ácido, e as bases conjugadas da primeira desprotonação são ácidos mais fracos que o primeiro:



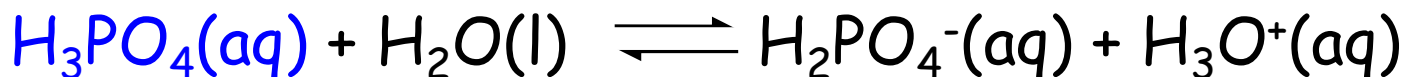
$\text{pK}_{\text{a}1}$  muito  
pequeno

Ácido forte



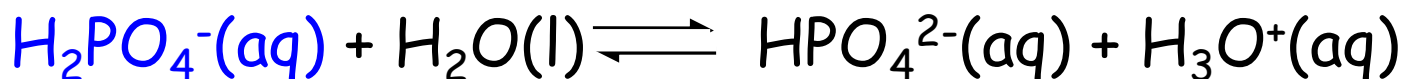
$\text{pK}_{\text{a}2} = 1,9$

Ácido fraco



$\text{pK}_{\text{a}1} = 2,12$

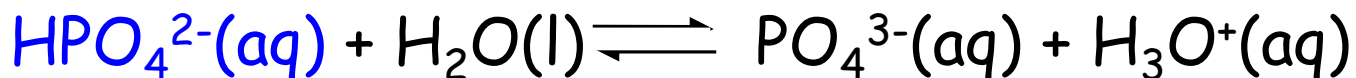
Ácido fraco



$\text{pK}_{\text{a}2} = 7,21$

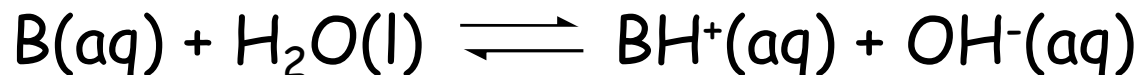
Ácidos

mais fracos



$\text{pK}_{\text{a}3} = 12,32$

- **Constante de basicidade ( $K_b$ ):**



$$K = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B a_{H_2O}} \xrightarrow{\text{Solução diluída}} K_b = \frac{([BH^+]/c^\circ)([OH^-]/c^\circ)}{([B]/c^\circ)}$$

- Em bases fracas,  $K_b \ll 1$ , indicando a pouca espontaneidade da protonação de B;

**TABLE 7.3** Values of  $K_b$  for Some Common Weak Bases

Name	Formula	Conjugate Acid	$K_b$
Ammonia	$NH_3$	$NH_4^+$	$1.8 \times 10^{-5}$
Methylamine	$CH_3NH_2$	$CH_3NH_3^+$	$4.38 \times 10^{-4}$
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$	$C_2H_5NH_3^+$	$5.6 \times 10^{-4}$
Aniline	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$	$3.8 \times 10^{-10}$
Pyridine	$C_5H_5N$	$C_5H_5NH^+$	$1.7 \times 10^{-9}$

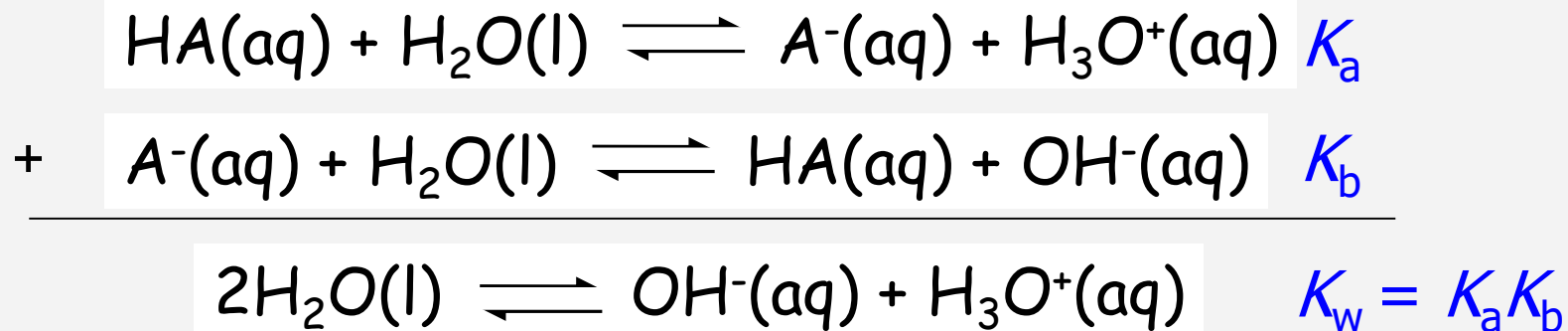
- Como  $K_b$  varia ordens de grandeza entre bases fracos, é comum representar sua força usando o valor de  $pK_b$  ao invés disso:

$$pK_b = -\log K_b$$

- Deste modo, quando menor o  $K_b$  (e mais fraca a base), maior o valor de seu  $pK_b$ .
- Ex.: Diga qual é o ácido ou base mais forte:
  - $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $pK_a = 4,74$ ) e  $\text{HF}$  ( $pK_a = 3,46$ );
  - $\text{NH}_3$  ( $pK_b = 4,74$ ) e  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  ( $pK_b = 3,36$ );
  - $\text{F}^-$  ( $pK_b = 10,85$ ) e  $\text{CN}^-$  ( $pK_b = 4,70$ );
  - $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $pK_a = 15,54$ ) e  $\text{HCN}$  ( $pK_a = 9,31$ );

# Gangorra da conjugação

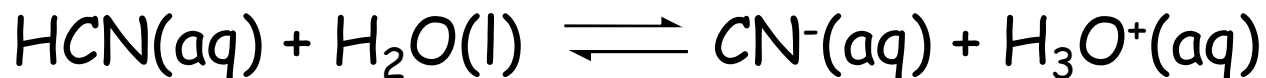
- O  $pK_a$  de um ácido está relacionado com  $pK_b$  de sua base conjugada. Isto é, a facilidade com que um ácido perde seu próton para a água (gerando  $H_3O^+$ ) está relacionada com a facilidade com a qual sua base conjugada ( $A^-$ ) retira um próton da água (gerando  $OH^-$ ):



$$-\log K_w = -\log(K_a K_b) = -\log K_a - \log K_b \Rightarrow \boxed{pK_w = pK_a + pK_b}$$

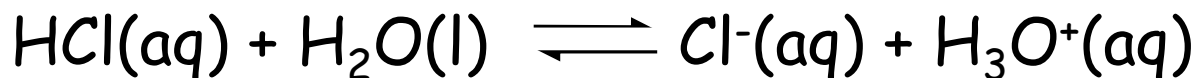
# Gangorra da conjugação

- Logo, como  $pK_w$  é constante, se um ácido é forte ( $pK_a$  baixo) sua base conjugada é fraca ( $pK_b$  alto); analogamente, uma base forte ( $pK_b$  alto) possui um ácido conjugado fraco ( $pK_a$  baixo);



Ácido fraco ( $pK_a$  alto)

Base conjugada forte ( $pK_b$  baixo)



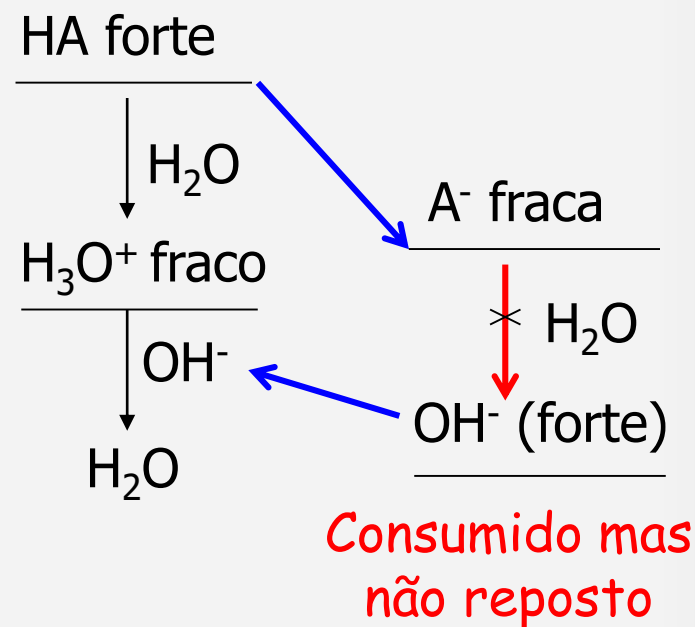
Ácido forte ( $pK_a$  baixo)

Base conjugada fraca

- Sendo possível inferir, portanto, que  $\text{CN}^-$  é uma base mais forte que  $\text{Cl}^-$ ;

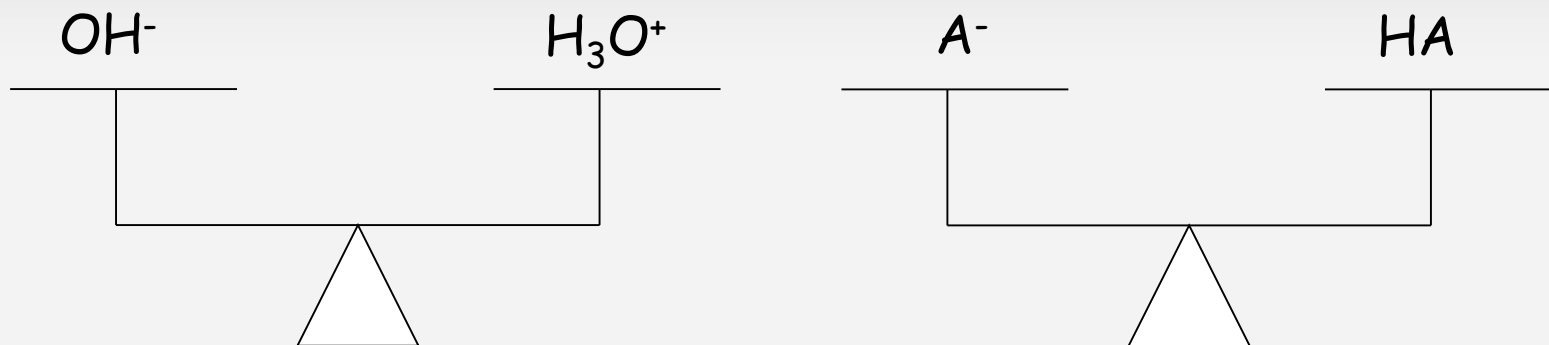
# Gangorra da conjugação

- Em solução possuímos os ácidos HA e  $\text{H}_3\text{O}^+$ , e as bases  $\text{A}^-$  e  $\text{OH}^-$ . **A solução tenderá para o ácido mais fraco e a base mais fraca.** Ou seja, se HA é forte (e  $\text{A}^-$  é fraca), o próton ficará com o ácido mais fraco ( $\text{H}_3\text{O}^+$ , que por isso estará em grande quantidade), e a base que restará será a mais fraca (no caso, o  $\text{A}^-$ , em grande quantidade), e tanto o ácido forte (HA) quanto a base forte ( $\text{OH}^-$ ) estarão em pequena quantidade na solução. O HA porque preferencialmente protona a água, e o  $\text{OH}^-$  porque o  $\text{A}^-$  não possui capacidade de deprotonar a água;



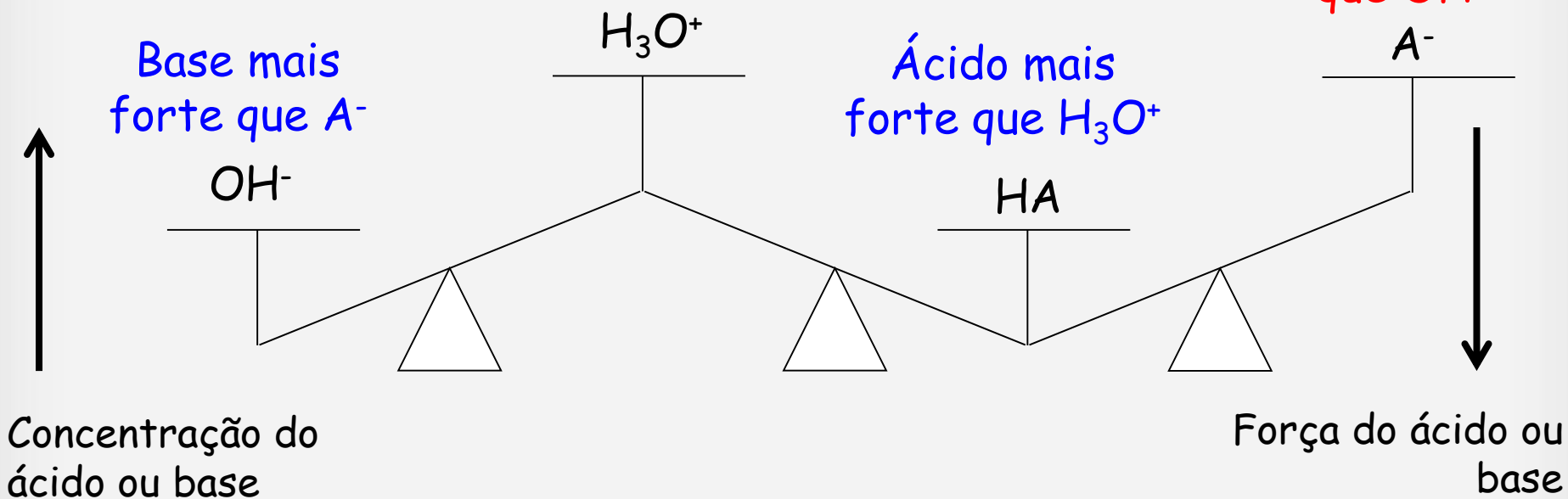
Baixa concentração de  
HA e  $\text{OH}^-$  (fortes)  
Alta concentração de  $\text{A}^-$  e  
 $\text{H}_3\text{O}^+$  (fracos)





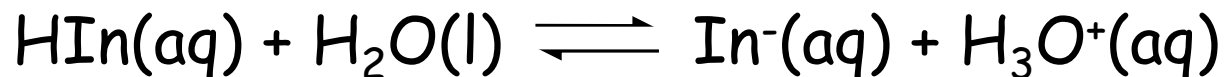
Ácido mais fraco que  $\text{HA}$

Base mais fraca que  $\text{OH}^-$



# Indicadores

- Ácidos fracos cuja forma protonada,  $\text{HIn}$ , possui uma cor diferentes da forma desprotonada,  $\text{In}^-$ . Usados para indicar acompanhar mudanças no pH (ou indicar que ele está abaixo ou acima de certa faixa).



Cor A

Cor B

$$K_a = \frac{([\text{In}^-]/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}{([\text{HIn}]/c^\circ)}$$

$$\longrightarrow \frac{([\text{In}^-]/c^\circ)}{([\text{HIn}]/c^\circ)} = \frac{K_a}{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}$$

- A intensidade da cor é proporcional a concentração de cada espécie, logo a dominância de uma cor ou outra vai depender da proporção de cada uma, que depende de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , ou seja, do pH.

# Indicadores

- **Ex.:** vermelho de metila: HIn é vermelho e In<sup>-</sup> é amarelo:



- Se pH é ácido o suficiente (digamos 2,0), a forma ácida predomina. Neste caso  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ , logo:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)} = \frac{1,0 \times 10^{-5}}{10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-3} = \frac{1}{1000} \quad \text{Cor predominante é vermelho}$$

$$[\text{HIn}] = 1000 [\text{In}^-] \gg [\text{In}^-]$$

- Se pH é básico o suficiente (digamos 8,0), a forma básica predomina. Neste caso  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ M}$ , logo:

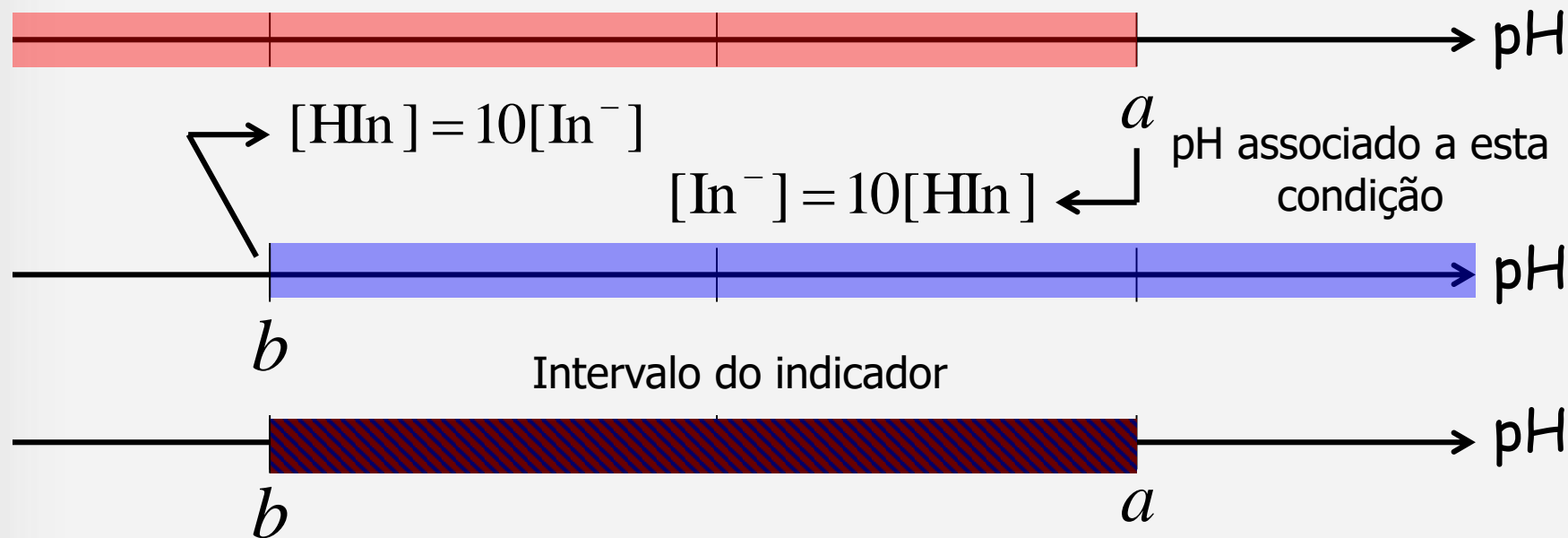
$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)} = \frac{1,0 \times 10^{-5}}{10^{-8}} = 1,0 \times 10^3 = \frac{1000}{1}$$

Cor predominante é amarela

$$[\text{In}^-] = 1000 [\text{HIn}] \gg [\text{HIn}]$$

- Se passarmos do pH = 2,0 para o pH = 8,0, o olho humano só detectará uma mudança de cor quando as concentrações das espécies forem aproximadamente 10 vezes a da outra. Ou seja, em pH 2  $[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$ , mas a partir do momento em que  $[\text{HIn}] = 10[\text{In}^-]$ , começamos a detectar a presença da cor referente ao  $\text{In}^-$ . Chega um ponto em que  $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ , e vemos uma mistura da cor das duas, depois com o aumento do pH a espécie  $\text{In}^-$  passa a predominar, e a partir de  $[\text{In}^-] > 10[\text{HIn}]$ , não será mais possível detectar a cor associada a espécie  $\text{HIn}$  na solução.

- Assim, o intervalo de pH de mudança de uma cor para outra (como observamos) pode ser estabelecido:



$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{10}{1} = \frac{K_a}{([H_3O^+]/c^o)} = \frac{K_a}{(10^{-a}c^o/c^o)} \Rightarrow 10^{-a} = \frac{K_a}{10}$$

$$\Rightarrow -\log(10^{-a}) = -\log\left(\frac{K_a}{10}\right) = -\log(K_a) + \log(10) \Rightarrow a = pK_a + 1$$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10} = \frac{K_a}{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)} = \frac{K_a}{(10^{-b} c^\circ / c^\circ)} \Rightarrow 10^{-b} = 10K_a$$

$$\Rightarrow -\log(10^{-b}) = -\log(10K_a) = -\log(K_a) - \log(10) \Rightarrow b = \text{p}K_a - 1$$

- O intervalo de pH entre  $a$  e  $b$  está associado a faixa na qual o olho humano pode distinguir a variação das concentrações das duas formas do indicador. A partir de  $a$  (associado a  $[\text{In}^-] = 10[\text{HIn}]$ ) detectamos a forma básica em excesso. A partir de  $b$  (associado a  $[\text{HIn}] = 10[\text{In}^-]$ ) detectamos a forma ácida em excesso. Assim a faixa de variação na coloração do indicador é:

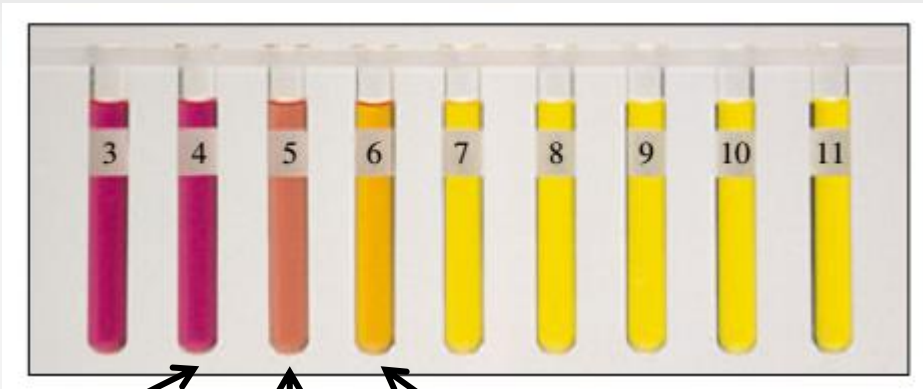
$$b < \text{pH} < a \Rightarrow \text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$$

- Quando  $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$ ,  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , o chamado **ponto final do indicador**.

# Vermelho de metila

$$K_a = 1,0 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = 5,0$$

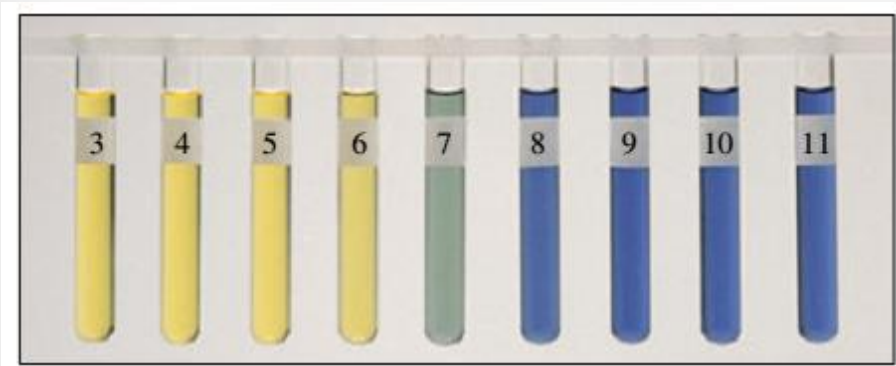


$$[HIn] = 10[In^-] \quad [HIn] = [In^-] \quad [In^-] = 10[In^-]$$

$pH = pK_a - 1 = 4,0$   
 Cor do HIn

$pH = pK_a = 5,0$   
 Mistura das cores

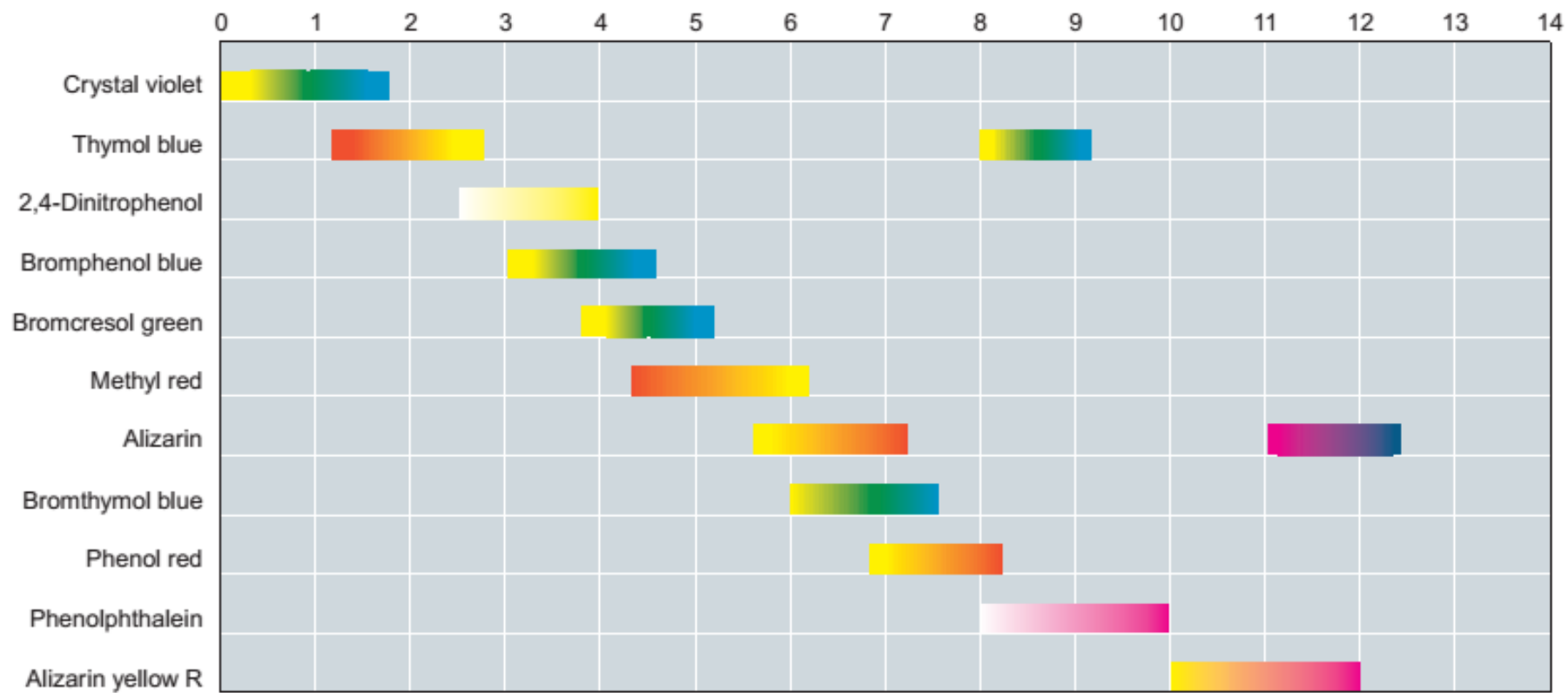
$pH = pK_a + 1 = 6,0$   
 Cor do In<sup>-</sup>



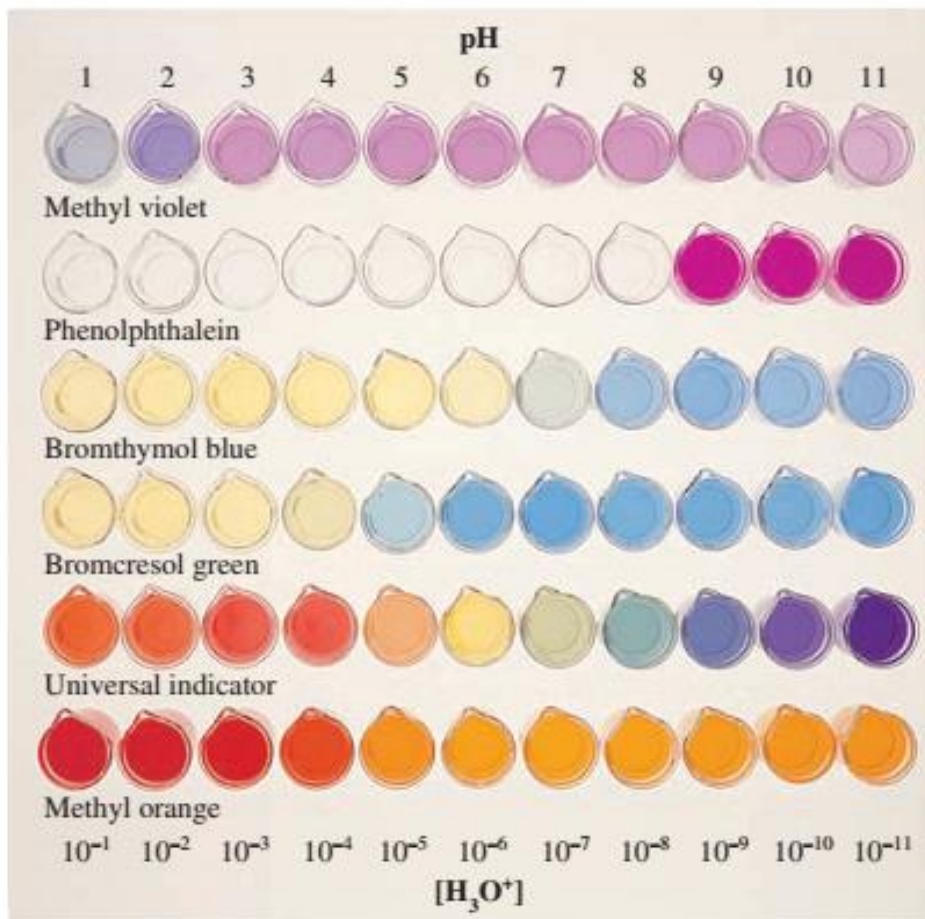
Azul de bromotimol (pK<sub>a</sub> = 7,1)



Fenolftaleína (pK<sub>a</sub> = 9,4)







**Table 17.1** Some Common Acid-Base Indicators

Indicator	Color		pH Range*
	In Acid	In Base	
Thymol blue	Red	Yellow	1.2–2.8
Bromophenol blue	Yellow	Bluish purple	3.0–4.6
Methyl orange	Orange	Yellow	3.1–4.4
Methyl red	Red	Yellow	4.2–6.3
Chlorophenol blue	Yellow	Red	4.8–6.4
Bromothymol blue	Yellow	Blue	6.0–7.6
Cresol red	Yellow	Red	7.2–8.8
Phenolphthalein	Colorless	Reddish pink	8.3–10.0

\*The pH range is defined as the range over which the indicator changes from the acid color to the base color.



Geralmente são usados para acompanhar mudanças de pH, mas podem ser usados em medidas absolutas aproximadas quando muitos indicados são misturados (indicador universal)



# Soluções de ácidos fracos

- Como dito anteriormente, a quantidade  $[HA]$  em relação a  $[A^-]$  está relacionada a força do ácido. Podemos definir uma percentagem de **desprotonação** que indique essa força:

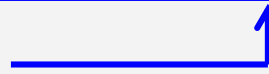
$$f_a(\%) = \frac{[A^-]}{[HA]_0} \times 100\%$$

Fração de  
desprotonação  
percentual do ácido

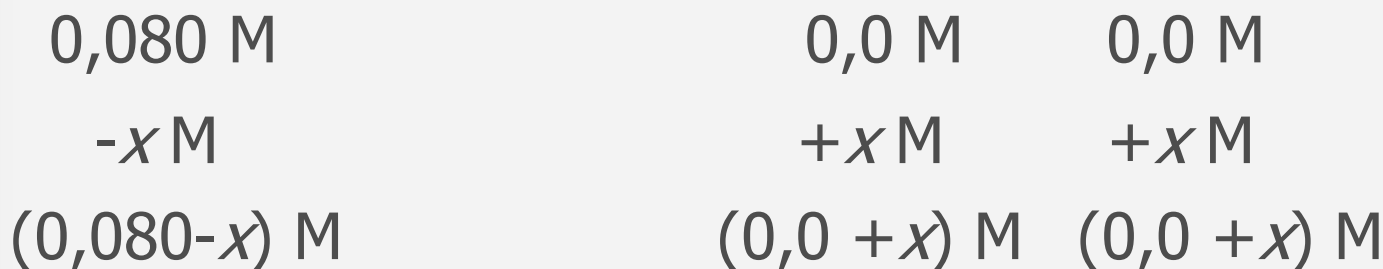
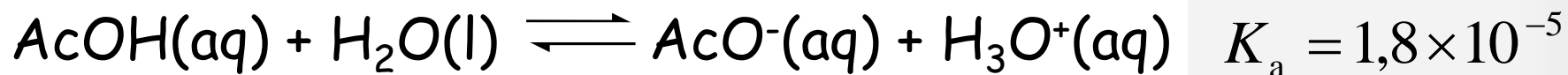
Concentração inicial  
do ácido

Como  $0 \leq [A^-] \leq [HA]_0$ , a percentagem de desprotonação do ácido vai de 0 (ácidos fracos) a 100% (ácidos fortes)

$$f_a(\%) = \frac{[H_3O^+]}{[HA]_0} \times 100\%$$

- Como em meio aquoso  $[A^-] = [H_3O^+]$ : 
- Se obtermos  $[H_3O^+]$  para o ácido fraco (através de seu equilíbrio), podemos calcular o pH e  $f_a(\%)$  para tal.

- Calcule o pH e percentagem de desprotonação do  $\text{CH}_3\text{COOH}$  em uma solução de 0,080 M, sabendo que  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ .



$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \left\{ \frac{([\text{AcO}^-]/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}{([\text{AcOH}]/c^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,080 - x}$$

- $K_a$  pequeno, assumo  $0,080 \gg x$ , e depois confiro.

$$K_a = \frac{x^2}{0,080 - x} \approx \frac{x^2}{0,080} \Rightarrow x = \sqrt{0,080 \times K_a} = \sqrt{0,080 \times 1,8 \times 10^{-5}} = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{AcOH}] = (0,080 - 1,2 \times 10^{-3}) \text{ M} = (0,080 - 0,0012) \text{ M} \approx 0,08 \text{ M}$$



$$0,080 \times 0,05 = 0,004 > 0,0012$$

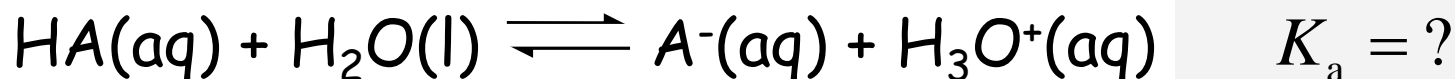
Aproximação válida (x inferior a 5% de 0,08)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ M} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ) = -\log(1,2 \times 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,92$$

$$f_a(\%) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_0} \times 100\% = \frac{1,2 \times 10^{-3} \text{ M}}{0,080 \text{ M}} \times 100\% = 1,5\%$$

- Pode-se também calcular a constante de equilíbrio a partir do pH e da concentração inicial do ácido.
- Ex.: Obtenha o  $K_a$  (e o  $\text{p}K_a$ ) do ácido mandélico sabendo que, quando na concentração inicial de 0,010 M, o pH da solução é 2,95.



1) Use o pH para calcular  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ M} = 10^{-2,95} \text{ M} = 1,122 \times 10^{-3} \text{ M}$$

2) Expresse  $K_a$  em função de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :

$$K_a = \left\{ \frac{([\text{A}^-]/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}{([\text{HA}]/c^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)^2}{([\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+])/c^\circ} \right\}_{\text{eq}}$$

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

$$[\text{HA}]_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \Rightarrow [\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - [\text{A}^-] = [\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

3) Obtenha  $K_a$  substituindo os valores de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :

$$K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)^2}{([\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+])/c^\circ} = \frac{(1,122 \times 10^{-3})^2}{0,010 - 1,122 \times 10^{-3}} = 1,42 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1,42 \times 10^{-4}) = 3,85$$

# Soluções de bases fracas

- Assim como em ácidos, define-se a força através de um percentual, só que de **protonação** para bases, tão alto quanto mais forte for a base:

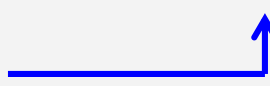
$$f_b(\%) = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]_0} \times 100\%$$

Fração de  
protonação  
percentual da base

Concentração inicial  
da base

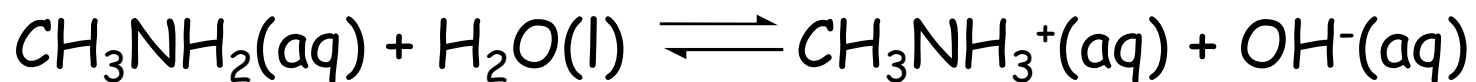
Como  $0 \leq [\text{BH}^+] \leq [\text{B}]_0$ , a percentagem de protonação da base vai de 0 (bases fracas) a 100% (bases fortes)

$$f_b(\%) = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]_0} \times 100\%$$

- Como em meio aquoso  $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ : 
- Se obtermos  $[\text{OH}^-]$  para a base fraca (através de seu equilíbrio), podemos calcular o pH (através do pOH) e  $f_b(\%)$  para tal.



- Calcule o pH e percentagem de protonação da  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  em uma solução de 0,20 M, sabendo que  $K_b = 3,6 \times 10^{-4}$ .



0,20 M

0,0 M

0,0 M

-x M

+x M

+x M

(0,20-x) M

(0,0 + x) M

(0,0 + x) M

$$K_b = 3,6 \times 10^{-4} = \left\{ \frac{([\text{CH}_3\text{NH}_3^+]/c^\circ)([\text{OH}^-]/c^\circ)}{([\text{CH}_3\text{NH}_2]/c^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,20 - x}$$

- $K_b$  pequeno, assumimos  $0,20 \gg x$ , e depois conferimos.

$$K_b = \frac{x^2}{0,20 - x} \approx \frac{x^2}{0,20} \Rightarrow x = \sqrt{0,20 \times K_b} = \sqrt{0,20 \times 3,6 \times 10^{-4}} = 8,49 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = (0,20 - 8,49 \times 10^{-3}) \text{ M} = (0,20 - 0,00849) \text{ M} \approx 0,20 \text{ M}$$



$$0,20 \times 0,05 = 0,01 > 0,00849$$

Aproximação válida (x inferior a 5% de 0,20)

$$[\text{OH}^-] = x \text{ M} = 8,49 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\log([\text{OH}^-] / c^\circ) = -\log(8,49 \times 10^{-3})$$

$$\text{pOH} = 2,07$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14,00 - 2,07 = 11,93$$

$$f_b(\%) = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]_0} \times 100\% = \frac{8,49 \times 10^{-3} \text{ M}}{0,20 \text{ M}} \times 100\% = 4,24\%$$

- A percentagem de protonação da ocitilamina em uma solução 0,100 M em água é 6,7 %. Qual é o pH da solução? Qual o  $K_b$  da ocitilamina?
  - **R:** pH = 11,83;  $K_b = 4,81 \times 10^{-4}$



$$f_b(\%) = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{B}]_0} \times 100\% = 6,7\%$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{B}]_0 \times f_b(\%)}{100\%} = \frac{0,100 \text{ M} \times 6,7\%}{100\%} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]/c^\circ) = -\log(6,7 \times 10^{-3}) = 2,174$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14,00 - 2,174 = 11,83$$

$$K_b = \left\{ \frac{([\text{BH}^+]/c^\circ)([\text{OH}^-]/c^\circ)}{([\text{B}]/c^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{([\text{OH}^-]/c^\circ)^2}{([\text{B}]_0 - [\text{OH}^-])/c^\circ} \right\}_{\text{eq}}$$

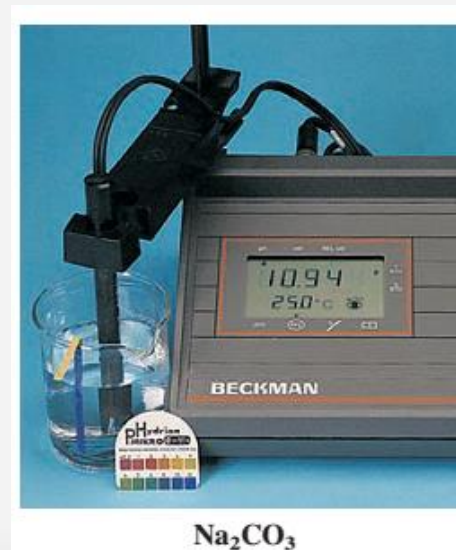
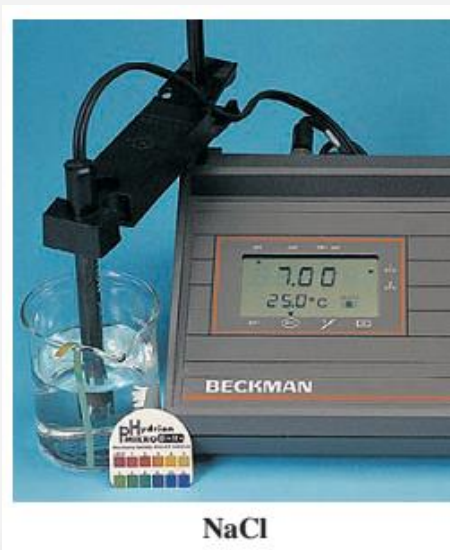
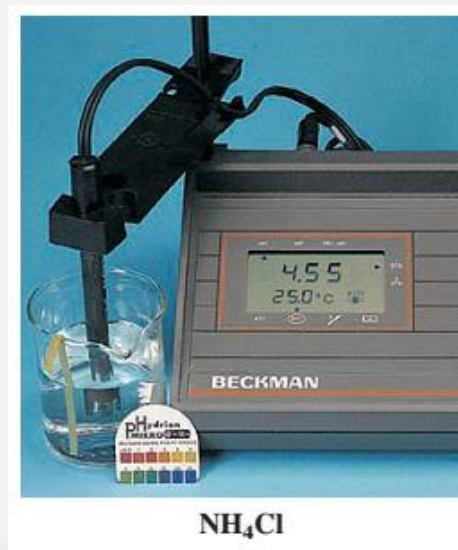
$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{BH}]_0 = [\text{BH}^+] + [\text{B}] \Rightarrow [\text{B}] = [\text{B}]_0 - [\text{BH}^+] = [\text{B}]_0 - [\text{OH}^-]$$

$$K_b = \frac{(6,7 \times 10^{-3})^2}{0,100 - 6,7 \times 10^{-3}} = 4,81 \times 10^{-4}$$

# Sais ácidos e básicos

- Alguns sais, ao se dissociarem, alteram o pH da solução, pois seus cátions (mais raramente ânions) podem atuar como ácidos (doar prótons, caso os possuam), e os ânions podem atuar como base (abstraindo prótons da água);



# Sais ácidos e básicos

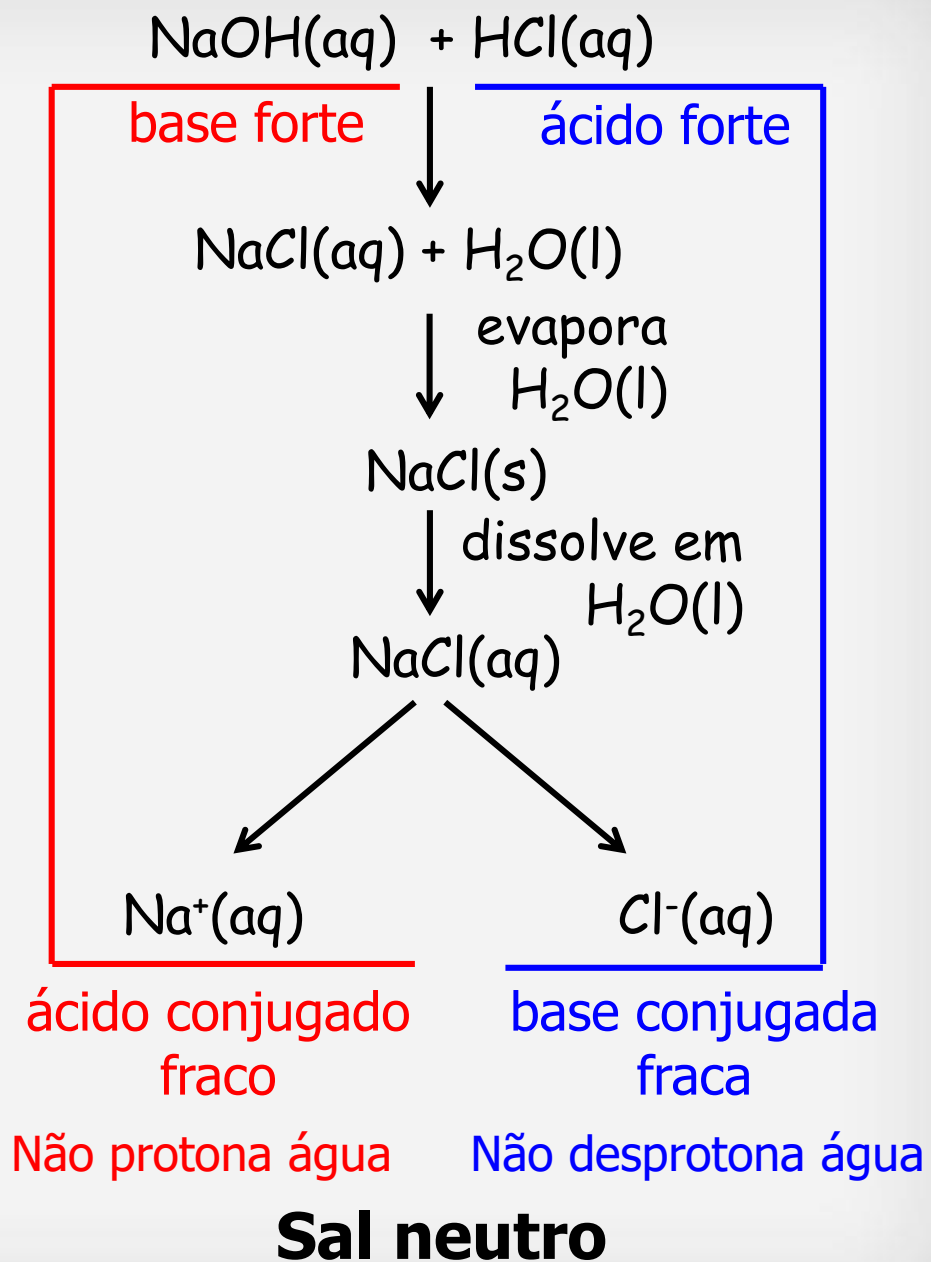
- Se os cátions e ânions não atuam como ácidos e bases, ou atuam doando e retirando prótons numa mesma proporção (ou seja, a força do cátion como ácido é equivalente a do ânion como base), o sal ao se dissolver em água não altera seu pH, sendo chamado de **sal neutro**.
- **Sais ácidos** possuem cátions ácidos, que doam prótons para a água, diminuindo o pH;
- **Sais básicos** possuem ânions básicos, que abstraem prótons da água, gerando  $\text{OH}^-$ , diminuindo o pOH e aumentando o pH;

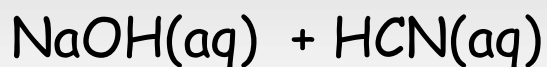
- Cátions podem ser ácidos por:

- serem ácidos conjugados fortes de bases fracas;
- Gerarem complexos que doam prótons (com íons metais pequenos e muito carregados no centro);

- Ânions podem ser básicos por:

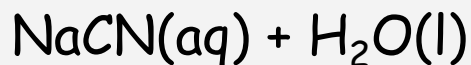
- serem bases conjugadas fortes de ácidos fracos;





base forte

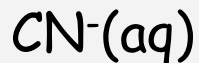
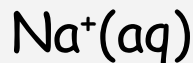
ácido fraco



evapora  
 $\text{H}_2\text{O(l)}$



dissolve em  
 $\text{H}_2\text{O(l)}$



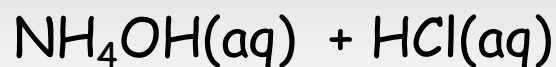
ácido conjugado  
fraco

base conjugada  
forte

Não protona água

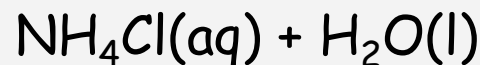
Desprotona água

**Sal básico**

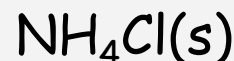


base fraca

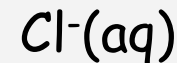
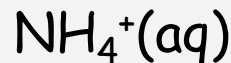
ácido forte



evapora  
 $\text{H}_2\text{O(l)}$



dissolve em  
 $\text{H}_2\text{O(l)}$



ácido conjugado  
forte

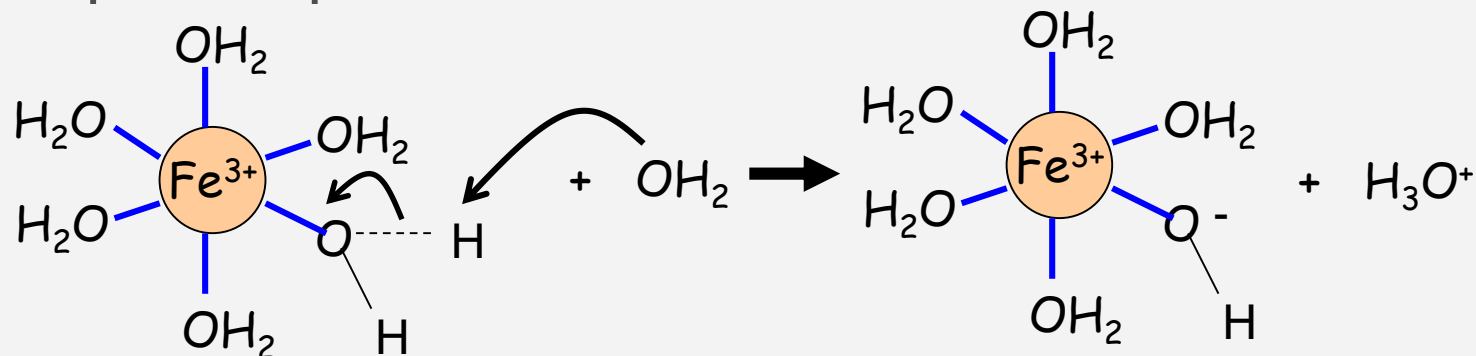
base conjugada  
fraca

Protona água

Não desprotona água

**Sal ácido**

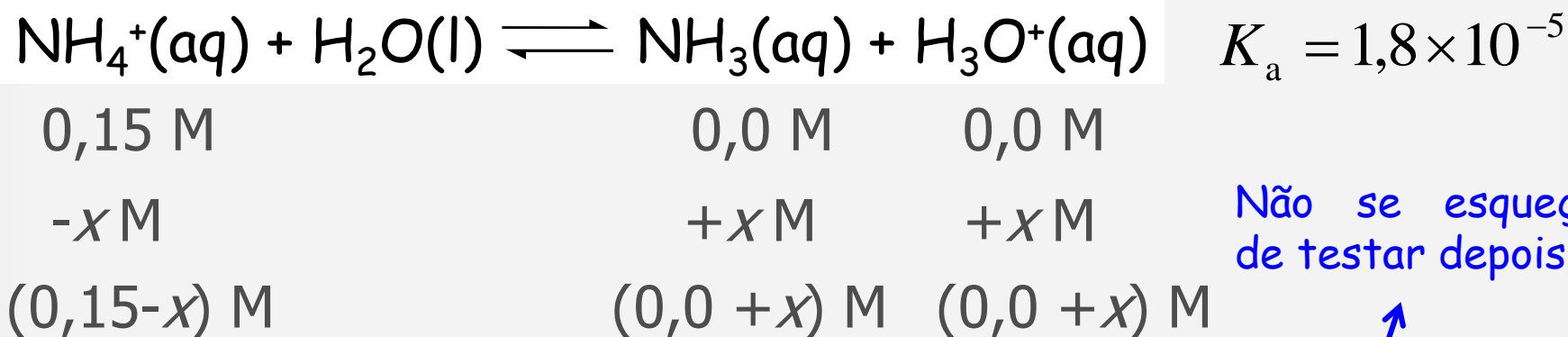
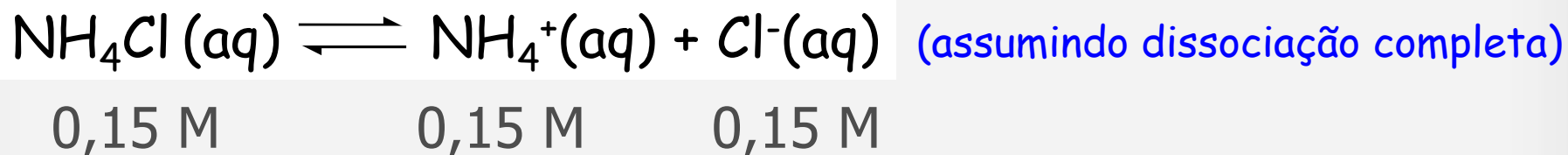
- Cátions ácidos sem prótons para doar o fazem a partir da água que complexa com o metal:



- Tais cátions são  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- Íons de metais alcalinos e alcalino terrosos formam complexos que não são passivos de doar prótons (íons grandes, carga pequena), por isso são "cátions neutros";
- Cátions não atuam como base, por serem carregados positivamente, e repelirem eletricamente o  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;
- Ânions raramente atuam como ácido, como no caso do  $\text{HSO}_4^-$  e do  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

# pH de solução com um sal com um cátion ácido

- Qual o pH de uma solução 0,15 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?



Não se esqueça  
de testar depois

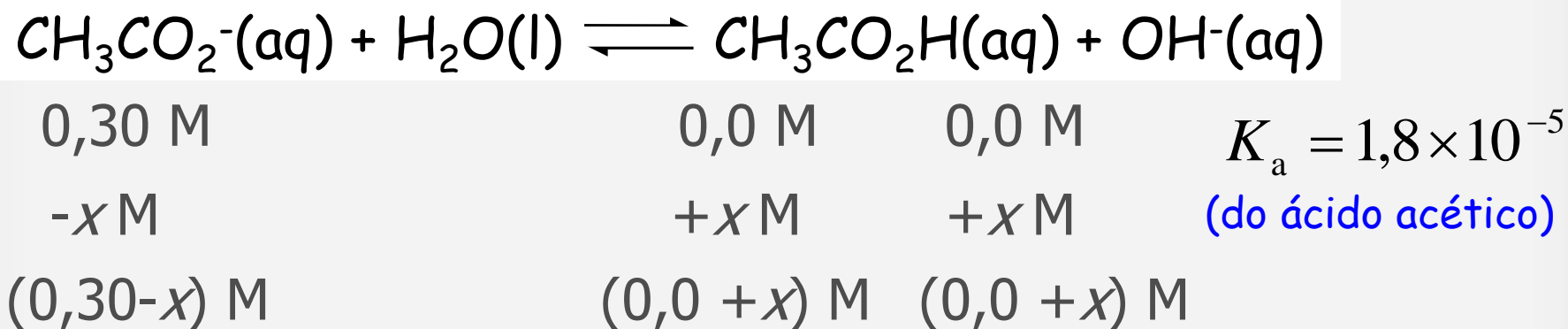
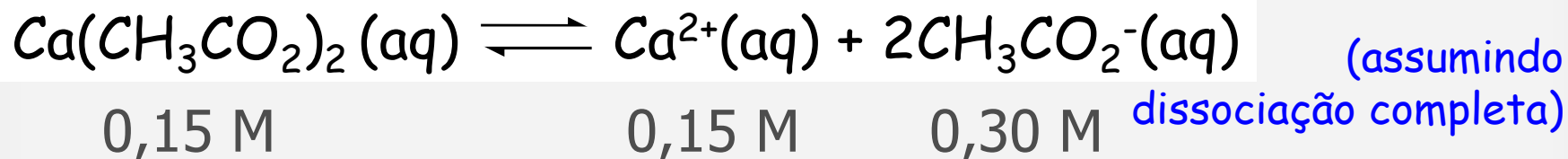
$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \left\{ \frac{([\text{NH}_3]/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}{([\text{NH}_4^+]/c^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \frac{x^2}{0,15-x} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

$$x = 1,643 \times 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ) = 2,78$$



# pH de solução com um sal com um ânion básico

- Qual o pH de uma solução 0,15 M de  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ?



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10} = \left\{ \frac{([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] / c^\circ)([\text{OH}^-] / c^\circ)}{([\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / c^\circ)} \right\}_{\text{eq}}$$

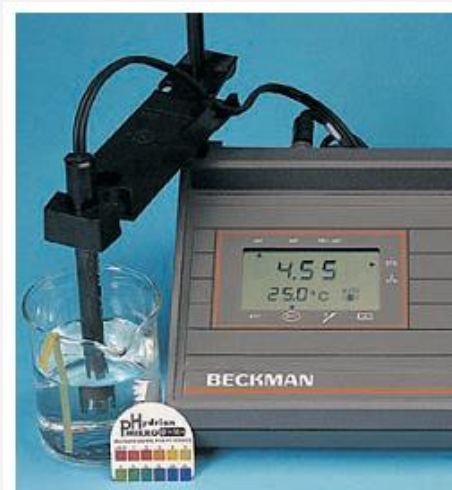


$$K_b = \frac{x^2}{0,30 - x} \approx \frac{x^2}{0,30} \Rightarrow x = \sqrt{0,30 \times K_b} = \sqrt{0,30 \times 5,6 \times 10^{-10}} = 1,296 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]/c^\circ) = -\log(x) = -\log(1,296 \times 10^{-5}) = 4,89$$

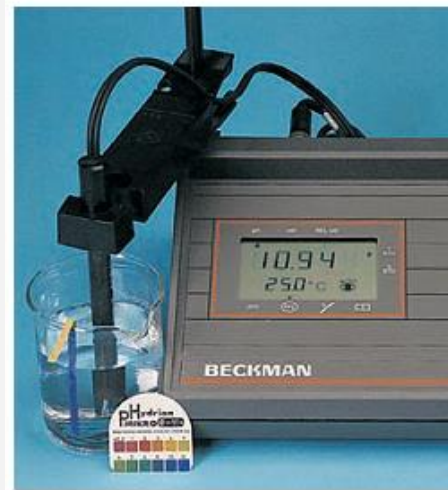
$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14,00 - 4,89 = 9,11$$

- Calcule a concentração destes dois sais:



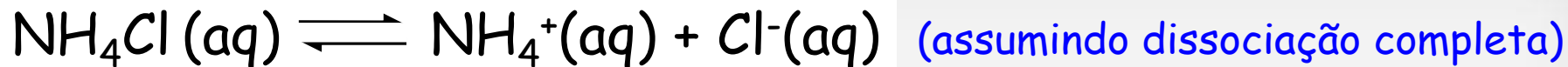
$\text{NH}_4\text{Cl}$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 1,8 \times 10^{-5}$$



$\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$K_b(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 1,8 \times 10^{-5}$$



$c \text{ M}$

$c \text{ M}$

$c \text{ M}$



$c \text{ M}$

$c \text{ M}$

$c \text{ M}$

$-x \text{ M}$

$+x \text{ M}$

$+x \text{ M}$

$(c - x) \text{ M}$

$(0,0 + x) \text{ M} \quad (0,0 + x) \text{ M}$

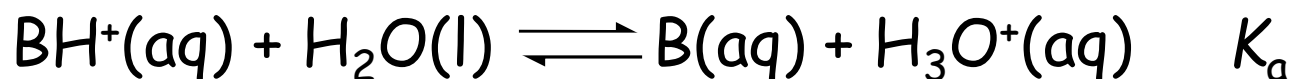
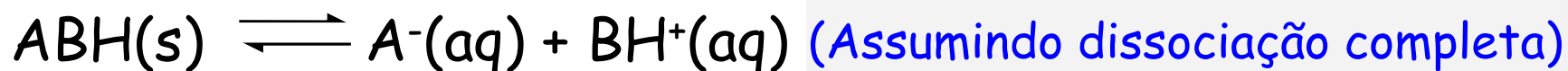
$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \left\{ \frac{([\text{NH}_3]/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}{([\text{NH}_4^+]/c^\circ)} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)^2}{(c \text{ M} - [\text{H}_3\text{O}^+])/c^\circ} \right\}_{\text{eq}}$$

$$K_a = \left\{ \frac{(10^{-\text{pH}} c^\circ / c^\circ)^2}{(c \text{ M} - 10^{-\text{pH}} c^\circ) / c^\circ} \right\}_{\text{eq}} = \left\{ \frac{10^{-2\text{pH}}}{c - 10^{-\text{pH}}} \right\}_{\text{eq}} \Rightarrow c - 10^{-\text{pH}} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_a}$$

$$c = \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_a} + 10^{-\text{pH}} = 10^{-\text{pH}} \left( \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} + 1 \right) = 10^{-4,55} \left( \frac{10^{-4,55}}{1,8 \times 10^{-5}} + 1 \right) = 7,23 \times 10^{-5}$$

# Sais em que ambos íons reagem com a água

- Se tanto o ânion quanto o cátion do sal são base e ácido forte, respectivamente, o pH do sal na água dependerá da força relativa destas espécies, ou qual a extensão relativa de desprotonação/protonação que os íons causam:



- $K_a > K_b$ : sal ácido  $\Rightarrow$  pH < 7,0 (Ex.:  $NH_4F$ );
- $K_a \approx K_b$ : sal neutro  $\Rightarrow$  pH = 7,0 (Ex.:  $CH_3COONH_4$ );
- $K_a < K_b$ : sal básico  $\Rightarrow$  pH > 7,0 (Ex.:  $NH_4CN$ );

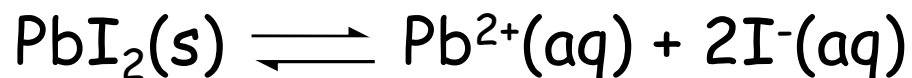
# Equilíbrio de solubilidade

- Ao se dissolver substâncias sólidas em um líquido, o processo pode ser realizado até um ponto em que não é possível mais fazer tal processo sem que sólido não dissolvido se forme;
- Quando isso ocorre a solução está **saturada**, e a concentração da espécie em solução se mantém constante (se  $T$  é constante), e todo sólido adicionado a solução se deposita, sem ser dissolvido.
- A concentração do sólido dissolvido nestas condições (solução saturada) é chamada de **solubilidade molar** ( $s$ ) da substância;
- É a concentração de soluto acima da qual a precipitação ou deposição do sólido não dissolvido ocorre;

# Equilíbrio de solubilidade

- Sólidos que se dissociam (formam íons) em água passam pelo mesmo processo, e o equilíbrio dinâmico entre o precipitado numa solução saturada e os íons em solução é chamado de **equilíbrio de solubilidade**.
- A constante de equilíbrio associada a este processo é chamada de **produto de solubilidade** ( $K_{ps}$ );
- Sais com pouco solúveis (ou seja, com baixa solubilidade molar em um dado solvente) entram em equilíbrio de solubilidade em soluções saturadas já em concentrações muito baixas da substância. Neste caso, as atividades dos íons que surgem na expressão para o  $K_{ps}$  podem ser aproximadas às concentrações dos mesmos;

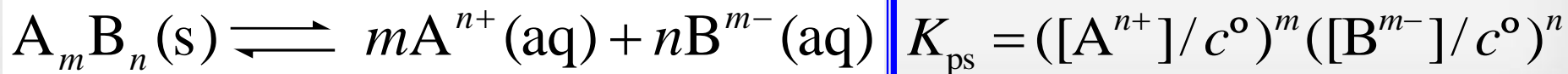
- Ex.: O equilíbrio de precipitação do  $\text{PbI}_2$  em água é:



A expressão para o  $K_{\text{ps}}$  para o  $\text{PbI}_2$  em água é:

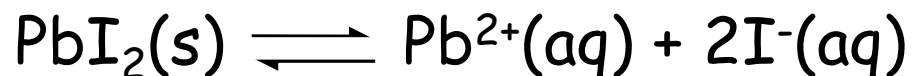
$$K_{\text{ps}} = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{I}^{-}}^2}{a_{\text{PbI}_2}} \xrightarrow{\text{Atividade de sólido puro é 1}} K_{\text{ps}} = a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{I}^{-}}^2 \xrightarrow{\text{Sal é pouco solúvel } (K_{\text{ps}} \text{ e } s \text{ pequenos)}} K_{\text{ps}} = ([\text{Pb}^{2+}] / c^{\circ})([\text{I}^{-}] / c^{\circ})^2$$

- $K_{\text{ps}}$  pequeno: pouca tendência a formação de íons em solução a partir do sólido;
- Caso mais geral para sais pouco solúveis em água que geram um tipo de cátion e um tipo de ânion:



- Como a concentração dos íons em solução saturada do sal é a solubilidade molar, pode-se obter uma expressão para o  $K_{ps}$  a partir dela:

- Ex.:



Início	0 M	0 M
--------	-----	-----

Durante	+s	+2s
---------	----	-----

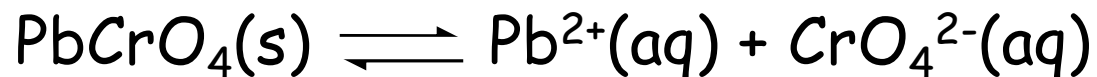
Equilíbrio	+s	+2s
------------	----	-----

$$K_{ps} = ([\text{Pb}^{2+}] / c^{\circ})([\text{I}^{-}] / c^{\circ})^2 = (s / c^{\circ})(2s / c^{\circ})^2 = (s / c^{\circ})2^2(s / c^{\circ})^2$$

$$K_{ps} = 4(s / c^{\circ})^3 \quad \text{A partir desta equação pode-se obter } K_{ps} \text{ a partir de } s$$

$$s = c^{\circ} \left( \frac{K_{ps}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{K_{ps}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{A partir desta equação pode-se obter } s \text{ a partir de } K_{ps}$$

- Ex.:** Qual a solubilidade molar do  $\text{PbCrO}_4$  em água a 25 °C, se seu  $K_{\text{ps}}$  é  $1,7 \times 10^{-14}$ ?



$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

$$K_{\text{ps}} = ([\text{Pb}^{2+}] / c^\circ)([\text{CrO}_4^{2-}] / c^\circ) = (s / c^\circ)(s / c^\circ) = (s / c^\circ)^2$$

$$s = c^\circ \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{1,7 \times 10^{-14}} \text{ mol L}^{-1} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

- Ex.:** Sabendo que a solubilidade molar do  $\text{Ba(OH)}_2$  a 25 °C em água é 0,11 M, estime o produto de solubilidade deste sal;



$$K_{\text{ps}} = ([\text{Ba}^{2+}] / c^\circ)([\text{OH}^-] / c^\circ)^2 = (s / c^\circ)(2s / c^\circ)^2 = 4(s / c^\circ)^3$$

$$K_{\text{ps}} = 4 \times (0,11)^3 = 5,3 \times 10^{-3}$$



- Ex.:** A molaridade do íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  em uma solução saturada de  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$  é  $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Qual o  $K_{\text{ps}}$  do  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$ :

$$K_{\text{ps}} = ([\text{Tl}^+]/c^\circ)^2 ([\text{CrO}_4^{2-}]/c^\circ) = (2s/c^\circ)^2 (s/c^\circ) = 4(s/c^\circ)^3$$

$$K_{\text{ps}} = 4 \times (6,3 \times 10^{-5})^3 = 1,0 \times 10^{-12}$$

**Table 17.3** Relationship Between  $K_{\text{sp}}$  and Molar Solubility ( $s$ )

Compound	$K_{\text{sp}}$ Expression	Cation	Anion	Relation Between $K_{\text{sp}}$ and $s$
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	$s$	$s$	$K_{\text{sp}} = s^2; s = (K_{\text{sp}})^{\frac{1}{2}}$
BaSO <sub>4</sub>	$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$s$	$s$	$K_{\text{sp}} = s^2; s = (K_{\text{sp}})^{\frac{1}{2}}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$[\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$	$2s$	$s$	$K_{\text{sp}} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF <sub>2</sub>	$[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2$	$s$	$2s$	$K_{\text{sp}} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	$s$	$3s$	$K_{\text{sp}} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{\text{sp}} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

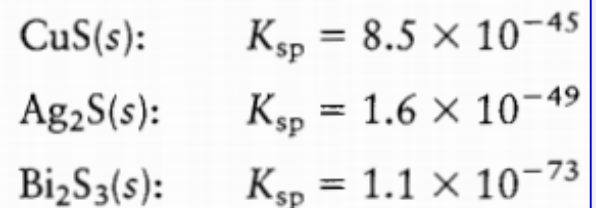
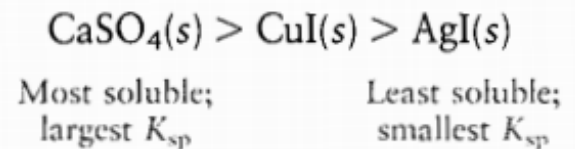
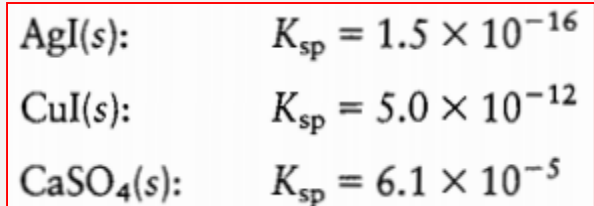
Lembre-se que  $s$  é a concentração molar do íon cujo coeficiente estequiométrico coincide com o sal, ambos geralmente 1. Pode não haver um.

**TABLE 8.5**  $K_{sp}$  Values at 25°C for Common Ionic Solids

Ionic Solid	$K_{sp}$ (at 25°C)	Ionic Solid	$K_{sp}$ (at 25°C)	Ionic Solid	$K_{sp}$ (at 25°C)
<b>Fluorides</b>		$\text{Hg}_2\text{CrO}_4^*$	$2 \times 10^{-9}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2.5 \times 10^{-16}$
$\text{BaF}_2$	$2.4 \times 10^{-5}$	$\text{BaCrO}_4$	$8.5 \times 10^{-11}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1.6 \times 10^{-16}$
$\text{MgF}_2$	$6.4 \times 10^{-9}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$9.0 \times 10^{-12}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4.5 \times 10^{-17}$
$\text{PbF}_2$	$4 \times 10^{-8}$	$\text{PbCrO}_4$	$2 \times 10^{-16}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1.6 \times 10^{-19}$
$\text{SrF}_2$	$7.9 \times 10^{-10}$			$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$3 \times 10^{-26}$
$\text{CaF}_2$	$4.0 \times 10^{-11}$	<b>Carbonates</b>		$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$3 \times 10^{-27}$
<b>Chlorides</b>		$\text{NiCO}_3$	$1.4 \times 10^{-7}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6.7 \times 10^{-31}$
$\text{PbCl}_2$	$1.6 \times 10^{-5}$	$\text{CaCO}_3$	$8.7 \times 10^{-9}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$2 \times 10^{-32}$
$\text{AgCl}$	$1.6 \times 10^{-10}$	$\text{BaCO}_3$	$1.6 \times 10^{-9}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4 \times 10^{-38}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2^*$	$1.1 \times 10^{-18}$	$\text{SrCO}_3$	$7 \times 10^{-10}$	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$2.5 \times 10^{-43}$
<b>Bromides</b>		$\text{CuCO}_3$	$2.5 \times 10^{-10}$		
$\text{PbBr}_2$	$4.6 \times 10^{-6}$	$\text{ZnCO}_3$	$2 \times 10^{-10}$	<b>Sulfides</b>	
$\text{AgBr}$	$5.0 \times 10^{-13}$	$\text{MnCO}_3$	$8.8 \times 10^{-11}$	$\text{MnS}$	$2.3 \times 10^{-13}$
$\text{Hg}_2\text{Br}_2^*$	$1.3 \times 10^{-22}$	$\text{FeCO}_3$	$2.1 \times 10^{-11}$	$\text{FeS}$	$3.7 \times 10^{-19}$
<b>Iodides</b>		$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8.1 \times 10^{-12}$	$\text{NiS}$	$3 \times 10^{-21}$
$\text{PbI}_2$	$1.4 \times 10^{-8}$	$\text{CdCO}_3$	$5.2 \times 10^{-12}$	$\text{CoS}$	$5 \times 10^{-22}$
$\text{AgI}$	$1.5 \times 10^{-16}$	$\text{PbCO}_3$	$1.5 \times 10^{-15}$	$\text{ZnS}$	$2.5 \times 10^{-22}$
$\text{Hg}_2\text{I}_2^*$	$4.5 \times 10^{-29}$	$\text{MgCO}_3$	$1 \times 10^{-15}$	$\text{SnS}$	$1 \times 10^{-26}$
		$\text{Hg}_2\text{CO}_3^*$	$9.0 \times 10^{-15}$	$\text{CdS}$	$1.0 \times 10^{-28}$
<b>Sulfates</b>		<b>Hydroxides</b>		$\text{PbS}$	$7 \times 10^{-29}$
$\text{CaSO}_4$	$6.1 \times 10^{-5}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$5.0 \times 10^{-3}$	$\text{CuS}$	$8.5 \times 10^{-45}$
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$1.2 \times 10^{-5}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$3.2 \times 10^{-4}$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$1.6 \times 10^{-49}$
$\text{SrSO}_4$	$3.2 \times 10^{-7}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1.3 \times 10^{-6}$	$\text{HgS}$	$1.6 \times 10^{-54}$
$\text{PbSO}_4$	$1.3 \times 10^{-8}$	$\text{AgOH}$	$2.0 \times 10^{-8}$		
$\text{BaSO}_4$	$1.5 \times 10^{-9}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$8.9 \times 10^{-12}$	<b>Phosphates</b>	
<b>Chromates</b>		$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2 \times 10^{-13}$	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1.8 \times 10^{-18}$
$\text{SrCrO}_4$	$3.6 \times 10^{-5}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5.9 \times 10^{-15}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \times 10^{-31}$
		$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1.2 \times 10^{-15}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.3 \times 10^{-32}$
		$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1.8 \times 10^{-15}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6 \times 10^{-39}$
				$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \times 10^{-54}$

\*Contains  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions.  $K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{X}^-]^2$  for  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  salts.

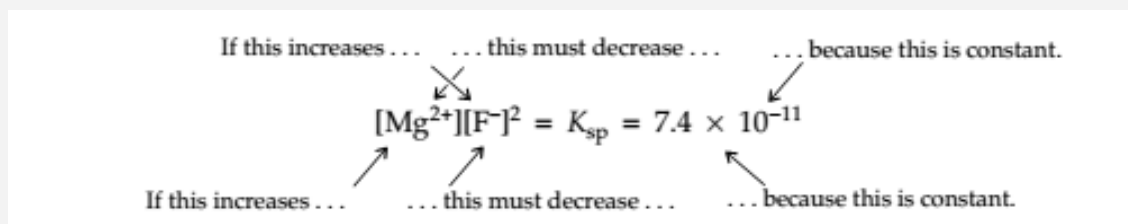
- Só compare a solubilidade de sais através do  $K_{ps}$  (isto é, quanto menor seu valor, menos solúvel) se eles liberarem a mesma quantidade de íons quando se dissociam;
- Se não for o caso, sais com pequeno  $K_{ps}$  podem ser comparativamente mais solúveis, pois dissociam-se em maior número de íons:



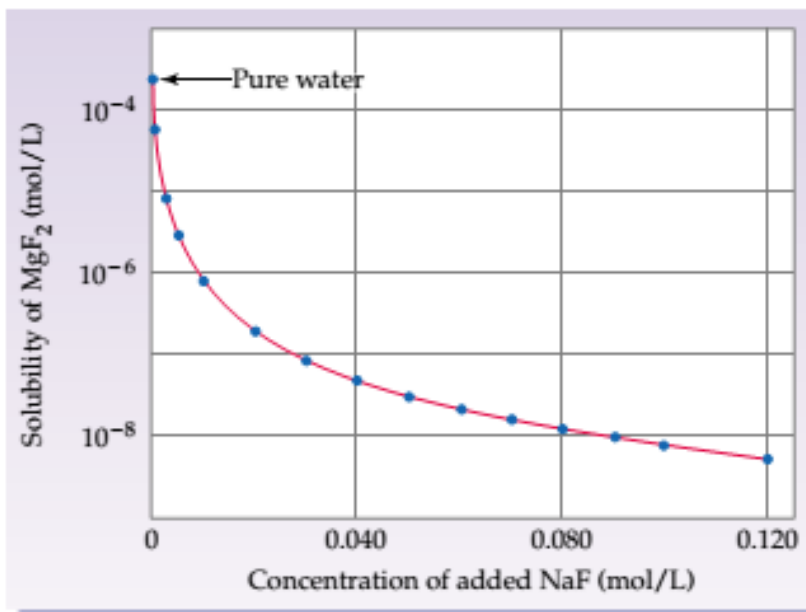
fppt.com

# Efeito do íon comum

- A solubilidade de sais pode ser alterada por modificações na concentração das espécies em solução, seja pela retirada dos íons em fase aquosa (deslocando o equilíbrio para solubilização maior do sal) seja por adição de íons em comum, o que desloca o equilíbrio para formação do sólido, diminuindo a solubilidade molar do mesmo:



- Efeito do íon comum é a diminuição da solubilidade de um sal pela presença adicional de pelo menos um dos íons que este gera quando se dissocia.



◀ **FIGURE 16.11** The common-ion effect. The solubility of  $\text{MgF}_2$  at  $25^\circ\text{C}$  decreases markedly on addition of  $\text{F}^-$  ions. Note that the calculated solubility is plotted on a logarithmic scale.



**FIGURE 19.10** The effect of a common ion on solubility. When a common ion is added to a saturated solution of an ionic compound, the solubility is lowered and more of the compound precipitates.

**A**, Lead(II) chromate, a slightly soluble salt, forms a saturated aqueous solution.

**B**, When  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  solution is added, the amount of  $\text{PbCrO}_4(\text{s})$  increases. Thus,  $\text{PbCrO}_4$  is less soluble in the presence of the common ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**A**



**B**





- Ex.:** Calcule a solubilidade do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_{\text{ps}} = 9,0 \times 10^{-12}$ ) em **(a)** água a 25 °C e **(b)** em 0,100 M de solução de  $\text{AgNO}_3$ ;

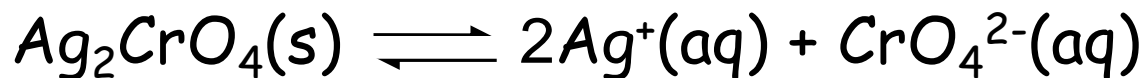


Início	0 M	0 M
Durante	$+2s$	$+s$
Equilíbrio	$+2s$	$+s$

$$K_{\text{ps}} = ([\text{Ag}^+]/c^\circ)^2 ([\text{CrO}_4^{2-}]/c^\circ) = (2s/c^\circ)^2 (s/c^\circ) = 4(s/c^\circ)^3$$

$$s = \left( \frac{K_{\text{ps}}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \text{mol L}^{-1} = \left( \frac{9,0 \times 10^{-12}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \text{mol L}^{-1} = 1,31 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$$

**(b)**



Início	0,100 M	0 M
Durante	+2s'	+s'
Equilíbrio	0,100 M +2s'	+s'

$$K_{\text{ps}} = ([\text{Ag}^+]/c^\circ)^2 ([\text{CrO}_4^{2-}]/c^\circ) = [(0,100\text{M} + 2s')/c^\circ]^2 (s'/c^\circ)$$

Assumindo que  $K_{\text{ps}}$  é pequeno o suficiente para que  $0,100 \text{ M} \gg 2s$

$$K_{\text{ps}} \approx (0,100 \text{ M} / c^\circ)^2 (s' / c^\circ) \Rightarrow s' = \frac{c^\circ K_{\text{ps}}}{(0,100)^2} = \frac{9,0 \times 10^{-12} c^\circ}{(0,100)^2} = 9,0 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Confira aproximação:  $0,100 \times 0,05 = 0,005 \gg 9,0 \times 10^{-10}$  **(válida!)**

Observe que  $s' \ll s$ , pois o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  fica muito menos solúvel em  $\text{AgNO}_3$  que em água pura devido ao efeito do íon comum, o  $\text{Ag}^+$ .

# Predição de precipitação

- Ao se dissolver uma certa quantidade de substância num volume específico de água, ou gerar uma espécie pouco solúvel pela mistura de duas soluções salinas em um volume final específico, possivelmente esta precipitará. Para prever a ocorrência da precipitação, basta comparar o  $Q_{ps}$  com o  $K_{ps}$ , tal qual realizado em problemas de previsão da direção de uma reação anteriormente;
- Observe que se o volume for muito grande, as concentrações das espécies em fase aquosa são muito pequenas, ou diminuem se mais água é adicionada, deslocando o equilíbrio em favor da dissolução do sal, de modo a não ser possível observar precipitado na amostra;



$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q > K \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow \text{sentido contrário} \\ Q = K \Rightarrow \Delta_r G = 0 \Rightarrow \text{equilíbrio} \\ Q < K \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{sentido direto} \end{array} \right.$$



$$Q_{ps} > K_{ps} \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow \text{precipitação}$$

$$Q_{ps} = K_{ps} \Rightarrow \Delta_r G = 0 \Rightarrow \text{equilíbrio}$$

$$Q_{ps} < K_{ps} \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{dissolução}$$

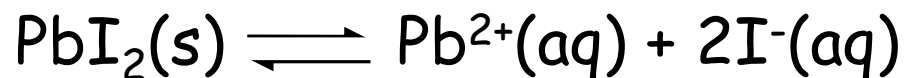
(ou ausência de precipitação)

- $Q_{ps}$  é calculado a partir das atividades iniciais dos íons em solução, ou aproximadamente pelas suas concentrações no início:



$$Q_{ps} = ([A^{n+}]_0 / c^\circ)^m ([B^{m-}]_0 / c^\circ)^n$$

- Ex: preveja se há precipitação ao se misturar 100,0 mL de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,0500 M com 200,0 mL de  $\text{NaI}$  0,100 M ( $K_{\text{ps}}$  do  $\text{PbI}_2$  é  $1,4 \times 10^{-8}$ )



$\text{NaNO}_3$  muito solúvel,  
portanto não precipita

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = \frac{n_{\text{Pb}^{2+}}}{V_f} = \frac{0,0500 \text{ mol L}^{-1} \times 0,1000 \text{ L}}{(0,1000 + 0,2000) \text{ L}} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{I}^{-}]_0 = \frac{n_{\text{I}^{-}}}{V_f} = \frac{0,100 \text{ mol L}^{-1} \times 0,2000 \text{ L}}{(0,1000 + 0,2000) \text{ L}} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$Q_{\text{ps}} = ([\text{Pb}^{2+}]_0 / c^\circ)([\text{I}^{-}]_0 / c^\circ)^2 = (1,67 \times 10^{-2})(6,67 \times 10^{-2})^2 = 7,43 \times 10^{-5}$$

$$Q_{\text{ps}} = 7,43 \times 10^{-5} \gg 1,4 \times 10^{-8} = K_{\text{ps}}$$

**Logo, haverá precipitação**