

Físico-Química II

Carlos Pereira

October 18, 2023

Lecture 1: Fenômenos de superfície

Revisão de termodinâmica

Definition 1 (1ª Lei - Conservação de energia). Em um processo termodinâmico fechado, a alteração da energia interna depende do calor acumulado pelo sistema e a alteração do trabalho realizado.

$$dU = dq + dW \quad (1)$$

Corollary. Para trabalhos reversíveis de volume, temos que:

$$dW = -pdV \quad (2)$$

$$dU = dq - pdV \quad (3)$$

Para processos reversíveis, temos que:

$$dq = TdS \quad (4)$$

$$dU = TdS - pdV \text{ (equação fundamental)} \quad (5)$$

Portanto a energia interna de um sistema fechado é função da entropia (distribuição de energia no sistema) e do volume (distância média entre as partículas), ou seja:

Theorem 1 (Energia interna como função da entropia e volume).

$$U = U(S, V) \quad (6)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (8)$$

Em sistemas abertos, há a troca de massa com as vizinhanças, portanto a energia pode ser alterada a partir da variação das composições das espécies, onde n_i é o número de moles do sistema.

Theorem 2 (Energia interna em sistemas abertos como função).

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots) \quad (9)$$

A entalpia também pode ser definida como função:

Definition 2 (Entalpia como função). Pela definição de entalpia, temos:

$$H = U + pV \quad (10)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (11)$$

Substituindo a energia interna, temos:

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp \quad (12)$$

$$dH = TdS + Vdp \text{ (equação fundamental)} \quad (13)$$

Portanto, temos a entalpia em função de:

$$H = H(S, p) \text{ (sistemas fechados)} \quad (14)$$

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots) \text{ (sistemas abertos)} \quad (15)$$

A energia livre de Gibbs também pode ser definida da mesma forma:

Definition 3 (Energia livre de Gibbs como função). Pela definição, temos:

$$G = H - TS \quad (16)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (17)$$

$$(18)$$

Substituindo a entalpia, temos:

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT \quad (19)$$

$$dG = -SdT + Vdp \text{ (equação fundamental)} \quad (20)$$

Portanto, temos a energia de Gibbs em função de:

$$G = G(T, p) \text{ (sistemas fechados)} \quad (21)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots) \text{ (sistemas abertos)} \quad (22)$$

Com a variação dos moles das espécies presentes, temos que a diferencial total da energia livre de Gibbs é:

Definition 4 (Diferencial da energia de Gibbs com variação dos moles).

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2,\dots} dT + \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2,\dots} dp + \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\dots} dn_1 + \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,\dots} dn_2 + \dots \quad (26)$$

Corollary. Se $dn_i = 0$, a expressão se torna:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2,\dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2,\dots} dp \quad (27)$$

Assim, temos que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2,\dots} = -S \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2,\dots} = V \quad (29)$$

Portanto, podemos reescrever a equação de Gibbs na forma diferencial como:

$$dG = -SdT + Vdp + \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\dots} dn_1 + \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,\dots} dn_2 + \dots \quad (32)$$

Theorem 3 (Potencial químico). Se definirmos a variação da energia livre de Gibbs com o número de moles como sendo o potencial químico, temos que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\dots} = \mu_1 \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,\dots} = \mu_2 \quad (34)$$

E portanto, para um sistema de composição variável:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (35)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (36)$$

Remark. Se p e T são mantidas constante, a variação de G indica se o sistema está em equilíbrio, ou sofrendo transformação espontânea, ou sofrendo transformação não-espontânea.

Considerando p e T constantes, e retirando dn moles de a e introduzindo dn moles no ponto b , temos duas variações na energia de Gibbs:

Theorem 4 (Potencial químico e transporte de massa).

$$dG^a = -\mu^a dn \quad (\Delta G < 0) \quad (37)$$

$$dG^b = +\mu^b dn \quad (\Delta G > 0) \quad (38)$$

Portanto, o potencial químico está associado ao transporte de massa da região de maior potencial químico para a região de menor potencial químico. Para que um sistema de composição variável esteja em equilíbrio, é necessário que, além da pressão e temperatura constantes, os potenciais químicos dos componentes do sistema também fiquem constantes.

Definition 5 (Equação de Gibbs-Duhem). Considerando um sistema binário com temperatura e pressão constantes, temos:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (39)$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (40)$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (41)$$

Considerando a diferencial da energia de Gibbs, temos que:

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (42)$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (43)$$

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{equação de Gibbs-Duhem}) \quad (44)$$

Portanto, a equação de Gibbs-Duhem nos diz que os potenciais químicos de componentes de uma mistura não podem variar de forma independente.

Fenômenos de Interface

Para definirmos os fenômenos interfaciais, precisamos entender a variação de energia que ocorre na superfície. Portanto, é fundamental definirmos a energia superficial de um sistema. Desta forma, podemos relacionar a energia superficial com o excesso de concentração dos solutos e com o potencial químico, o que nos permite explicar o conceito de adsorção.

Definition 6 (Energia superficial). Para um sistema aberto de composição variável, $G = G(T, p, n_i)$. Já para a superfície de uma solução, $G^A = G(T, p, n_i, A)$, onde A é a área da superfície. Portanto, para aumentar a superfície, temos que levar moléculas do seio da solução para a superfície, e como esse não é um processo espontâneo, precisamos fornecer energia para o sistema. Dessa forma, com temperatura e pressão constantes,

temos que:

$$dG^A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\dots,A} dn_1 + \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,\dots,A} dn_2 + \quad (46)$$

$$\dots + \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_1} dA \quad (48)$$

$$dG^A = \mu_1^A dn_1^A + \mu_2^A dn_2^A + \dots + \gamma dA \quad (49)$$

Desta forma, temos γ , que é a energia superficial, ou seja, a energia por unidade de área da superfície. Portanto:

$$\gamma = \frac{E}{A} = \frac{Fd}{d^2} = \frac{F}{d} \quad (50)$$

Logo, γ é dada por *erg/cm²* ou *dinas/cm*.

Remark. Quando exprimimos γ como energia por área, chamamos de **energia superficial**, e quando exprimimos γ como força por comprimento chamamos de **tensão superficial**.

Definition 7 (Isoterma de adsorção de Gibbs). Definimos a variação da energia superficial acima. Se definirmos uma solução binária, temos como definir equações para a superfície e para o seio da solução:

$$dG^A = \mu_1^A dn_1^A + \mu_2^A dn_2^A + \gamma dA \quad (51)$$

$$dG^A = \mu_1^A dn_1^A + n_1^A d\mu_1^A + \mu_2^A dn_2^A \quad (52)$$

$$+ n_1^A d\mu_1^A + \gamma dA + Ad\gamma \quad (53)$$

$$n_1^A d\mu_1^A + n_2^A d\mu_2^A + Ad\gamma = 0 \quad (54)$$

$$\text{(equação para a superfície)} \quad (55)$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (56)$$

$$\text{(equação para o seio da solução)} \quad (57)$$

Para a equação do seio da solução, podemos escrever que:

$$d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \quad (58)$$

Se o sistema está em equilíbrio, então:

$$\mu_1 = \mu_1^A \quad (59)$$

$$\mu_2 = \mu_2^A \quad (60)$$

$$d\mu_1^A = d\mu_1 = \frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \quad (61)$$

$$d\mu_2^A = d\mu_2 \quad (62)$$

E utilizando a equação para a superfície, e substituindo os termos, temos que:

$$n_1^A d\mu_1^A + n_2^A d\mu_2^A + A d\gamma = 0 \quad (63)$$

$$n_1^A = \left(-\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \right) + n_2^A d\mu_2 + A d\gamma = 0 \quad (64)$$

$$\left(n_2^A - \frac{n_2 n_1^A}{n_1} \right) d\mu_2 = -A d\gamma \quad (65)$$

$$\frac{\left(n_2^A - \frac{n_2 n_1^A}{n_1} \right)}{A} = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (66)$$

Portanto, definimos a Isoterma de adsorção de Gibbs (Γ) como o excesso de concentração do soluto por unidade de superfície:

$$\Gamma_2 = \frac{\left(n_2^A - \frac{n_2 n_1^A}{n_1} \right)}{A} \quad (67)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (68)$$

$$n_2^A - \frac{n_1^A n_2}{n_1} > 0 \quad (69)$$

$$n_2^A > \frac{n_1^A n_2}{n_1} \quad (70)$$

$$\frac{n_2^A}{n_1^A} > \frac{n_2}{n_1} \quad (71)$$

Sendo n_1 o solvente e n_2 o soluto, existem três casos para a isoterma de Gibbs Γ :

Corollary. Quando Γ_2 é positivo:

$$\Gamma_2 > 0 \Rightarrow n_2^A > \left(\frac{n_1^A n_2}{n_1} \right) \quad (72)$$

Ou seja, existe mais soluto na superfície do que no seio da solução, então a adsorção é positiva. De forma análoga, existe menos solvente na superfície.

Quando Γ_2 é negativo:

$$\Gamma_2 < 0 \Rightarrow n_2^A < \left(\frac{n_1^A n_2}{n_1} \right) \quad (73)$$

Ou seja, existe menos soluto na superfície do que no seio da solução, então a adsorção

é negativa.

Quando Γ_2 é nulo:

$$n_2^A = \left(\frac{n_1^A n_2}{n_1} \right) \quad (74)$$

Ou seja, não existe diferenças de concentração entre a superfície e o seio da solução. Logo, não existe adsorção.

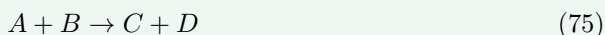
Lecture 2: Introdução ao equilíbrio químico

Cinética e equilíbrio químico

Toda reação química ocorre numa velocidade finita que tende a alcançar uma posição final de equilíbrio. Estas dividem-se em duas zonas:

- Uma região cinética, que depende do tempo na qual o sistema se aproxima do equilíbrio
- Uma região de equilíbrio (estática), que surge quando todos os processos do sistema alcançam o equilíbrio.

Definition 8 (Velocidade da reação). A velocidade da reação é dada como a quantidade de mols consumidos ou formados por unidade de volume e unidade de tempo. Ela depende das concentrações das espécies reagentes, das afinidades químicas e da temperatura (que incide positivamente sobre o número de colisões entre as espécies). A reação irreversível abaixo, possui uma velocidade de reação dada pela derivada das concentrações das espécies em relação ao tempo:



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (76)$$

O sinal negativo das derivadas nas espécies A e B é devido ao seu consumo a medida que a reação progride. Assim, a equação de velocidade é dada como:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B] \quad (77)$$

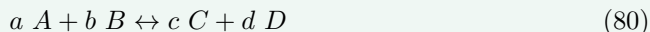
Temos que k_1 é a constante de velocidade. Para uma reação polimolecular, temos:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^a[B]^b \quad (79)$$

A soma dos expoentes das concentrações é conhecida como **ordem de reação global**, enquanto o expoente de cada uma das concentrações é conhecida como **ordem parcial de reação**.

Definition 9 (Ordem das reações reversíveis). Dado que a maioria das reações são reversíveis, temos uma velocidade de reação direta, correspondente à formação dos produtos, e uma velocidade de reação inversa, correspondente ao consumo dos reagentes:



$$V_{\text{direta}} = k_1 [A]^a [B]^b \quad (81)$$

$$V_{\text{inversa}} = k_2 [C]^c [D]^d \quad (82)$$

Desta forma, podemos definir o equilíbrio químico:

Definition 10 (Equilíbrio químico). A velocidade direta de reação é muito maior que a velocidade de reação inversa no início da reação, porém elas tendem a se igualar, alcançando o equilíbrio químico. Este equilíbrio é dinâmico, pois ele é dado pela formação e conversão simultânea de produtos e reagentes.

$$V_{\text{direta}} = V_{\text{inversa}} \quad (83)$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d \quad (84)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (85)$$

O valor K corresponde à **constante de equilíbrio**, que depende apenas da temperatura.

Atividade e coeficiente de atividade

A expressão da constante de equilíbrio acima prevê que a razão das concentrações dos produtos e dos reagentes é um valor constante em um sistema em equilíbrio para uma reação química específica. A expressão considera as moléculas das substâncias reagentes como partículas independentes sem interação entre elas, o que ocorre com moléculas sem carga e em baixas concentrações.

Consequentemente, a constante de equilíbrio definida só será verdadeira em condições onde as partículas estão suficientemente afastadas umas das outras para que sua interação seja mínima e desprezível, ou seja, em concentrações muito diluídas.

Definition 11 (Atividade das espécies em equilíbrio). Levando em consideração os aspectos citados, definimos a atividade a_i , que é uma medida da "concentração efetiva" das espécies em equilíbrio, de modo que a razão das atividades das espécies de um sistema em equilíbrio é constante para qualquer condição experimental do mesmo, contanto que a temperatura permaneça constante.

$$K^T = \frac{a_c^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (86)$$

A esta constante, que relaciona atividades de produtos e substâncias reagentes, se denomina constante de equilíbrio termodinâmico (K^T), enquanto as constantes de equi-

líbrio expressas em termos de concentração são denominadas constantes de equilíbrio estequiométricas (K). Ambas as constantes podem ser relacionadas através do coeficiente de atividade (γ_i), que é definido como o fator que relaciona a concentração de uma espécie com a sua atividade:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (87)$$

Assim, levando em consideração os coeficientes de atividade, é possível relacionar o valor de uma constante de equilíbrio termodinâmica com sua correspondente estequiométrica:

$$K^T = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (88)$$

$$= \frac{[C]^c \gamma_C^c [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a [B]^b \gamma_B^b} \quad (89)$$

$$= K \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad (90)$$

Tipos de equilíbrio

Podem-se distinguir basicamente dois tipos de equilíbrio, homogêneos e heterogêneos, regidos por suas correspondentes constantes de equilíbrio. Os homogêneos ocorrem em uma única fase, geralmente líquida, enquanto os heterogêneos envolvem duas ou mais fases, seja porque no curso do processo uma segunda fase é gerada, como ocorre nas reações de precipitação, ou porque ambas as fases são diferentes, como é o caso da extração líquido-líquido.

Entre os equilíbrios homogêneos, os seguintes tipos podem ser distinguíveis:

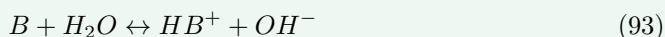
Equilíbrio ácido-base

Definition 12 (Equilíbrio ácido-base). São aqueles nos quais ocorre uma troca de prótons (teoria de Bronsted) ou uma troca de pares de elétrons (teoria de Lewis). O equilíbrio ácido-base é regulado pela constante de acidez (K_a) ou constante de dissociação. Assim, para a reação de dissociação de um ácido, pode-se expressar a constante de acidez como:



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (92)$$

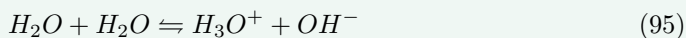
Também é considerada a constante de basicidade (K_b), que corresponde à protonação de uma base:



$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \quad (94)$$

Definition 13 (Produto iônico da água). Neste contexto, também pode-se considerar o equilíbrio ácido-base correspondente à autoprotoneação do solvente, uma vez que certos solventes podem atuar como ácido ou como base, sendo o caso mais característico a

água. A constante deste equilíbrio é denominada constante de autoprotólise e, no caso particular da água, é chamada de produto iônico da água (K_w):



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (96)$$

Equilíbrio de complexação

Em um sentido amplo, a complexação consiste na associação de duas espécies que podem existir isoladamente. Essa definição é tão ampla que inclui a maior parte das reações analíticas. Por exemplo, nesse sentido, as reações:

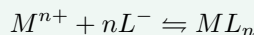


podem ser consideradas reações de complexação, embora na realidade se trate de reações ácido-base e de precipitação, respectivamente.

Em um sentido mais estrito, a complexação é definida como o processo no qual ocorre a transferência de um ou mais pares de elétrons de uma espécie doadora (átomo carregado negativamente ou molécula), chamada ligante, para uma espécie aceitadora. Ainda assim, o equilíbrio ácido-base poderia ser considerado um caso particular do equilíbrio de complexação, uma vez que, de acordo com a teoria de Lewis, os ligantes seriam bases e as espécies aceitadoras seriam ácidos. Para evitar essa circunstância, geralmente aceita-se que a complexação se limita ao caso da formação dos chamados complexos de coordenação, nos quais a espécie que aceita pares de elétrons é um íon metálico (complexos metálicos).

Definition 14 (Equilíbrio de complexação). A reação de complexação entre um íon metálico (M) e n moléculas de um ligante (L) pode ser abordada a partir de duas perspectivas complementares:

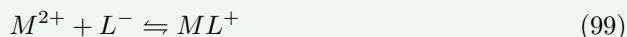
1. Considerando o equilíbrio global de formação do complexo, ou seja, a formação de um único complexo de máxima estequiometria:



Este equilíbrio é regido pela sua constante de formação global (β_n):

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}][L^-]^n}$$

2. A partir da formação escalonada dos diferentes complexos, que para $n = 2$ resultaria nos seguintes equilíbrios:



sendo suas constantes respectivas:

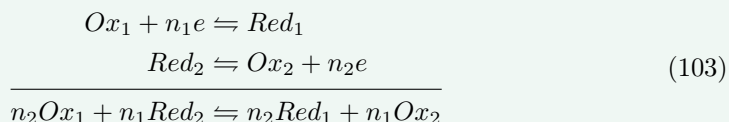
$$K_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]} \quad (101)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML^+][L^-]} \quad (102)$$

As constantes K_1 e K_2 são denominadas constantes de formação sucessivas, e é claramente perceptível que o produto dessas corresponde à constante de formação global.

Equilíbrio de oxidação-redução

Definition 15 (Equilíbrio de oxidação-redução). Em um equilíbrio de oxidação-redução (também conhecido como equilíbrio redox), ocorre uma troca de elétrons. O processo no qual uma espécie perde elétrons é conhecido como oxidação, enquanto o processo no qual ganha é conhecido como redução. Portanto, uma reação de oxidação-redução pode ser considerada a combinação de duas semirreações, ou pares redox, uma na qual um composto, chamado de agente oxidante (Ox_1), é reduzido, e outra na qual um segundo composto, chamado de agente redutor (Red_2), é oxidado:



A constante de equilíbrio da reação depende das capacidades oxidante e redutora respectivas dos compostos envolvidos, caracterizadas pelo chamado potencial padrão ou normal (E^0). Conforme mostrado no capítulo que trata dos equilíbrios de oxidação-redução, essa constante é dada pela expressão:

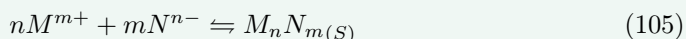
$$K \log K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,059} n_1 n_2 \quad (104)$$

em que E_1^0 e E_2^0 são os potenciais padrão dos sistemas redox envolvidos no equilíbrio.

Equilíbrios heterogêneos

Os equilíbrios heterogêneos, por sua vez, são aqueles que envolvem duas ou mais fases. Os casos mais comuns em Química Analítica são os de precipitação, que envolvem a formação de uma fase sólida, e os de distribuição, nos quais ocorre a transferência de uma espécie em uma fase líquida para outra fase que pode ser líquida (extração líquido-líquido) ou sólida (extração líquido-sólido e troca iônica).

Definition 16 (Equilíbrio de precipitação). A precipitação, ou o processo inverso de dissolução de um sólido iônico, pode ser representado pela reação:



A constante que regula esse equilíbrio é denominada constante do produto de solubilidade ou, de forma mais simples, produto de solubilidade, e é representada por K_s :

$$K_s = [M^{m+}]^n [N^{n-}]^m \quad (106)$$

Estudo sistemático do equilíbrio químico

Para abordar o estudo dos diferentes tipos de equilíbrio químico, é conveniente desenvolver uma sistemática que permita o cálculo das concentrações das diferentes espécies presentes nele. Esse processo de cálculo é baseado em obter um número de equações igual ao número de espécies que se deseja quantificar, ou seja, ao número de incógnitas que são consideradas. Essas incógnitas são as concentrações em equilíbrio de todas as espécies presentes na solução, e seu número variará dependendo do composto ou compostos presentes. A informação que deve ser considerada para obter o número de equações que relacionem satisfatoriamente as espécies a serem quantificadas e calcular suas concentrações é concretizada nos seguintes pontos:

- Descrição de todas as reações que ocorrem na solução considerada, acompanhadas de suas respectivas constantes de equilíbrio. Assim, por exemplo, no caso de equilíbrios ácido-base, é necessário considerar os equilíbrios de dissociação de ácidos e bases, autotprotólise do solvente, etc.
- Considerar os balanços que podem ser estabelecidos entre as espécies a serem quantificadas, como o balanço de massas e o balanço de cargas. No caso específico dos equilíbrios ácido-base, é interessante considerar, além dos balanços indicados, o balanço protônico.
- Uma vez obtida essa informação, é possível resolver diretamente o sistema de equações proposto para obter as concentrações de todas as espécies envolvidas no(s) equilíbrio(s) em estudo, ou realizar uma série de aproximações prévias para abordar sua resolução de maneira mais simples e imediata.

CUADRO 1.1
Ejemplos de aplicación del balance de masas en equilibrios iónicos

Sustancia	Equilibrios	Balance de masas
Ácido fuerte: HCl	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$C_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-]$
Ácido débil: CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$
Ácido diprótico: H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$
Base débil: NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$
Sal: $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$	$C_{\text{NH}_4^+} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$ $C_{\text{sal}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$
Complejo ML_2 : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgNH}_3^+$ $\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ $C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+]$

CUADRO 1.2
Ejemplos de aplicación del balance de cargas en equilibrios iónicos

Sustancia	Equilibrios	Balance de cargas
Ácido fuerte: HCl	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$
Ácido débil: CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$
Ácido diprótico: H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$
Base débil: NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$
Sal: $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$
Complejo ML_2^+ : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3$	$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgNH}_3^+$ $\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] =$ $= [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$

Lecture 3: Equilíbrios ácido-base

Teoria protônica de Bronsted-Lowry

Lecture X: Exercícios

Lista 2 - Equilíbrio químico

2.1



Como a solução já está saturada, o $NaCl$ não irá alterar a concentração de cloro, pois já há saturação do íon Cl^- . Portanto, haverá um equilíbrio na dissociação das espécies (para aportar a dissociação de $NaCl$), e um consequente aumento do corpo de fundo de $AgCl$.

2.2 Quanto mais forte o ácido, maior seu K_a , e menor seu pK_a . Portanto, o ácido mais forte é o C_6H_5COOH , com constante de ionização de $6,6 \times 10^{-5}$, e o ácido mais fraco é o H_2S , com constante de ionização de $1,0 \times 10^{-7}$.

2.9 A massa molar do OH^- é:

$$m = m_H + m_O = 1g/mol + 16g/mol = 17g/mol \quad (109)$$

$$(110)$$

A concentração será:

$$[OH^-] = \frac{m}{V \times mM} = \frac{8,5 \times 10^{-3}g}{1L \times 17g/mol} = 5 \times 10^{-4}mol/L \quad (111)$$

Logo, o pOH e pH serão:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(5 \times 10^{-4}) = -(\log 5 - 4 \log 10) = -(0,7 - 4) = 3,3 \quad (112)$$

$$pH = 14 - pOH \quad (113)$$

$$pH = 14 - 3,3 = 10,7 \quad (114)$$

2.10

Cinética química

3.1

$A \rightarrow \text{produto}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^1 = \frac{d[\text{produto}]}{dt}$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = K dt$$

$$\int_A^{A_0} \frac{d[A]}{A} = - \int_0^t K dt$$

$$\ln[A]|_{A_0}^A = -Kt|_0^t$$

$$\ln[A] - \ln[A_0] = -Kt$$

$$[A] = [A_0] \exp(-Kt)$$

$$\frac{[A_0]}{2} = [A_0] \exp(-K\tau_{\frac{1}{2}})$$

$$\frac{1}{2} = \exp(-K\tau_{\frac{1}{2}})$$

$$-\ln 2 = -K\tau_{\frac{1}{2}}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K}$$

3.2



$$\frac{-d[A]}{dt} = K_1[A]^2 \quad (116)$$

32.3

$A \rightarrow \text{produto}$ (117)

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A]^{\frac{1}{2}} \quad (118)$$

32.4

$$[A] = [A_0] \exp(-Kt) \quad (119)$$

$$\frac{[A_0]}{100} \times 32,5 = [A_0] \exp(-Kt) \quad (120)$$

$$\frac{32,5}{100} = \exp(-Kt) \quad (121)$$

$$\ln \frac{32,5}{100} = -K \times 540s \quad (122)$$

$$\frac{\ln 32,5 - \ln 100}{540s} = -K \quad (123)$$

$$\frac{3,48 - 4,61}{540} = -K \quad (124)$$

$$K = 2,1 \times 10^{-3} s^{-1} \quad (125)$$

$$[A] = [A_0] \exp(-Kt) \quad (126)$$

$$\frac{3}{4}[A_0] = [A_0] \exp(-Kt) \quad (127)$$

$$\frac{3}{4} = \exp(-Kt) \quad (128)$$

$$\ln 3 - \ln 4 = -Kt \quad (129)$$

$$-0,29 = -Kt \quad (130)$$

$$t = \frac{2,9 \times 10^{-1}}{2,1 \times 10^{-3}} \quad (131)$$

$$t = 138s \quad (132)$$

32.5

$$t = \frac{\ln 2}{K} \quad (133)$$

$$30 \times 60 = \frac{\ln 2}{K} \quad (134)$$

$$K = \frac{\ln 2}{1800} = 3,85 \times 10^{-4} \quad (135)$$

$$[A] = [A_0] \exp(-Kt) \quad (136)$$

$$\frac{[A]}{[A_0]} = \exp(-Kt) \quad (137)$$

$$\frac{[A]}{[A_0]} = e^{1,62} \quad (138)$$

$$\frac{[A]}{[A_0]} = 0,198 \quad (139)$$

Reação de 2ª ordem

$$2[A] \rightarrow \text{produto} \quad (140)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A]^2 \quad (141)$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = K dt \quad (142)$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = K \int_0^t dt \quad (143)$$

$$\frac{[A]^{-1}}{-1} \Big|_{A_0}^{[A]} = -Kt \Big|_0^t \quad (144)$$

$$\frac{1}{[A]} \Big|_{A_0}^{[A]} = Kt \Big|_0^t \quad (145)$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = Kt \quad (146)$$

Meia vida:

$$\frac{1}{\frac{A_0}{2}} - \frac{1}{[A_0]} = K\tau \quad (147)$$

$$\frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = K\tau \quad (148)$$

$$\frac{1}{[A_0]} = K\tau \quad (149)$$

$$\tau = \frac{1}{K[A_0]} \quad (150)$$

32.16

$$\tau = \frac{1}{K[A_0]} \quad (151)$$

$$[A_0] = 0,05 \text{ mol/L} \rightarrow \tau = \frac{1}{6,8 \times 10^{-4} \times 0,05} \quad (152)$$

$$\tau = 2,9 \times 10^4 \text{ s} \quad (153)$$

$$[A_0] = 0,01 \text{ mol/L} \rightarrow \tau = \frac{1}{6,8 \times 10^{-4} \times 0,01} \quad (154)$$

$$\tau = 1,47 \times 10^5 \text{ s} \quad (155)$$

32.17



$$\frac{dP}{dt} = K[A][B] \quad (157)$$

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x) \quad (158)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K dt \quad (159)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t K dt \quad (160)$$

$$\frac{1}{b-a} \left(\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) - \ln \left(\frac{b}{b-x} \right) \right) = Kt \quad (161)$$

32.36 Descobrir a expressão da taxa de decomposição do ozônio:

Para a decomposição do ozônio, temos que:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -K_1[O_3] + K_{-1}[O][O_2] - K_2[O_3][O] \quad (162)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = K_1[O_3] - K_{-1}[O][O_2] - K_2[O_3][O] \quad (163)$$

$$0 = K_1[O_3] - K_{-1}[O][O_2] - K_2[O_3][O] \quad (164)$$

$$K_1[O_3] = K_{-1}[O][O_2] + K_2[O_3][O] \quad (165)$$

$$K_1[O_3] = [O] (K_{-1}[O_2] + K_2[O_3]) \quad (166)$$

$$[O] = \frac{K_1[O_3]}{K_{-1}[O_2] + K_2[O_3]} \quad (167)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -K_1[O_3] + (K_{-1}[O_2] - K_2[O_3]) \frac{K_1[O_3]}{K_{-1}[O_2] + K_2[O_3]} \quad (168)$$

Quando $K_{-1}[O_2] \ll K_2[O_3]$, temos:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -K_1[O_3] + (K_{-1}[O_2] - K_2[O_3]) \frac{K_1[O_3]}{K_{-1}[O_2] + K_2[O_3]} \quad (169)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -K_1[O_3] - \frac{K_2[O_3]K_1[O_3]}{K_2[O_3]} \quad (170)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -2K_1[O_3] \quad (171)$$