

Semana 26

Resumo Matéria do Teste




Cinética Química – Lei da Velocidade

A relação entre a concentração do(s) reagente(s) e a rapidez de uma reação é dada pela expressão matemática chamada Lei da Velocidade.

Segundo essa lei, a velocidade instantânea de uma reação química, em determinada temperatura, é proporcional ao produto das concentrações em quantidade de matéria do(s) reagente(s) que influencia(m) diretamente sua rapidez.


$$v = k [\text{Reagente}(s)]^x$$

v = velocidade instantânea da reação 

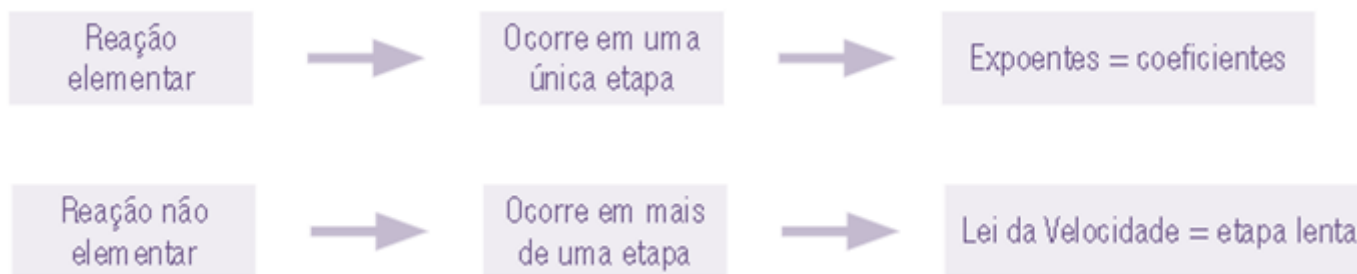
k = constante de velocidade

[Reagente(s)] = concentração em quantidade de matéria do(s) reagente(s)

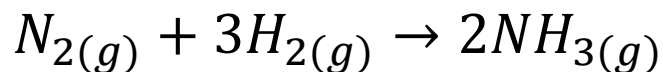
x = ordem da reação

 *é indicada pela soma dos expoentes das concentrações do(s) reagente(s) descritos na expressão da Lei da Velocidade da reação*

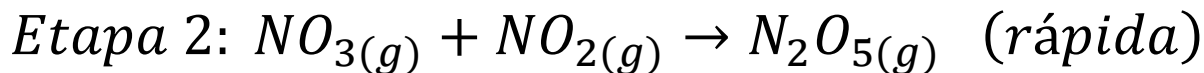
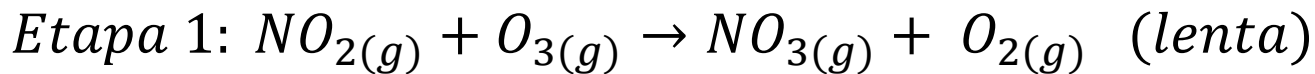
- *Ordem da reação é a soma dos expoentes das concentrações do(s) reagente(s) na expressão da Lei da Velocidade*



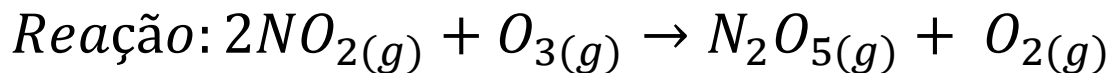
Ex.:



$$v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3$$



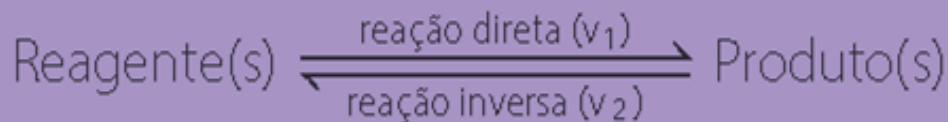
$$v = k \cdot [NO_2] \cdot [O_3]$$



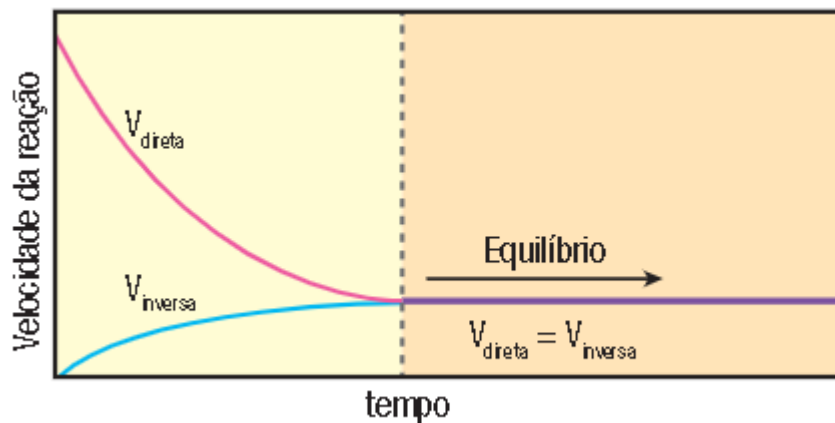
Equilíbrio Químico

- Estado de equilíbrio e a constante de equilíbrio

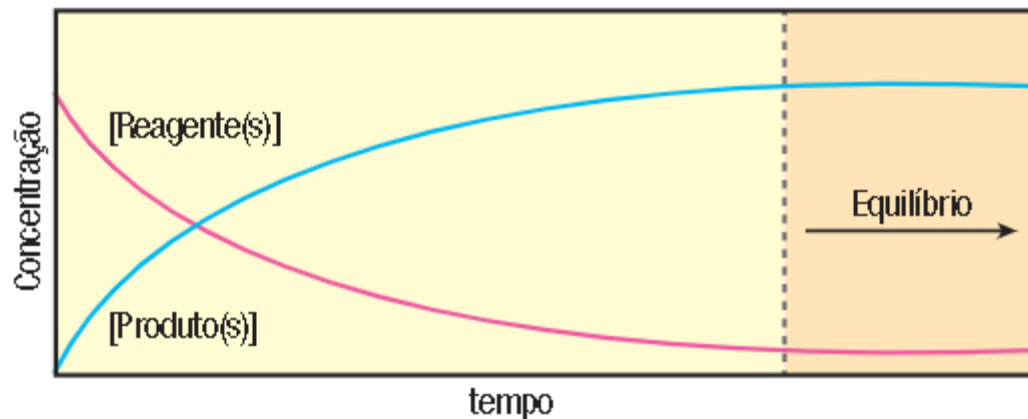
Reação reversível: ocorre nos dois sentidos simultaneamente, ou seja, o(s) reagente(s) e o(s) produto(s) são consumidos e formados ao mesmo tempo.



Estado de equilíbrio: o equilíbrio é atingido quando a velocidade da reação direta (v_1) se iguala à velocidade da reação inversa (v_2).



Equilíbrio dinâmico: ao atingir o equilíbrio químico, a reação continua a ocorrer nos dois sentidos, porém com a mesma velocidade. Dessa forma, diz-se que o equilíbrio é dinâmico e que as concentrações do(s) reagente(s) e do(s) produto(s) permanecem constantes no decorrer do tempo.



Uma reação química atinge o estado de equilíbrio químico no momento em que as velocidades das reações direta e inversa se igualam e as concentrações dos reagentes e dos produtos permanecem constantes, sob a mesma temperatura.

Constante de equilíbrio (K_c): para a reação reversível x Reagente(s) \rightleftharpoons y Produto(s), no equilíbrio, tem-se a seguinte relação:

$$K_c = \frac{[\text{Produto(s)}]^y}{[\text{Reagente(s)}]^x}$$

Apenas substâncias em solução aquosa ou no estado gasoso são representadas na expressão da constante de equilíbrio, em termos de concentração. Substâncias puras líquidas e sólidas apresentam concentrações constantes.

- *Relação entre K_c e K_p*

$$K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Em que:

R = constante geral dos gases

Para pressão em mmHg, $R = 62,364 \text{ mmHg} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

Para pressão em atm, $R = 0,0821 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

T = temperatura absoluta

*Δn = variação da quantidade de matéria dos produtos e reagentes**

Cálculo da constante de equilíbrio

Quando as quantidades do(s) reagente(s) e do(s) produto(s) correspondem aos valores em equilíbrio, a constante de equilíbrio é calculada diretamente pela expressão matemática que relaciona as concentrações do(s) reagente(s) e do(s) produto(s). Cada concentração é elevada ao coeficiente estequiométrico da equação balanceada.

Quando as quantidades do(s) reagente(s) e do(s) produto(s) NÃO correspondem aos valores em equilíbrio, é necessário organizar as informações de cada participante em cada etapa do processo para calcular a constante.

| | Reagente(s) | ⇌ | Produto(s) |
|--|-------------|---|------------|
| Quantidade no INÍCIO | | ⇌ | |
| Quantidade que REAGE /Quantidade que se FORMA (de acordo com a proporção estequiométrica entre os participantes da reação) | | ⇌ | |
| Quantidade no EQUILÍBRIO | | ⇌ | |

- **Grau de equilíbrio (α):** determina apenas a quantidade das substâncias que efetivamente reagiram até atingir o equilíbrio químico.

$$\alpha = \frac{\text{quantidade de matéria que reagiu}}{\text{quantidade de matéria inicial}}$$

Deslocamento de equilíbrio

- **Princípio de Le Chatelier:**

Quando ocorre uma perturbação externa em um sistema em equilíbrio, ele se desloca no sentido de minimizar essa ação para retornar ao estado de equilíbrio anterior ou atingir uma nova situação de equilíbrio.

Temperatura

AUMENTO DA
TEMPERATURA

FAVORECE A REAÇÃO ENDOTÉRMICA
($\Delta H > 0$)

DIMINUIÇÃO DA
TEMPERATURA

FAVORECE A REAÇÃO EXOTÉRMICA
($\Delta H < 0$)

Observação: a elevação da temperatura provoca aumento no valor da constante de equilíbrio para as reações endotérmicas ($\Delta H > 0$) e diminui esse valor para as reações exotérmicas ($\Delta H < 0$).

Pressão

AUMENTO DA
PRESSÃO

FAVORECE O SENTIDO DE CONTRAÇÃO
DO VOLUME

DIMINUIÇÃO DA
PRESSÃO

FAVORECE O SENTIDO DE EXPANSÃO
DO VOLUME

Observação: quando não há variação na quantidade de partículas gasosas, não ocorre o deslocamento do equilíbrio pela alteração na pressão do sistema.

Concentração

AUMENTO DA
CONCENTRAÇÃO

FAVORECE O EQUILÍBRIO NO SENTIDO DE
CONSUMIR A QUANTIDADE ADICIONADA

DIMINUIÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO

FAVORECE O EQUILÍBRIO NO SENTIDO DE
REPOR A QUANTIDADE REMOVIDA

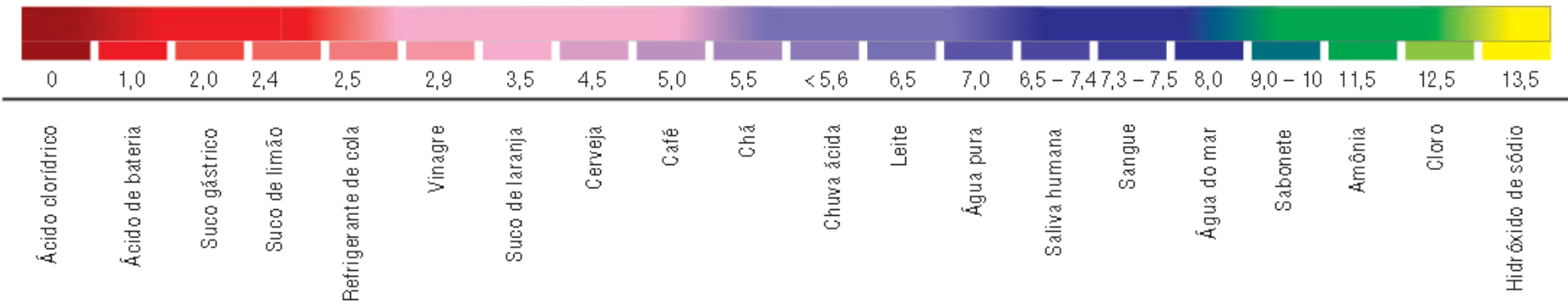
Catalisador

- Não interfere no equilíbrio químico da reação.
- Diminui o tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio, pois aumenta a velocidade da reação.

Equilíbrio Iônico

Equilíbrio iônico e o caráter ácido-base

Sob temperatura ambiente, a escala de pH varia de 0 (soluções muito ácidas) a 14 (soluções muito básicas), sendo neutra a solução com pH igual a 7.



Matematicamente, os potenciais são definidos da seguinte forma:

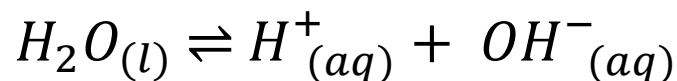
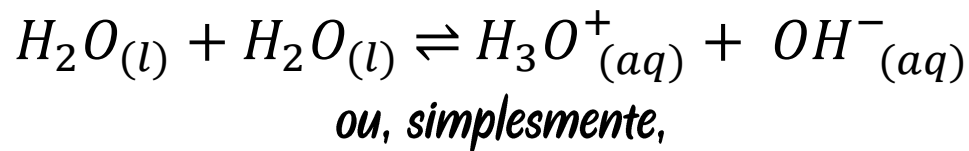
$$pH = -\log[H^+]$$
$$pOH = -\log[OH^-]$$

Quando $[H^+] = 1 \cdot 10^{-x}$, em que x é um número inteiro de 0 a 14, o valor do pH é simplesmente x .

Quando $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-y}$, em que y é um número inteiro de 0 a 14, o valor do pOH é simplesmente y .

Equilíbrio iônico da água

- Autoionização



- Produto iônico da água

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

$$pH + pOH = 14$$

Meio ácido

Meio neutro

Meio básico

$$[H^+] > [OH^-]$$

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] < [OH^-]$$

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\therefore pH < 7$$

$$\therefore pH = 7$$

$$\therefore pH > 7$$

$$[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

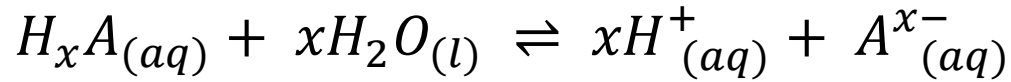
$$\therefore pOH > 7$$

$$\therefore pOH = 7$$

$$\therefore pOH < 7$$

Equilíbrio iônico da água

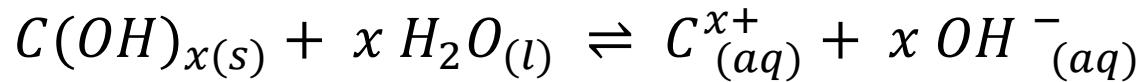
- *Constante de ionização ácida:*



$$K_a = \frac{[H^+]^x \cdot [A^{x-}]}{[H_x A]}$$

$$\uparrow K_a \uparrow \text{força} = \uparrow [H^+]$$

- *Constante de ionização básica:*



$$K_b = \frac{[C^{x+}] \cdot [OH^-]^x}{[C(OH)_x]}$$

$$\uparrow K_b \uparrow \text{força} = \uparrow [OH^-]$$

- *Lei da Diluição de Ostwald*

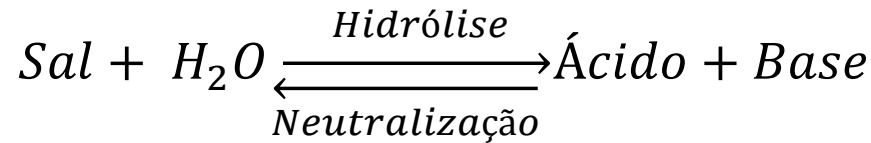
$$K_i = \frac{\alpha^2 \cdot []}{(1 - \alpha)}$$

$$K_i = \alpha^2 \cdot []$$



Quando $0 < \alpha < 5\%$

Hidrólise Salina



| | Ácido forte | Ácido fraco |
|------------|---|---|
| Base fraca | $\text{C}^{x+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}(\text{OH})_{y(\text{aq})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ <p>Hidrólise do cátion</p> <p>$[\text{H}^{+}] > [\text{OH}^{-}] \therefore$ solução ácida \therefore pH < 7</p> | $\text{C}^{x+}_{(\text{aq})} + \text{A}^{y-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{C}(\text{OH})_{y(\text{aq})} + \text{H}_x\text{A}_{(\text{aq})}$ <p>Hidrólise do cátion e do ânion</p> <p>O caráter da solução depende das constantes K_a e K_b.</p> |
| Base forte | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ <p>Não ocorre hidrólise</p> <p>$[\text{H}^{+}] = [\text{OH}^{-}] \therefore$ solução neutra \therefore pH = 7</p> | $\text{A}^{y-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_x\text{A}_{(\text{aq})}$ <p>Hidrólise do ânion</p> <p>$[\text{H}^{+}] < [\text{OH}^{-}] \therefore$ solução básica \therefore pH > 7</p> |

- **Sistema-tampão**

Tem a propriedade de manter o pH praticamente constante mesmo quando é adicionado a ela um ácido ou uma base forte.

Tampão ácido: ácido fraco + sal do ácido

Tampão básico: base fraca + sal da base