

CINÉTICA QUÍMICA.....	18
Definição de Cinética Química: .....	18
Fatores que alteram a velocidade de uma reação .....	19
Lei da ação das massas ou Lei de Guldberg-Waage .....	19
Reações que ocorrem em mais de uma etapa .....	20
Ordem de reação.....	20
Molecularidade .....	20
EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	22
Reações reversíveis .....	22
Conceito de equilíbrio químico .....	22
Constante de equilíbrio em função das concentrações molares ( $K_c$ ).....	22
Constante de equilíbrio em função das pressões parciais ( $K_p$ ).....	23
Relação entre $K_p$ e $K_c$ .....	24
Cálculo de $K_c$ e $K_p$ quando não são dadas as concentrações ou pressões parciais de todas as espécies no equilíbrio. ....	24
Deslocamento de equilíbrio .....	25
Princípio de Le Chatelier .....	26
Fatores capazes de deslocar um sistema em equilíbrio .....	26
Influência das concentrações dos participantes ou de suas pressões parciais .....	26
Influência da pressão total sobre o sistema .....	26
Influência da temperatura .....	27
EQUILÍBRIO IÔNICO.....	29
Definição de equilíbrio iônico: .....	29
Constante de ionização ( $K_i$ ) .....	29
Grau de dissociação ou ionização ( $\alpha$ ).....	29
Constante de acidez ( $K_a$ ).....	30
Constante de basicidade ( $K_b$ ).....	31
Constante do produto iônico da água ( $K_w$ ) .....	33
Constante do produto de solubilidade( $K_{ps}$ ).....	34
Hidrólise de sais .....	36
Solução Tampão .....	38

## CINÉTICA QUÍMICA

### *Definição de Cinética Química:*



3-01: Se numa reação química houve a formação de 10 mol de produto durante 100 segundos, calcule a velocidade média da reação no referido intervalo de tempo.

3-02: Em um recipiente são introduzidos 10 mol de  $\text{SO}_2$  e 6 mol de  $\text{O}_2$ , que reagem segundo a equação  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$ . Sabendo-se que após 10 minutos verifica-se a presença de 4 mol de  $\text{SO}_3$ , apresente a velocidade média reacional em função de cada espécie participante.

3-03: Em um recipiente são introduzidos 20 mol de  $\text{N}_2$  e 50 mol de  $\text{H}_2$ , que reagem segundo a equação  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ . Sabendo-se que após 100 segundos verifica-se a presença de 20 mol de  $\text{H}_2$ , apresente a velocidade média reacional em função de cada espécie participante.

### **Fatores que alteram a velocidade de uma reação**

- Freqüência dos choques entre as moléculas
- Energia dos choques
- Orientação apropriada das moléculas no instante do choque

Condições que afetam os fatores que alteram a velocidade de uma reação

- Estado particular em que se encontram os reagentes:
  - Agitação entre líquidos imiscíveis
  - Tamanho das partículas no estado sólido ou o fato de estarem em solução
  - Estado cristalino como, por exemplo, o diamante e o grafite
- Temperatura
- Faísca elétrica
- Luz
- Concentração dos reagentes
- Pressão sobre o sistema reacional
- Catalisadores

### **Lei da ação das massas ou Lei de Guldberg-Waage**

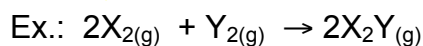
---

---

---

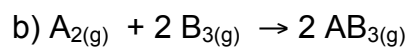
---

---



Obs.: A expressão desta lei se aplica à velocidade em um certo instante, sendo conhecidas as concentrações molares dos reagentes naquele momento, ou seja, se refere a **velocidade instantânea**.





3-05: Para reação elementar  $2 X_{2(g)} + 3 Y_{(g)} \rightarrow X_4 Y_{3(g)}$ , por quanto será multiplicada sua velocidade se as concentrações molares de seus reagentes forem duplicadas?

3-06: Com base nos dados abaixo para a reação  $a X + b Y \rightarrow c XY$ :

VELOCIDADE INICIAL ( $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ )	[X] ( $mol \cdot L^{-1}$ )	[Y] ( $mol \cdot L^{-1}$ )
$6,00 \cdot 10^4$	2,0	1,0
$1,50 \cdot 10^4$	1,0	1,0
$3,00 \cdot 10^4$	1,0	2,0

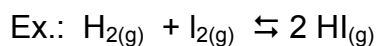
Apresente a ordem relativa a seus reagentes e a ordem global para esta reação?

# EQUILÍBRIO QUÍMICO

## Reações reversíveis

---

---



## Conceito de equilíbrio químico

---

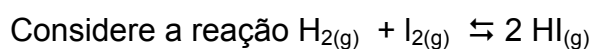
---

---

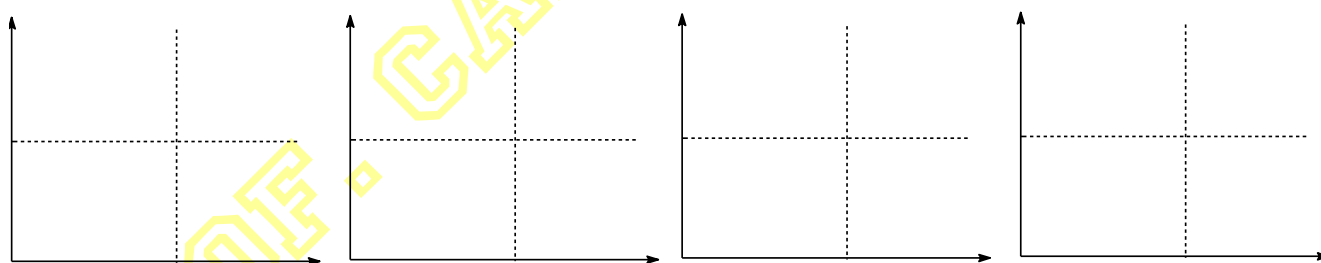
---

Obs.: Para efeito de padronização, neste caderno de teoria, sempre quando for dito **sentido 1 e 2**, interpreta-se **sentido direto e inverso**, respectivamente.

## Constante de equilíbrio em função das concentrações molares ( $K_c$ )



Análise gráfica:



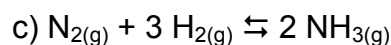
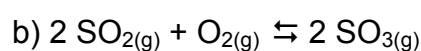
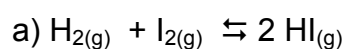
Concluindo:

**Constante de equilíbrio em função das pressões parciais ( $K_p$ )**

Em sistemas gasosos pode-se ainda trabalhar com as pressões parciais dos reagentes, originando a constante de equilíbrio em função das pressões parciais ( $K_p$ ).

Obs.: a soma das pressões parciais de todas as espécies contidas num sistema é igual a pressão total exercida neste sistema.

4-01: Apresentar a expressão de  $K_c$  e  $K_p$ , bem como as suas unidades, quando houver:



4-02: Qual o valor da constante de equilíbrio  $K_c$  da reação  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$ , quando as concentrações das espécies em equilíbrio são iguais a 2 mol/L?

4-03: Qual o valor da constante de equilíbrio  $K_p$  da reação  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$ , quando as pressões parciais das espécies em equilíbrio são:  $P(\text{SO}_2) = 2 \text{ atm}$ ,  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$  e  $P(\text{SO}_3) = 4 \text{ atm}$ ?

**Relação entre  $K_p$  e  $K_c$** 

4-04: Qual o valor de  $K_c$  na reação  $2 X_{2(g)} + 3Y_{(g)} \rightleftharpoons X_4Y_{3(g)}$ , a temperatura de  $-248,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , quando  $K_p$  é igual a  $10 \text{ atm}^{-4}$ ?

Obs.: quando os participantes de uma reação química encontram-se em diferentes estados físicos da matéria ao ser atingido o equilíbrio, diz-se equilíbrio heterogêneo; e para tal, a concentração das espécies sólidas é constante e deve ser incorporada a constante de equilíbrio.

Ex.: considere a reação  $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)}$ :

$K_c =$

$K_p =$

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$  onde  $\Delta n =$

**Cálculo de  $K_c$  e  $K_p$  quando não são dadas as concentrações ou pressões parciais de todas as espécies no equilíbrio.**

Você deverá montar a tabela a seguir:



	REAGENTE 1	REAGENTE 2	PRODUTO 1	PRODUTO 2
<b>INÍCIO</b>				
<b>REAÇÃO</b>				
<b>EQUILÍBRIO</b>				
<b>CONCENTRAÇÃO</b>				

Obs. O número de reagentes e produtos varia de acordo com a reação e se inicialmente for fornecida a concentração molar das espécies ou a pressão parcial, não há necessidade do campo **CONCENTRAÇÃO**.

4-05: Em um recipiente de volume igual a 10 L, são introduzidos 10 mol de SO<sub>2</sub> e 6 mol de O<sub>2</sub>, que reagem segundo a equação  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$ . Sabendo-se no equilíbrio, em fase gasosa, a 727 °C, verifica-se a presença de 4 mol de SO<sub>3</sub>, qual o valor das constantes K<sub>C</sub> e K<sub>p</sub>?

<b>INÍCIO</b>			
<b>REAÇÃO</b>			
<b>EQUILÍBRIO</b>			
<b>CONCENTRAÇÃO</b>			

### **Deslocamento de equilíbrio**

Consiste em qualquer alteração na \_\_\_\_\_ da reação direta ou inversa, provocando modificações nas \_\_\_\_\_ das substâncias e levando o sistema a novo estado de equilíbrio.

Obs.: O único fator capaz de **alterar o valor da constante** de equilíbrio é a **temperatura**.

## Princípio de Le Chatelier

---



---



---

### Fatores capazes de deslocar um sistema em equilíbrio

#### Influência das concentrações dos participantes ou de suas pressões parciais

Considere a reação  $R_{(g)} \rightleftharpoons P_{(g)}$

Como  $K_c$  ou  $K_p$  é constante:

Portanto: \_\_\_\_\_

---



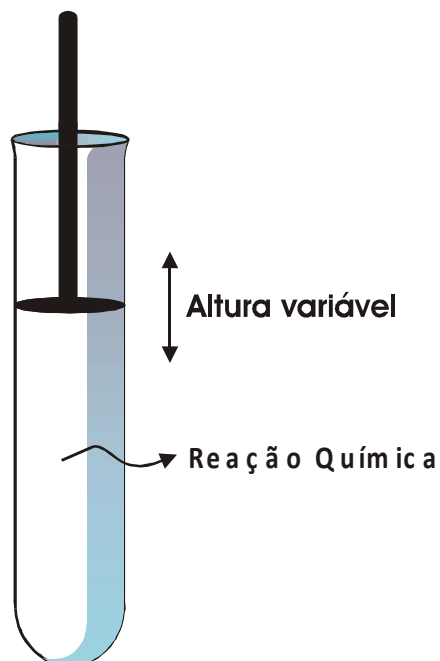
---

4-06: Com base na reação  $X_{(g)} + 3Y_{(g)} \rightleftharpoons XY_{3(g)}$  e nas alterações impostas ao sistema preencha o quadro a seguir:

ALTERAÇÃO	DESLOCAMENTO DO EQUÍBRIO	ALTERAÇÃO	DESLOCAMENTO DO EQUÍBRIO	ALTERAÇÃO	DESLOCAMENTO DO EQUÍBRIO
[X] ↑		[Y] ↑		[XY <sub>3</sub> ] ↑	
[X] ↓		[Y] ↓		[XY <sub>3</sub> ] ↓	
P(X) ↑		P(Y) ↑		P(XY <sub>3</sub> ) ↑	
P(X) ↓		P(Y) ↓		P(XY <sub>3</sub> ) ↓	

#### Influência da pressão total sobre o sistema

Considere a reação  $R_{(g)} \rightleftharpoons 2 P_{(g)}$ , que ocorre em um recipiente cujo volume pode ser alterado:



Portanto: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

4-07: Com base na reação  $X_{(g)} + 3Y_{(g)} \rightleftharpoons XY_{3(g)}$  e nas alterações impostas ao sistema preencha o quadro a seguir:

ALTERAÇÃO DO VOLUME	ALTERAÇÃO DA PRESSÃO	DESLOCAMENTO DO EQUÍBRIO
V ↓	P <sub>T</sub> ↑	
V ↑	P <sub>T</sub> ↓	

Obs.: quando o volume dos participantes no primeiro membro e no segundo membro da equação química for o mesmo, não ocorrerá deslocamento do equilíbrio por alteração de volume e pressão total. Se a pressão total for alterada através da adição de um gás inerte no sistema, sem alteração do volume, também não haverá o deslocamento do equilíbrio.

### Influência da temperatura

Considere a reação  $R_{(g)} \rightleftharpoons P_{(g)}$ , que ocorre com absorção ou liberação de calor ( $\Delta H$  maior ou menor que zero)

Quatro situações distintas poderão ocorrer: reações endotérmicas ou exotérmicas com aumento ou diminuição da temperatura

$R_{(g)} \rightleftharpoons P_{(g)} \Delta H > 0$	$R_{(g)} \rightleftharpoons P_{(g)} \Delta H < 0$

Portanto: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

4-06: Com base na reação  $X_{(g)} + 3Y_{(g)} \rightleftharpoons XY_{3(g)}$  e nas alterações impostas ao sistema preencha o quadro a seguir:

	<b>DESLOCAMENTO DO EQUÍBRIO</b>		<b>CONSTANTE DE EQUILÍBRIO</b>	
	<b>SE <math>\Delta H &gt; 0</math></b>	<b>SE <math>\Delta H &lt; 0</math></b>	<b>SE <math>\Delta H &gt; 0</math></b>	<b>SE <math>\Delta H &lt; 0</math></b>
<b><math>\Delta H</math> DA REAÇÃO REVERSÍVEL</b>				
<b>AUMENTO TEMPERATURA</b>				
<b>DIMINUIÇÃO TEMPERATURA</b>				

Obs.: o catalisador aumenta a velocidade da reação direta e inversa, diminuindo o tempo necessário para a reação atingir o equilíbrio, porém não altera o estado de equilíbrio, o valor da constante de equilíbrio, nem o rendimento do processo.

## EQUILÍBRIO IÔNICO

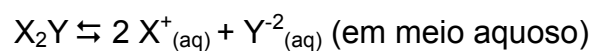
**Definição de equilíbrio iônico:**

---

---

**Constante de ionização ( $K_i$ )**

EX.: Considere, em solução aquosa, a dissociação da substância **XY** representada pela equação química abaixo:



**Grau de dissociação ou ionização ( $\alpha$ )**

---

---

Obs.: eletrólitos são normalmente substâncias moleculares que se ionizam ou substâncias iônicas que se dissociam.

Ex.:

Força do eletrólito:

- $\alpha < 5\% \rightarrow$  fraco
- $5\% \leq \alpha \leq 50\% \rightarrow$  moderado
- $\alpha > 50\% \rightarrow$  forte

5-01: Montar as equações químicas de ionização ou dissociação, em meio aquoso, das espécies HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

---



---



---



---



---



---



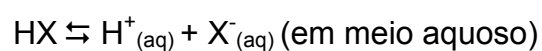
---

5-02: Sabendo-se que numa solução aquosa  $10^{-2}$  mol/L de uma base BOH, a concentração hidroxiliônica (concentração de  $\text{OH}^-$ ) é igual a  $10^{-5}$  mol/L, calcule o valor do seu grau de dissociação.


5-03: Sabendo-se que numa solução aquosa de um ácido  $\text{H}_2\text{X}$  de concentração  $10^{-1}$  mol/L, a concentração hidrogeniônica (concentração de  $\text{H}^+$ ) é igual a  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L, calcule o valor do seu grau de ionização.

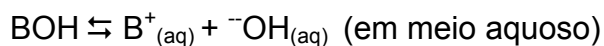

### Constante de acidez ( $K_a$ )

Utilizada em particular para ácidos.



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

Utilizada em particular para hidróxidos.



Obs.: A força de um ácido é proporcional a quantidade de  $\text{H}^+$  que este pode liberar, assim como, da mesma forma ocorre com hidróxidos em relação ao  $\text{OH}^-$ . Portanto, quanto maior o valor de  $\alpha$ , maior a ionização ou a dissociação, maior a quantidade de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , e maior a força do ácido ou da base.

5-04: Sabendo-se que numa solução aquosa de um monoácido de concentração  $10^{-1}$  mol/L, o valor de  $\alpha$  é igual a 0,1%, calcule a concentração de  $\text{H}^+$  no meio.


OBS.: Para calcular a concentração molar de  $\text{H}^+$  ou de  $\text{OH}^-$  numa solução aquosa aplica-se a fórmula:

Considere  $\alpha$  para ácidos e bases fortes como igual a 1.

Assim no exercício anterior:

Tabela de força de ácidos e bases:

ÁCIDO	HIDRÁCIDO	OXIÁCIDO
<b>FORTE</b>	HCl HBr HI	$N \geq 2$
<b>MODERADO</b>	HF	$N = 1$
<b>FRACO</b>	Demais	$N < 1 + \text{H}_2\text{CO}_3$

$N = \text{n}^\circ \text{ de oxigênio} - \text{n}^\circ \text{ de hidrogênio}$ .

$\text{H}_2\text{CO}_3$  não é moderado, mas sim fraco, pois se decompõe em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ .

FORÇA	BASE
<b>FORTE</b>	IA E IIA (exceto Be Mg)
<b>FRACA</b>	Demais

Obs.: Para monoácidos e monobases fracos é possível aplicar a fórmula a seguir para o cálculo da constante de equilíbrio:



5-05: Qual o valor da constante de acidez do ácido HX numa solução de concentração  $10^{-3}$  mol/L, cujo  $\alpha = 10^{-2}$ ?

Noções de logarítimo:

$$\log 1 = 0$$

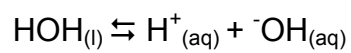
$$\log 10 = 1$$

$$\log AB = \log A + \log B$$

$$\log A/B = \log A - \log B$$

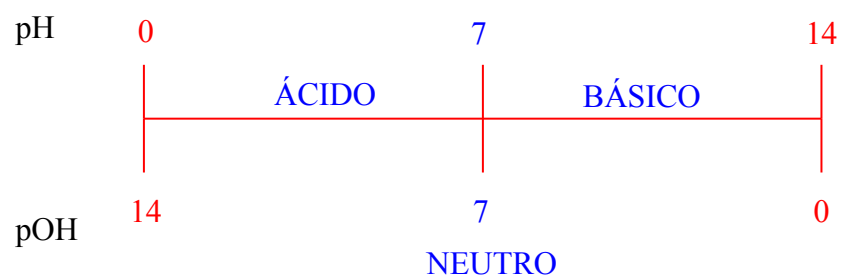
$$\log A^B = B \log A$$



**Constante do produto iônico da água ( $K_w$ )**

Assim, a 25 °C diz-se meio neutro quando:

Escala de pH a 25 °C



5-06: Complete o quadro abaixo:

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	CARÁTER
$10^{-2}$				
	$2 \cdot 10^{-3}$			
$2 \cdot 10^{-8}$				
		5		
			10	

5-07: Calcule o pH das soluções aquosas a seguir (25 °C):

- a) HCl  $10^{-3}$  mol/L
- b) HX  $10^{-4}$  N com  $\alpha = 10^{-2}$
- c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $10^{-2}$  mol/L
- d) NaOH  $10^{-4}$  N
- e) B(OH)<sub>2</sub>  $10^{-2}$  N com  $\alpha = 10^{-3}$
- f) Ca(OH)<sub>2</sub>  $10^{-3}$  N

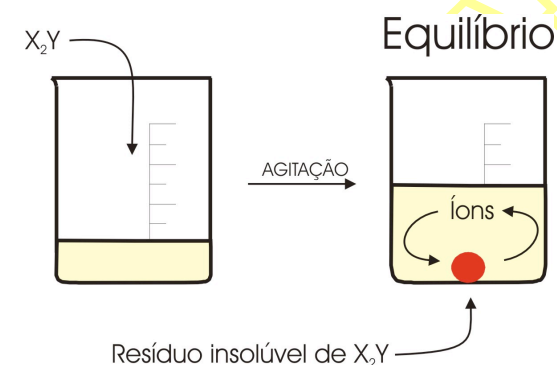
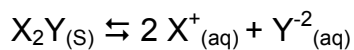
**Constante do produto de solubilidade(K<sub>ps</sub>)**

---



---

Considere a adição sal X<sub>2</sub>Y pouco solúvel em água sofrendo dissociação de acordo com a equação:



Observa-se que quando há presença de corpo de fundo os íons aquosos entram em equilíbrio com a espécie insolúvel.

Assim:

5-08: Represente as equações químicas de dissociação das substâncias abaixo em soluções aquosas, bem como a concentração molar de seus íons:

a)  $\text{AgCl } 10^{-5} \text{ mol/L}$

b)  $\text{Ag}_2\text{S } 10^{-7} \text{ mol/L}$

c)  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ } 10^{-4} \text{ mol/L}$

5-09: Calcule o  $K_{ps}$  de um soluto  $\text{X}_2\text{Y}$  numa solução saturada de concentração  $0,005 \text{ g/L}$  cuja massa molar é igual a  $50 \text{ g/mol}$ .

5-10: Calcule o  $K_{ps}$  de um soluto  $\text{X}_2\text{Y}_3$  numa solução saturada de concentração  $10^{-4} \text{ mol/L}$ .

5-11: Se numa solução saturada uma dibase apresenta, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_{ps}$  igual a  $4 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/L)}^{-3}$ , qual o pH desta solução?

## **Hidrólise de sais**

---

Obs.: somente sofrerá hidrólise o íon que derivar de um ácido fraco ou de uma base fraca.

Lembre-se:

O **cátion** é proveniente da **base** e o **ânion** é proveniente do **ácido**.

Método global:

Hidrólise do  $\text{NH}_4\text{Cl}$

pH →

Hidrólise do NaCN

pH →

Hidrólise do NaCl

pH →

Hidrólise do  $\text{NH}_4\text{CN}$

pH →

Obs.: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Solução Tampão

---

---

---

Ex.:

Cálculo do pH de uma solução tampão ácida

5-12: Demonstre como se calcula o pH de uma solução tampão básico

PROF. CARLOS EDUARDO