

Sumário 17 - Cinética e Equilíbrio Químico

Cinética Química

Velocidade e Constante de velocidade de reacção

Energia de activação de reacção

Lei de Arrhenius

Molecularidade e Ordem de reacção e Leis cinéticas

Equilíbrio cinético

Lei de vant' Hoff

Equilíbrio Químico (revisão)

Reacções ácido-base

Definições de ácido e de base: Arrhenius, Brønsted e Lewis

Constantes de acidez, K_a , e de basicidade, K_b

Produto iónico da água, K_w

pH

Força de ácidos e bases

Reacções de precipitação-dissolução

Produto de solubilidade

Solubilidade

Factores condicionantes da solubilidade

Efeito do lão comum

Temperatura

pH

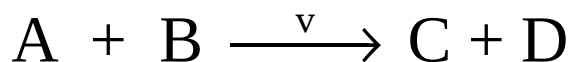
Reacções de redução-oxidação (Redox)

Número de oxidação

Determinação do número de oxidação

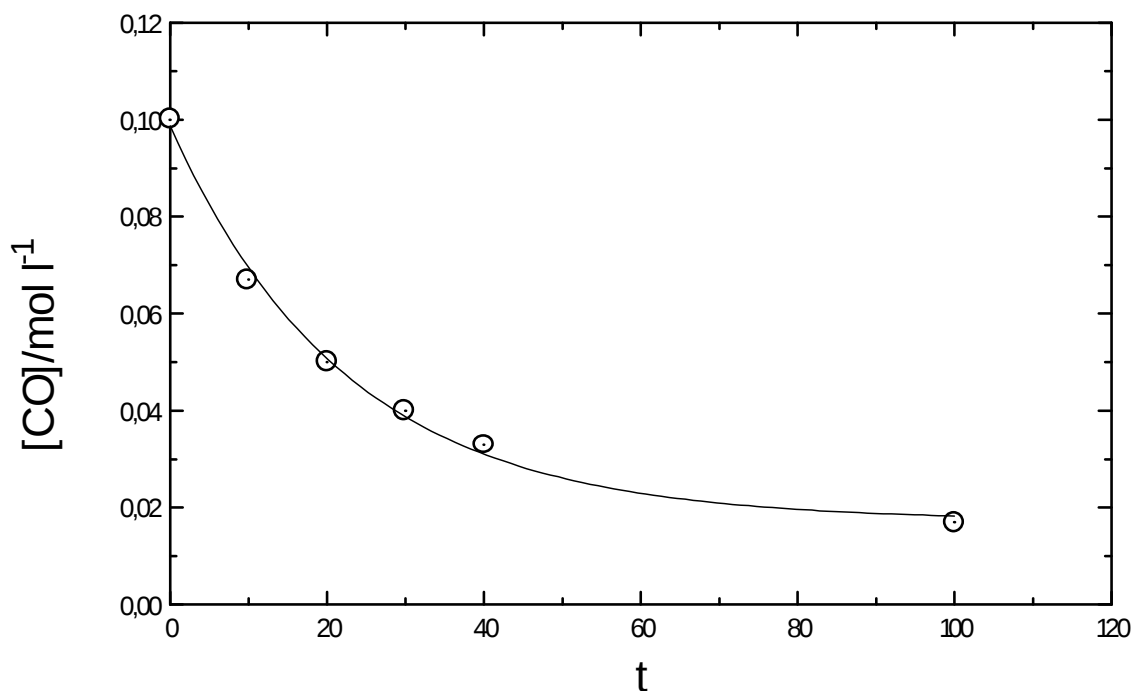
Cinética Química

Velocidade de reacção - variação da concentração do reagente $d[A]$ ou do produto $d[C]$ por unidade de tempo.



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

$$v = \frac{d[C]}{dt}$$



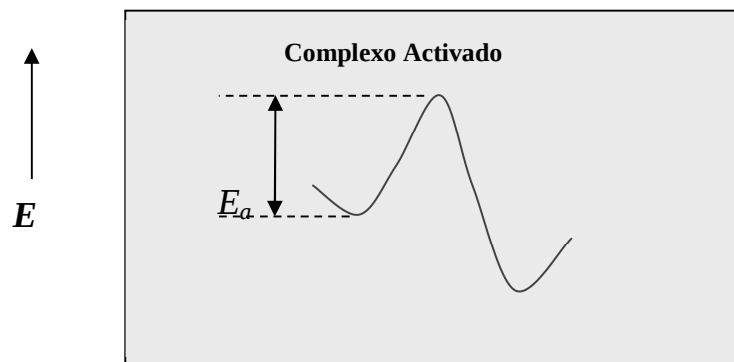
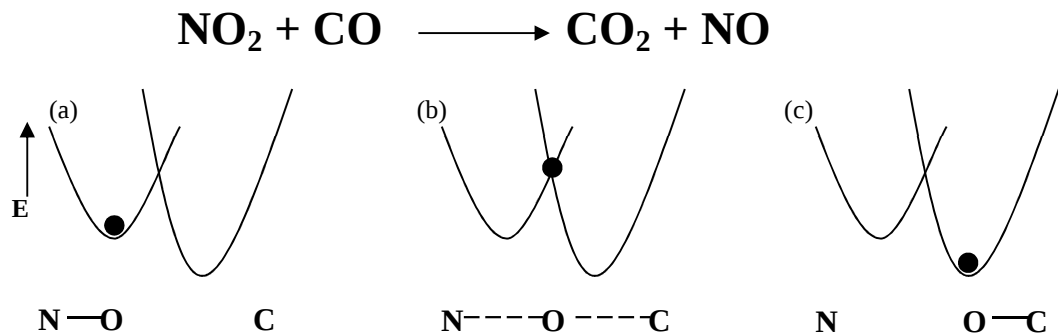
A velocidade é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes

$$v = k [A] \times [B]$$

k – constante de velocidade

Constante de velocidade e Energia de Activação (E_a)

Energia de activação, E_a



Constante de velocidade, k

A probabilidade de transposição da barreira de energia (f) é dada por:

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k_0 – constante de Arrhenius: constante de velocidade para $E_a = 0$

Lei de Arrhenius

O logaritmo neperiano da constante de velocidade diminui linearmente com o inverso da temperatura.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

Molecularidade, Ordem de Reacção e Leis cinéticas

1. Unimolecular



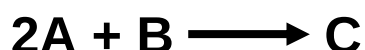
$$v = k[A]$$

2. Bimolecular



$$v = k[A]^2$$

3. Trimolecular



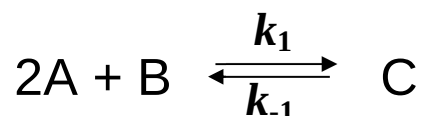
$$v = k[A]^2[B]$$

Integração no caso simples da reacção 1

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \longrightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \longrightarrow \quad \int_{A_0}^A \ln[A] = -k \int_0^t t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Equilíbrio cinético. Equação de van't Hoff



$$v_1 = k_1 [A]^2[B] \quad \text{e} \quad v_{-1} = k_{-1} [C]$$

No equilíbrio, $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 [A]_{\text{eq}}^2 [B]_{\text{eq}} = k_{-1} [C]_{\text{eq}}$$

A constante de equilíbrio K é igual à razão das constantes de velocidade das reações direta e inversa.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad K = \frac{[C]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}^2 [B]_{\text{eq}}}$$

Equação de van't Hoff

O logaritmo neperiano da constante de equilíbrio diminui ($\Delta H^0 > 0$) ou aumenta ($\Delta H^0 < 0$) linearmente com o inverso da temperatura.

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

Reações ácido-base (definições)

Arrhenius:

ácido: doador de H^+

base: doador de OH^-

Brønsted:

ácido: doador de H^+

base: aceitante de H^+ (exº: aminas)

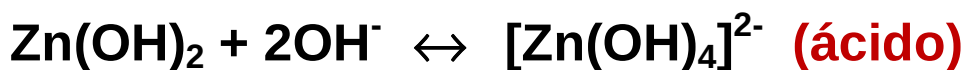
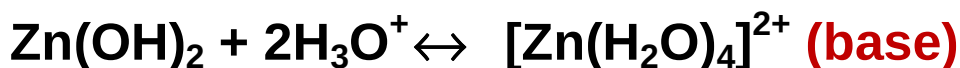
Lewis:

ácido: aceitante de pares electrónicos (exº: CO_2)

base: doador de pares electrónicos

Maior acidez $\Rightarrow$ maior afinidade pelo par electrónico $\Rightarrow$ maior eletronegatividade

Anfotéricos:



Tipos e Força dos ácidos

Constante de acidez K_a



$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{eq} [\text{H}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}$$

Fortes: $K_a > 1$

Moderadamente Fortes: $1 > K_a > 10^{-2}$

Fracos: $10^{-2} > K_a > 10^{-7}$

Muito fracos: $K_a < 10^{-7}$

Tipo de ácido (Brønsted)					
Monopróticos		Dipróticos		Tripróticos	
Fortes	Fracos	Fortes	Fracos	Fortes	Fracos
HCl	HF	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	H ₃ PO ₄	
HBr	HOCl		H ₂ CO ₃		
HI	HClO ₂		H ₂ S		
HClO ₃	HNO ₂		H ₃ PO ₃		
HClO ₄					
HIO ₄					
HNO ₃					

Constantes de Acidez a 25 °C

Ácidos	Fórmula Química	K _a
Perclórico	HClO ₄	Muito elevado
Clórico	HClO ₃	Muito elevado
Nítrico (azótico)	HNO ₃	Muito elevado
Clorídrico	HCl	Muito elevado
Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Muito elevado
Sulfuroso	H ₂ SO ₃	1,7 x 10 ⁻²
Íão hidrogenossulfato	HSO ₄ ⁻	1,3 x 10 ⁻²
Fosfórico	H ₃ PO ₄	6,7 x 10 ⁻³
Fluorídrico	HF	6,8 x 10 ⁻⁴
Nitroso	HNO ₂	5,1 x 10 ⁻⁴
Formico (metanoico)	H ₂ CO ₂	1,8 x 10 ⁻⁴
Benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	6,3 x 10 ⁻⁵
Acético (etanoico)	CH ₃ CO ₂ H	1,7 x 10 ⁻⁵
Propanoico	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	1,3 x 10 ⁻⁵
Carbonico	CO ₂ +H ₂ O	4,5 x 10 ⁻⁷
Sulfídrico	H ₂ S	1,0 x 10 ⁻⁷
Íão dihidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	6,2 x 10 ⁻⁸
Íão hidrogenossulfato	HSO ₃ ⁻	6,2 x 10 ⁻⁸
Cianídrico	HCN	6,0 x 10 ⁻¹⁰
Íão amónio	NH ₄ ⁺	5,6 x 10 ⁻¹⁰
Íão hidrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	4,7 x 10 ⁻¹¹
Íão hidrogenossulfureto	HS ⁻	1,3 x 10 ⁻¹³
Íão hidrogenoclorato	HClO ₂ ⁻	4,4 x 10 ⁻¹¹

Aplicações

Problema 9.13.e

Calcule o pH de uma solução 0.2 M em ácido clorídrico a 298K.

$$\text{pH} = 0.631 \text{ M}$$

Problema 9.13.d

Calcule o pH de uma solução 0.2 M em ácido acético a 298 K.

$$K_a(25^\circ\text{C}) = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = 0,00189 \text{ M}; \text{pH}=2.72$$

Problema 9.19

Calcule o pH de uma água pura (livre de CO_2), a 25°C , a que foi adicionado HCl (ácido forte, totalmente dissociado), sendo 10^{-7} M a concentração de HCl.

$$[\text{H}^+] = 3.23 \times 10^{-7} \text{ M}; \text{pH}=6.49$$

Reações de dissolução-precipitação

Produto de solubilidade, K_s



$$K_s = [\text{Na}^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

Solubilidade, S



$$S = \left(\frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{1/(m+n)}$$

Aplicações

Problema 9.22 – Calcule a massa de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ solúvel a 25 °C em 1 l de H_2O .

$$K_s(25^\circ\text{C}) = 6\text{e-}16$$

$$\text{R: } m = 3.12\text{e-}4 \text{ g}$$

Reacções redox

Oxidação - o número de oxidação aumenta

Redução - o número de oxidação diminui

Regras para determinação do número de oxidação.

1. Elemento livre, $n = 0$
2. Ião, $n = \text{carga do ião}$
3. $n(\text{oxigénio}) = -2$; excepto peróxidos ($n = -1$)
4. $n(\text{hidrogénio}) = 1$; excepto hidretos ($n = -1$)
5. A soma dos números de oxidação dos todos os elementos num ião é igual à carga do ião.

Aplicações

Problema 9.22 - Calcule os números de oxidação do enxofre nas espécies químicas seguintes: S_8 , SO_2 , SO , H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2S .

Problema 9.x - Calcule os números de oxidação do cloro (Cl) nas espécies químicas seguintes: HCl , HClO , HClO_2 , HClO_3 e HClO_4 .