

# AULA 1 e 2- CONCEITOS GERAIS E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

O equilíbrio químico consiste num processo dinâmico onde as quantidades de reagentes e produtos se mantêm constantes. Isto só ocorre quando o sistema se encontra fechado e neste caso dizemos que a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa, mas a reação não para de acontecer.

$$a A \stackrel{v_{direta}}{\longleftarrow} b B$$

No equilíbrio, temos:

$$\mathbf{v}_{direta} = \mathbf{v}_{inversa}$$

É interessante notar que a constante de equilíbrio (K) indica as quantidades de reagentes e produtos que coexistem quando o sistema atinge o equilíbrio numa condição de temperatura constante.

O equilíbrio químico pode ser expresso através de uma equação chamada de expressão da constante de equilíbrio (K):

$$K = \frac{[\text{Pr} \, odutos]^{coeficiente}}{[\text{Re} \, agentes]^{coeficiente}}$$

onde:

[ ] concentração em mol/L

K constante de equilíbrio (só muda com a temperatura) Sólidos e solventes não entram na expressão de equilíbrio *Admensional*, *ou* seja, não possui unidade

Exemplos:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) \Longrightarrow 2 NH_3(g)$$

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

$$CaCO_3$$
 (s)  $\rightleftharpoons$  CaO (s) + CO<sub>2</sub> (g)

$$K = [CO_2]$$

### **AULA 3 - EQUILÍBRIO GASOSO**

O equilíbrio gasoso é um caso específico de equilíbrio químico que ocorre quando o sistema é homogêneo gasoso, ou seja, quando todos os componentes da reação se encontram no estado gasoso. Também pode ser chamado de equilíbrio em termos de pressões parciais.

A diferença é que neste ponto utilizamos as pressões parciais de cada gás no sistema em equilíbrio.

Observe o exemplo:

 $COC\ell_2(g) \Longrightarrow CO(g) + C\ell_2(g) \Rightarrow$  sistema homogênio gasoso

$$\mathsf{K}_p = \frac{p(CO) \cdot p(C\ell_2)}{p(COC\ell)}$$

Vale a pena lembrar que as pressões parciais são calculadas levando-se em consideração a quantidade de mol do gás em questão e quantidade total dos gases, ou seja, devemos calcular a fração molar do gás:

$$ho_{ extit{parcial}} = \chi \cdot 
ho_{ extit{total}}$$

$$\chi = \frac{n_{\text{gás}}}{n_{\text{total}}}$$

Podemos generalizar o equilíbrio gasoso da seguinte maneira:

$$aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$$

$$K = \frac{p(C)^c \cdot p(D)^d}{p(A)^a \cdot p(B)^b}$$

Relação de Ka e Ka

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$
  
onde  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ 

### AULA 4 - LEI DE DILUIÇÃO DE OSTWALT

A lei de diluição de Ostwald relaciona o grau de ionização com a diluição de uma determinada solução, ou seja, depende do volume de solvente.



$$K = \frac{M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

onde,

M ⇒ concentração em mol/L

 $\alpha \Rightarrow$  grau de ionização

Grau de Ionização ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{n^{\circ} \text{ moléculas ionizadas}}{n^{\circ} \text{ moléculas totais}}$$

Para eletrólitos muito fracos, podemos dizer que o grau de ionização é muito pequeno e desta forma, temos:

$$K = M \cdot \alpha^2$$

### **AULA 5 - DESLOCAMENTO DE EQUILÍBRIO**

Um sistema em equilíbrio pode ser perturbado por uma variação na temperatura, na pressão ou então na concentração de reagentes e produtos. Segundo princípio de Le Châtelier, essa perturbação fará com que o sistema sofra uma modificação em sua posição de equilíbrio para anular o este efeito.

### Variação nas concentrações de reagentes e produtos

Podemos adicionar ou então retirar certa quantidade de reagentes e produtos de um sistema em equilíbrio e isto fará com que a reação sofra um deslocamento.

Ao adicionarmos um componente no equilíbrio, este irá se deslocar no sentido de consumir a quantidade adicionada, ou seja, colocando mais reagentes o equilíbrio se desloca no sentido dos produtos; adicionando mais produtos a reação desloca-se para os reagentes.

### Variação da pressão

O aumento da pressão em um sistema em equilíbrio causa um deslocamento para o "lado" de menor número de mol de gases.

$$\underbrace{3 \ C_2 H_2 \ (g)}_{3 \ \text{mol de gás}} \iff \underbrace{C_6 H_6 \ (g)}_{1 \ \text{mol de gás}}$$

↑Pr essão ⇒ desloca a reação para a direita

#### Variação da temperatura

O aumento da temperatura num sistema em equilíbrio causa um deslocamento no sentido da reação endotérmica. Para sabermos qual o sentido da reação endotérmica devemos verificar o valor da variação de entalpia fornecida no exercício. Vale lembrar que o sinal da variação de entalpia está sempre relacionado com a reação no sentido direto (da esquerda para a direita).

$$N_2$$
 (g) + 3 H<sub>2</sub> (g)  $\stackrel{\text{exotérmica}}{\longleftarrow}$  2 NH<sub>3</sub> (g)  $\Delta H = -92 \text{ kJ}$ 

↑ Temperatura ⇒ desloca para a esquerda

Atenção: vale lembrar que apenas a variação da temperatura modifica o valor da constante de equilíbrio.

#### AULA 6 - pH e pOH

As soluções ácidas, básicas e neutras podem ser expressas em função das concentrações dos íons H+ e OH- que estas apresentam. Como geralmente os valores destas concentrações são números com expoentes negativos é mais prático e conveniente expressá-los com números mais cômodos. Neste caso utiliza-se o logaritmo para transforma-los.

$$pH = - log[H+]$$

$$pOH = - log[OH-]$$

O pH é o potencial hidrogeniônico de uma solução enquanto o pOH indica o potencial hidroxiliônico.

Na água pura temos que a concentração dos íons H+ é igual a concentração dos íons OH- e possuem um valor calculado (a 25°C) de 10-7 mol/L.

O pH e o pOH da água pura pode se então calculado:

$$pH = -\log 10^{-7} \implies pH = 7,00$$

$$pOH = - log 10^{-7} \implies pOH = 7,00$$

# É interessante notar que sempre teremos pH + pOH = 14 para qualquer solução!

Para soluções ácidas, o valor da concentração dos íons H+ é maior em relação a concentração dos íons OH-Logo, para soluções ácidas teremos valores de pH menores que 7,00 e de pOH maiores que 7,00, mas sempre somando 14.



Uma solução aquosa de ácido clorídrico de concentração de H+ igual a 10-2 possui um pH = 2,00 enquanto seu pOH é igual a 12,0.

Por outro lado, para soluções básicas, o valor da concentração dos íons H+ é menor em relação ao valor da concentração dos íons OH-. Logo, para estas soluções teremos valores de pH maiores que 7,00 e de pOH menores que 7,00, mas sempre somando 14.

Uma solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração de OH- igual a 10-1 mol/L possui um pOH = 1,00 enquanto seu pH é igual a 13.



### AULA 7 – CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE

A Constante do produto de solubilidade também chamada de produto de solubilidade é representada por Kps, PS ou então por Ks e representa a multiplicação (produto) das concentrações em mol/L dos íons existentes em uma solução saturada de um composto pouco solúvel.

Genericamente, temos:

$$C_x D_y$$
 (s)  $\Longrightarrow$   $\times C^{y+}(aq) + y D^{x-}(aq)$ 

$$K_{ps} = [C^{y+}]^x \cdot [D^{x-}]^y$$

$$Ca_3(PO_4)_2$$
 (s)  $\Longrightarrow$  3  $Ca^{2+}(aq)$  + 2  $PO_4^{3-}(aq)$ 

$$K_{ps} = \left[ \text{Ca}^{2+} \right]^3 \cdot \left[ \text{PO}_4^{3-} \right]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29}$$

Note que o valor da constante é muito pequeno! Em geral os valores das constantes de solubilidade assumem valores pequenos devido a baixa solubilidade do eletrólito.

### AULA 8 - CONSTANTE DE IONIZAÇÃO

Os processos de equilíbrio químico que envolvem ácidos e bases são um dos mais importantes no estudo das soluções aquosas.

Por isso define-se a constante de ionização (Ki) de ácidos e bases para verificação e comparação das forças destas substâncias em soluções aquosas de mesma concentração em mol/L.

Constante de Ionização de um Ácido

$$HC\ell$$
 (aq)  $\rightleftharpoons$   $H^+(aq) + C\ell^-(aq)$ 

$$\mathsf{K}_{\mathsf{a}} = \frac{[\mathsf{H}^{\scriptscriptstyle{+}}] \cdot [\mathsf{C}\ell^{\scriptscriptstyle{-}}]}{[\mathsf{H}\mathsf{C}\ell]}$$



Constante de Ionização de uma Base

$$NH_3(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

Analogamente, quanto maior for a valor da constante (Kb), maior será a força da base e maior a concentração dos íons OH-.

### **AULA 9 – HIDRÓLISE SALINA**

Ao adicionarmos um sal em água podemos resultar em soluções ácidas, básicas ou neutras, dependendo da habilidade dos cátions ou ânions em reagirem com a água para a formação de íons H+ ou OH-.

### Hidrólise do Cátion

A hidrólise de um cátion produz íons H+ e resulta numa solução ácida.

$$X^+ + H - OH \xrightarrow{hidrólise} XOH + H^+$$

### Hidrólise do Ânion

A hidrólise de um ânion produz íons OH- e resulta numa solução básica.

$$A^- + H - OH \xrightarrow{hidrólise} HA + OH^-$$



### **AULA 10 - SOLUÇÕES TAMPÃO**

Solução tampão é uma solução que tem a capacidade de resistir a variação ou mudança no valor do pH quando um ácido ou uma base (ambos fortes) são adicionados ou então quando esta sofre um processo de diluição.

Um tampão ácido consiste na formação de uma solução pela mistura de um ácido fraco com o sal deste mesmo ácido. O sal contribui com o ânion (íon negativo, A-), que é a base conjugada do ácido HA. Um exemplo de tampão ácido é a mistura entre ácido carbônico e bicarbonato de sódio (NaHCO3).

Neste tipo de tampão, moléculas do ácido (HA) estão presentes com os íons A-. Quando um ácido é adicionado nesta solução, a quantidade extra de íons H+ são removidos pela base:

Base conjugada presente no tampão 
$$\begin{matrix} A^- & + & H^+ & \longrightarrow & HA \end{matrix}$$
 Ácido adicionado

Por outro lado, um tampão básico possui uma base fraca e um sal desta mesma base que contribui com o ácido conjugado necessário. Um exemplo para este caso é o tampão básico formado pela mistura de uma solução de amônia com o sal cloreto de amônio (NH2CI).

Quando uma base é adicionada, a quantidade extra de íons OH- é removida pela reação com o ácido não dissociado que está presente no tampão: