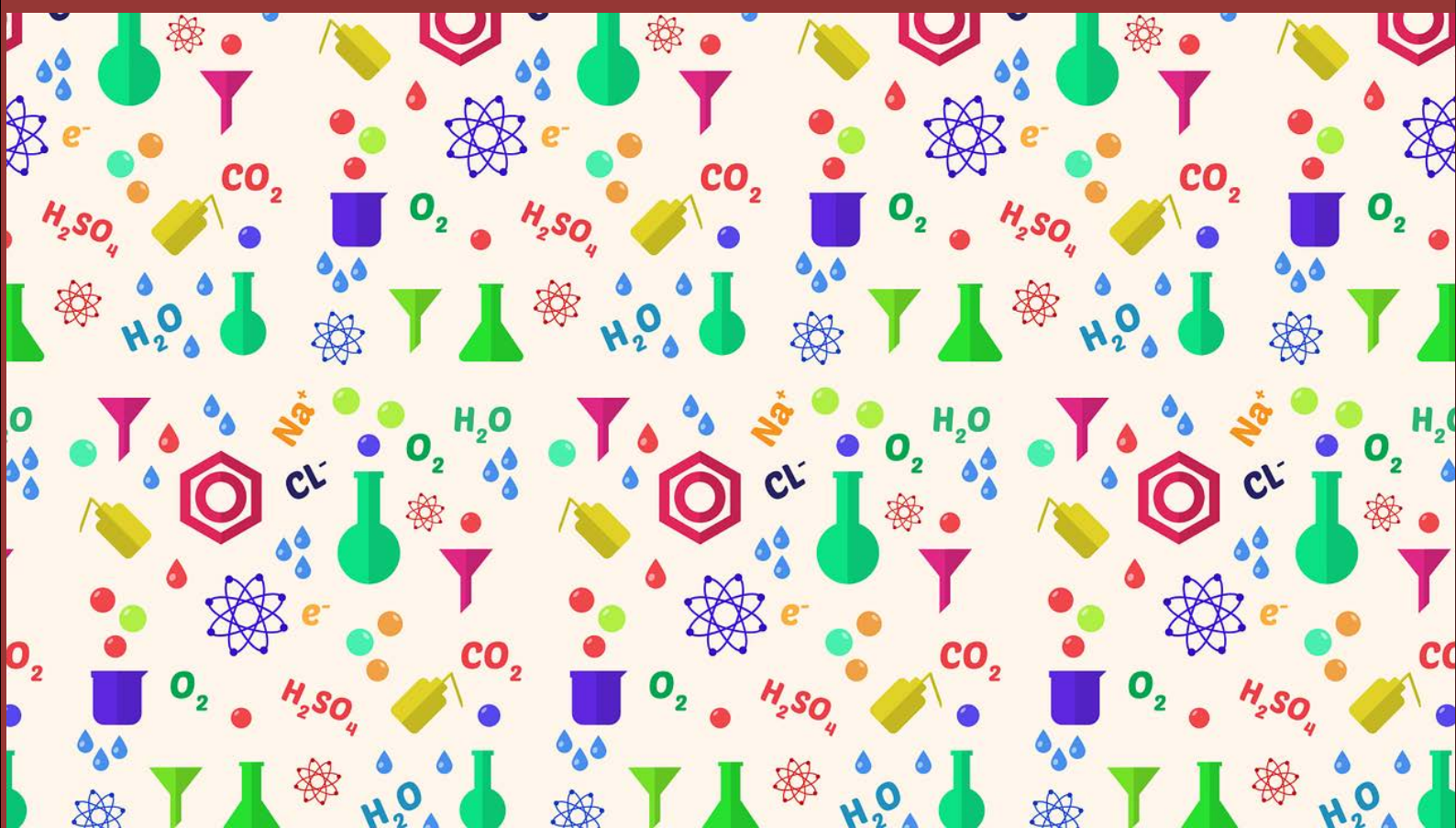


## A REACCIÓN QUÍMICA

**ESTEQUIOMETRÍA, EQUILIBRIO QUÍMICO (SOLUBILIDADE, ÁCIDO-BASE, REDOX) E CINÉTICA**



Marzo 2023

## **Autor**

*Gumersindo Feijoo*

Grupo de Biotecnoloxía Ambiental. Departamento de Enxeñaría Química

Centro Interdisciplinar de Tecnoloxías Ambientais (CRETUS)

Universidade de Santiago de Compostela

Correo-e: [gumersindo.feijoo@usc.gal](mailto:gumersindo.feijoo@usc.gal)

LinkedIn & Twitter: @feijoo\_costa

Portal de Investigación: [GUMERSINDO FEIJOO COSTA - Universidade de Santiago de Compostela \(usc.gal\)](http://GUMERSINDO_FEIJOO_COSTA_-_Universidade_de_Santiago_de_Compostela_(usc.gal))

### **Páxinas web:**

Biogroup: [www.usc.gal/biogroup](http://www.usc.gal/biogroup)

CRETUS: [www.usc.gal/cretus](http://www.usc.gal/cretus)



## Índice

1. ESTEQUIOMETRÍA	1
2. EQUILIBRIO QUÍMICO	7
2.1. Constante de equilibrio	7
2.2. Cociente de reacción	11
2.3. Grao de disociación	12
2.4. Principio de “Le Chatelier”	17
3. SOLUBILIDADE	21
4. REACCIÓNS ÁCIDO-BASE	33
4.1. Teoría de Arrhenius	33
4.2. Teoría de Brønsted e Lorry	33
4.3. Concepto de pH	35
4.4. Forza relativa ácidos-bases	36
4.5. Hidrólise dunha sal	40
4.6. Efecto do ión común	47
4.7. Disolucións reguladoras	50
4.8. Valoracións ácido-base	53
5. REACCIÓNS REDOX	57
6. CINÉTICA QUÍMICA	62
6.1. Velocidade de reacción	62
6.2. Ecuación de velocidade	63
6.3. Teorías das reacción químicas	66
6.4. Catálise	69
7. REFERENCIAS	74

1.

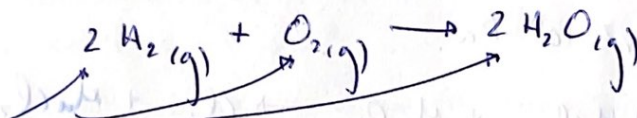
# ESTEQUIOMETRIA

## REACCIÓN QUÍMICA

"UNHA REACCIÓN QUÍMICA É UN PROCESO ONDE UNHA OU VARIAS SUSTANCIAS (REATIVOS) TRANSFORMANSE NOUTRAS SUSTANCIAS DE PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DIFERENTES (PRODUTOS)"

## ECUACIÓN QUÍMICA

"É A REPRESENTACIÓN D'UNHA REACCIÓN QUÍMICA, ONSE SE INDICA OS REATIVOS E PRODUTOS COA SÚA FÓRMULA, O ESTADO DE AGREGACIÓN (s. SÓLIDO; l. LÍQUIDO; g. GAS) E A PROPORCIÓN NA QUE INTERVENÉN CADA UNHA DAS SUSTANCIAS. ESTA PROPORCIÓN DEFINÉSE CO COEF. ESTEQUIOMÉTRICO"



COEF ESTEQUIOMÉTRICO  $\equiv$  PROPORCIÓN EN MOLES

## LEI DA CONSERVACIÓN DA MASA

MASA TOTAL REATIVOS = MASA TOTAL PRODUTOS

## REATIVO LIMITANTE & EXCESO

"É O REATIVO QUE OBRIGA A QUE SE REMATE UNHA REACCIÓN PORQUE SE CONSUME NA SÚA TOTALIDADE"

"O REATIVO QUE NON SE CONSUME COMPLETAMENTE É O REATIVO EN EXCESO"

## RENDIMENTO

$$\eta = \frac{\text{masa obtenida de produto}}{\text{masa teórica (estequiométrica)}} \cdot 100$$

## RESOLVER PROBLEMAS DE ESTEQUIOMETRIA

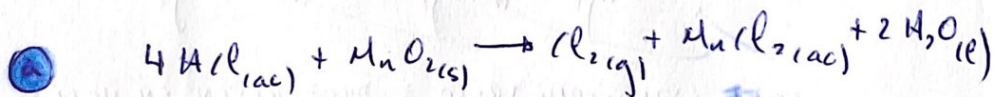
- 1 AJUSTAR REACCIÓN
- 2 EXPRESAR CANTIDADE DE SUSTANCION EN MOLES
- 3 DETERMINAR SI EXISTA UN REATIVO LIMITANTE
- 4 PARTIENDO DO REATIVO LIMITANTE CALCULANSE OS MOLES DAS DEMAIS SUSTANCIAS

### EXEMPLO 1

“ O CLORO OBTENSE NO LABORATORIO POR REACCIÓN DO ÁCIDO CLORHÍDRICO CON  $MnO_2$ . NO PROCESO TAMÉN SE OBTÉN CLORURO DE MANGANESO(II) E AUGA.

a) ESCRIBE A REACCIÓN AJUSTADA

b) CALCULA O VOLUME DE DISOLUCIÓN DE HCl DE  $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$  E 30% MASA NECESARIOS PARA OBTEN 10 L DE GAS  $Cl_2$ . MEDIDOS A  $30^\circ C$  E  $1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .



c) CALCULASE OS MOLES DE  $Cl_{2(g)}$  NESAS CONDICIONS

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 303}$$

$$\begin{aligned} p &= 1,02 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} \\ T &= 30 + 273 = 303 \text{ K} \\ V &= 10 \text{ L} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} n = 0,407 \text{ moles}$$

• moles de HCl necesarios:

$$0,407 \text{ moles } Cl_2 \cdot \frac{4 \text{ moles HCl}}{1 \text{ moles } Cl_2} = 1,626 \text{ moles HCl}$$

- O VOLUME DE HCl OBTENHE A PARTIR DOS DATOS DE % MASA E DENSIDADE



$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} = 1,626 \cdot 36,5 = 59,35 \text{ g}$$

$$m_{\text{disolución}} = \frac{59,35 \text{ g HCl}}{0,3 \text{ g HCl}} = 197,83 \text{ g}$$

$$\left[ \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V_{\text{disol}} = \frac{m_{\text{disol}}}{\rho_{\text{disol}}} = \frac{197,83 \text{ g}}{1,15 \text{ g/cm}^3} = 172 \text{ cm}^3 \right]$$

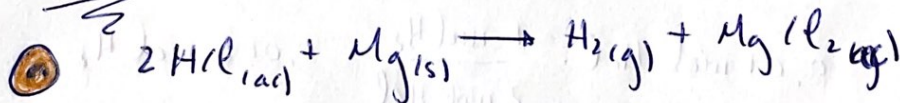
## EXEMPLO 2

"DISOLVESE 224 cm<sup>3</sup> DE CLORURO DE HIDROXENO GAS, MEDIDOS A 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa e 0°C, NUN LITRO DE AUGA. ENGÁDESE A ESTA DISOLUCIÓN 0,48 g DE MAGNESIO E SE OBSERVA QUE SE XENERA UN GAS.

- ESCRIBE A REACCIÓN QUÍMICA CORRESPONDENTE
- INDICA XUSTIFICADAMENTE SI TODO O MAGNESIO SE DISOLVE
- QUE VOLUME OCUPARÁ O GAS OBTIDO MEDIDO A 1,01 · 10<sup>5</sup> Pa e 0°C?

DATO:  $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g/mol}$  ;  $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g/mol}$  ;  $M_{\text{H}} = 1 \text{ g/mol}$

SOLUCIÓN



- $\textcircled{b}$  COMPRE AVERIGUAR CAL É O REATIVO LIMITANTE, PARA O QUE TEMOS QUE DETERMINAR OS MOLES DE CADA UN DOS REATIVOS E COMPARALOS COS SEUS COEF. ESTEQUIOMÉTRICOS:

$$\frac{HCl}{3} \quad PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,224 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}} = \frac{0,224}{22,39} = 0,01 \text{ mol}$$

$$P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$$

$$V = 224 \text{ cm}^3 = 0,224 \text{ L}$$

$$T = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$$\frac{Mg}{=} \quad n = \frac{m}{M} = \frac{0,48}{24,3} = 0,02 \text{ moles}$$

TENDO EM CONTA A ESTEQUIOMETRIA PARA DISSOLVER  
TODO O MAGNÉSIO FARIAM FALTA:

$$0,02 \text{ moles Mg} \cdot \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Mg}} = 0,04 \text{ moles de HCl}$$

$n_{\text{ESTEQUIOMETRICOS}} > n_{\text{DISPONÍVEIS}}$   
NECESSÁRIOS

NÃO SE PODE DISSOLVER TODO O Mg,  
POIS NÃO HÁ HCl SUFICIENTE

○ O GAS FORMADO É O  $H_2$ . A PARTIR DE AÍ O REATIVO  
LIMITANTE, O HCl

$$0,01 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol HCl}} = 0,005 \text{ mol } H_2$$

ADICIONALMENTE COMO O GAS ESTARÁ EN C.M., ONDE O VOLUME  
MOLAR É 22,4 L PARA QUALQUER GAS

$$0,005 \text{ mol } H_2 \cdot \frac{22,4 \text{ L } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 0,112 \text{ L} = 112 \text{ cm}^3$$

16/18

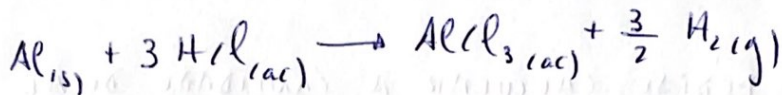
### EXEMPLO 3

UNA MOSTRA DE 2g QUE CONTIENE AL Y  $S_2O_3$  ES TRATADA CON HCl EN EXCESO RECOLENDOSE 275 mL DE  $H_2$  GAS SATURADO CON VAPORES DE AGUA A  $27^\circ C$  Y 768 mmHg

- CANTOS GRAMOS DE  $H_2$  Y  $H_2O$  CONTIENE EL GAS
- CALCULA LA RIQUEZA DEL AL EN LA MOSTRA

DATO  
 LA PRESION DE VAPORES DEL AGUA A  $27^\circ C$  ES DE 21,0 mmHg  
 $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$ ;  $M_H = 1 \text{ g/mol}$ ;  $M_O = 16 \text{ g/mol}$

SOLUCION



2g muestra  
 $Al + S_2O_3$

275 mL saturado  
 con  $H_2O(g)$

APLICANDO LA LEI DE GASES IDEALES

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

compre empregar a presión parcial para cada gas

DA LEI DE DALTON:

$$P_T = \sum_i P_i = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$768 = 21 + P_{H_2} \Rightarrow P_{H_2} = 747 \text{ mmHg}$$

$$n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,028 \cdot 0,275 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K}} = \frac{0,0077}{24,6} = 3,13 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$P_{H_2O} = 21 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,028 \text{ atm}$$

$$V = 275 \text{ mL} = 0,275 \text{ L}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \Rightarrow m_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot M_{H_2O} = 3,13 \cdot 10^{-4} \cdot 18$$

$$\boxed{m_{H_2O} = 5,63 \cdot 10^{-3} \text{ g } H_2O}$$

$$\frac{H_2}{s} \quad n_{H_2} = \frac{P_{H_2} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,983 \cdot 0,275}{0,082 \cdot 300} = \frac{0,270}{24,6} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$P_{H_2} = 747 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,983 \text{ atm}$$

$$\boxed{m_{H_2} = n_{H_2} \cdot M_{H_2} = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ g } H_2}$$

6) PODESE CALCULAR A CANTIDADE DE AL A PARTIR DAS DO  $H_2$  PRODUZIDO:

$$1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{1,5 \text{ mol } H_2} = 7,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol Al}$$

$$m_{Al} = n_{Al} \cdot M_{Al} = 7,33 \cdot 10^{-3} \cdot 27 = 0,198 \text{ g Al}$$

EM CONSEQUENCIA:

$$\% \text{ PUREZA} = \frac{m_{Al}}{m_{TOTAL}} \cdot 100 = \frac{0,198 \text{ g}}{2 \text{ g}} \cdot 100$$

$$\boxed{\% \text{ PUREZA} = 9,9}$$

## 2. EQUILIBRIO QUIMICO

AS REACCIONES REVERSIBLES SON AQUELAS NAS QUE OS REACTIVOS NON SE TRANSFORMAN COMPLETAMENTE EN PRODUCTOS, YA QUE OS PRODUCTOS A SUA VEZ VOLTAN A FORMAR REACTIVOS:



SE TRANSURRE O TEMPO NECESARIO, AS REACCIONES REVERSIBLES CHEGAN A UNHA SITUACION DE EQUILIBRIO

### DEFINICION

"O ESTADO DE EQUILIBRIO E UN ESTADO DO SISTEMA NO CAL AS VELOCIDADES DA REACCION DIRECTA E INVERSA SON IGUAIS E AS CONCENTRACIONES DE TODAS AS SUSTANCIAS PERMANECEN CONSTANTES"

O EQUILIBRIO E UN ESTADO DE SITUACION DINAMICA, POIS AS REACCIONES SEGUEN PRODUCIENDOSE. OS TIPOS DE EQUILIBRIO SON:

- HOMOXENEO: TODAS AS ESPECIES QUIMICAS ESTAN NA MESMA FASE
- HETEROXENEO: AS ESPECIES QUIMICAS ESTAN EN DISTINTA FASE

### 2.1 CONSTANTE DE EQUILIBRIO

O EQUILIBRIO REPRESENTASE NUMERICAMENTE POLA CONSTANTE DE EQUILIBRIO:



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- AS ESPECIES A, B, C E D ESTAN NA MESMA FASE
- $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  SON CONC. MOLARES  $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
- $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  SON COEF. ESTEQUIOMETRICOS

### LEY DE ACCION DE MASAS

"O PRODUCTO DAS CONC. DE PRODUCTOS ELEVADOS AOS SEUS CORRESPONDENTES COEF. ESTEQUIOMETRICOS DIVIDIDO

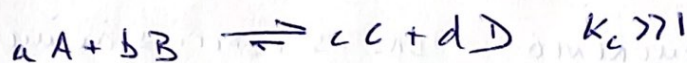
POLOS PRODUTO DAS CONCENTRAÇÕES DOS REATIVOS ELEVADOS AOS SEUS COEF. ESTEQUIOMÉTRICOS, É IGUAL A UMA CONSTANTE ("A CONSTANTE DE EQUILIBRIO") //

### CARACTERÍSTICAS:

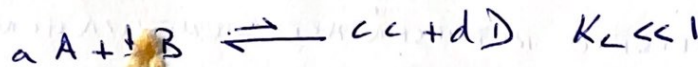
- A CTE DE EQUILIBRIO É CARACTERÍSTICA DE CADA REACÇÃO
- NON DEPENDE DAS CANTIDADES INICIAIS DE REATIVOS E PRODUTOS
- O SEU VALOR É DIFERENTE PARA CADA  $T^{\circ}$
- AS CTES ~~NON~~ TÊM UNIDADES SEGUNDO A EQ. ESTEQUIO.

### SIGNIFICADO:

- $K_c \gg 1$  (MOI ELEVADA). O NUMERADOR É MOITO MAIOR QUE O DENOMINADOR  $\Rightarrow$  A CANTIDADE DE PRODUTOS NO EQ. É MOITO MAIOR CA DOS REATIVOS  $\Rightarrow$  O EQ. ESTÁ DESFAZADO A DEREITA



- $K_c \ll 1$  (MOI PEQUENA). O DENOMINADOR É MOITO MAIOR QUE O NUMERADOR  $\Rightarrow$  A CANTIDADE DE PRODUTOS NO EQ. É MOI PEQUENA EN COMPARACIÓN CA DOS REATIVOS  $\Rightarrow$  O EQ. ESTÁ DESFAZADO A ESQUERDA

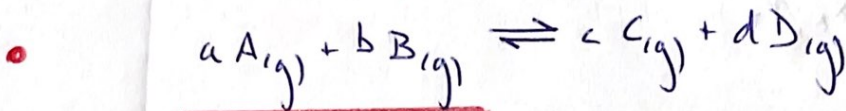


### RELACIÓN $K_c$ CA ESTEQUIOMETRIA:

SE A REACCIÓN SE AXUSTA MULTIPLICANDO TODOS OS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS POR UN NÚMERO "n" A NOVA CTE DE EQ:

$$K_c' = K_c^n$$

DEFINICIÓN DE  $K_p$  PARA O EQ. HOMOXENEO CON GASES



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$P_A, P_B, P_C$  e  $P_D$  SON AS PRESSIONS PARCIAIS DAS ESPECIES QUIMICAS A, B, C e D

• TAMÉN SE PODE UTILIZAR EN FUNCIÓN DAS FRACCIÓN MOLARES

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

RELACION  $K_c$  e  $K_p$  <sup>1</sup> e  $K_x$  e  $K_p$  <sup>2</sup>

① DA LEI DO GASES IDEAIS:

$$P_A V = n_A \cdot R \cdot T \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} RT \Rightarrow P_A = [A] RT$$

ENTÓN:

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

POLOTANTO:

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

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

$$\Delta n = (c+d) - (a+b)$$

② DA LEI DE DALTON:

$$P_A = x_A \cdot P_T$$

ENTÃO

$$K_p = \frac{x_C^c \cdot P_T^c \cdot x_D^d \cdot P_T^d}{x_A^a \cdot P_T^a \cdot x_B^b \cdot P_T^b} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P_T^{(c+d)-(a+b)}$$

CO QUE:

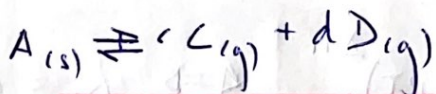
$$K_p = K_x \cdot P_T^{\Delta n}$$

SE O NÚMERO DE MOLES AO PASSAR DE REATIVOS A PRODUTOS NÃO VARIA, ESTO É,  $\Delta n = 0$ , ENTÃO

$$K_c = K_p = K_x$$

### EQUILÍBRIO HETEROGÊNEO

SE NUM EQUILÍBRIO HÁ IMPLICADAS SUBSTÂNCIAS SÓLIDAS OU LÍQUIDAS, A EXPRESSÃO DE  $K_c$  QUEDA SIMPLIFICADA, POIS NA SUA EXPRESSÃO NÃO APARECERÁ AS CONCENTRAÇÕES DOS SÓLIDOS NEM LÍQUIDOS Puros POIS AS CONC. SÃO CTES E NÃO DEPENDEN DA QUANTIDADE DA MESMA:



$$K_c = [C]^c [D]^d$$

## ENERGIA LIBRE E CONSTANTE DE EQUILIBRIO

PARA UN SISTEMA EN EQUILIBRIO,  $\Delta G = 0$ , LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS ES CERO:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

o significa condiciones  
standard }  $T = 25^\circ\text{C}$   
 $P = 1 \text{ atm}$

OU SEXA:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

OUO: "PARA ESTA EXPRESIÓN  
 $R = 8,31 \text{ J/K mol}$ "

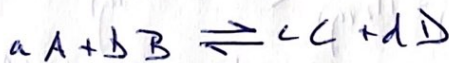
ONDE  $K$  P'  $K_p$  PARA SISTEMAS GASOSOS

$K$  P"  $K_c$  PARA SISTEMAS EN DISOLUCIÓN

- $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow \text{EQ. DESPLAZADO A PRODUCTOS}$
- $\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow \text{EQ. DESPLAZADO A REACTIVOS}$

## 2.2 COCIENTE DE REACCIÓN

PARA UNA REACCIÓN:



A RELACIÓN ENTRE LAS CONCENTRACIONES EN SITUACIÓN DE NON EQUILIBRIO DENOMINASE O "COCIENTE DE REACCIÓN, Q"

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

SIGNIFICADO DE Q:

- $Q < K_c$ . O SISTEMA NON ESTÁ EN EQUILIBRIO. O NUMERADOR DA EXPRESIÓN É MENOR QUE É O QUE LLE CORRESPONDERÍA AO EQ. O SIST. EVOLUCIONARÁ CARA A PRODUCTOS

- $Q = K_c$  " O SISTEMA ESTÁ EN EQUILIBRIO
- $Q > K_c$  " O SISTEMA NON ESTÁ EN EQUILIBRIO.  
O NUMERADOR DA EXPRESIÓN É MAIOR QUE O QUE LLE TORRES PONDERIA AO EQUILIBRIO  
 $\Rightarrow$  O SIST. EVOLUCIONARÁ CARA OS REACTIVOS

## 2.3 GRAO DE DISOCIACIÓN

SE UNHA REACCIÓN REVERSIBLE É DE DISOCIACIÓN, O REACTIVO NON SE DISOCIARÁ COMPLETAMENTE, SOAUMENTE REACCIONARÁ UNHA PARTE DOS MOLES INICIAIS.

DEFÍNESE O GRAO DE DISOCIACIÓN  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\text{moles que reaccionan}}{\text{moles iniciais}}$$

### EXEMPLO 1

PARA O EQUILIBRIO  $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$  A  $425^\circ C$  DE EQUILIBRIO É  $K_c = 54,8$ . CALCULAR:

- AS CONC. DE TODAS ESPECIES NO EQUILIBRIO SI SE COLOCAN, A TEMPERATURA INDICADA, 0,60 MOLES DE HI E 0,10 MOLES DE  $H_2$  EN UN RECIPIENTE DE 1 L DE CAPACIDADE
- A PORCENTAXE DE DISOCIACIÓN DE HI
- O VALOR DE  $K_p$  A  $425^\circ C$

(a) INICIALMENTE NON HAI  $I_2(g)$ , CO QUE A REACCIÓN TERÁ LUGAR A REATIVOS ( $\leftarrow$ )

	$I_2(g)$	+	$H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
$n_0$ , MOLES INICIAIS	0		0,10		0,60
$x$ , MOLES REACIONAN	$x$		$x$		$-2x$
$n$ , MOLES EQUILIBRIO	$x$		$0,10+x$		$0,60-2x$
$[ ]$ , MOL $L^{-1}$	$x$		$0,10+x$		$0,60-2x$

$$[ ] = \frac{n}{V=1L}$$

DA DEFINICIÓN DE  $K_L$ :

$$K_L = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = 54,8$$

$$\frac{(0,60-2x)^2}{x \cdot (0,10+x)} = 54,8$$

$$0,60^2 + 4x^2 - 2 \cdot [0,60 \cdot 2x] = 54,8 (0,10x + x^2)$$

$$4x^2 - 2,4x + 0,36 = 5,48x + 54,8x^2$$

$$50,8x^2 + 7,88x - 0,36 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-7,88 \pm \sqrt{7,88^2 - 4 \cdot 50,8 \cdot (-0,36)}}{2 \cdot 50,8}$$

$$x = \frac{-7,88 \pm \sqrt{135,44}}{101,6} \Rightarrow x = \frac{-7,88 + 11,64}{101,6} = 0,037$$

6) O GRADO DE DISOCIACIÓN:

$$\alpha = \frac{\text{moles reaccionados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{2x}{0,60} = 0,123$$

POLO TANTO, A PORCENTAJE DE DISOCIACIÓN DO HI É 12,3%

7) A EXPRESIÓN QUE RELACIONA  $K_c$  E  $K_p$

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

$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 2 - (1+1) = 0$$

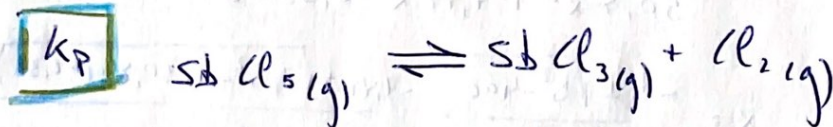
POLO TANTO:

$$K_p = K_c = 54,8$$

## EXEMPLO 2

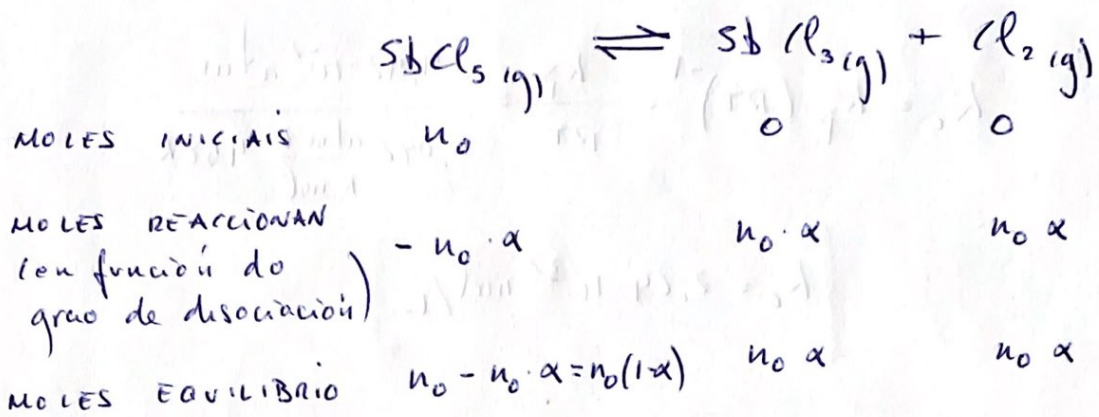
A 185 °C E 1 ATM, O PENTA CLORURO DE ANTIMONIO GASOSO DISOCIASE EN UN 30% PARA DAR TRICLORURO DE ANTIMONIO E CLORO MOLECULAR, AMBOS GASOSOS. DETERMINA O VALOR DE  $K_p$  E, A PARTIR DA MESMA, O DO

$K_c$



Unha disociación do 30%  $\Rightarrow \alpha = 0,30$

$\Rightarrow$  por cada mol de  $\text{SbCl}_5$  disociase 0,3 moles



FRACCIÓ MOLAR:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{TOTALS}}}$$

$$x_{\text{SbCl}_5} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}$$

$$x_{\text{SbCl}_3} = \frac{n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)}$$

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)}$$

compostos

$$n_{\text{TOTALS}} = n_0 - n_0 \alpha + n_0 \alpha + n_0 \alpha = n_0(1+\alpha)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{SbCl}_5}$ 
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{SbCl}_3}$ 
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Cl}_2}$

PRESIONS PARCIAIS

$$P_i = x_i \cdot P_T$$

$$K_P = \frac{P_{\text{SbCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SbCl}_5}} = \frac{0,231 \cdot 0,231}{0,538} = 9,92 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$P_{\text{SbCl}_3} = x_{\text{SbCl}_3} \cdot P_T = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P_T = \frac{0,3}{1+0,3} \cdot 1 = 0,231$$

$$P_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} \cdot P_T = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P_T = \frac{0,3}{1+0,3} \cdot 1 = 0,231$$

$$P_{\text{SbCl}_5} = x_{\text{SbCl}_5} \cdot P_T = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P_T = \frac{1-0,3}{1+0,3} \cdot 1 = 0,538$$

$K_C$

RELACIÓ ENTRE  $K_C$  E  $K_P$

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$$

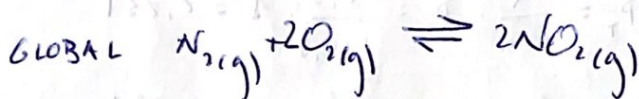
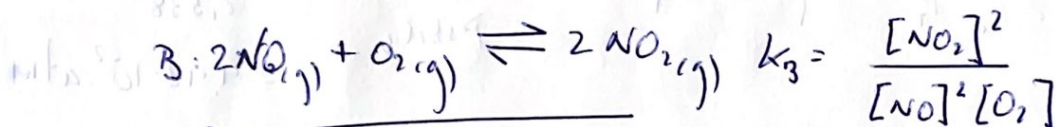
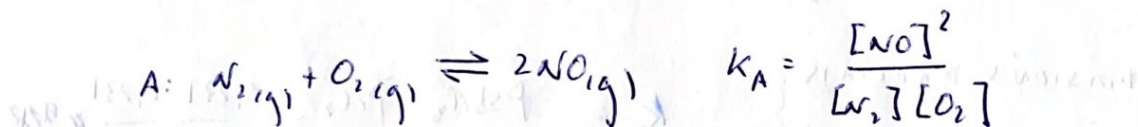
$$\Delta n = n_{\text{productes}} - n_{\text{reactius}} = (1+1) - 1 = 1 \text{ mol}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-1} = \frac{K_p}{RT} = \frac{9,92 \cdot 10^2 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 458 \text{ K}}$$

$$K_c = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

### EQUILIBRIO EN VARIAS ETAPAS

"SE UNA REACCIÓN PUEDE EXPRESARSE COMO LA SUMA DE DOS O MÁS REACCIONES, LA CTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN GLOBAL ESTA DETERMINADA POR EL PRODUCTO DE LAS CTEs DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES INDIVIDUALES"



$$K_{\text{GLOBAL}} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2} = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} \cdot \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

$$= K_A \cdot K_B$$

## 2.4 PRINCIPIO "LE CHATELIER"

SEGUNDO O PRINCIPIO DE LE CHATELIER:

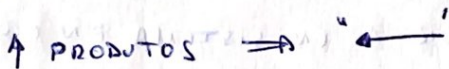
QUANDO SE PRODUZ UMA PERTURBAÇÃO NALGUMA DAS VARIÁVEIS QUE INTERVENEM NO ESTADO DE EQUILÍBRIO DUN SISTEMA (TEMPERATURA, PRESSÃO, VOLUME OU CONCENTRAÇÃO), O SISTEMA EVOLUCIONA DE JEITO QUE CONTRARRESTA O EFEITO DA DEDANDITA PERTURBAÇÃO E SE ATINXE UN NOVO ESTADO DE EQUILÍBRIO.

- A ÚNICA PERTURBAÇÃO QUE TROCA O VALOR DA CONSTATANTE DE EQUILÍBRIO É A VARIACIÓN DA TEMPERATURA:

$$K_c = f(T)$$

### A TROCO NA CONCENTRAÇÃO

- SI AUMENTA A CONC. DUNHA SUSTANCIA, O SISTEMA DESPRAZASE NO SENSO CONSUME A DEDANDITA SUSTANCIA



- SE DISMINUË A CONC. DUNHA SUSTANCIA, O SISTEMA DESPRAZASE NO SENSO NO QUE SE ~~CONSUME~~ PRODUZ ESTA SUSTANCIA



### B TROCO NA PRESSÃO E NO VOLUME

- SI NA REACCIÓN HAI O MESMO NÚMERO DE MOLES DE GASES NOS REATIVOS E NOS PRODUTOS ( $\Delta n = 0$ ), UNHA VARIACIÓN DA PRESSÃO O DO VOLUME NON AFFECTA AO EQUILÍBRIO

$$\Delta n = 0 \Rightarrow \text{ NON VARIA EQUILÍBRIO }$$

•  $\uparrow P \Rightarrow \downarrow V$

SE AUMENTA A PRESIÓN, PRODUCESE UNA DIMINUCIÓN DO VOLUME E, POLO TANTO, AUMENTA A CONCENTRACIÓN DOS GASES. EN CONSECUENCIA O EQUILIBRIO DESPLAZASE NO SENSO NO QUE HAI UN MENOR NÚMERO DE MOLES DE GAS.

•  $\downarrow P \Rightarrow \uparrow V$

SE DISMINÚE A PRESIÓN, PRODUCESE UN AUMENTO DO VOLUME E, POLO TANTO, DISMINÚE A CONCENTRACIÓN DOS GASES. O SISTEMA DESPLAZASE NO SENSO NO QUE HAI MAIOR NÚMERO DE MOLES DE GASES

**NOTA** 1 A VARIACIÓN DE PRESIÓN FAISE MEDIANTE VARIACIÓN DO V  
2 PARA AUMENTAR A PRESIÓN TOTAL (independente da reacción) ENGADÉSE UN GAS INERTE QUE NON INTERVÉN NA REACCIÓN NEN MODIFICA AS CONCENTRACIONES. ESTE CASO EMPREGASE EN SISTEMAS A VOLUMEN CONSTANTE

### C TROCOS NA TEMPERATURA

COMPRE CONECER SE A REACCIÓN É ENDOTÉRMICA ( $\Delta H > 0$ ) OU EXOTÉRMICA ( $\Delta H < 0$ ).

"CANDO SE COMUNICA CALOR A UN SISTEMA EN EQUILIBRIO PROVOCARÁ QUE O MESMO SE DESPLAZA NO SENSO DO PROCESO ENDOTÉRMICO; (ENTRIAR O SISTEMA) ~~PROVOCARÁ~~ PROVOCARÁ POLA CONTRA QUE SE DESPLAZA NO SENSO DO PROCESO EXOTÉRMICO"

BENDE UN PTO DE VISTA TERMODINÁMICO PARA UN SISTEMA EN EQUILIBRIO SE VERIFICA QUE:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_p$$

OU SEXA:

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\ln K_p$$

11/12/14

PARA DÚAS CONDICIONES DE TEMPERATURA:

$$T_1: \ln K_{p1} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$T_2: \ln K_{p2} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

AO HACER LA DIFERENCIA:

$$\ln K_{p1} - \ln K_{p2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

POLO TANTO:

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

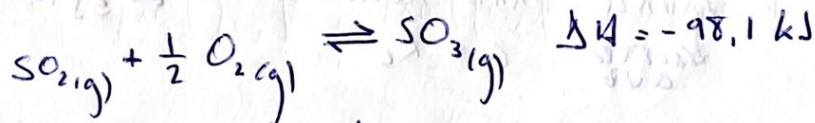
"EQUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON"

### ADICIÓN DUN CATALIZADOR

NON AFECTA AO ESTADO DE EQUILIBRIO, SI SE ENGADE DONDÉ O INICIO DA REACCIÓN, O EQUILIBRIO SE ATINXE ANTES

### EXEMPLO 3

DISPÓUSE DUN RECIPIENTE CON VOLUMEN CONSTANTE PARA LEVAR A CABO A SEGUINTE REACCIÓN:



(a) ¿QUÉ RELACION EXISTIRÁ ENTRE  $K_c$  E  $K_p$  EN

(b) EXPLICA RAZONADAMENTE TRES FORMAS DE INCREMENTAR A CANTIDADE DE PRODUCTO

Ⓐ A EXPRESSÃO MATEMÁTICA QUE RELACIONA  $K_c$  e  $K_p$ :

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

$$\Delta n = n_{\text{produtos}} - n_{\text{reativos}} = 1 - (1 + \frac{1}{2}) = -\frac{1}{2}$$

ENTÃO:

$$\left[ K_p = K_c (RT)^{-1/2} = \frac{K_c}{(RT)^{1/2}} = \frac{K_c}{\sqrt{RT}} \right]$$

Ⓑ COMPRE DESPRAZAR O EQUILIBRIO À DEREITA  $\Rightarrow$  " $\rightarrow$ "

I SI DISMINUIMOS A TEMPERATURA, ESTO É, ENFRIAMOS O SISTEMA, PROVOCARASE QUE MAIOR QUANTIDADE DE SE FAVOREÇA O PROCESSO EXOTÉRMICO ( $\Delta H < 0$ ); POLO TANTO, A REACÇÃO DIRECTA  $\Rightarrow$  FORMAÇÃO DE PRODUTOS

II ENGADINDO MAIS CANTIDADE DALGUM DOS REATIVOS.

$$Q = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}}$$

$$\text{SE } [SO_2] \uparrow \text{ ou } [O_2] \uparrow \Rightarrow Q < K_c$$

PARA REESTABLECER O EQUILIBRIO, O SISTEMA DESPRAZARASE PARA AUMENTAR A  $[SO_3]$ .

$$\text{ATA QUE } Q = K_c$$

III RETIRANDO  $SO_3$  DO RECIPIENTE. DESTA XEITO

$Q < K_c$ . O SISTEMA DESPRAZARASE PARA DISMINUIR A  $[SO_2]$  e  $[O_2]$ , DE XEITO QUE  $Q$  AUMENTARÁ ATA QUE NOVAMENTE  $Q = K_c$

### 3.

# SOLUBILIDADE

## EQUILIBRÍO DE SOLUBILIDADE

"É O EQUILIBRÍO QUE SE FORMA ENTRE UMA SUBSTÂNCIA SÓLIDA E UMA SUBSTÂNCIA DISSOLTA NUMA DISSOLUÇÃO SATURADA."

- É O EXEMPLO DUM EQUILIBRÍO HETEROGÊNEO
- SE O SÓLIDO É UM COMPOSTO IÔNICO, AO DISSOLVERSE DISSOCIA-SE NOS SEUS IÔNS

## SOLUBILIDADE

1. "É A CONCENTRAÇÃO QUE SE ALCANÇA UM SÓLIDO NUMA DISSOLUÇÃO SATURADA"
  2. "É A CANTIDADE MÁXIMA QUE SE PODE DISSOLVER DUM SOLUTO NUMA CANTIDADE DETERMINADA DE DISSOLVENTE OU DE DISSOLUÇÃO A UMA DETERMINADA TEMPERATURA"
- EXPRESSA-SE EM g/L OU mol/L

INSOLUBÍLIS	
COMPOSTOS FORMADOS POR	EXCEÇÕES
ANIONS $\text{OH}^-$	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Li}$ , $\text{Na}$ , $\text{K}$ , $\text{Rb}$ , $\text{Cs}$ , $\text{Fr}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , METAIS ALCALINOS
ANIONS $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Mg}^{2+}$ , METAIS ALCALINOS, $\text{NH}_4^+$
ANIONS $\text{S}^{2-}$	METAIS ALCALINOS E ALCALINOTÉRRICOS, $\text{NH}_4^+$ $\text{Be}$ , $\text{Mg}$ , $\text{Ca}$ , $\text{Sr}$ , $\text{Ba}$ , $\text{Ra}$

SOLUBÍLIS	
COMPOSTOS FORMADOS POR	EXCEÇÕES
METAIS ALCALINOS, $\text{NH}_4^+$	
$\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{H}_2\text{CO}_3^-$	
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Ag}^+$

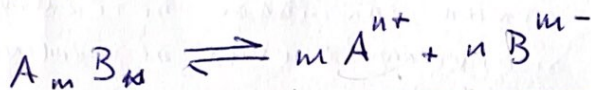
## TIPOS DE DISOLUCIONES

- DISOLUCIÓN SATURADA ES AQUELA QUE NO ADMITE MÁS SOLUTO NA DISOLUCIÓN. ESTÁ EN EQUILIBRIO
- DISOLUCIÓN INSATURADA ES AQUELA QUE ADMITE MÁS SOLUTO EN DISOLUCIÓN
- DISOLUCIÓN SOBRESATURADA ES AQUELA QUE TEN MÁS SOLUTO QUE A SATURADA. ES INESTABLE E O SOLUTO TENDE A PRECIPITAR

## PRODUCTO DE SOLUBILIDADE

"É A EXPRESSÃO DA CONSTANTE DE EQUILIBRIO HETEROGÊNEO" - NÃO APARECEM AS CONC. DE LÍQUIDOS NEM SÓLIDOS Puros.

PARA UM COMPOSTO:



$$K_s = K_{ps} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

$K_s \equiv K_{ps}$  : CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE

[ ] : AS CONC. SÃO AS DE EQUILIBRIO EM MOLARIDADE

SI O SISTEMA NÃO ESTÁ EN EQUILIBRIO, O PRODUTO DAS CONC. DENOMINASE PRODUTO IÔNICO ASSÍ:

•  $Q_s < K_s$  : DISOLUCIÓN INSATURADA. ADMITE MÁS SOLUTO SIN FORMAR PRECIPITADO

•  $Q_s = K_s$  : DISOLUCIÓN SATURADA. DISOLUCIÓN EN EQUILIBRIO

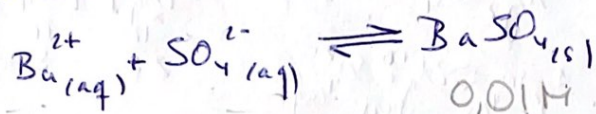
•  $Q_s > K_s$  : DISOLUCIÓN SOBRESATURADA. PRODUZIRASE A PRECIPITACIÓN DO EXCESSO ATA ALCANZAR O EQUILIBRIO

## EXEMPLO 1

JUSTIFICA SE SE PRODUCIRÁ PRECIPITADO AO MISTURAR  $80 \text{ cm}^3$  DUMA DISOLUÇÃO DE  $0,01 \text{ M}$  DE SULFATO DE SÓDIO COM  $120 \text{ cm}^3$  DOUTRA DISOLUÇÃO DE  $0,02 \text{ M}$  DE NITRATO DE BÁRIO, SABENDO QUE A  $K_s$  DO SULFATO DE BÁRIO É  $1,1 \cdot 10^{-10}$ .

SOLUÇÃO

○ EQUILIBRÍO HETEROGÊNEO É:



FORMARASE PRECIPITADO SE O PRODUTO IÓNICO É SUPERIOR A CONST. EQ.:  $Q_s > K_s$

$$Q_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

•  $V_{\text{TOTAL}} = 80 + 120 = 200 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ L}$

•  $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_T} = \frac{0,02 \cdot 0,12}{0,2} = \underline{\underline{0,012 \text{ M}}}$

•  $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V_{\text{TOTAL}}} = \frac{M_2 \cdot V_2}{V_T} = \frac{0,01 \cdot 0,08}{0,2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

PORTANTO:

$$Q_s = 0,012 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

COMO:  $[Q_s > K_s \Rightarrow \text{TEN LUGAR A PRECIPITAÇÃO DO SULFATO DE BÁRIO}]$

## RELACION ENTRE $K_s$ E $S$

A EXPRESION DE  $K_s$  EN FUNCION DE  $S$  VARIA SEGUNDO O TIPO DE COMPUESTO

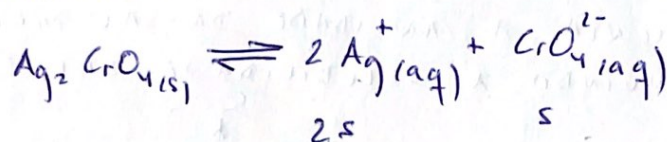
TIPO DE COMPUESTO	EJEMPLO	RELACION CATION/ANION	$K_s$
• AB	$NiS$ $NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$ (1) (1)	1:1	$[Ni^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow K_s = s \cdot s = s^2$
• $A_2B$	$Ag_2SO_4$ $Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^{2-}$ (2) (1)	2:1	$[Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}] \Rightarrow K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$
• $AB_2$	$Mg(OH)_2$ $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$ (1) (2)	1:2	$[Mg^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$
• $AB_3$	$Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$ (1) (3)	1:3	$[Fe^{3+}][OH^-]^3 \Rightarrow K_s = s \cdot (3s)^3 = 27s^4$
• $A_3B$	$Ag_3PO_4$ $Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$ (3) (1)	3:1	$[Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] \Rightarrow K_s = (3s)^3 \cdot s = 27s^4$
• $A_3B_2$	$Ca_3(PO_4)_2$ $Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$ (3) (2)	3:2	$[Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$ $\Downarrow$ $K_s = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108 \cdot s^5$

## EXEMPLO 2

"A 25°C, a SOLUBILIDADE EM ÁGUA DO CROMATO DE PLATA É  $2,16 \cdot 10^{-3}$  g/100 mL. CALCULA A  $K_s$  A DETERMINADA TEMPERATURA"

SOLUÇÃO

O EQUILÍBRIO:



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$$

A SOLUBILIDADE DEBE EXPRESSARSE EM MOLARIDADE PARA CALCULAR A  $K_s$ :

$$s = \frac{2,16 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = \frac{6,51 \cdot 10^{-6} \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 6,51 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$M_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2 \cdot (107,87) + 52 + 4 \cdot 16 = 331,74 \text{ g/mol}$$

$$n^\circ \text{ moles} = \frac{2,16 \cdot 10^{-3}}{331,74} = 6,51 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

PORTANTO:

$$\left[ K_s = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (6,51 \cdot 10^{-5})^3 = 1,1 \cdot 10^{-12} \right]$$

# VARIACIÓN DE SOLUBILIDAD

## DISMINUCIÓN DE SOLUBILIDAD: EFECTO DE IÓN COMÚN

SI SE ENGADE UNA DISOLUCIÓN QUE CONTENGA UN IÓN DE LAS QUE FORMAN LA SAL POCO SOLUBLE (IÓN COMÚN), AUMENTA LA CONCENTRACIÓN DE ESTE IÓN. ENTONCES EL EQUILIBRIO DESPLAZASE PARA CONTRARRESTAR ESTE EFECTO, E AUMENTA LA CANTIDAD DE SAL PRECIPITADA, DISMINUYENDO LA SOLUBILIDAD DE SAL.

## AUMENTO DE SOLUBILIDAD\*

SE AS CONCENTRACIONES DE LOS IONES DISMINUYEN, EL EQUILIBRIO DESPLAZARASE A FORMACIÓN DE IONES SEGUNDO LE CHATELIER. AS POSIBLES CAUSAS SON:

- AUMENTO DE LA CANTIDAD DE DISOLVENTE, DE XEITO QUE DISMINUYE LA CONC. DE LOS IONES
- REACCIÓN DE ALGUN IÓN;

- FORMANDO UNA SUSTANCIA INSOLUBLE = EFECTO SALINO

- CON ÁCIDO O BASE

- CON REACCIÓN REDOX

- FORMANDO UN IÓN COMPLEJO, OS MÁS COMUNES:  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  
 $[FeSCN]^{2+}$ ,  $[Ag(CN)_2]^-$ ,  $[Cu(CN)_4]^{2-}$ ,  
 $[AlF_6]^{3-}$  e  $[AgI_4]^{2-}$

\* POR TANTO, REDISOLVENSE OS PRECIPITADOS

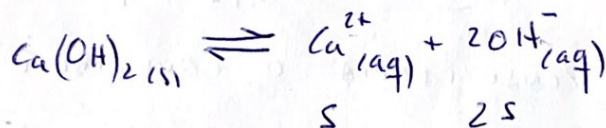
### EXEMPLO 3

A  $K_s$  do  $\text{Ca(OH)}_2$  é  $5 \cdot 10^{-6}$ . DETERMINA:

- A SUA SOLUBILIDADE EM ÁGUA PURA (EXPRESSAR EM M e g/100mL)
- A SUA SOLUBILIDADE NUMHA DISOLUÇÃO DE  $\text{NaOH}$  DE 0,5 M
- A SUA SOLUBILIDADE NUMHA DISOLUÇÃO DE  $\text{CaCl}_2$  DE 0,5 M
- QUAL DAS DUAS SUSTÂNCIAS É MAIS EFECTIVA PARA REDUZIR A SOLUBILIDADE DO  $\text{Ca(OH)}_2$

SOLUÇÃO  
→

○ O EQUILIBRIO:



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

ENTÃO:

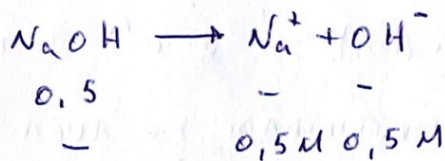
$$\left[ S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ M} \right]$$

$$M_{\text{Ca(OH)}_2} = 40 + 2 \cdot 16 + 2 = 74 \text{ g/mol.}$$

$$S = 1,08 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 100 \text{ mL}$$

$$\left[ S = 1,08 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{100 \text{ mL}} \cdot 74 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} / 100 \text{ mL} \right]$$

1) SI TEMOS  $\text{NaOH}$  E COMO DISOCIA TOTALMENTE

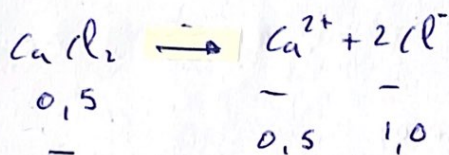


EN CONSEQUENCIA O EQUILIBRIO

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s + 0,5)^2$$

ENTÃO:  $\left[ s = \frac{K_s}{0,5^2} = 4 \cdot K_s = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \right]$

2) SI TEMOS  $\text{CaCl}_2$  E COMO DISOCIA TOTALMENTE



EN CONSEQUENCIA O EQUILIBRIO

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (s + 0,5) \cdot (2s)^2$$

$$K_s = 0,5 \cdot (4s^2) = 2 \cdot s^2$$

$$\left[ s = \sqrt{\frac{K_s}{2}} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ M} \right]$$

3) SERIA O  $\text{NaOH}$  QUE REDUCE MAIS A SOLUBILIDADE

# PRECIPITACIÓN

AS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN SON AQUELAS NAS QUE AO MESTURAR DISOLUCIÓNS DE SALES SOLUBLES FORMAN UN PRODUTO INSOLUBLE CHAMADO PRECIPITADO

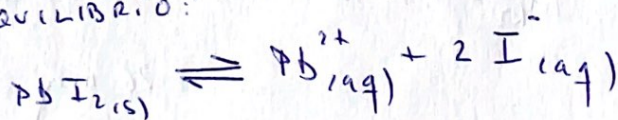
A PRECIPITACIÓN FRACIONADA CONSISTE EN ENGADIR UN IÓN QUE FORME SALES INSOLUBLES CON DOUS OU MAIS IÓNS ENTRE OS PRESENTES NA DISOLUCIÓN. PRIMEIRO PRECIPITARÁ UNHA SAL QUE PODERÁ SEPARARSE DA DISOLUCIÓN. PARA QUE OCORRA UNHA PRECIPITACIÓN SELECTIVA, OS VALORES DE  $K_s$  TÈNEN TER VALORES SUFICIENTEMENTE DIFERENTES

## EXEMPLO 4

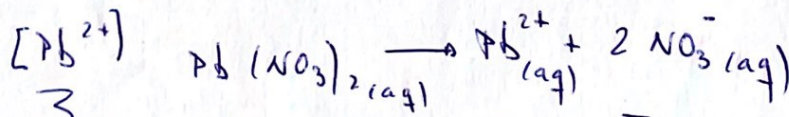
"SABENDO QUE A  $K_s$  DO  $PbI_2$  A  $25^\circ C$  É  $9,8 \cdot 10^{-9}$ , CÁLCULA QUE CANTIDADE DE KI HABERÁ QUE ENGADIR A 500 ML DUNHA DISOLUCIÓN 0,1M DE  $Pb(NO_3)_2$  PARA QUE SE FORME O PRECIPITADO. SUPÓNSE QUE O VOLUME DA MESTURA NON VARIA AO ADICIONAR O KI"

SOLUCIÓN

O EQUILIBRIO:



$$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2$$



$$n_{Pb(NO_3)_2}$$

$$0$$

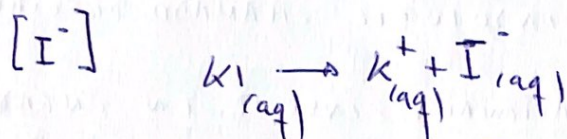
$$n_{Pb^{2+}} = n_{Pb(NO_3)_2}$$

$$n_{NO_3^{-}} = 2 \cdot n_{Pb(NO_3)_2}$$

CO QUE:

$$n_{Pb(NO_3)_2} = 0,5 \cdot 0,1 M = 0,05 \text{ moles}$$

$$\text{VOLUMEEN MESTURA} = 0,5 L \Rightarrow [Pb^{2+}] = 0,1 M$$



$$n_{KI} \quad - \quad - \quad n_{K^+} = n_{KI} \quad n_{I^-} = n_{KI}$$

0

$$\text{VOLUMEEN MESTURA NON KANAN} = 0,5 L$$

$$[I^-] = \frac{n_{KI}}{0,5 L} = \frac{n_{KI}}{0,5}$$

ENTON :

$$K_s = 0,12 \cdot \left( \frac{n_{KI}}{0,5} \right)^2 = 0,4 \cdot n_{KI}^2$$

$$n_{KI} = \sqrt{\frac{K_s}{0,4}} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$M_{KI} = 39 + 126,9 = 165,9 \text{ g/mol.}$$

$$\left[ m_{KI} = 1,57 \cdot 10^{-4} \cdot 165,9 = 0,026 \text{ mg} \right]$$

= 26 mg

# EXEMPLOS

" NUMA DILUÇÃO AQUOSA DE CROMATO DE POTÁSIO E CLORURO DE SÓDIO, DE CONC. 0,1 M E 0,05 M (RESPECTIVAMENTE), ADICIONA-SE UMA DILUÇÃO DE NITRATO DE PRATA, SUPONENDO QUE O VOLUME NÃO VARIA:

- DETERMINA CAL DAS DUAS SALES DE PRATA PRECIPITARÁ EM PRIMEIRO LUGAR
- CALCULA A CONC. DE ION DA SAL MAIS INSOLUVEL AO COMENÇAR A PRECIPITAR A SAL QUE O FAZ EM SEGUNDO LUGAR

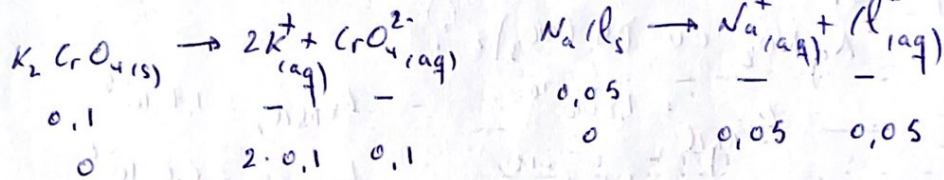
DATOS:  $K_s$  (CROMATO PLATA) =  $2,0 \cdot 10^{-12}$

$K_s$  (CLORURO PLATA) =  $1,7 \cdot 10^{-10}$

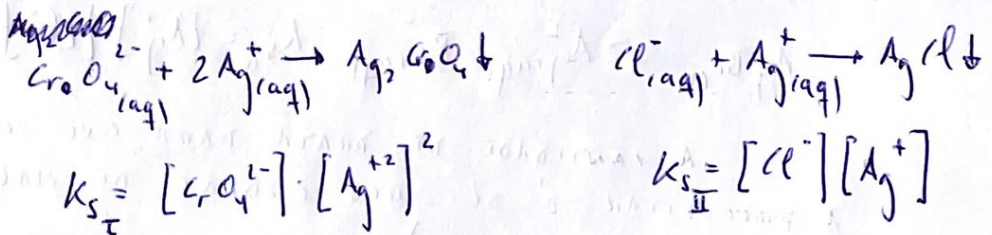
SOLUÇÃO

(A)

DILUÇÃO:



AO ENCADIR  $AgNO_3$  PODEN PRECIPITAR DUAS SALES DE PRATA:



A CANTIDADE/ CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DE PRATA PARA QUE SE PRODUZA A PRECIPITAÇÃO É:

$Ag_2CrO_4 \downarrow$  :  $[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sI}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 4,47 \cdot 10^{-6} M$

$AgCl \downarrow$  :  $[Ag^+] = \frac{K_{sII}}{[Cl^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{0,05} = 3,4 \cdot 10^{-9} M$

EN CONSEQUENCIA PRECIPITARÁ O  $\text{AgCl}$ , XA QUE A CONCENTRAÇÃO DE  $\text{Ag}^+$  NECESSÁRIA É MENOR

- ⓑ O IÓN DA SAL MAIS INSOLUBLE É O  $\text{Cl}^-$ , POLO QUE CANDO COMECE A PRECIPITAR O  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  A CONC. DE  $[\text{Ag}^+]$  DEBE SER  $4,47 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ; PORTANTO:

$$K_{s(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$\left[ [\text{Cl}^-] = \frac{K_{s(\text{AgCl})}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{4,47 \cdot 10^{-6}} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \right]$$

### EXEMPLO 6

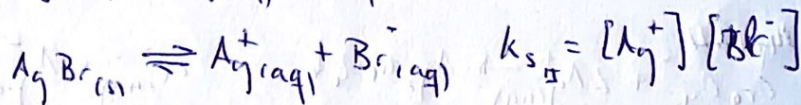
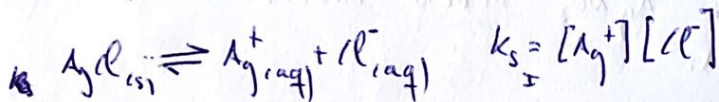
UNHA DISSOLUÇÃO CONTÉM UNHA MISTURA DE IÓNIS  $\text{Cl}^-$  E  $\text{Br}^-$  QUE COMPRE SEPARAR. QUE É MELHOR ENCADRAR  $\text{AgNO}_3$  OU  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ?

$$K_{s\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{s\text{AgBr}} = 5,4 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{s\text{PbCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{s\text{PbBr}_2} = 6,6 \cdot 10^{-6}$$



A CANTIDADE DE PRATA PARA QUE COMECE A PRECIPITAR É DE TRES ORDENS DE MAGNITUDE

$$(K_{s\text{AgBr}} \ll K_{s\text{AgCl}})$$

A CANTIDADE DE PRATA NO CASO DO  $[\text{Pb}^{2+}]$  É SOMANTE DUNHA ORDE DE MAGNITUDE:

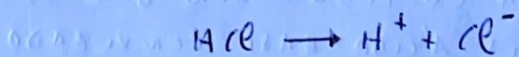
$$(K_{s\text{PbBr}_2} \times K_{s\text{PbCl}_2})$$

⇒ MELHOR O  $\text{AgNO}_3$

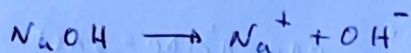
# 4. REACCIONES ÁCIDO-BASE

## 4.1 A. TEORÍA DE ARRHENIUS

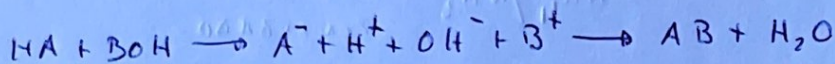
UN ÁCIDO É TODA SUSTANCIA QUE AO DISOLVERSE EN AUGA DISOCIASE EN IONS HIDROXENO  $H^+$  E UN CATION.  
(ION NEGATIVO)



UNHA BASE É TODA SUSTANCIA QUE AO DISOLVERSE EN AUGA DISOCIASE EN IONS HIDRÓXIDO  $OH^-$  E UN CATION.  
(ION POSITIVO)



A REACCIÓN DE NEUTRALIZACIÓN QUE SE PRODUCE AO POZ EN CONTACTO UN ÁCIDO E UNHA BASE, DÉBESE A COMBINACIÓN DOS IONS  $H^+$  E  $OH^-$  PARA DAR  $H_2O$ . COA DESAPARICIÓN DESSES IONS, A DISOLUCIÓN DEIXA DE SER ACIDA OU BÁSICA.



A TEORÍA DE ARRHENIUS PRESENTA DÚAS ERBAS IMPORTANTES

- SO SE APLICA A DISOLUCIÓNS ACUOSAS
- NON XUSTIFICA O COMPORTAMENTO BÁSICO DE SUSTANCIAS COMO O AMONIACO ( $NH_3$ ) OU OS CARBONATOS ( $CO_3^{2-}$ )

## 4.2 B. TEORÍA DE BRÖNSTED E LORRY

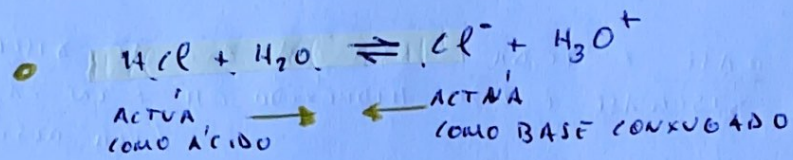
UN ÁCIDO É TODA SUSTANCIA QUE TENDE A CEDER PROTONS (IONS HIDROXENO)



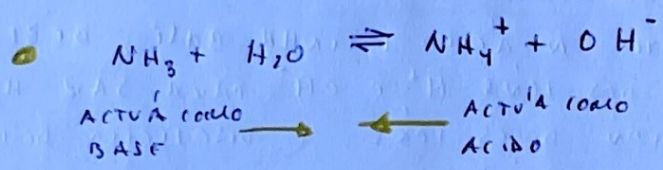
UNHA BASE É TODA SUSTÂNCIA QUE TEM TENDÊNCIA A ACEPTAR PRÓTONS (ÍONS HIDRÓGENO).

POLO TANTO, AS REACÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO (ENTRE ÁCIDOS E BASES) SÓN DE TRANSFERÊNCIA OU INTERCÂMBIO DE PRÓTONS.

OS SISTEMAS FORMADOS POR UMA ESPÉCIE E A QUE RESULTA DA GANÂNCIA OU PERDA DUN DOS SEUS PRÓTONS CHAMANSE PARS ÁCIDO-BASE CONJUGADO.

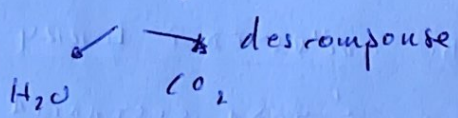
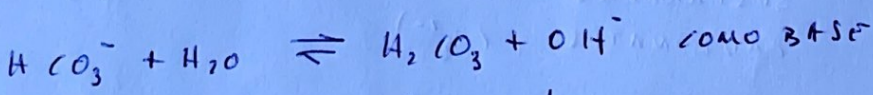
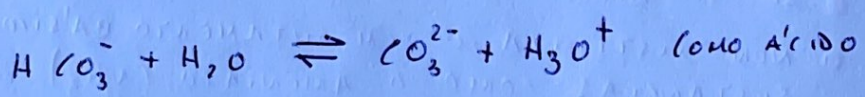


$\text{HCl} / \text{Cl}^-$  PAR ÁCIDO-BASE CONJUGADO



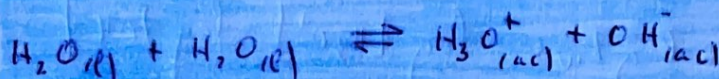
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  PAR ÁCIDO-BASE CONJUGADO

AS SUSTÂNCIAS ANFÓTERAS OU AMFIPROTICAS SÓN AQUELAS QUE, AO IGUAL (A ÁGUA), SE COMPORTAN UNHAS VECES COMO ÁCIDAS E OUTRAS COMO BASES.



C. EQUILIBRIO IÓNICO DA AUGA  $\equiv$  AUTOIONIZACIÓN DA AUGA  
 $\equiv$  AUTOPROTÓLISE

UNHA PEQUENA PROPORCIÓN DA AUGA REALIZA A REACCIÓN:



"EQUILIBRIO DE AUTOIONIZACIÓN DA AUGA"

É UN EQUILIBRIO MOI DESFAZADO ATÉ REACTIVOS

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

↓  
PRODUTO IÓNICO DA AUGA OU  
CONSTANTE DE IONIZACIÓN DA AUGA

O SEU VALOR VARIA LIXERAMENTE COA TEMPERATURA,  
PERO A 25°C  $\Rightarrow K_w = 10^{-14}$

4.3 D. CONCEPTO PH

SØRENSEN INTRODUXO EN 1909 UNHA ESCALA PARA MEDIR A FORZA DOS ÁCIDOS E BASES RESPECTO A AUGA:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

EXEMPLO: SI NUNHA DISOLUCIÓN A CONCENTRACIÓN DE IÓNIS  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$ , O SEU pH É:

$$\text{pH} = -\log 10^{-4} = 4$$

ANALOGAMENTE, DÉFINESE

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

DA DADO QUE:

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$\log K_w = \log [H_3O^+] + \log [OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$14 = pH + pOH$$

EN CONSEQUENCIA:

• DISOLUCIÓNS NEUTRAS:  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} pH = 7 \\ pOH = 7 \end{array} \right\}$

DISOLUCIÓNS ÁCIDAS:  $[H_3O^+] > 10^{-7}$   
 $[OH^-] < 10^{-7} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} pH < 7 \\ pOH > 7 \end{array} \right\}$

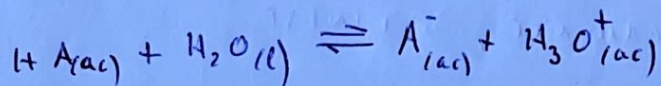
DISOLUCIÓNS BÁSICAS:  $[H_3O^+] < 10^{-7}$   
 $[OH^-] > 10^{-7} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} pH > 7 \\ pOH < 7 \end{array} \right\}$

#### 4.4 E. FORZA RELATIVA ACIDOS-BASES

- UN ACIDO É TANTO MAIS FORTE CANTO MAIOR SEXA A SÚA CAPACIDADE PARA CEDER PROTONS
- UNHA BASE É TANTO MAIS FORTE CANTO MAIOR SEXA A SÚA CAPACIDADE PARA ACEPTAR PROTONS

#### EI ACIDOS E BASES FÉBLES

- OS ÁCIDOS FÉBLES IONIZANSE PARCIALMENTE:



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

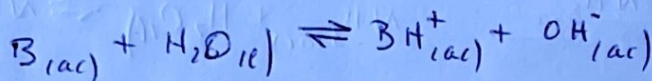
"CONSTANTE DE ACIDEZ"  
≡ "CONSTANTE DE IONIZACIÓN DO ÁCIDO FÉBLE"

TAMÉN SE USA EN FORMA LOGARITMICA:

$$pK_a = -\log K_a$$

OS ÁCIDOS FEBLES TENEN UNHA  $K_a$  PEQUENA ( $K_a < 1$ ): ÁCIDO ACÉTICO ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ÁCIDO FLUORHÍDRICO ( $\text{HF}$ ), ÁCIDO CARBÓNICO ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), ÁCIDO CIANHÍDRICO ( $\text{HCN}$ ).

AS BASES FEBLES IONIZANSE PARCIALMENTE:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

"CONSTANTE DE BASICIDADE"  
≡ "CONSTANTE DE IONIZACIÓN DA BASE FEBLE"

$$pK_b = -\log K_b$$

AS BASES FEBLES TENEN UNHA  $K_b$  PEQUENA ( $K_b < 1$ ): AMONÍACO ( $\text{NH}_3$ ), AMINAS COMO ETILAMINA ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ) E ANILINA ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ).

A RELACIÓN ENTRE A ACIDEZ DUN PAR ÁCIDO-BASE CONXUGADO OU BASE-ÁCIDO CONXUGADO:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

O GRADU DE IONIZACIÓN OU DISOCIACIÓN ( $\alpha$ ) É A RELACIÓN QUE EXISTE ENTRE A CONCENTRACIÓN DA ESPECIE IONIZADA NO ESTADO DE EQUILIBRIO, E A CONCENTRACIÓN DA ESPECIE SIN IONIZAR

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]_0}$$

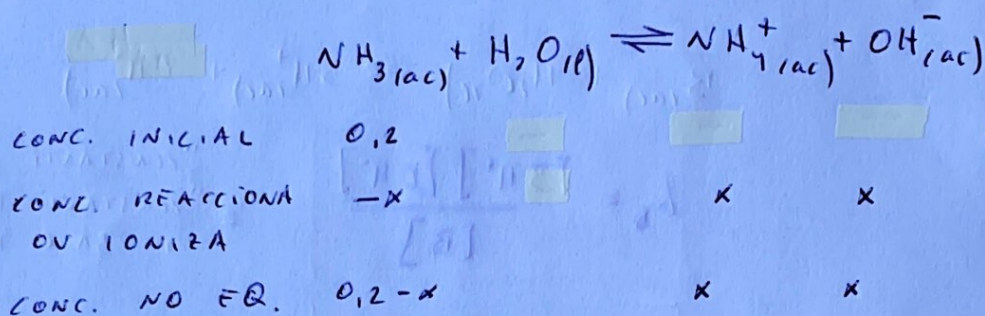
$$\alpha = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]_0}$$

## EXEMPLO 1

PARA UNA DISOLUCIÓN DE AMONÍACO  $\text{NH}_3$  DE  $0,2 \text{ M}$   
CALCULAR:

- el grado de ionización del compuesto
- el pH de la disolución
- la conc. que debería tener una disolución de  $\text{NaOH}$  para tener el mismo pH

DATOS:  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{0,2 - x}$$

ONDE:

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

COMO LA IONIZACIÓN SERÁ PEQUEÑA  $0,2 - x \approx 0,2$

ENTÓN:

$$x = \sqrt{0,2 \cdot 1,78 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{3,56 \cdot 10^{-6}} = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

el grado de disociación

$$\left[ \alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]_0} = \frac{1,89 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 9,44 \cdot 10^{-3} \right]$$

b

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1,89 \cdot 10^{-3}) = 2,72$$

COMO

$$pH + pOH = 14$$

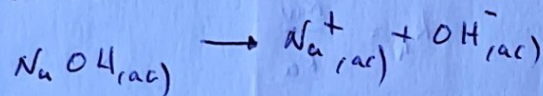
$$[pH = 14 - pOH = 14 - 2,72 = 11,28]$$

c

COMO DEBE TER O MESMO pH, A CONCENTRACION DE  $H^+$  TEN QUE SER A MESMA E, POLO TANTO, A DE  $OH^-$  TAMEN

$$[OH^-] = 1,89 \cdot 10^{-3} M$$

OS IONS HIDROXIDO DA DISOCIACION DO  $NaOH_{(ac)}$ , BASE FORTE:



$$[NaOH] = [OH^-] = 1,89 \cdot 10^{-3} M$$

## EX. 2 ACIDOS E BASES FORTES

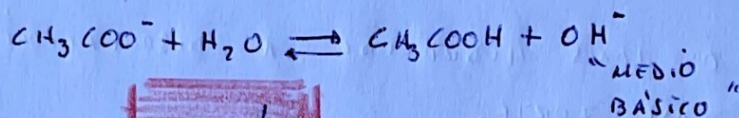
- OS ACIDOS FORTES TENEN UNHA  $K_a$  TAN ELEVADA QUE SE CONSIDERAN TOTALMENTE DISOCIADOS:  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , etc.
- AS BASES FORTES TENEN UNHA  $K_b$  TAN ELEVADA QUE SE CONSIDERAN TOTALMENTE DISOCIADAS. SON HIDROXIDOS DE METALES ALCALINOS E ALCALINOTERREOS:



## 4.5 F. HIDRÓLISE DUNHA SAL

A HIDRÓLISE PRODÚCESE CANDO ALGÚN DOS IÓN'S DUNHA SAL SOFRE UN PROCESO ACIDO-BASE CO AUGA. SOFREAN HIDRÓLISE OS ANIÓ'S DUN ÁCIDO FEBLE OU OS CATION'S QUE PRODUCEN DUNHA BASE FEBLE.

- SAL PROCEDENTE DUN ÁCIDO FORTE E UNHA BASE FORTE NON HAI HIDRÓLISE  $\Rightarrow$  MEDIO NEUTRO
- SAL PROCEDENTE DUN ÁCIDO FEBLE E UNHA BASE FORTE  $\Rightarrow$  HIDRÓLISE DO ANIÓ  $\Rightarrow$  MEDIO BÁSICO

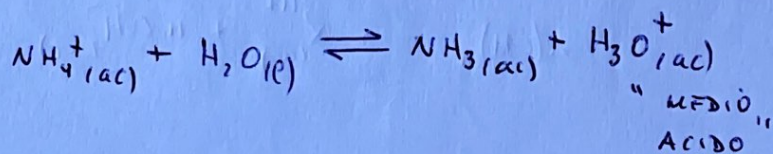
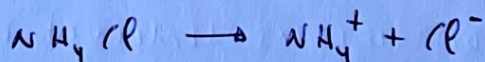


$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

O GRADO DE HIDRÓLISE ( $\alpha$ ) DA SAL DEFINÉSE COMO A RELACIÓN ENTRE [ACIDO] PROCEDENTE HIDRÓLISE E [IÓ'S] QUE SE VAN A HIDROLIZAR

$$\alpha = \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

- SAL PROCEDENTE DUN ÁCIDO FORTE E UNHA BASE FEBLE  $\Rightarrow$  HIDRÓLISE DO CATION  $\Rightarrow$  MEDIO ACIDO



$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

o GRAD HIDRÓLISE:

$$x = \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

• SI A SAL DERIVA DUN ACIDO FÉBLE E DUNHA BASE FÉBLE, AMOS IÓN PRESENTAN HIDRÓLISE E PODEN PLANTEARSE TRES CASOS:

- Si  $K_{a\text{ catión}} > K_{b\text{ anión}} \Rightarrow \text{pH e' ácido}$

- Si  $K_{a\text{ catión}} < K_{b\text{ anión}} \Rightarrow \text{pH e' básico}$

- Si  $K_{a\text{ catión}} = K_{b\text{ anión}} \Rightarrow \text{pH e' neutro}$

## EXEMPLO 2

JUSTIFICA, SEN REALIZAR CÁLCULOS NUMÉRICOS, SI AS DISOLUCIÓNS ACUOSAS DAS SEGUINTE SUSTANCIAS TERÁN UN pH ACIDO, BÁSICO OU NEUTRO:

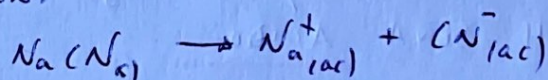
a) CIANURO DE SODIO

b) NITRATO DE POTASIO

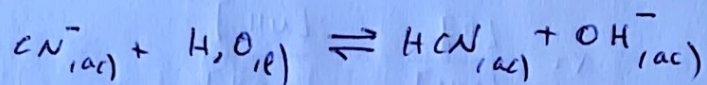
c) CLORURO DE AMÓNIO

DATOS:  $K(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K(HCN) = 4,0 \cdot 10^{-10}$

• O CIANURO DE SODIO EN AUGA DISOCIASE SEGUNDO A REACCIÓN:

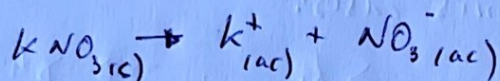


- Os ións  $\text{Na}^+$  son o par conxugado dunha base forte ( $\text{NaOH}$ )  $\Rightarrow$  non hai hidrólise
- Os anións ( $\text{CN}^-$  proceden dun ácido ~~forte~~ frébil conxugado,  $\text{HCN}$ ,  $\Rightarrow$  teñen hidrólise ( $K_a \ll 1$ )



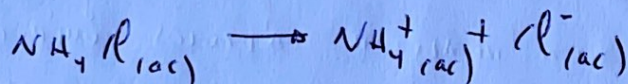
A presenza dos ións  $\text{OH}^-$  supón que o pH sexa básico

- 6 O nitrato de potasio disocíase:

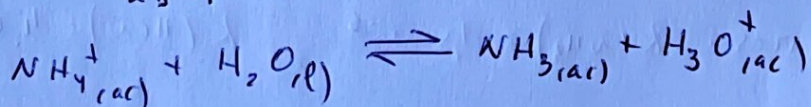


Tanto o catión como o anión proceden de bases fortes ( $\text{KOH}$ ) como ácido forte ( $\text{HNO}_3$ ), lo que non presenta hidrólise  $\Rightarrow$  pH neutro

- 6 O cloruro de amonio en auga disocíase:



- O anión  $\text{Cl}^-$  é o par conxugado dun ácido forte  $\Rightarrow$  non presenta hidrólise
- O catión  $\text{NH}_4^+$  é o par conxugado dun base frébil  $\Rightarrow$  presenta hidrólise  $K_b < 1$



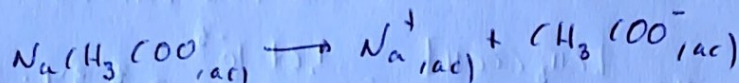
A presenza dos ións  $\text{H}_3\text{O}^+$  supón que o pH sexa ácido

### EXEMPLO 3

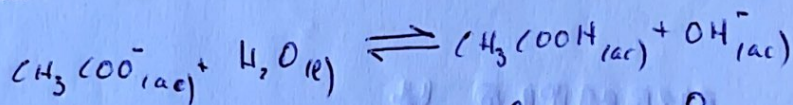
CALCULAR O pH E O GRAD DE HIDRÓLISE CORRESPONDENTE A UMA DISSOLUÇÃO AQUOSA DE ACETATO DE SÓDIO ( $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ ) DE CONCENTRAÇÃO 0,5 M. ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

SOLUÇÃO

A SAL AO IONIZAR:



- O ión  $\text{Na}^+$  É O PAR CONJUGADO DUMA BASE FORTE ( $\text{NaOH}$ )  $\Rightarrow$  NON PRESENTA HIDRÓLISE
- O ANIÓ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  É A BASE CONJUGADO DUM ÁCIDO DÉBIL  $\Rightarrow$  PRESENTA HIDRÓLISE



CON. INICIAL	0,5		
CON. REACIONA OU IONIZA	- x	x	x
CONC. NO EQ	0,5 - x	x	x

$$\text{ONDE } K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{x \cdot x}{0,5 - x}$$

COMO  $K_h$  É MUI BAIXA A CONC. QUE REACIONA (x) PODE CONSIDERARSE DESPRECIÁVEL FRONTE Á CONC. INICIAL DO ANIÓ:  $0,5 - x \approx 0,5$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,5} \Rightarrow x = \sqrt{2,78 \cdot 10^{-10}} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

PORTANTO:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,78 = \underline{9,22}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1,67 \cdot 10^{-5}) = 4,78$$

O GRAO DE DISOCIACIÓN OU IONIZAÇÃO:

$$\alpha = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{1,67 \cdot 10^{-5}}{0,5} = \underline{3,34 \cdot 10^{-5}}$$

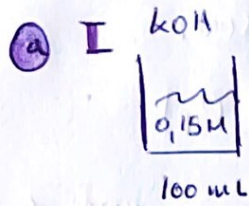
A PORCENTAGEM DE HIDROLESE SERÁ =  $100 \cdot \alpha$

$$= \underline{3,34 \cdot 10^{-3} \%}$$

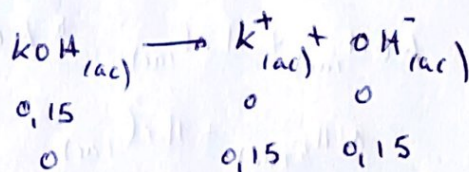
#### EXEMPLO 4

NUM VASO QUE CONTÉM 100 ML DE DISOLUÇÃO DE 0,15 M DE KOH E NOUTRO HÁ 100 ML DOUTRA DISOLUÇÃO DE 0,15 M DE  $NH_3$  ( $k_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

1. CALCULAR O pH E A CONC. DE TODAS AS ESPÉCIES QUE HÁ NO EQUILÍBRIO NÁMÁS DISOLUÇÕES
2. ESCRIBE AS REAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO DE AMBAS BASES COM HCl. CALCULAR O VOLUME DE DISOLUÇÃO 0,45 M DE HCl NECESÁRIO PARA NEUTRALIZAR CADA UNHA DAS DISOLUÇÕES DE KOH E  $NH_3$

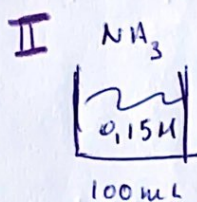


○ KOH É UMA BASE FORTE:

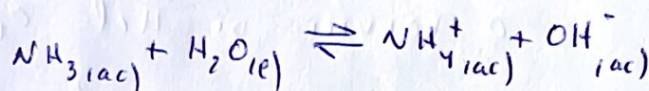


$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\log(0,15) = 0,82$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 13,18$$



○ NH<sub>3</sub> É UMA BASE FRÉBLE:



CONC. INICIAL	0,15	0	0
CONC. REACIONA	-x	x	x
CONC. EQ.	0,15-x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,15-x} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

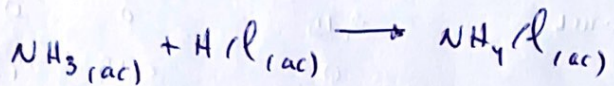
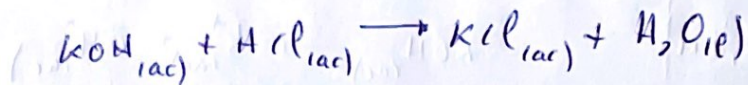
COMO  $K_b \ll 1 \Rightarrow$  DESPREZACE A CANT. QUE REACIONA

$$x = \sqrt{0,15 \cdot K_b} = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-6}} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\log(1,64 \cdot 10^{-3}) = 2,79$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - 2,79 = 11,21$$

5 AS REAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO SOW:



NOTA: O  $NH_3$   
NÃO FORMA  
ÁGUA

OBSERVAMOS QUE AMBAS REAÇÕES SOW MOL A MOL  
E TOTALMENTE DESPRAZADAS A DEREITA:

$$M = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{V_{\text{disolu}}} \Rightarrow n^{\circ} \text{ moles} = 0,15 \cdot 0,1 = 0,015 \text{ moles}$$

O VOLUME DE  $HCl$  0,45 M:

$$V_{\text{disolu}} = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{M} = \frac{0,015}{0,45} = 0,03333 \text{ L} \\ = 33,33 \text{ mL}$$

PARA CADA UMA DAS  
DISOLUÇÕES

## 4.6 G. EFECTO DO ION COMÚN

- DISOLUCIÓN DUN ÁCIDO FEBLE AO QUE SE ENGADE UN ÁCIDO FORTE.

"O ÁCIDO FORTE AUMENTA  $[H_3O^+]$ , POLO QUE O EQUILIBRIO DE IONIZACIÓN ÁCIDO FEBLE DESPLAZASE A ESQUERDA  $\Rightarrow$  MENOR GRAO IONIZACIÓN"

- DISOLUCIÓN DUNHA BASE FEBLE A QUE SE ENGADE UNHA BASE FORTE

"A BASE FORTE AUMENTA  $[OH^-]$  POLO QUE O EQ. DE IONIZACIÓN DA BASE FEBLE DESPLAZASE A ESQUERDA  $\Rightarrow$  MENOR GRAO DE IONIZACIÓN DA BASE FEBLE"

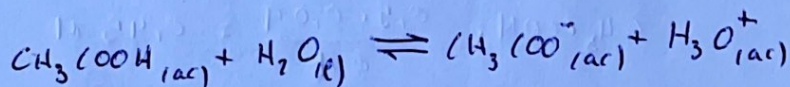
### EXEMPLO 5

CALCULAR O PH E O GRAO DE DISOCIACIÓN DUNHA DISOLUCIÓN DE 0,5 M DE ÁCIDO ACÉTICO. SE A 90 ML DESTA DISOLUCIÓN SE ENGADE 10 ML DE HCl 0,5 M, CAL SERÁ O NOVO PH E O GRAO DE DISOCIACIÓN.

DATO:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN

- (a) O ÁCIDO ACÉTICO É UN ÁCIDO FEBLE:



CONC. INICIAL	0,5	0	0
CONC. REACIÓNA OU IONIZA	-x	x	x
CONC. EQ.	0,5-x	x	x

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,5-x}$$

NOTA: AO SER ACIDO FRACO A CANTIDADE QUE IONIZA (x) SERA MUI PEQUENA. SEMPRE QUE EXISTA TRES OU MAIS ORDENS DE MAGNITUDE PODERASE SIMPLIFICAR O DENOMINADOR

$$\frac{k_a}{C_{INICIAL}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,5} = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

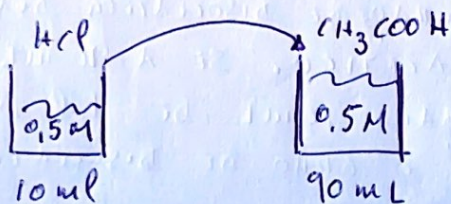
$$k_a = \frac{x^2}{0,5-x} = \frac{x^2}{0,5} \Rightarrow x = \sqrt{0,5 \cdot k_a} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$0,5-x \approx 0,5$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (3 \cdot 10^{-3}) = 2,52$$

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 6 \cdot 10^{-3}$$

b



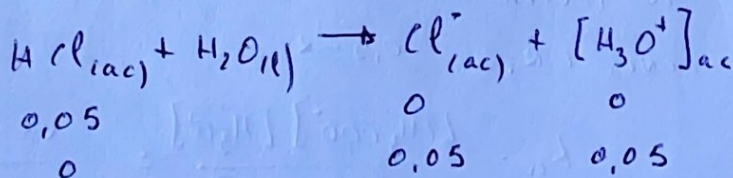
"NOVAS CONC. PELA MISTURA"

$$V_{TOTAL} = 100 \text{ mL}$$

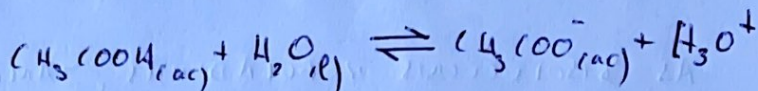
$$HCl: \frac{0,5M \cdot 0,01}{0,1} = 0,05 \text{ M}$$

$$CH_3COOH: \frac{0,5 \cdot 0,09}{0,1} = 0,45 \text{ M}$$

- o O HCl É UM ACIDO FORTE POLO QUE SE DISOCIA-RA TOTALMENTE:



• O  $\text{CH}_3\text{COOH}$  É UM ÁCIDO FRACO:



CONC. INICIAL	0,45	0	0,05
CONC. REACCI OU IONIZA	-x	x	x
CONC. EQ.	0,45-x	x	x+0,05

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot (x+0,05)}{0,45-x}$$

$$\frac{K_a}{\text{cinica}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,45} = 4,0 \cdot 10^{-5} \quad \text{"} \quad \frac{K_a}{\text{cinica}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,05} = 3,6 \cdot 10^{-4}$$

$$0,45-x \geq 0,45$$

$$x+0,05 \geq 0,05$$

ENTÃO:

$$K_a = \frac{x \cdot 0,05}{0,45} \Rightarrow x = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,05) = 1,3$$

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1,62 \cdot 10^{-4}}{0,45} = 3,6 \cdot 10^{-4}$$

EN CONSEQUENCIA:

• O pH É MAIS ACIDO AO ENGADIR UM ACIDO FORTE

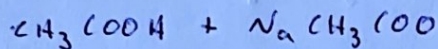
• O GRAD DE IONIZACION DISMINUE POLO EFECTO DE ENGADIR O ACIDO FORTE  $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow$   
O EQ. DESPLAZASE A ESQUERDA.

## 4.7 H DISOLUÇÕES REGULADORAS

AS DISOLUÇÕES REGULADORAS, TAMÉM CHAMADAS DISOLUÇÕES TAMPÃO OU AMORTIGADORAS, SÃO AQUELAS CAPACES DE MANTER O pH PRACTICAMENTE CONSTATTE, AINDA QUE SE LLES ENCADAN PEQUE-  
NAS CANTIDADES DUN ACIDO OU UNHA BASE

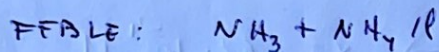
ESTÁN FORMADAS:

- UN ACIDO FEBLE MAÍS UNHA SAL DESE ACIDO FEBLE



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^- \text{sal}]}{[\text{ACIDO}]}$$

UNHA BASE FEBLE MAÍS UNHA SAL DESE BASE



$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{B}^+ \text{sal}]}{[\text{BASE}]}$$

### EXEMPLO 6

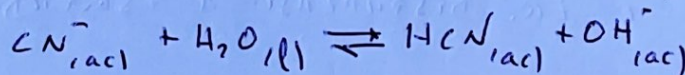
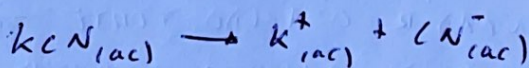
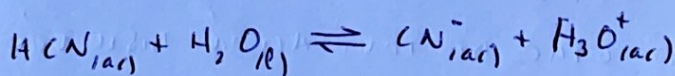
CALCULA O pH DUNHA DISOLUÇÃO DE HCN DE CONCENTRAÇÃO 0,4 M e KCN DE CONC. 0,2 M

$$K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

SOLUÇÃO

TRATASE DUNHA DISOLUÇÃO REGULADORA:

"ACIDO FEBLE E SAL DESE ACIDO FEBLE"



CARACTERÍSTICA DAS REGULADORAS.

$$pH = pK_a + \log \frac{[B^- \text{SAL}]}{[ACIDO]}$$

$$pH = -\log(4.9 \cdot 10^{-10}) + \log\left(\frac{0.2}{0.4}\right)$$

$$= 9.31 - 0.30 = 9.01$$

## EXEMPLO 7

DETERMINAR CANTOS GRAMOS DE ACETATO DE CALCIO MONOHIDRATADO, DO 98% DE RIQUEZA, COMPRE ENCADIR A 50 ML DUNHA DISOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO 0,75M PARA OBTEN UNHA DISOLUÇÃO REGULADORA DE  $pH=4$

DATO:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

SOLUCIÓN

- A ACIDO FEBLE ESTARA PARCIALMENTE DISOCIADO:



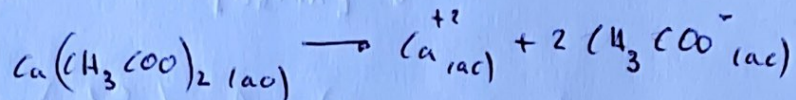
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [CH_3COO^-] = 0,135 M$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[CH_3COOH] = 0,75 M$$

$$pH = 4 \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-4} = 10^{-4}$$

- A  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  TEM QUE SER SUMINISTRADA POLO ACETATO CALCIO:



$$[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}{2 \text{ mol CH}_3\text{COO}^-}$$

$$= 6,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

SE CONSIDERA QUE AO ENCADIR A SAL NON ALTERA O VOLUME FINAL:

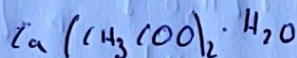
$$M = \frac{n^{\circ} \text{ moles soluto}}{V_{\text{disolu}}}$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = 6,75 \cdot 10^{-2} \cdot 0,05 = 3,375 \cdot 10^{-3}$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = \frac{m}{M_{\text{molecular}}} \Rightarrow m = n^{\circ} \text{ moles} \cdot M_{\text{molecular}} = 0,594 \text{ g}$$

$$M_{\text{molecular}} = 40 + (12+3+12+16 \cdot 2) + 18 = 176 \text{ g/mol}$$

É MONOHIDRATADO



COMO A RIQUETA É DO 98%

$$m_{\text{PRODUTO COMERCIAL}} = \frac{m}{0,98} = 0,606 \text{ g}$$

20/24

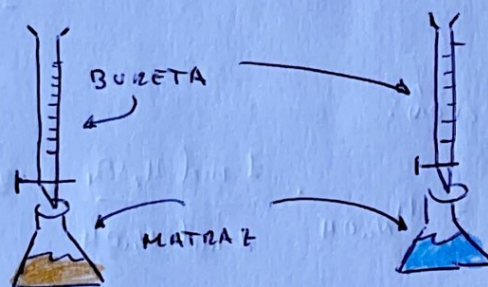
## 4.8 I VALORACIONES ACIDO-BASE

UNHA VALORACION ACIDO-BASE É O PROCESSO UTILIZADO PARA DETERMINAR A CONC. DUNHA DISOLUCION ACIDA OU BASICA A PARTIR DOUTRA DISOLUCION DE CARACTER OPOSTO E CONC. COÑECIDA. BASASE UNHA REACCION DE NEUTRALIZACION

UNHA VALORACION ACIDO-BASE MESTURANSE GRADUALMENTE O ACIDO E A BASE EN PRESENCIA DUN INDICADOR, QUE INDICA O MOMENTO NO QUE FINALIZA A REACCION CAMBIANDO O COLOR DA DISOLUCION. ESTE PUNTO CHAMASE PUNTO DE EQUIVALENCIA

- SI SE VALORA UN ACIDO FORTE CONHA BASE FORTE OU VICEVERSA, O PH É NEUTRO
- SI SE VALORA UN ACIDO FEBLE CONHA BASE FORTE, O PH É BASICO ( $\text{pH} > 7$ )
- SI SE VALORA UNHA BASE FEBLE CON ACIDO FORTE, O PH É ACIDO ( $\text{pH} < 7$ )

O MATERIAL PROPIO DUNHA VALORACION É UNHA BURETA, UN MATRAZ ERLENMEYER E UN INDICADOR ACIDO-BASE



UN INDICADOR ACIDO-BASE É UNHA SUSTANCIA DE CARACTER ACIDO OU BASE FEBLE QUE TEN A PROPIEDAD DE PRESENTAR CORES DIFERENTES SEGUNDO O PH

INDICADOR	RANGO pH	TROCO COLOR
ALARANXADO DE METILO	3,1 - 4,4	LANANA → AMARELO
ROXO DE METILO	4,2 - 6,3	ROXO → AMARELO
AZUL DE BROMOTIMOL	6,0 - 7,6	AMARELO → AZUL
FENOLFTALEINA	8,0 - 9,5	INCOLORO → FURSA

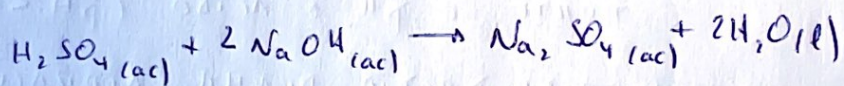
$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_a + 1$$

### EXEMPLO 8

DETERMINAR A CONC. DUMA DISOLUÇÃO DE  $\text{H}_2\text{SO}_4$  SI PARA NEUTRALIZAR 10 ML FAN FALLA 15 ML DISOLUÇÃO DE  $\text{NaOH}$  0,5 M

SOLUCIÓN

A REACCIÓN DE NEUTRALIZACIÓN:



DISOLUCIÓN

①  $\text{NaOH}$ :  $M = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{V} \Rightarrow n^{\circ} \text{ moles} = M \cdot V$   
 $= 0,5 \cdot 0,015 = 7,5 \cdot 10^{-3}$

② DA REACCIÓN:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NaOH}} = 3,75 \cdot 10^{-3}$$

③ DISOLUCIÓN  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $M = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{V} = \frac{3,75 \cdot 10^{-3}}{0,010} = 0,375 \text{ M}$

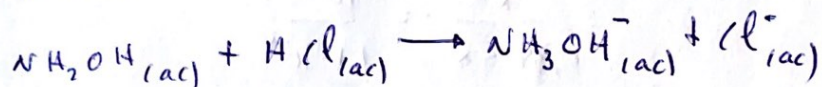
## EXEMPLO 9

PARA VALORAR UMA DISSOLUÇÃO DE HIDROXILAMINA ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) DE 30 mL EMPREGASE 18,8 mL DE  $\text{HCl}$  1M PARA PRODUCIR O SALTO NO pH DO MÉDIO

DATO:  $K_b = 1,1 \cdot 10^{-8}$

- A CONC. DA DISSOLUÇÃO HIDROXILAMINA
  - pH NO PUNTO EQUIVALENCIA
  - INDICADORES ADEQUADOS PARA A VALORAÇÃO
- SOLUÇÃO

a) A REACÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO:



1) DISSOLUÇÃO  $\text{HCl}$ :

$$M = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 1 \cdot 0,0183 = 0,0183$$

2) DA REACÇÃO:

$$n_{\text{NH}_2\text{OH}} = n_{\text{HCl}} \quad \frac{1 \text{ mol NH}_2\text{OH}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,0183$$

3) DA DISSOLUÇÃO DE  $\text{NH}_2\text{OH}$ :

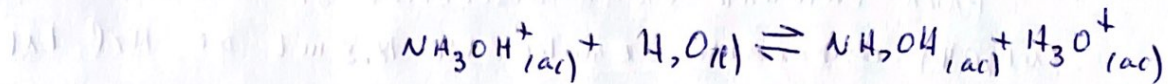
$$M = \frac{n^{\circ} \text{ mol}}{V} = \frac{0,0183}{0,030} = 0,61 \text{ M}$$

b) COMO ANALIZAR A HIDROLISE DOS DOIS IONS:

o  $\text{Cl}^-$  É A BASE CONJUGADA DE UM ÁCIDO FORTE

→ NON HAI HIDROLISE

- O CATION  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  E O ACIDO CONJUGADO DUN BASE FRIBLE  $\Rightarrow$  HIDROLISE



CONC. INICIAL  $\frac{0,0183 \text{ mol}}{(0,030 + 0,0183) \text{ L}} = 0,38 \text{ M}$       0      0

CONC. REACCIONA  
OU IONIZA      -x      x      x

NO EQUILIBRIO      0,38 - x      x      x

$$K_M = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_3\text{OH}^+]} = \frac{K_W}{K_B}$$

$$\frac{x^2}{0,38 - x} = \frac{10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-8}}$$

$$\approx 0,38$$

ENTON:

$$x = \sqrt{0,38 \cdot 9,1 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{3,46 \cdot 10^{-7}} = 5,88 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,88 \cdot 10^{-4}) = 3,23$$



OS INDICADORES ACIDO-BASE ACEITADOS SERIAN:

• ALARANXADO DE METILO  $\Rightarrow$  RANCO 3,1-4,4

5.

# REDOX

## 1. DEFINIÇÕES

AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO SÃO AS QUE SE PRODUCEN MEDIANTE UMA TRANSFERENCIA DE ELECTRONS

• OXIDAÇÃO: PROCESSO NO CAL UNHA SUSTANCIA PERDE ELECTRONS

• REDUCTOR: PROCESSO NO CAL UNHA SUSTANCIA GANA ELECTRONS

• OXIDANTE: COMPOSTO QUE PROVOCA A OXIDAÇÃO (PERDA DE ELECTRONS DOUTRA SUSTANCIA) POLO CAL EL MESMO ACEPTA ELECTRONS, ESTO É, REDUCESE

• REDUCTOR: COMPOSTO QUE PROVOCA A REDUÇÃO (QUE OUTRA SUSTANCIA ACEPTE ELECTRONS) POLO CAL EL MESMO PERDE ELECTRONS, ESTO É, OXIDASE

O NÚMERO DE OXIDAÇÃO REPRESENTA O NÚMERO DE CARGAS QUE TERÍA UN ÁTOMO NUNHA SUSTANCIA (SIMPLE OU COMPOSTA) SI OS ELECTRONS FORAN TRANSFERIDOS COMPLETAMENTE  $\Rightarrow$  VALENCIA

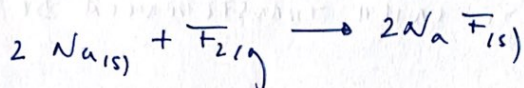
NOS COMPOSTOS IÓNICOS, O NÚMERO DE OXIDAÇÃO COINCIDE COA CARGA DO IÓN  $\Rightarrow$  VALENCIA IÓNICA

• OXIDAÇÃO: O Nº DE OXIDAÇÃO AUMENTA

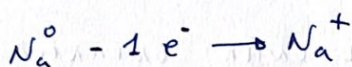
• REDUÇÃO: O Nº DE OXIDAÇÃO DISMINUE

A OXIDACIÓN E A REDUCCIÓN SON DOUS PROCESOS SIMULTÁNEOS QUE SE REPRESENTAN MEDIANTE DÚAS SEMIREACCIÓN. O PROCESO GLOBAL CHÁMASE REACCIÓN REDOX.

### EXEMPLO 1



- SEMIREACCIÓN DE OXIDACIÓN



O N° DE OXIDACIÓN AUMENTA DE "0" A "1"

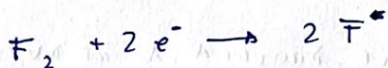
AX. REDUCTOR

OXIDANTE CONXUGADO

(pelo tanto oxidarse)

O AX. REDUCTOR E A SÚA FORMA OXIDADA FORMAN UNHA PARELLA CONXUGADA REDOX:  $\text{Na}/\text{Na}^+$

- SEMIREACCIÓN DE REDUCCIÓN:



O N° DE OXIDACIÓN DISMINUE DE "0" A "-1"

AX. OXIDANTE

REDUCTOR CONXUGADO

(pelo tanto reducirse)

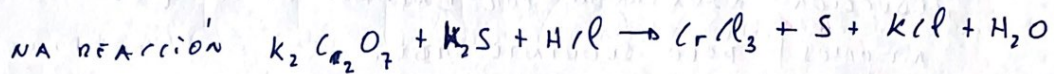
A PARELLA CONXUGADA REDOX:  $\text{F}_2 / \text{F}^-$

## 2. AXUSTE REACCIÓN

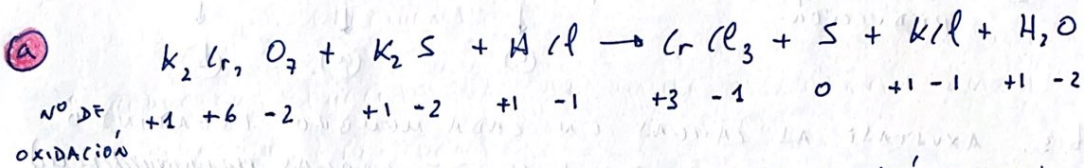
CONSISTE EN FACER UN DOBRE BALANCE:

- BALANCE DE MASAS: NOS DOUS MEMBROS DA ECUACIÓN TEN QUE TER O MESMO N° DE ÁTOMOS DE CADA ELEMENTO.
- BALANCE DE CARGAS: O NÚMERO DE ELECTRONS CEDIDOS NA OXIDACIÓN DEBE SER IGUAL AO N° DE ELECTRONS GANADOS NA REDUCCIÓN.

## EXEMPLO 2



- DEDUCE CAL É A SUSTANCIA OXIDANTE E A REDUCTORA, A QUE SE OXIDA E A QUE SE REDUCE
- AXUSTA A REACCIÓN REDOX POLO MÉTODO DO IÓN-ELECTRÓN.
- CALCULA O VOLUME DE DISOLUCIÓN DE DICROMATO DE POTASIO 0,1 M NECESARIO PARA PRODUCIR 1g DE XOTRE.

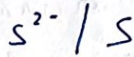


EN CONSECUENCIA OS TROCOS NO Nº DE OXIDACIÓN FORON:

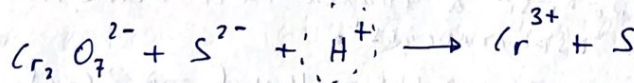
- O Cr DIMINUE O Nº DE OXIDACIÓN:  $+6 \rightarrow +3$ , POLO TANTO GANA ELECTRONS  $\Rightarrow$  É UNHA REDUCCIÓN, É O AXENTE OXIDANTE / REDUCTOR CONXUGADO



- O S AUMENTA O Nº DE OXIDACIÓN:  $-2 \rightarrow 0$ , POLO TANTO PERDE ELECTRONS, É UNHA OXIDACIÓN AXENTE REDUCTOR / OXIDANTE CONXUGADO



- (b) b.1. ESCRÉBESE A ECUACIÓN EN FORMA IÓNICA (SEN OS IÓN S ESPECTADORES  $\Rightarrow$  NON TROCAN ESTADO DE OXIDACIÓN)



ENGADESE POR SER EN MEDIO ÁCIDO



⊙ APLICANDO CONCEPTOS DE ESTEQUIOMETRÍA

•  $1 \text{ g S} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} = 0,0313$   
↗  
PESO MOLECULAR

• RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

⚡  $0,0313 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{3 \text{ mol S}} = 0,0104 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

• VOLUMEN DISOLUCIÓN

$M = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{V_{\text{disolución}}} \Rightarrow V_{\text{disolv}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles}}{M} = \frac{0,0104}{0,1}$

$V_{\text{disolv}} = 0,1043 \text{ L} = \underline{\underline{104,3 \text{ mL}}}$

# 6. CINÉTICA QUÍMICA

## 6.1 VELOCIDADE DE REACCIÓN

A TERMODINÁMICA QUÍMICA PREDICE SI UN PROCESO VA A PRODUCIR O NON DE FORMA ESPONTÁNEA AVALIANDO OS CAMBIOS ENERXÉTICOS QUE SE PRODUCEN

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{ENTROPÍA} \\ \text{ENTALPIA} \end{array} \right.$$

ENERXÍA LIBRE DE GIBBS

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \text{PROCESO ESPONTÁNEO}$$

AGORA BEN, ESTE FEITO NON DETERMINA A VELOCIDADE CON QUE TRANSCURRE:

"A CINÉTICA QUÍMICA ESTUDA A VELOCIDADE Á QUE TRANSCORREN AS REACCIÓNS QUÍMICAS E OS FACTORES QUE INFLUEN SOBRE ELA"

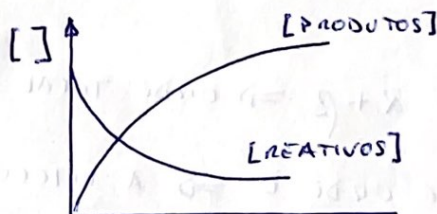
"A VELOCIDADE DE REACCIÓN REPRESENTA A RAPIDEZ COA QUE TRANSCORRE A TRANSFORMACIÓN QUÍMICA DOS REACTIVOS EN PRODUCTOS"

### EXRESIONS DE VELOCIDADE

- A VELOCIDADE INSTANTÁNEA DE REACCIÓN É A VARIACIÓN, nun instante determinado, DA CONCENTRACIÓN DE CADA UNHA DAS SUSTANCIAS QUE INTERVENEN NO PROCESO POR UNIDADE DE TEMPO



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



NUNHA REACCIÓN IRREVERSIBLE A VELOCIDADE INSTANTÁNEA DUNHA REACCIÓN É A DERIVADA, CON RESPECTO AO TEMPO,

DA CONCENTRAÇÃO DE QUALQUER REACTIVO OU PRODUTO DIVIDIDA PELO SEU COEF. ESTEQUIOMÉTRICO:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

AS UNIDADES SÃO mol/L.s, M.s<sup>-1</sup> ou mol L<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>

- A VELOCIDADE MÉDIA MEDIRÁ A PARTIR DA DISMINUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DUM REACTIVO OU DO AUMENTO DA CONC. DUM PRODUTO NUM INTERVALO DE TEMPO

$$v_m = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

## 6.2 EQUAÇÃO DE VELOCIDADE

A EQUAÇÃO DE VELOCIDADE OU LEI DA VELOCIDADE É UMA EXPRESSÃO MATEMÁTICA QUE RELACIONA A VELOCIDADE INSTANTÂNEA DUMA REACÇÃO NUM MOMENTO DADO COM AS CONC. DOS REACTIVOS PRESENTES NESE MOMENTO.



$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

- v: VELOCIDADE DE REACÇÃO
- [A] e [B] CONC MOLARES
- $\alpha$  e  $\beta$  ~~ORDES~~ ORDES PARCIAIS
- k CONSTANTE DE VELOCIDADE

$\alpha + \beta \Rightarrow$  ORDE TOTAL DA REACÇÃO

- ORDE 0  $\Rightarrow$  A VELOCIDADE NÃO DEPENDE DA CONC.  $v = k = cte$
- ORDE 1 OU PRIMEIRO ORDE.  $\Rightarrow$  A VELOCIDADE É DIRECTAMENTE PROPORCIONAL À CONC.  $v = k [A]$
- ORDE 2 OU SEGUNDO ORDE  $\Rightarrow v = k [A]^2$

A RELACION ENTRE A CONCENTRACION E O TEMPO, SEGUNDO A ORDE DA REACAO

**ORDE 0**

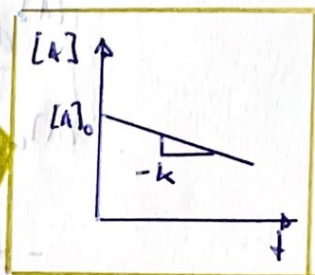
"EQUACAO  
DIFERENCIAL"

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \Rightarrow [A] - [A]_0 = -k t$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$[A] = [A]_0 - k t$$

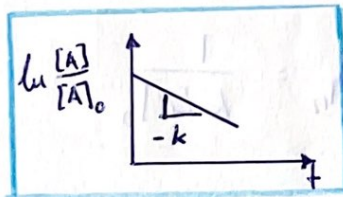


**ORDE 1**

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln [A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -k t$$

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -k t \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$



ou

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k t}$$

O TEMPO MEDIO É AQUEL NO QUE A CONCENTRACION É A METADE DA INICIAL

$$t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

DA EXPRESSAO:  $\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -k t_{1/2} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -k t_{1/2}$

$$-\ln 2 = -k t_{1/2} \Rightarrow$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

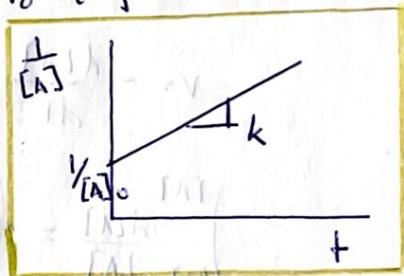
**ORDE 2**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \left. -\frac{1}{[A]} \right|_{[A]_0}^{[A]} = -k t$$

$$-\frac{1}{[A]} - \left(-\frac{1}{[A]_0}\right) = -k t \Rightarrow \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -k t$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$



$$t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2} \Rightarrow \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2}$$

$$\frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2} \Rightarrow$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$$

# MECANISMOS DE REACCIÓN

"DENOMINASE MECANISMO DE REACCIÓN AO CONXUNTO DE REACCIÓN SINGELAS, CHAMADAS ETAPAS ELEMENTAIS, QUE REPRESENTAN O AVANCE DA REACCIÓN GLOBAL A ESCALA MOLECULAR."

- A REACCIÓN MAIS LENTA DETERMINA A VELOCIDADE DA REACCIÓN GLOBAL  $\Rightarrow$  ETAPA DETERMINANTE OU LIMITANTE
- A MOLECULARIDADE DUNHA REACCIÓN ELEMENTAL É O NÚMERO DE ESPECIES QUÍMICAS (MOLECULAS, ÁTOMOS OU IÓN S) QUE INTERVENEN NELA COMO REATIVOS

## 6.3 TEORIAS DAS REACCIONS QUIMICAS

### A TEORIA DAS COLISIONS

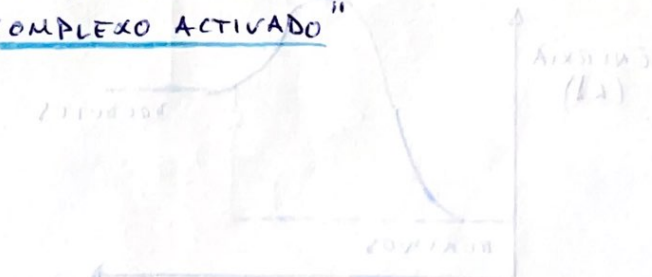
AS PARTÍCULAS DOS REACTIVOS MÓVENSE A ELEVADA VELOCIDADE E CHOCAN CONTINUAMENTE ENTRE ELAS. A EFICACIA DESTOS CHOQUES DEPENDE DE DONS FACTORES:

1. A ENERXIA CINÉTICA DAS PARTÍCULAS TEN QUE SER SUFICIENTE PARA QUE SE PRODUZA O REORDENAMENTO DOS ENLACES E PODAN XENARSE PRODUCTOS. A ENERXIA MÍNIMA PARA ELO É A ENERXIA DE ACTIVACIÓN
2. A ORIENTACIÓN TEN QUE SER A ADECUADA

### B TEORIA DO COMPLEXO ACTIVADO

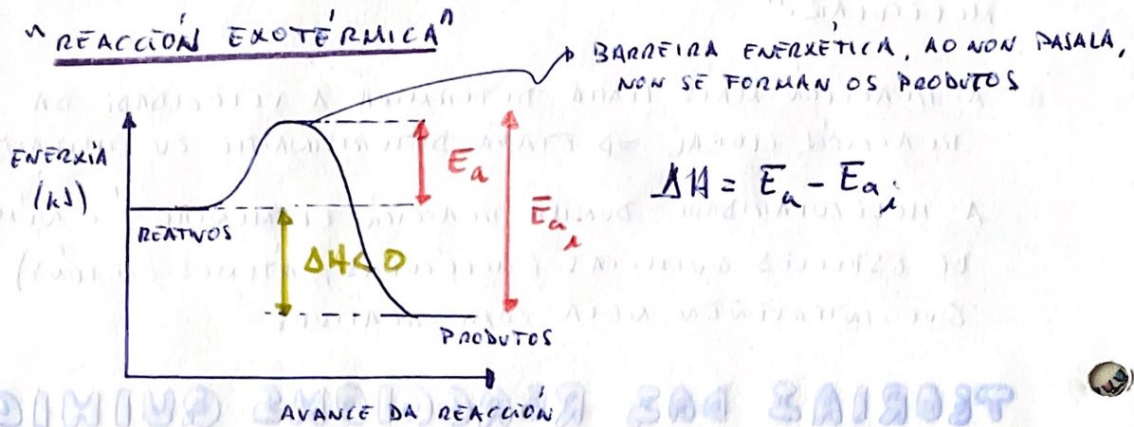
TAMÉN CHAMADA DO ESTADO DE TRANSICIÓN

"CANDO AS MOLECULAS DOS REATIVOS ACHÉGANSE, EXPERIMENTAN UNHA DEFORMACIÓN QUE, NO CHOQUE, ORIXINASE UN ESTADO INTERMEDIO DE ELEVADA ENERXIA E CURTA DURACIÓN CHAMADO COMPLEXO ACTIVADO"



## C DIAGRAMA DE ENTALPIA

OS DIAGRAMAS DE ENTALPIA OU DIAGRAMA DE ENERGIA AMOSAN A VARIACION DE ENTALPIA OU ENERGIA DO SISTEMA A MEDIDA QUE PROGRESA A REACCION



1. OS REATIVOS NECESITAN DUN INCREMENTO DE ENERGIA PARA CHEGAR AO ESTADO DE TRANSICION NO QUE SE PRODUCE

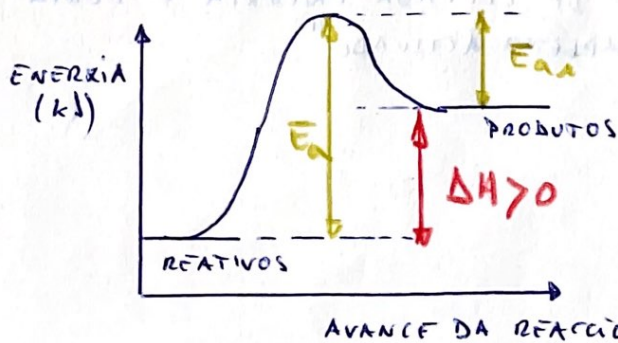
COMPLEXO ACTIVADO  
OU  
CHOQUE EFICAZ

"A ENERGIA NECESARIA E A ENERGIA DE ACTIVACION DA REACCION DIRECTA"

2. O COMPLEXO ACTIVADO, OU OS ATOMOS COS ENLACES ROTOS, ATOPANSE NO MAXIMO DE ENERGIA, POLO QUE EVOLUCIONARA A ESQUERDA OU DEREITA, ESTO E, REVIRTE O PROCESO ATA REATIVOS OU FORMARA PRODUTOS

3. ATA DEREITA, EXISTE UNHA DISMINUCION DE ENERGIA QUE LEVA AOS PRODUTOS FINAIS. E A ENERGIA DE ACTIVACION DA REACCION INVERSA

## "REACCION ENDOTERMICA"



## D FACTORES QUE INFLUYEN NA VELOCIDADE DE REACCIÓN

### TEMPERATURA

UN AUMENTO DA TEMPERATURA PRODUCE UN AUMENTO DA VELOCIDADE DA REACCIÓN. A ECUACIÓN DE ARRHENIUS RELACIONA A CONSTANTE A VELOCIDADE COA T

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

k : cte DE VELOCIDADE

A : FACTOR QUE TEN EN CONTA A FRECUENCIA DAS COLISIÓNS

$E_a$  : ENERXÍA DE ACTIVACIÓN ( $\text{J mol}^{-1}$ )

R :  $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T : TEMPERATURA ABSOLUTA EN K

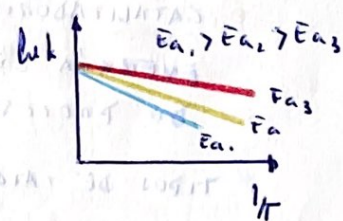
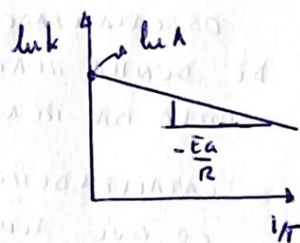
PARA DUAS TEMPERATURAS  $T_1$  e  $T_2$

$$T_1 : \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$T_2 : \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

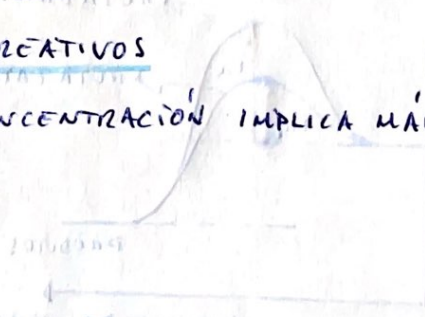
$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} - \left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$



### CONCENTRACIÓN DOS REATIVOS

UN AUMENTO DA CONCENTRACIÓN IMPLICA MÁIS VELOCIDADE DE REACCIÓN



### ● ESTADO FÍSICO DOS REATIVOS

CANTO MAIS GRANDE SEJA A POSSIBILIDADE DE CONTACTO ENTRE PARTÍCULAS, MAIS RÁPIDA É A REACCIÓN

### ● ENERXÍA ACTIVACIÓN

É A ENERXÍA ADICIONAL QUE TEN QUE ABSORBER AS MOLECULAS DOS REATIVOS, PARA QUE, AO COLISIONAR, FORMEN O COMPLEXO ACTIVADO.

### ● NATUREZA DOS REATIVOS

A DIFERENTE NATUREZA QUÍMICA DE CADA REATIVO AFECTA A ENERXÍA DE ACTIVACIÓN

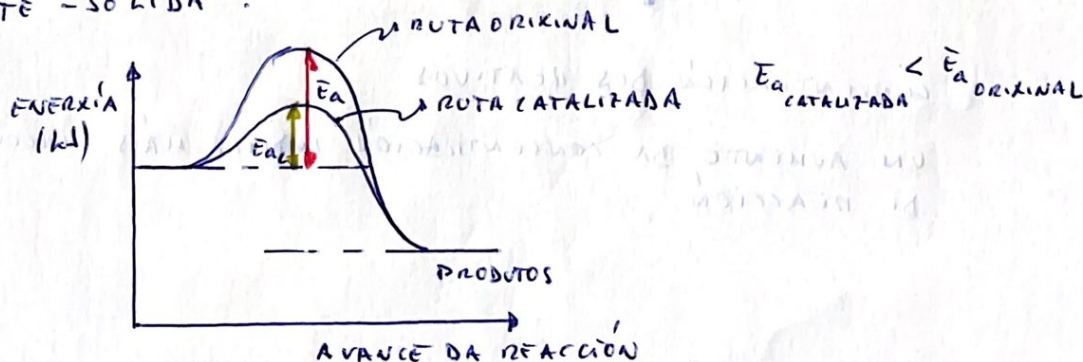
## 6.4 CATALISE

OS CATALIZADORES SON SUSTANCIAS QUE MODIFICAN A VELOCIDADE DE DUNHA REACCIÓN QUÍMICA SEN QUE SE CONSUMAN NO TRANS-CURSO DA REACCIÓN

- CATALIZADORES POSITIVOS REDUCEN A ENERXÍA DE ACTIVACIÓN, CO QUE AUMENTAN A VELOCIDADE DE REACCIÓN
- CATALIZADORES NEGATIVOS (OU INHIBIDORES) INCREMENTAN A ENERXÍA DE ACTIVACIÓN, CO CAL DISMINVE A VELOCIDADE DO PROCESO

### TIPOS DE CATALISE

- CATALISE HOMOXÉNEA: OS REATIVOS E O CATALIZADOR ATÓPANSE NA MESMA FASE
- CATALISE HETEROXÉNEA: OS REATIVO ATÓPANSE NUNHA FASE - GASOSA OU LÍQUIDA - E O CATALIZADOR NOUTRA DIFERENTE - SÓLIDA -.



# EXEMPLO 1

NA REACCIÓN  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ , A UMA DETERMINADA TEMPERATURA TENSE OS SEGUINTE DATOS:

EXP	$[\text{NO}]_{\text{inicial}}$ (M)	$[\text{O}_2]_{\text{inicial}}$ (M)	VELOCIDADE (M/S)
1	0,020	0,010	0,028
2	0,020	0,020	0,057
3	0,040	0,020	0,224
4	0,010	0,020	0,014

CALCULA A ORDE TOTAL DA REACCIÓN

SOLUCIÓN

A ORDE TOTAL DE REACCIÓN É IGUAL A SOMA DAS ORDES PARCIAIS

$$v = k [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$$

$$n = \alpha + \beta$$

CALCULO DA ORDE PARCIAL A  $[\text{NO}]$  ESCOLHESE OS DATOS DOS EXPERIMENTOS QUE MANTENEN CONSTANTE A  $[\text{O}_2]$  (FILA 3 e 4)

$$v_3 = k [\text{NO}]_3^\alpha [\text{O}_2]_3^\beta$$

$$v_4 = k [\text{NO}]_4^\alpha [\text{O}_2]_4^\beta$$

AO DIVIDIR AMBAS EQUACIÓES É COMO  $[\text{O}_2]_3 = [\text{O}_2]_4$

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{[\text{NO}]_3^\alpha}{[\text{NO}]_4^\alpha} = \left( \frac{[\text{NO}]_3}{[\text{NO}]_4} \right)^\alpha$$

$$\frac{0,224}{0,014} = \left( \frac{0,040}{0,010} \right)^\alpha \Rightarrow 16 = 4^\alpha$$

$$4^2 = 4^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

**B** O MESMO PROCEDIMENTO COS EXPERIMENTOS 1 E 2  
 ONDE  $[NO]$  É CTE  $\Rightarrow$  CÁLCULO ORDE PARCIAL AO  
 $[O_2]$

$$v_1 = k [NO]_1^2 [O_2]_1^\beta$$

$$v_2 = k [NO]_2^2 [O_2]_2^\beta$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \left( \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} \right)^\beta \Rightarrow \frac{0,028}{0,057} = \left( \frac{0,010}{0,020} \right)^\beta$$

$$\frac{1}{2} = \left( \frac{1}{2} \right)^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

ENTÃO:

ORDE TOTAL:  $n = \alpha + \beta = 2 + 1 = 3$

## EXEMPLO 2

"UNHA REACÇÃO TEM UNHA ENERGIA DE ACTIVACIÃO DE  
 50 kJ/mol E UNHA VELOCIDADE DE  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mol/L.s  
 A  $80^\circ C$ . QUAL SERIA A SUA VELOCIDADE SI SE  
 ENCADIRA UN CATALIZADOR QUE REDUXERA A SUA  
 ENERGIA DE ACTIVACIÃO  $1/3$  DA ORIGINAL?"

SOLUÇÃO

A VELOCIDADE É PROPORCIONAL AOS COEFICIENTES  
 ESTEQUIOMÉTRICOS, POLO QUE:

$$\frac{v}{v_{\text{CATAL}}} = \frac{k}{k_{\text{CATAL}}} \Rightarrow v_{\text{CATAL}} = v \cdot \frac{k_{\text{CATAL}}}{k}$$

OS COEFICIENTES CALCULASE COA ECUACIÃO DE ARRHENIUS:

SIN CATALIZADOR:  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

CON CATALIZADOR:  $k_{\text{CATAL}} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{3RT}}$

APLICANDO LOGARITMOS

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \ln k_{\text{catal}} &= \ln A - \frac{E_a}{3RT} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \ln k - \ln k_{\text{catal}} = -\frac{2}{3} \frac{E_a}{RT} \\ \ln \frac{k}{k_{\text{catal}}} = -\frac{2}{3} \frac{E_a}{RT} \end{array}$$

RESTANDO

POLO TANTO:

$$\left( \frac{k}{k_{\text{catal}}} \right) = e^{-\frac{2}{3} \frac{E_a}{RT}} = e^{-\frac{2}{3} \frac{50000 \text{ J/mol}}{8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 353 \text{ K}}} = 1,16 \cdot 10^{-5}$$

EN CONSECUENCIA, YA SE PUEDE CALCULAR LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN CATALIZADA:

$$v_{\text{catal}} = v \cdot \frac{k_{\text{catal}}}{k} = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{1}{1,16 \cdot 10^{-5}} \right) = 1,12 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

## EXEMPLO 3

A ENERGIA DE ACTIVACIÓN DE CERTA REACCIÓN QUÍMICA ES 240 kJ/mol a 300 K. A QUÉ TEMPERATURA TERÍA QUE TRABALLARSE PARA DUPLICAR EL VALOR DE SU CONSTANTE DE VELOCIDAD? EN QUÉ FACTOR TROCARÁ LA VELOCIDAD DE REACCIÓN?

SOLUCIÓN

① DA ECUACIÓN DE ARRHENIUS:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$k_2 = 2k_1 \Rightarrow \ln 2 = \frac{240 \cdot 10^3}{8,31} \cdot \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\frac{0,693 \cdot 8,31}{240 \cdot 10^3} = \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$2,40 \cdot 10^{-5} = \frac{1}{300} - \frac{1}{T_2}$$

$$2,40 \cdot \frac{1}{T_2} = 0,003333 - 0,000024$$

$$\frac{1}{T_2} = 0,00331 \Rightarrow \boxed{T_2 = 302,1 \text{ K}}$$

ⓑ AS VELOCIDADES:

$$v_1 = k_1 [A]^n$$

$$v_2 = k_2 [A]^n$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_1 = k_1 [A]^n \\ v_2 = k_2 [A]^n \end{array} \right. \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow v_2 = v_1 \cdot \frac{k_2}{k_1}$$

como  $k_2 = 2k_1$

$$\boxed{v_2 = 2v_1}$$

DPLICARIASE

12/12

## 7. REFERENCIAS

### **Artigos**

- Feijoo, G., Moreira, M.T. (2020). Fostering environmental awareness towards responsible food consumption and reduced food waste in chemical engineering students. *Education for Chemical Engineers*, 33:27-35.
- Lloret, L., Eibes, G., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M. (2013). Removal of estrogenic compounds from filtered secondary wastewater effluent in a continuous enzymatic membrane reactor. Identification of biotransformation products. *Environmental Science and Technology* 47(9):4536-4543.
- Pérez-López, P., Gasol, G.M., Oliver-Solà, J., Huelin, S., Moreira, M.T., Feijoo, G. (2013). Greenhouse gas emissions from Spanish motorway transport: Key aspects and mitigation solutions. *Energy Policy* 60:705-713.

### **Libros**

- Bermejo, F., Bermejo, A., Bermejo, P. (1998). Los cálculos numéricos en la química analítica. Tórculo Edicións, Santiago de Compostela.
- Feijoo, G., Lema, J.M., Moreira, M.T. (2020). Mass Balances for Chemical Engineers. De Gruyter, Amsterdam.
- Fernández, A., Pérez, C. (2005). Química. McGraw-Hill, Madrid.
- Moore, J.T. (2019). Química para Dummies. CEAC, Barcelona
- Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., Bissonnette, C. (2017). Química General: Principios y aplicaciones modernas. Pearson, Toronto.