

Aula 4 –

Aspectos quantitativos de reações químicas

Equilíbrios Químicos.

Solubilidade. Precipitados.

Formação de complexos



Exercícios

1. Escreva as estruturas eletrônicas de Lewis para os íons: a) GeCl_3^- ; b) CO_3^{2-} ; c) AlCl_4^- .
Verifique se há estruturas de ressonância.

Ge [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$

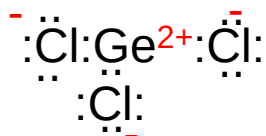
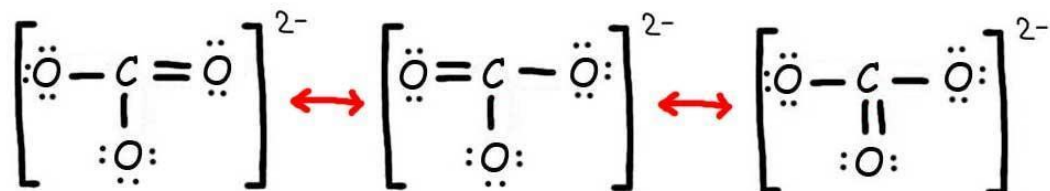
Cl [Ne] $3s^2 3p^5$

C [He] $2s^2 2p^2$

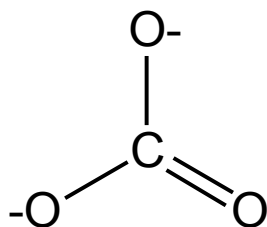
O [He] $2s^2 2p^4$

Al [He] $2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

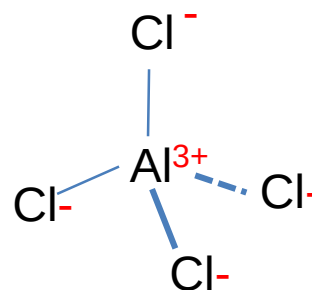
CO_3^{2-}



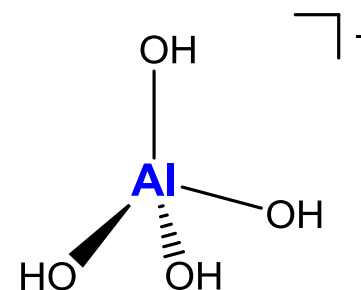
$\text{Ge}^{\text{II}}\text{Cl}_3^-$
 $2+7+7+8 = 24 e^-$



C hibridização sp^2
 $4+6+7+7=24e^-$



$8+8+8+8 = 32 e^-$
 $4 \times 6 = 24 e^-$



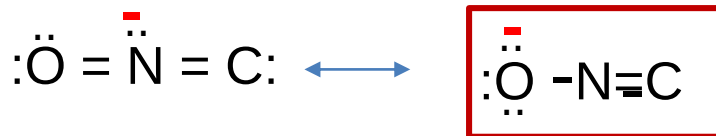
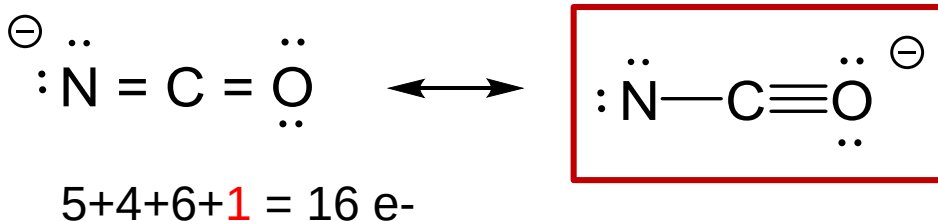
Exercícios

2. Construa as estruturas de Lewis principais, com contribuições de ressonância, para os íons: a) ONC^- ; b) NCO^- e atribua as cargas formais de cada átomo. Qual a estrutura de ressonância que será, provavelmente, dominante em cada caso?

O [He] $2s^2 2p^4$

N [He] $2s^2 2p^3$

C [He] $2s^2 2p^2$



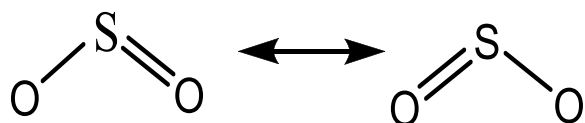
$$6+5+4+\textcolor{red}{1} = 16 \text{ e}^-$$

Verificar átomo com afinidade eletrônica maior para saber qual a estrutura de ressonância dominante.

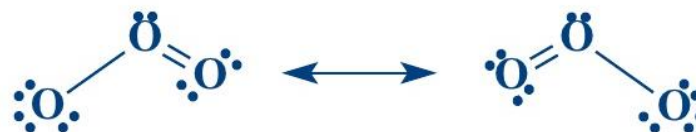
Exercícios

3. Usando a teoria RPENV (Repulsão dos pares eletrônicos no nível de valência), verifique qual a estrutura esperada para: SO_2 ; O_3 ; SbF_5 ; ClO_4^- ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

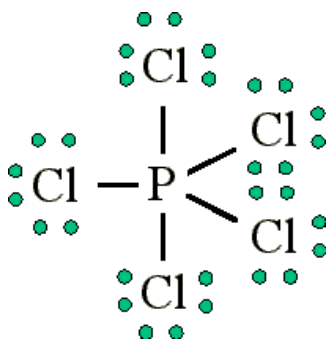
SO_2



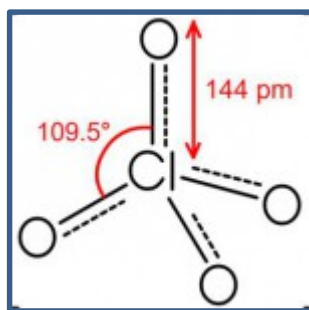
O_3



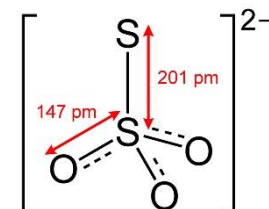
SbF_5 semelhante a



ClO_4^-



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



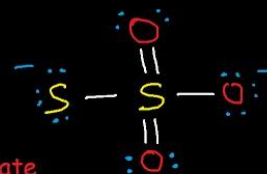
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Lewis Structure

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$2(6) + 3(6) + 2$

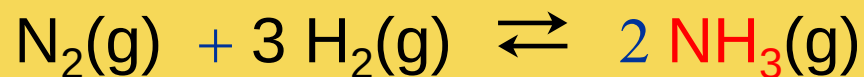
$= 32 e^-$

Thiosulfate

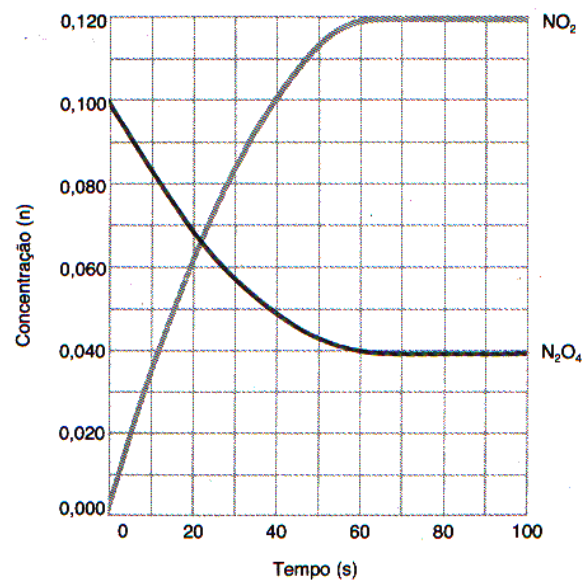
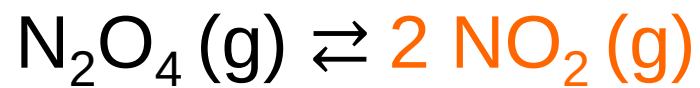
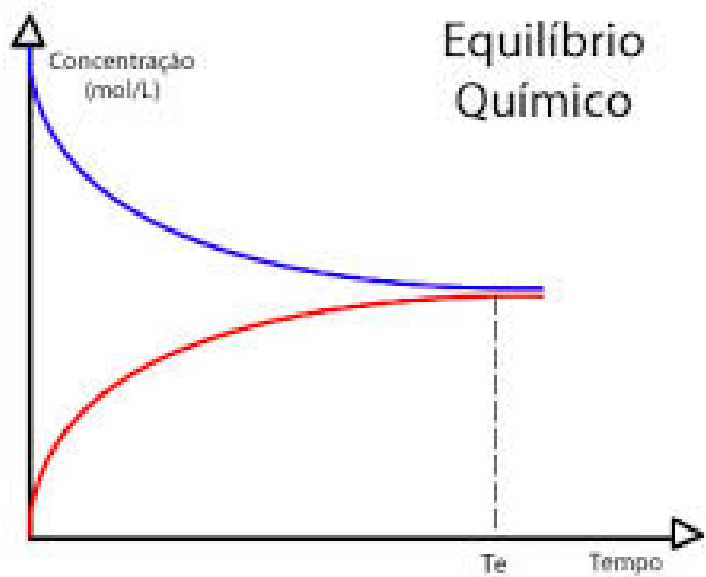


Motivação

Um dos processos industriais mais importantes, o de produção de amônia, está baseado numa reação de equilíbrio, conhecida há muito tempo:



- o primeiro reator na síntese de Haber-Bosch foi posto em operação em 1913 pela *Badische Anilin und Soda Fabrik* (BASF)
- à temperatura de 500°C e pressão de 200 atm, usando catalisador, o rendimento da reação é de apenas 20%
- a partir da amônia é obtido o ácido nítrico, os sais de amônio e os nitratos
- sais de amônio e nitratos são fundamentais na indústria de fertilizantes



Conteúdo da aula:

Equações químicas

Aspectos quantitativos de reações químicas

Balanceamento de reações químicas

Relações Estequiométricas – balanço de massa

Equilíbrios físicos e químicos

Constantes de equilíbrio

Equilíbrios envolvendo gases

Equilíbrios envolvendo espécies pouco solúveis (K_{PS})

Solubilidade e curvas de solubilidade.

Dissolução de precipitados. Formação de espécies complexas.

Aspectos Quantitativos em Reações Químicas

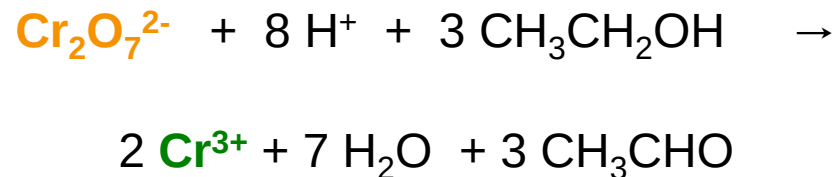
Relações Estequiométricas



1 mol de uma substância

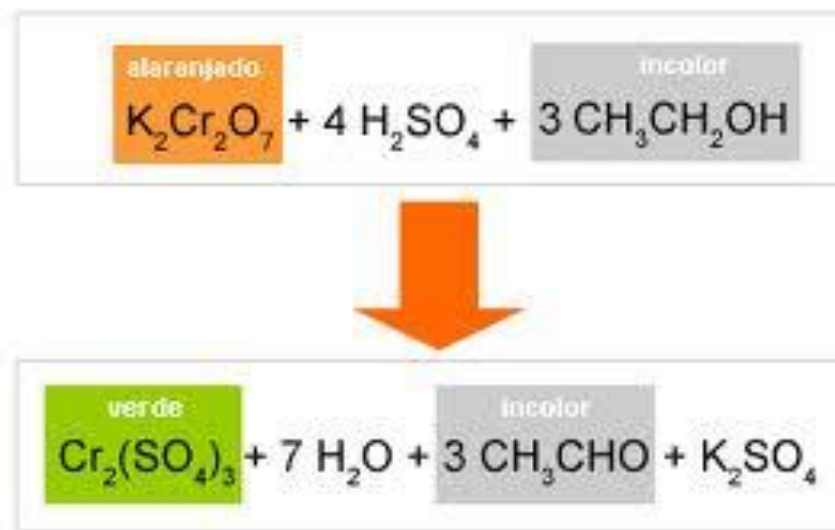
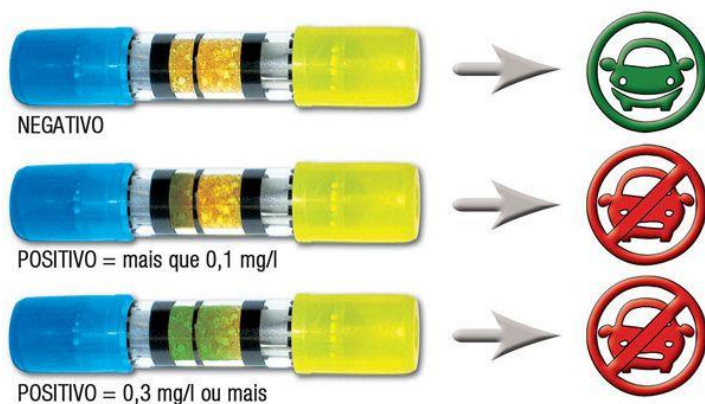


Análise Quantitativa

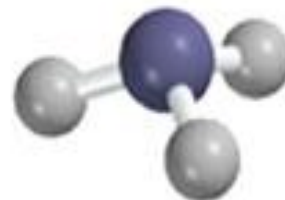
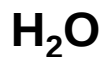


dicromato oxida o etanol a aldeído e é reduzido a crômio(III)

Dosagem de etanol:

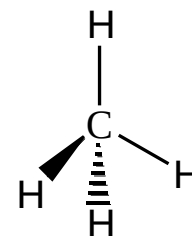
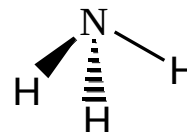
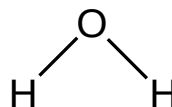
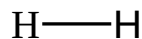


Fórmulas e representações



Fórmula molecular

Fórmula estrutural



Uma *fórmula molecular* mostra o número exato de átomos de cada elemento na menor unidade de uma substância.

molecular



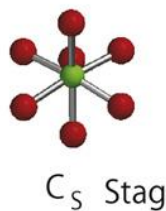
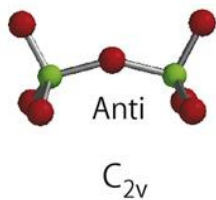
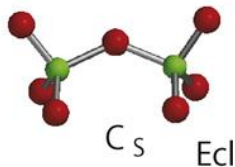
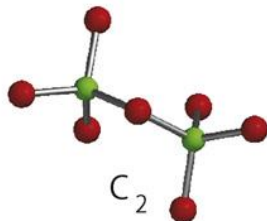
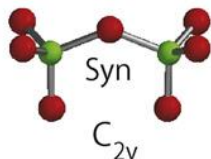
Uma *fórmula empírica ou mínima* mostra a menor razão entre número inteiros de átomos em uma substância.

empírica ou mínima

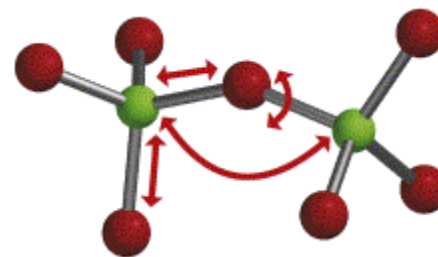
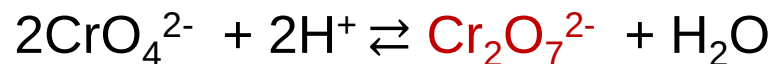
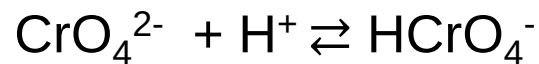
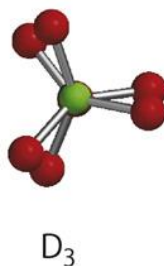
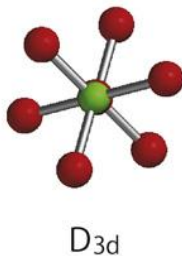
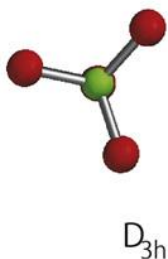


Diversidade Conformacional do diânion dicromato

BENT



LINEAR



Valor médio do **ângulo Cr–O(ponte)–Cr** é $129(6)^\circ$
A distância média da **ligação Cr–O** na ponte é $1.78(2) \text{ \AA}$

Há nove possíveis conformações do diânion dicromato com diferentes grupos de ponto (simetria),
ecl = eclipsado e stag = *staggered*.

Equações químicas

Expressam os aspectos quantitativos e qualitativos de uma reação ou transformação química.

3 modos de representar a reação de hidrogênio com oxigênio para formar água



2 moléculas de hidrogênio + 1 molécula de oxigênio → 2 moléculas de água



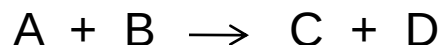
+



→



Relações estequiométricas –
estão baseadas no princípio da conservação da matéria



Soma das massas de reagentes + soma das massas de produtos

Massa Atômica é a massa de um átomo em unidades de massa atômica (u)

$$1 \text{ u} = 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g} \text{ ou}$$

$$1 \text{ g} = 6,02214 \times 10^{23} \text{ u}$$

$$1 \text{ mol} = N_A = 6,0221367 \times 10^{23}$$

N_A = número de Avogadro

M = massa molar, em g/mol

Por definição:
1 átomo de ^{12}C “pesa” 12 u

Nessa escala

$$^1\text{H} = 1,008 \text{ u}$$

$$^{16}\text{O} = 16,00 \text{ u}$$

1A																		8A
1 H 1.008	2 2A																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012												5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (257)	105 Ha (260)	106 Sg (263)	107 Ns (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110	111	112							

24
Cr
52.00

Atomic number

Atomic mass

Massa atômica média = 12,011

Massa atômica média = 12,011



	Metals
	Metalloids
	Nonmetals

58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

A massa atômica de cada elemento reflete a presença de isótopos

O **hidrogênio** apresenta diferentes isótopos:

^1H	99,985 %	1,0078	hidrogênio
^2D	0,015 %	2,0141	deutério
^3T	~0 %	3,0161	trítio

Massa atômica média = 1,008 u

$$1,0078 \times 0,9998 + 2,0141 \times 0,00015 + 3,0161 \times 0 = 1,00794 \text{ u}$$

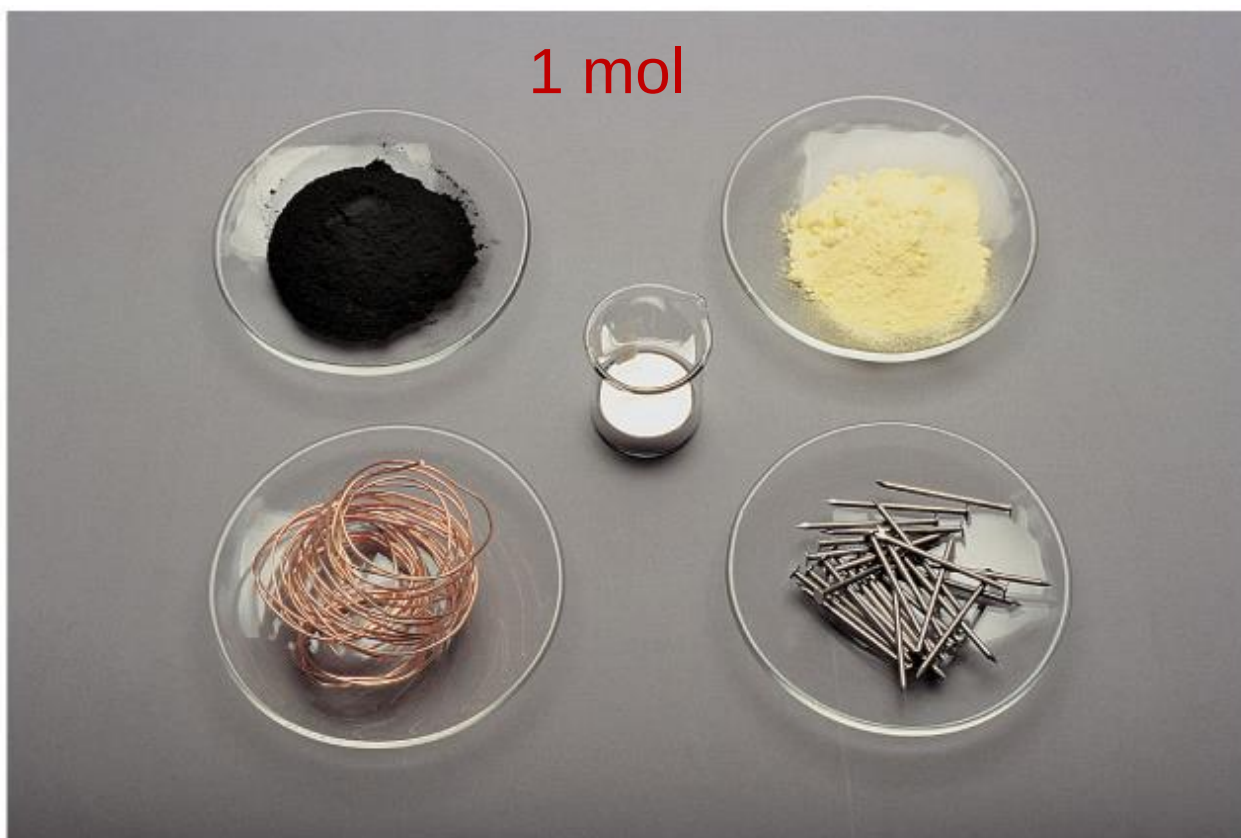
O **oxigênio** também apresenta diferentes isótopos:

^{16}O	99,759 %	15,9949
^{17}O	0,037%	16, 9993
^{18}O	0,204%	17,9992

Massa atômica média = 15,9994 u

No laboratório, trabalhamos com quantidades mensuráveis de matéria (**massa** em mg ou g; **volume** em mL ou L).

Numa equação química, são relacionadas as **quantidades de matéria** referentes a moléculas ou entidades constituintes da substância.





Par = 2

O *mol* é a quantidade de substância que contém o mesmo número de entidades que o número de átomos em exatamente 12,00 gramas of ^{12}C

Um átomo de ^{12}C pesa $1,99265 \times 10^{-23}$ g. Logo, 12,00 gramas de ^{12}C contêm $\frac{12,00 \text{ g}}{1,99265 \times 10^{-23} \text{ g}} = \text{átomos de } ^{12}\text{C}$.

$$N_A = 6,0221367 \times 10^{23}$$

N_A = Quantidade de moléculas, íons, partículas, etc. presentes em 1 mol da substância.

N_A = número de Avogadro

1 mol de átomos de ^{12}C = $6,022 \times 10^{23}$ átomos = 12,00 g

1 átomo de ^{12}C = 12,00 u

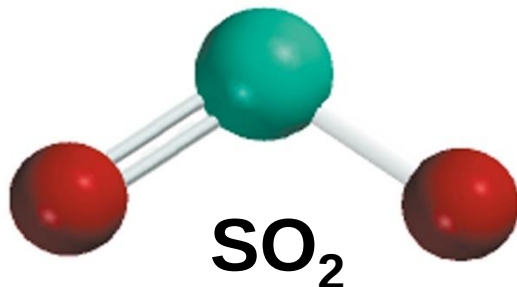
1 u = 1/12 da massa de ^{12}C

1 mol de átomos de ^{12}C = 12,00 g de ^{12}C

1 mol de átomos de lítio = 6,941 g de Li

**Para qualquer elemento:
massa atômica (u) = massa molar (gramas)**

Massa Molecular é a soma das massas atômicas dos elementos que constituem a molécula



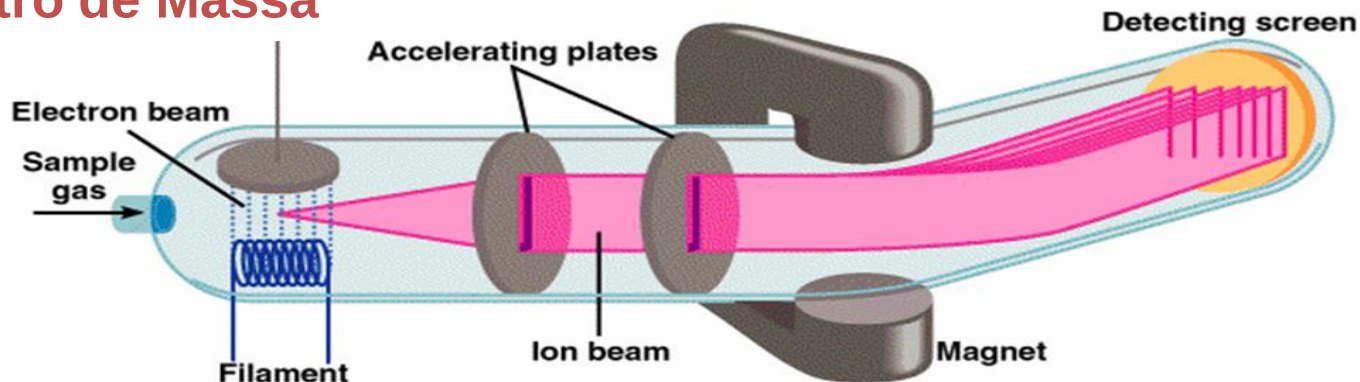
1S	32,07 u
2O	+ 2 x 16,00 u
SO ₂	64,07 u

Para qualquer molécula:
massa molecular (u) = massa molar (gramas)

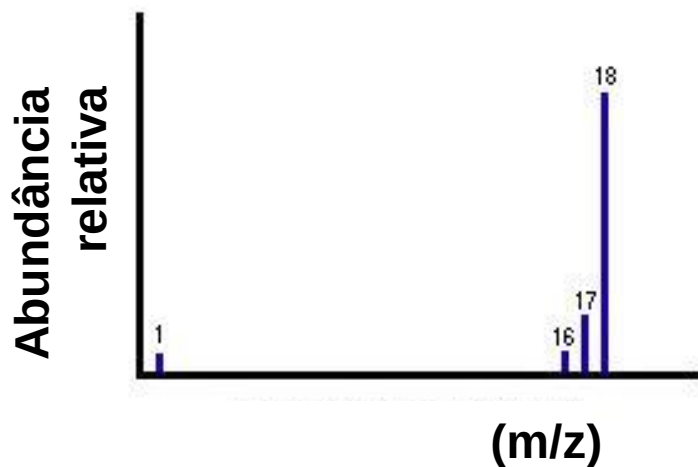
1 molécula de SO₂ = 64,07 u
1 mol de SO₂ = 64,07 g de SO₂

Como determinar experimentalmente a massa de uma molécula?

Espectrômetro de Massa



Espectro de Massa da água



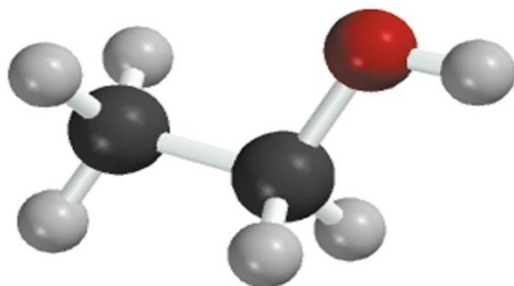
$m/z = 18$ é H_2O^+ ($\text{O} + \text{H} + \text{H} = 16 + 1 + 1 = 18 \text{ u}$)

$m/z = 17$ é HO^+ ($\text{O} + \text{H} = 16 + 1 = 17 \text{ u}$)

$m/z = 16$ é O^+ ($\text{O} = 16 \text{ u}$)

$m/z = 1$ é H^+ ($\text{H} = 1 \text{ u}$)

Análise Elementar



M = massa molar

$$M = 12,01 \times 2 + 1,008 \times 6 + 16,00 \times 1$$

$$M = 46,07 \text{ g}$$

$$\%C = \frac{2 \times (12,01 \text{ g})}{46,07 \text{ g}} \times 100\% = 52,14\%$$

Dados experimentais:

51,99% C

13,15% H

$$\%H = \frac{6 \times (1,008 \text{ g})}{46,07 \text{ g}} \times 100\% = 13,13\%$$

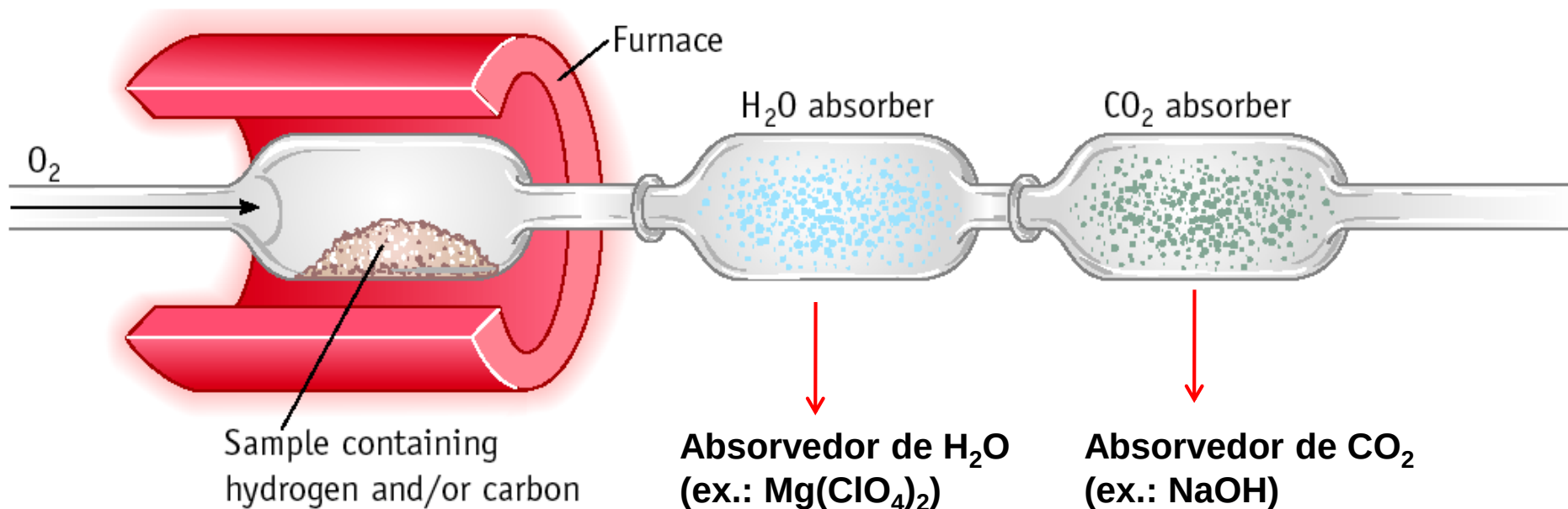
$$\%O = \frac{1 \times (16,00 \text{ g})}{46,07 \text{ g}} \times 100\% = 34,73\%$$

Valores esperados (considerando a fórmula mínima):

$$52,14\% + 13,13\% + 34,73\% = 100,0\%$$

Como determinar experimentalmente a composição percentual de uma substância?

Através de métodos de análise elementar



combustão

Instrumento na Central Analítica do IQ-USP:
Elemental Analyzer CHN 2400



Análise elementar

% C

% H

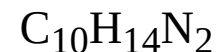
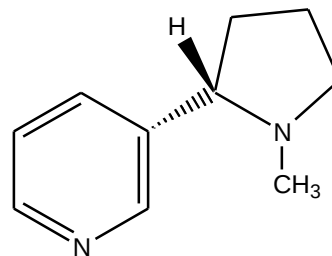
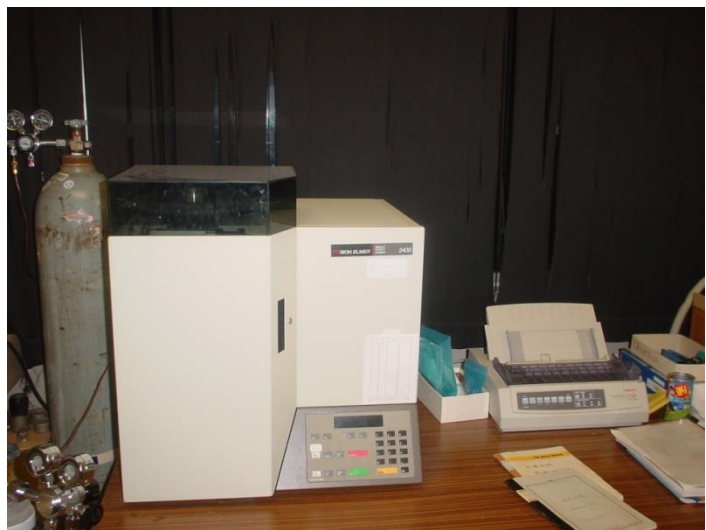
% N

Composição
em massa

% metal

% S, etc.

Íons metálicos - analisados por
espectrometria de emissão atômica com
plasma induzido (ICP-AES)



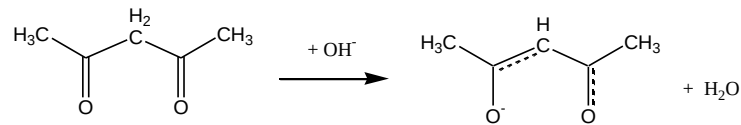
nicotina

$$10 \times 12,011 = 120,11 \longrightarrow 74,04 \% \text{ C}$$

$$14 \times 1,008 = 14,11 \longrightarrow 8,70 \% \text{ H}$$

$$2 \times 14,007 = 28,01 \longrightarrow 17,27 \% \text{ N}$$

MM = 162,23



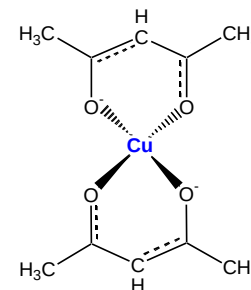
$$10 \times 12,011 = 120,11 \longrightarrow 45,88 \% \text{ C}$$

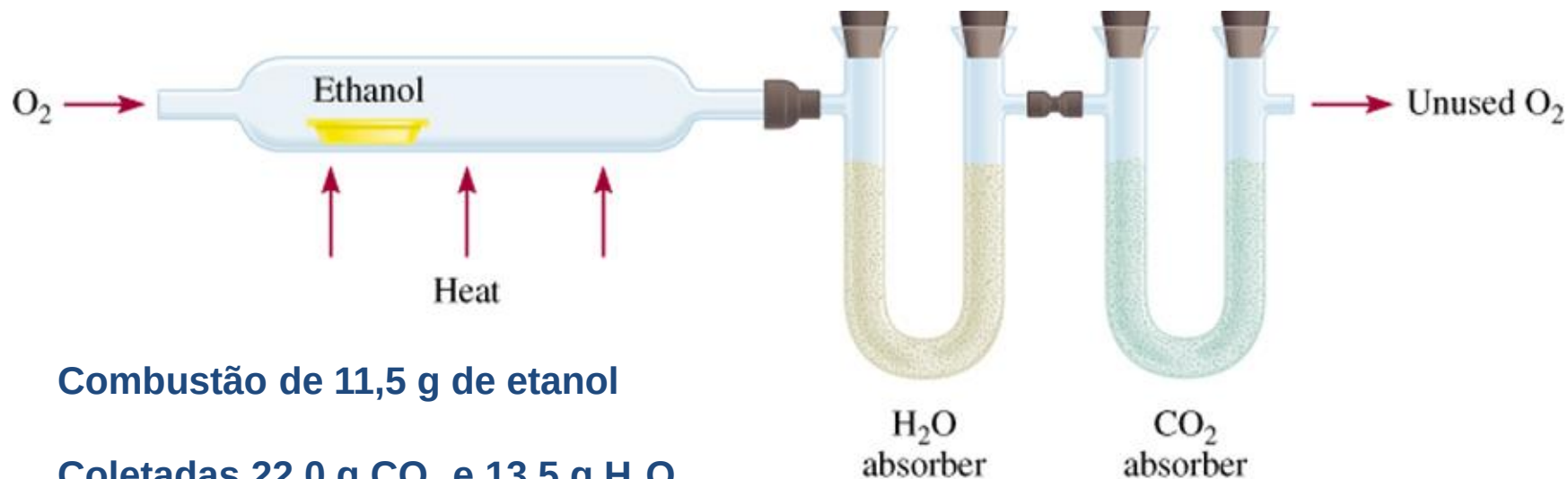
$$14 \times 1,008 = 14,11 \longrightarrow 5,39 \% \text{ H}$$

$$4 \times 16,00 = 64,00 \longrightarrow 24,45 \% \text{ O}$$

$$1 \times 63,55 = 63,55 \longrightarrow 24,28 \% \text{ Cu}$$

MM = 261,77





Combustão de 11,5 g de etanol

Coletadas 22,0 g CO₂ e 13,5 g H₂O

g CO₂ $\longrightarrow$ mol CO₂ $\longrightarrow$ mol C $\longrightarrow$ g C 6,0 g C = 0,5 mols C

g H₂O $\longrightarrow$ mol H₂O $\longrightarrow$ mol H $\longrightarrow$ g H 1,5 g H = 1,5 mols H

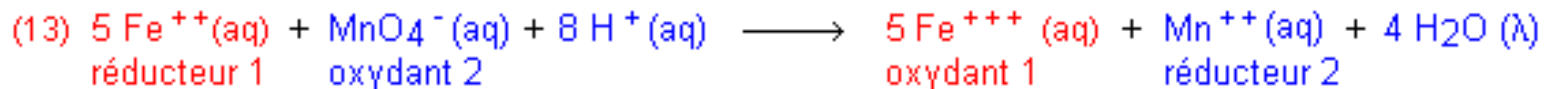
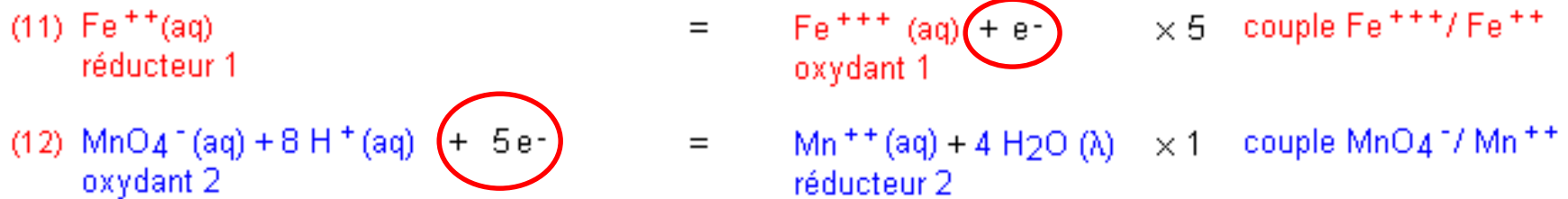
g de O = g de amostra – (g de C + g de H) 4,0 g O = 0,25 mols O

Fórmula empírica C_{0,5}H_{1,5}O_{0,25}

Divisão pelo menor subscrito (0,25)

Fórmula empírica C₂H₆O

Balanceamento de Reações de óxido-redução



(13) s'obtient en ajoutant (11) et (12)

Le réducteur 1 donne 1 électron, l'oxydant 2 reçoit 5 électrons.

Il est donc nécessaire de multiplier la deuxième demi-équation par 5 afin que le nombre d'électrons donnés soit égal au nombre d'électrons reçus.

Balanceando Reações Redox

Números de oxidação

Os números de oxidação são determinados por uma série de regras:

- **O número de oxidação para um íon:** é a carga do íon.
exemplo: Na no NaCl tem no. de oxidação = +1
- **O número de oxidação para um átomo:** é a carga hipotética que um átomo teria se fosse um íon.
exemplo: C no CO_2 tem no. de oxidação = +4
- Se o átomo estiver em sua **forma elementar**, o número de oxidação é **zero**.
exemplos: Cl_2 , H_2 , P_4 .

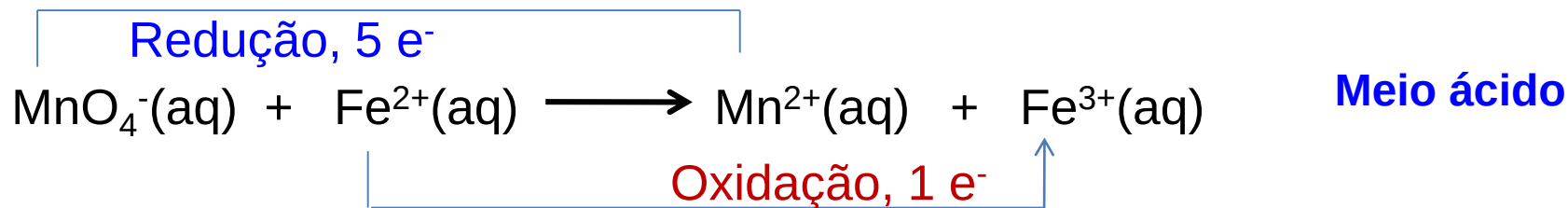
Balanceando Reações Redox

Números de oxidação

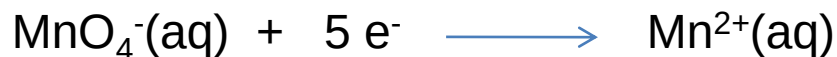
Os não-metais *normalmente* têm números de oxidação negativos:

- a) O número de oxidação do O geralmente é -2 . O íon peróxido, O_2^{2-} , tem oxigênio com um número de oxidação de -1 .
- b) O número de oxidação do H é geralmente $+1$ quando ligado a não-metais e -1 quando ligado a metais (hidretos).
- c) O número de oxidação do F é usualmente -1 .

Ao balancear uma equação química, deve-se inicialmente identificar o **agente redutor**, isto é, o **reagente que se oxida**, e o **agente oxidante**, isto é, o **reagente que se reduz**.



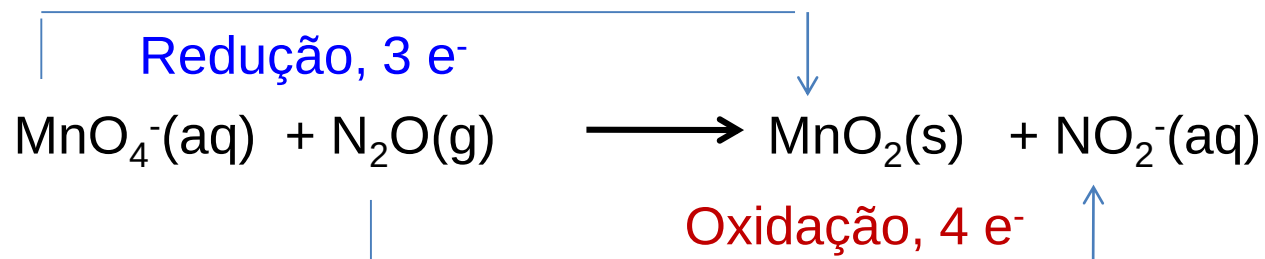
Semi-reações:



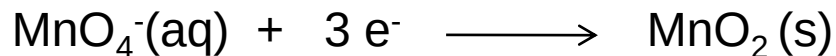
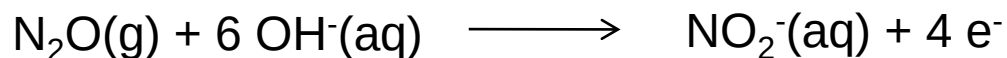
Verificar o **meio em que a reação ocorre**



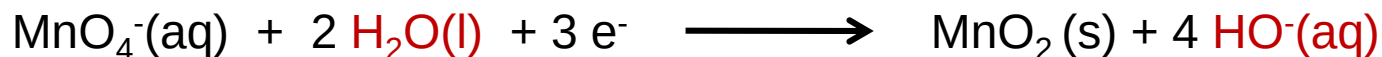
Meio alcalino



Semi-reações (não balanceadas):

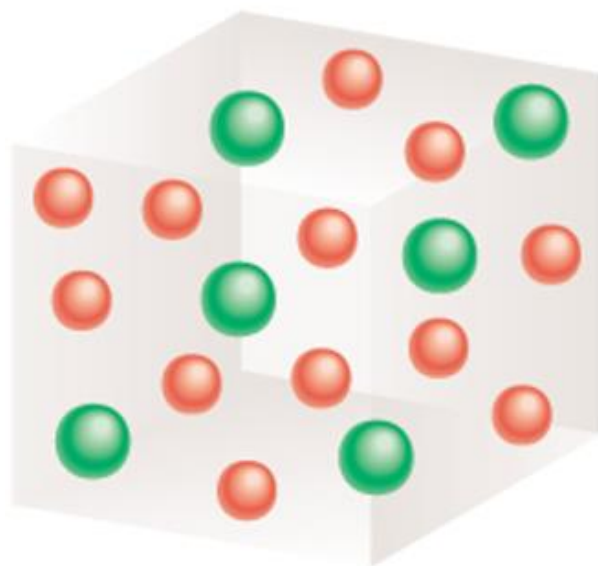


Verificar o meio em que a reação ocorre

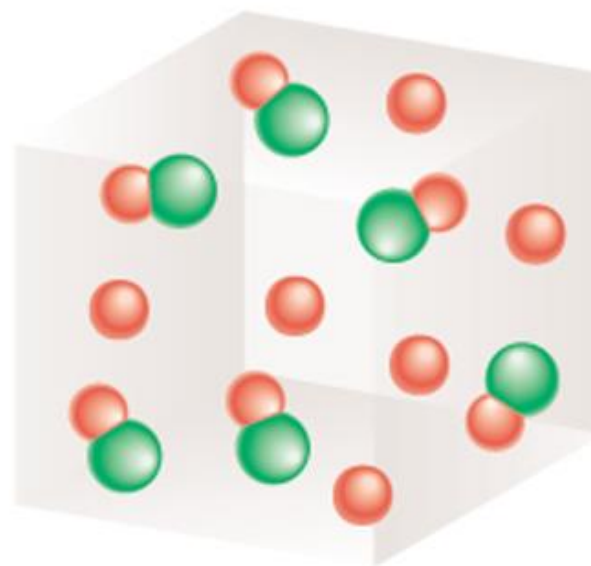


Reagente Limitante

Before reaction has started

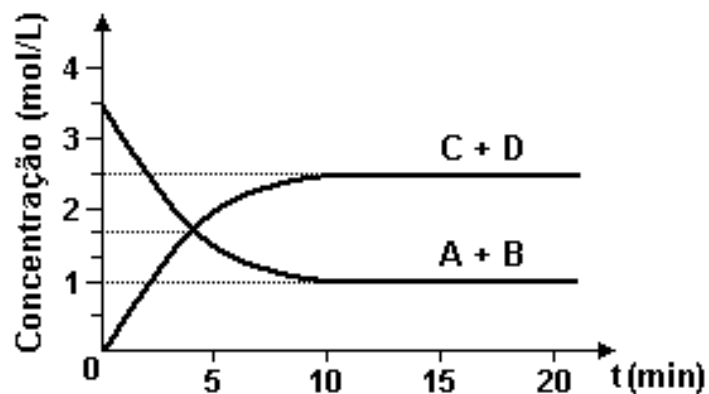


After reaction is complete



 Limiting reagent

 Excess reagent



Balanço de massa

Rendimento de uma reação

Rendimento teórico é a quantidade de produto que se espera se todo o reagente limitante sofresse reação.

Rendimento real ou experimental é a quantidade de produto realmente obtida em uma reação

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\text{Rendimento real}}{\text{Rendimento teórico}} \times 100$$

Exercícios:

Aquecendo-se 10,000 g de um composto **sólido alaranjado**, ocorre uma reação energética em que são produzidos 6,03 g de um **sólido verde** e 2,86 g de um líquido incolor, recolhido após resfriamento dos vapores até a temperatura ambiente.

Pede-se:

- a) a fórmula do sólido laranja, sabendo que ele contém: 11,1% N, 3,2% H, 41,3% Cr e 44,4% O.
- b) a fórmula do sólido verde, que contém: 68,4% Cr e 31,6% O.
- c) a fórmula do líquido incolor, que contém: 11,2% H e 88,8% O.
- d) É possível concluir que a reação produz um terceiro produto, não recolhido?

Justifique e proponha uma equação para a reação ocorrida.

líquido incolor, que contém: 11,2% H e 88,8% O

$$\text{H}_n\text{O}_m \quad 0,112 / 0,888 = 1,008 \quad n / 16,00 \quad m$$

$$m / n = 1,008 \times 0,888 / 16,00 \times 0,112 = 0,90 / 1,79 = 0,50 \text{ ou } 1:2$$

Portanto, **H₂O**

sólido verde, que contém: 68,4% Cr e 31,6% O

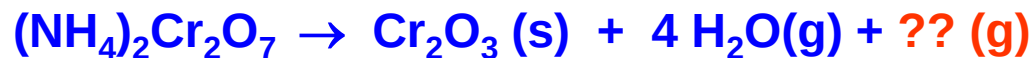
$$\text{Cr}_x\text{O}_y \quad 0,316 / 0,684 = 16,00 \quad y / 52,0 \quad x$$

$$y / x = 16,4 / 10,9 = 1,50 \text{ ou } 3:2$$

Portanto, **Cr₂O₃**

Portanto, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou dicromato de amônio

Equação completa:



Há ainda a formação de um terceiro produto, que não se condensa ao resfriar os gases obtidos, à temperatura ambiente.

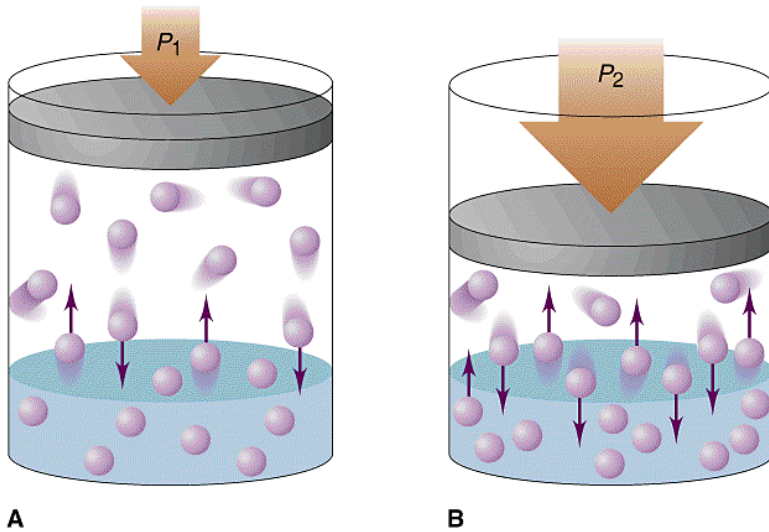
Transformação química



Equação química correspondente

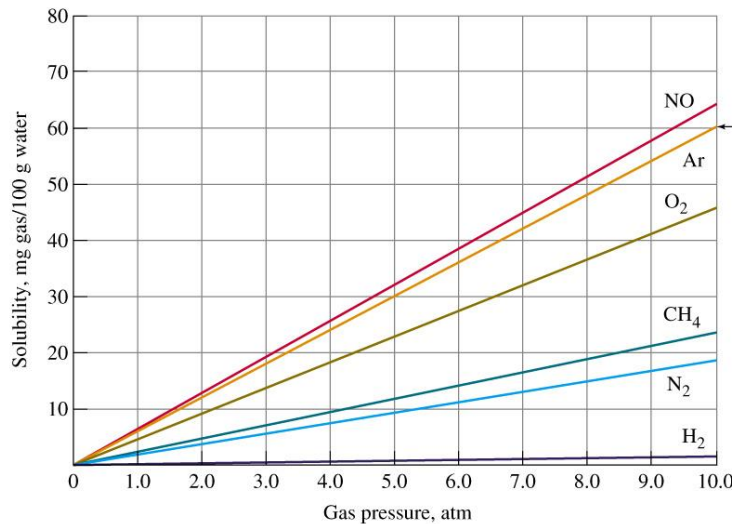
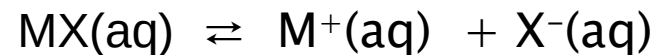
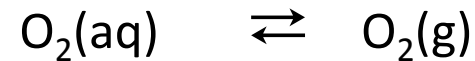
Equilíbrios Físicos

Equilíbrio de fases:
gasosa e líquida



Equilíbrios Químicos

Equilíbrio de solubilização:
Solubilidade de um gás ou um sal
numa solução

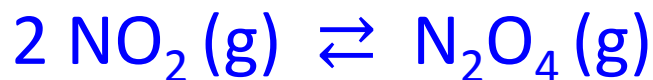


EQUILÍBRIO QUÍMICO

Nem todas as reações se completam, isto é, 100% dos reagentes são transformados em produtos. Em geral o rendimento é diferente de 100%.

No exemplo abaixo, à medida que vai se formando o produto incolor N_2O_4 começa a ser importante a reação de retorno, dando o reagente castanho, NO_2 .

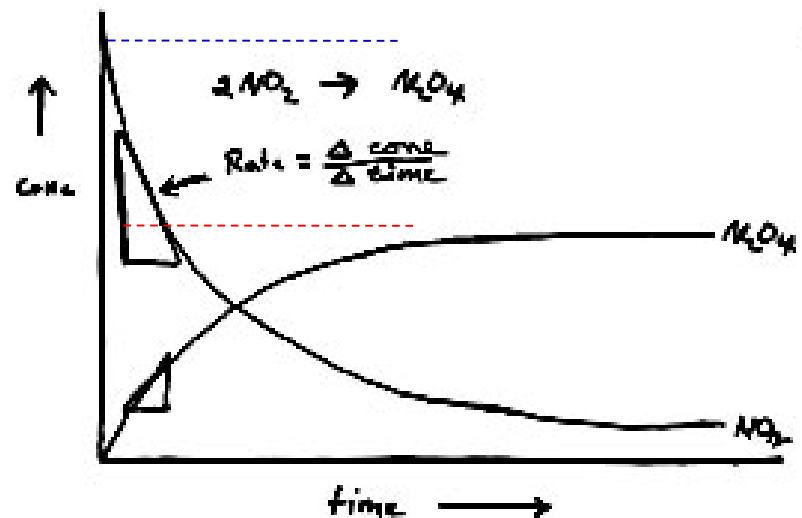
No instante em que a velocidade de formação do produto for igual à de sua conversão no reagente, dizemos que o sistema atingiu o **EQUILÍBRIO**



NO_2
gás marron

N_2O_4
gás incolor
PE = 21,2°C

$K_c = 1300$, a 273 K ou 0°C

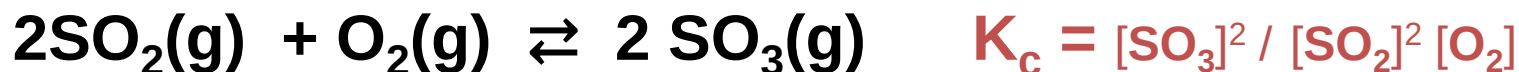


Dois noruegueses,
Cato Guldberg (matemático)

Peter Waage (químico)

verificaram as relações entre as concentrações de reagentes e produtos,
ao se verificar um **equilíbrio químico**.

Estabeleceram assim a chamada **constante de equilíbrio (K)**.

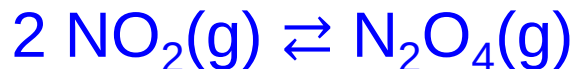


Concentrações
no equilíbrio



[SO ₂], mol/L	[O ₂], mol/L	[SO ₃], mol/L	K _c , mol ⁻¹ ·L
0,660	0,390	0,0840	0,0415
0,0380	0,220	0,00360	0,0409
0,110	0,110	0,00750	0,0423
0,950	0,880	0,180	0,0408
1,44	1,98	0,410	0,0409

$$K_c = 4,13 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$



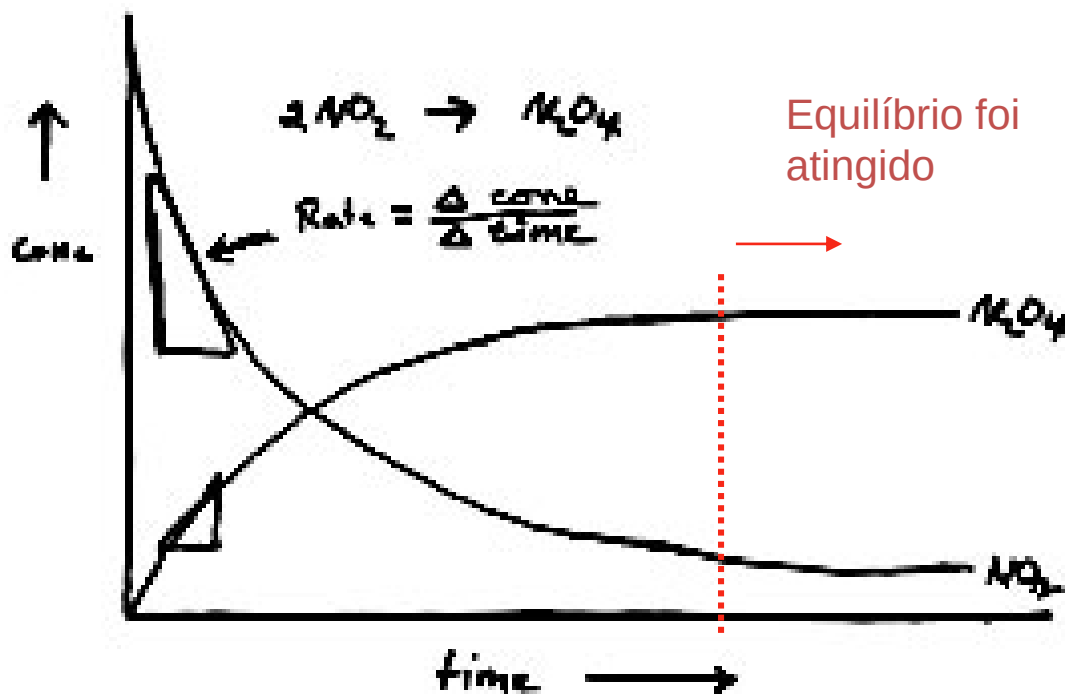
No equilíbrio,
as velocidades das reações num sentido e no outro se igualam

veloc. formação de N_2O_4 = veloc. desaparecimento de NO_2

$$V_{\text{N}_2\text{O}_4} = V_{\text{NO}_2}$$

e as quantidades de
reagente e produto não
se modificam mais ao
longo do tempo.

Portanto, o equilíbrio é
dinâmico



Um sistema (fechado) atinge o **equilíbrio químico** quando as concentrações de reagentes e produtos não mais variam com o tempo.



quando $t = 0$, $[A] = A_0$ e $[B] = B_0$
no equilíbrio, $[A]$ $[B]$

na reação direta, $v = k_d [A] = k_d P_A / RT$

na reação inversa, $v' = k_i [B] = k_i P_B / RT$

Então, no equilíbrio: $v = v'$

$$k_d P_A / RT = k_i P_B / RT$$

$$P_B / P_A = k_d / k_i = K = \text{constante de equilíbrio}$$

$$\text{ou } K = k_d / k_i = [B]/[A]$$

Equilíbrio Químico



A expressão geral da constante de equilíbrio é dada por:

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

$[X]$ = concentração molar de X no equilíbrio

Lembrar que a verdadeira constante termodinâmica é dada pela atividade de reagentes e produtos, no equilíbrio:

$K = \{\text{atividade dos produtos/atividade dos reagentes}\}_{\text{equilíbrio}}$
e que a atividade de sólidos e líquidos puros é 1.

Produção industrial de amônia

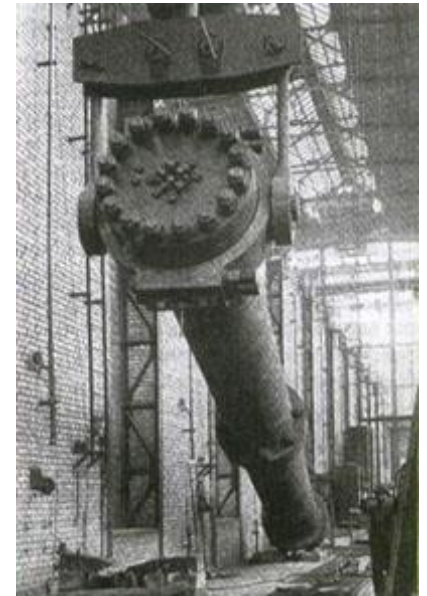
primeiro reator utilizado na síntese de Haber-Bosch, realizada em 1913 pela Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF)

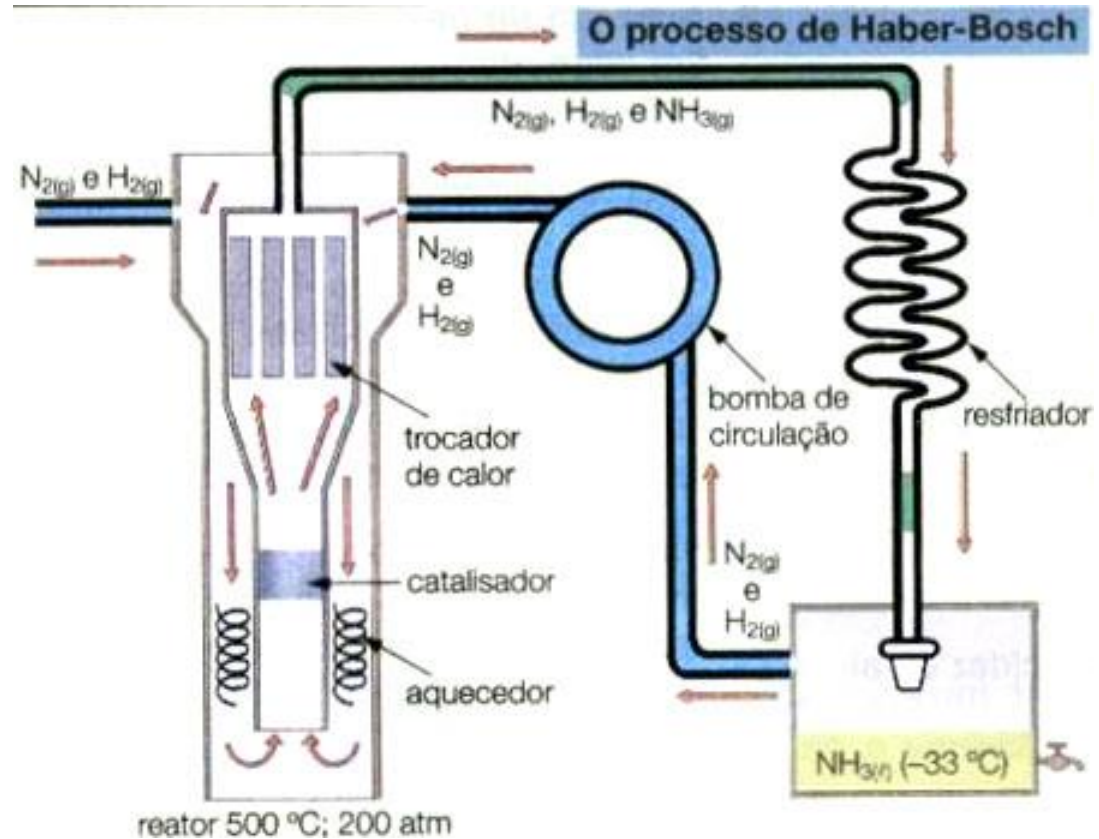


Fritz Haber (1868-1934) – Químico, Prêmio Nobel de Química, em 1918, por ter desenvolvido um método eficaz de síntese da amônia, partir do azoto e do hidrogênio, o que possibilitou a produção de fertilizantes e adubos em larga escala. O processo criado por Haber permitiu que a Alemanha reduzisse consideravelmente o custo de fabricação de explosivos durante a primeira guerra mundial.

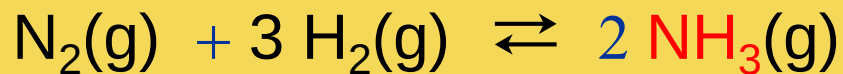


William Carl Bosch (1874-1940) – Engenheiro, industrial e metalúrgico inventou o processo de produção do amoníaco em escala industrial. Ganhou o Prêmio Nobel da Química (1931) pelo desenvolvimento de métodos para tratamento químico a alta pressão. Depois da primeira guerra mundial a indústria de fertilizantes de amoníaco estava amplamente consolidada e a técnica de alta pressão foi estendida para a síntese do metanol do monóxido de carbono e do hidrogênio.





A **amônia** (NH_3) é um dos produtos químicos mais importantes para o ser humano, sendo uma das **cinco substâncias produzidas em maior quantidade no mundo**. Sua importância está relacionada ao seu uso direto como **fertilizante** e por se constituir matéria-prima para a fabricação de outros fertilizantes nitrogenados.



1 mol

3 mol

2 mol

4 volumes

2 volumes

$$\Delta H = - 92,22 \text{ KJ}$$

Como a reação é **exotérmica**, a diminuição da **temperatura** provoca um deslocamento de equilíbrio para a direita.

O aumento de **pressão** provoca contração de volume, o que desloca o equilíbrio para o lado direito, ou seja, para o lado de menor volume.

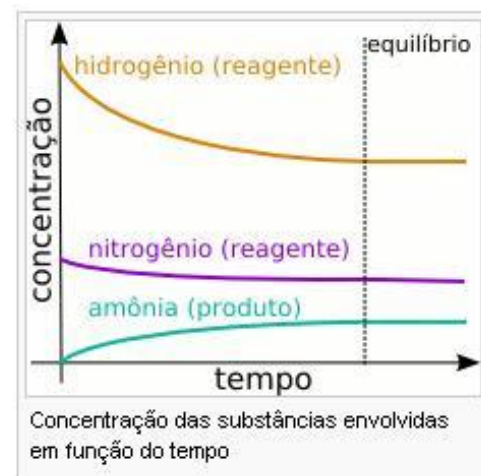
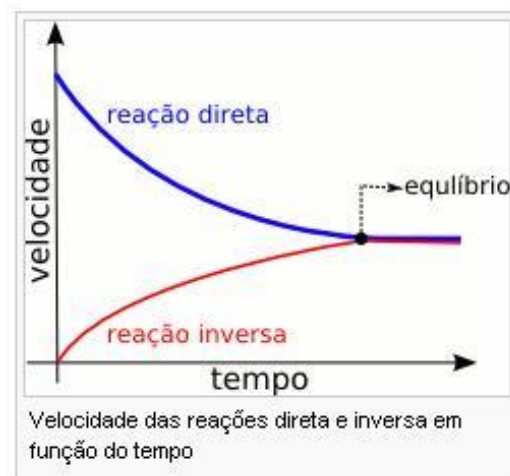
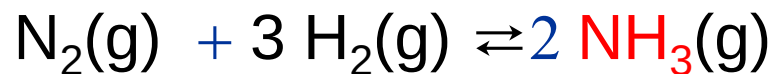
Quanto mais intensa e rápida for a retirada do NH_3 , mais intensamente o equilíbrio será deslocado para a direita.

Temperatura: 400 a 600 °C

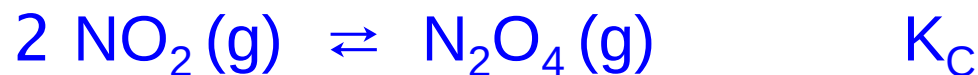
Pressão: 140 a 340 atm

Catalisador: FeO com pequenas impurezas de AlO, MgO, CaO e K₂O

A 500°C e 200 atm, embora o rendimento da reação seja de apenas 20%, **o equilíbrio é alcançado em menos de 1 minuto**. Se a elevação da **temperatura** diminui o rendimento da reação, os outros fatores que a favorecem – isto é, a **pressão**, o **catalisador** e a retirada rápida da amônia produzida – deslocam o equilíbrio no sentido de aumentar a produção de amônia, viabilizando economicamente esse processo.



Usando novamente como exemplo a reação:



$$K_C = 1300, \text{ a } 273 \text{ K ou } 0^\circ\text{C}$$

$$K_C = 170, \text{ a } 298\text{K ou } 25^\circ\text{C}$$

$$PV = nRT ; P = RT \cdot n/V$$

A pressão é diretamente proporcional à concentração

Exercícios

A partir de dados experimentais, calcular a constante de equilíbrio para a reação abaixo, a 100°C:



Pi(N ₂ O ₄)	Pi(NO ₂)	P(N ₂ O ₄)	P(NO ₂)	Keq
0,00	0,612	0,0429	0,526	
0,00	0,919	0,0857	0,744	
0,00	1,22	0,138	0,944	
0,612	0,00	0,138	0,944	

$$K = \{P(\text{NO}_2)\}^2 / [P(\text{N}_2\text{O}_4)]$$

$$K = (0,526)^2 / 0,0429 = (0,744)^2 / 0,0857 = \dots$$

Exercícios

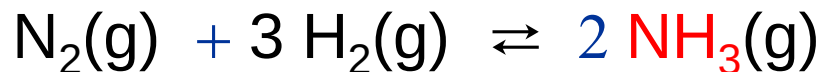
A partir de dados experimentais, calcular a constante de equilíbrio para a reação abaixo, a 100°C:



Pi(N ₂ O ₄)	Pi(NO ₂)	P(N ₂ O ₄)	P(NO ₂)	Keq
0,00	0,612	0,0429	0,526	6,45
0,00	0,919	0,0857	0,744	6,46
0,00	1,22	0,138	0,944	6,46
0,612	0,00	0,138	0,944	6,46

$$K = \{P(\text{NO}_2)\}^2 / [P(\text{N}_2\text{O}_4)]$$

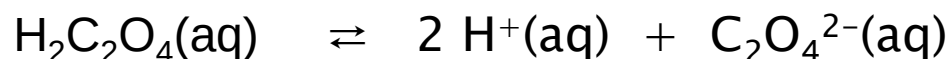
$$K = (0,526)^2 / 0,0429 = (0,744)^2 / 0,0857 = \dots$$



$$K = \{\text{P}(\text{NH}_3)\}^2 / \{\text{P}(\text{N}_2)\} \{\text{P}(\text{H}_2)\}^3$$

As concentrações de produtos e reagentes são elevados à potência determinada pelos respectivos coeficientes na reação.

No caso de ácidos fracos:



$$K = [\text{H}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

interessa saber quanto do ácido se dissociou.

No caso de sais pouco solúveis:

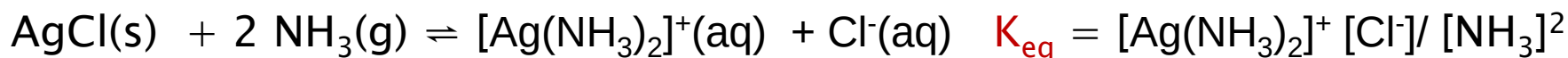


$$K = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$$

interessa saber quanto do sal ficou solúvel



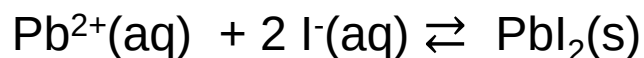
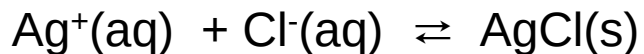
Qualquer que seja a reação, pode-se sempre escrever sua correspondente **constante de equilíbrio**, que pode ser **expressa em pressões ou em concentrações**:



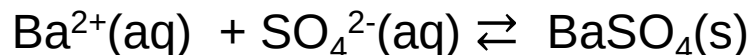
Equilíbrios envolvendo espécies pouco solúveis



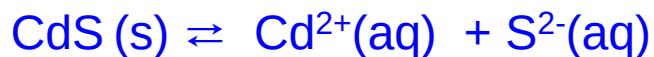
Solubilidade de hidróxido de cobre na água



Formação do ppt



Dissolução do ppt



$$K_{PS} = [Cd^{2+}] [S^{2-}]$$



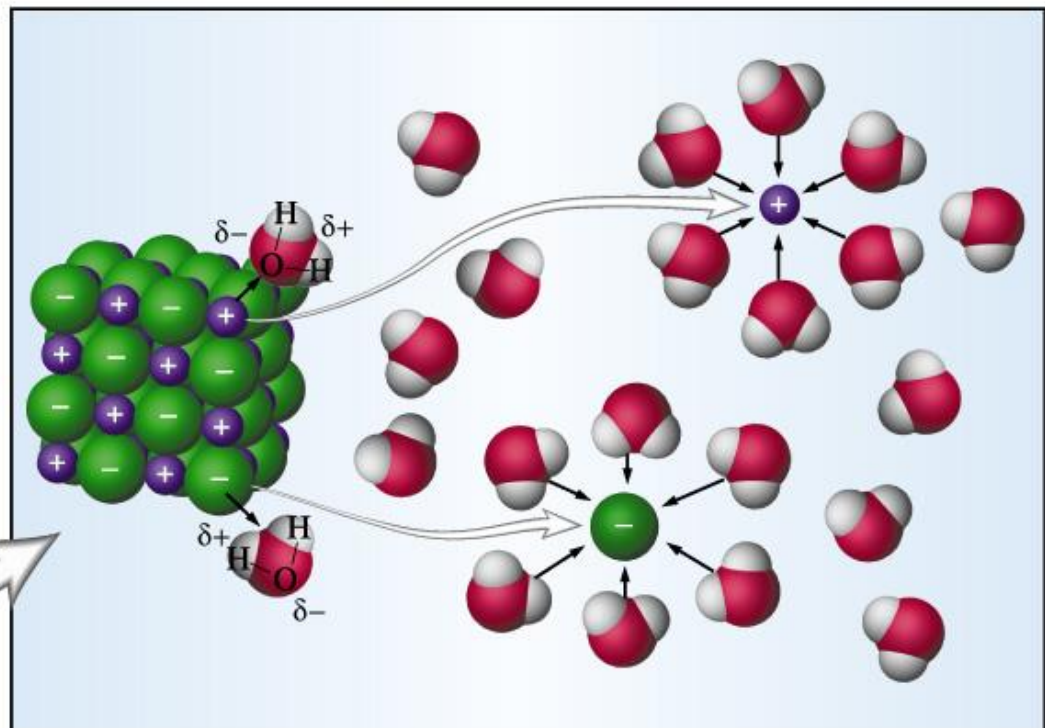
Concentração

Quantidade de **soluto** dissolvida na unidade de volume de **solução** (g/mL, g/L, mol/L).

Solubilidade

Quantidade máxima de **soluto** que pode ser dissolvida em 100 g de **solvente**.

Sistema:
Soluto + Solvente



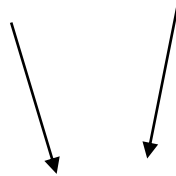
Para substâncias dissolvidas em água:



No equilíbrio: veloc. de precipitação = veloc. de dissolução

$$K_s = [\text{M}^+] [\text{X}^-]$$

onde $[\text{M}^+] = [\text{X}^-] = \text{solubilidade}$ de MX na temperatura T

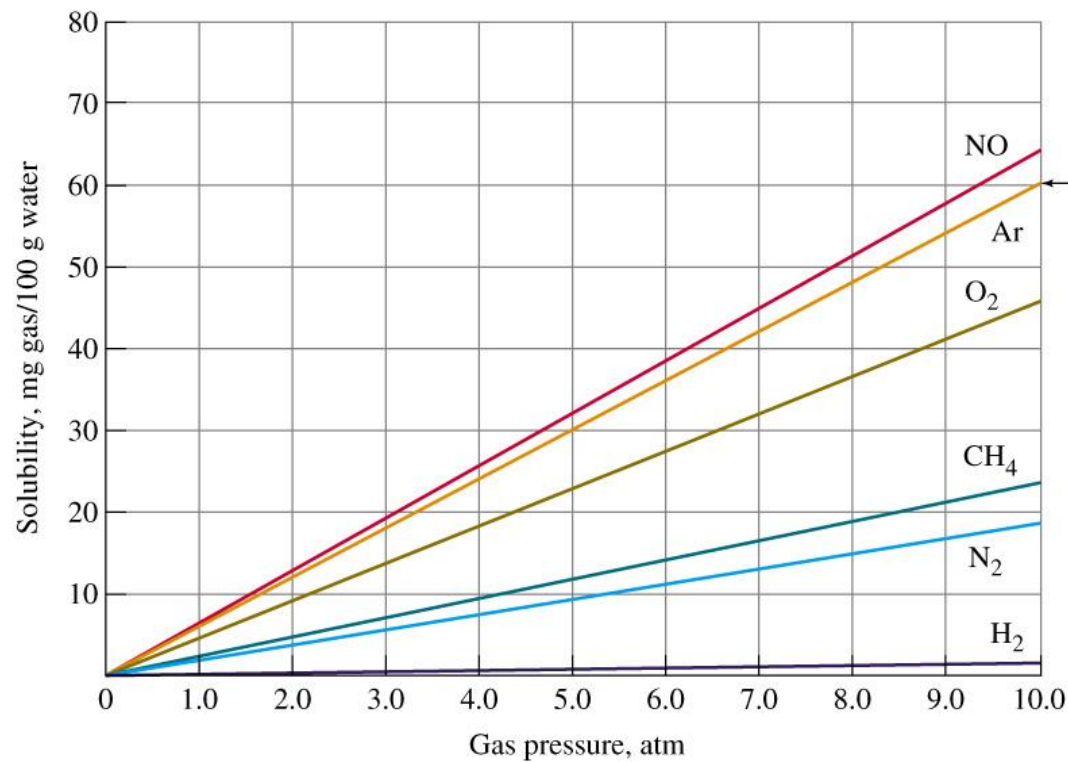
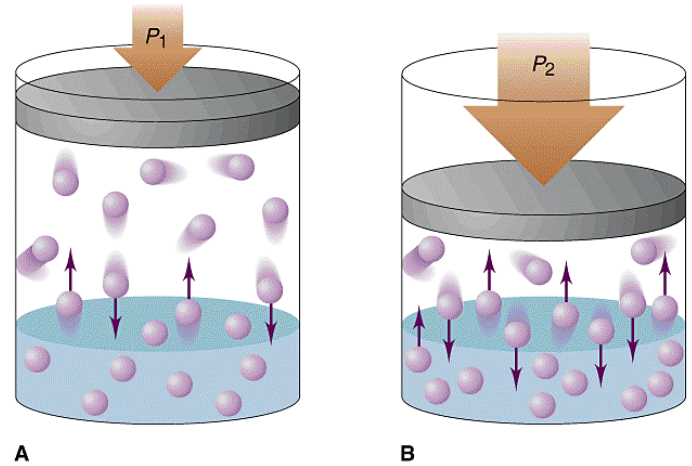


Concentração molar, em mol/L



Solubilidade de Gases

Dependência com a pressão

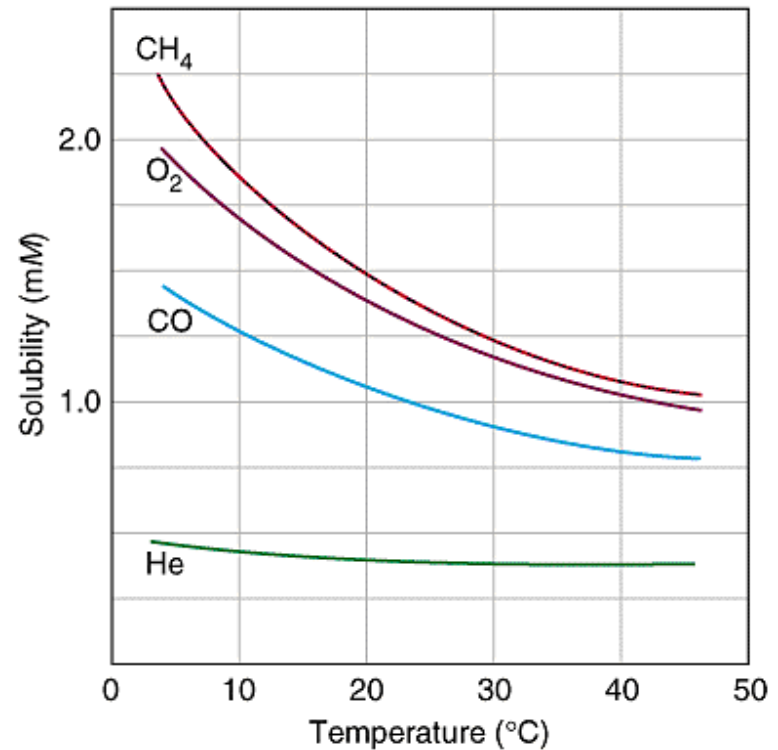
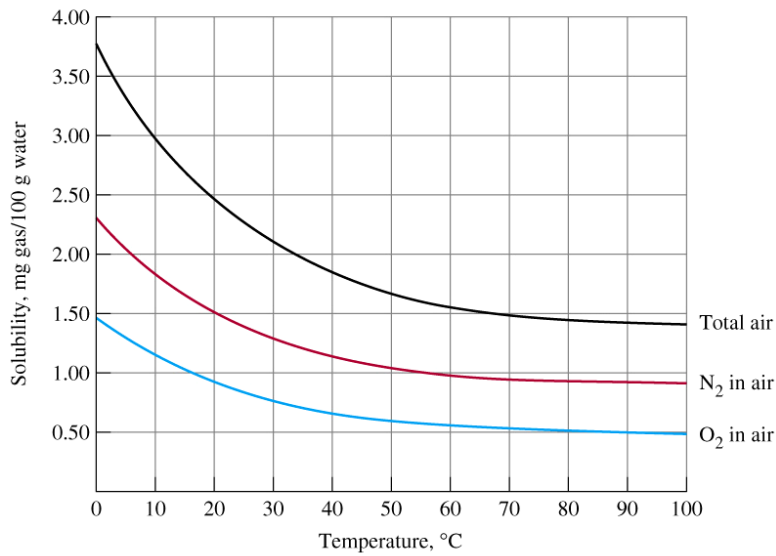


Aumenta com a pressão

Solubilidade de Gases

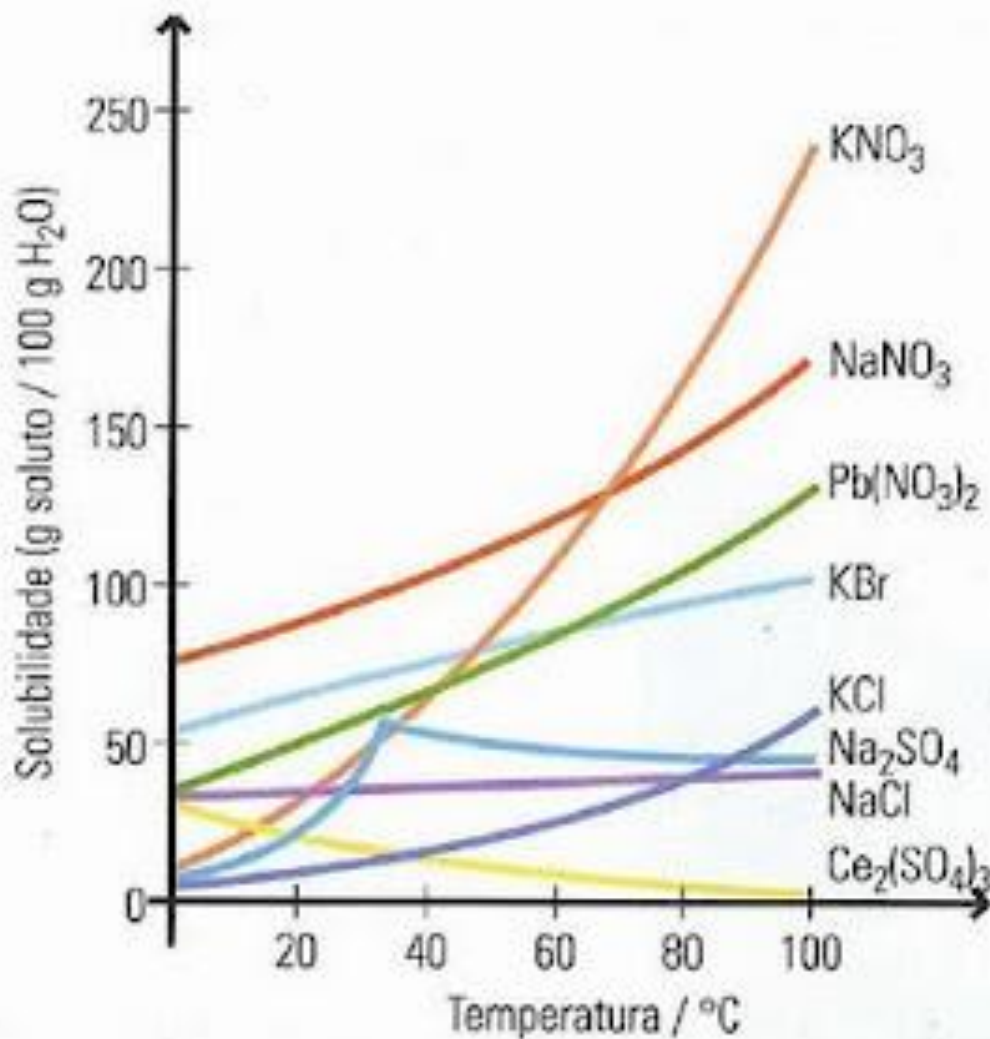
Dependência com a temperatura

Diminui com a temperatura



Curvas de Solubilidade

A solubilidade depende da **temperatura**, segundo a natureza da substância focalizada.



As **curvas de solubilidade** auxiliam:
na preparação de soluções,
na identificação de precipitados,
na purificação de sólidos (recristalização).

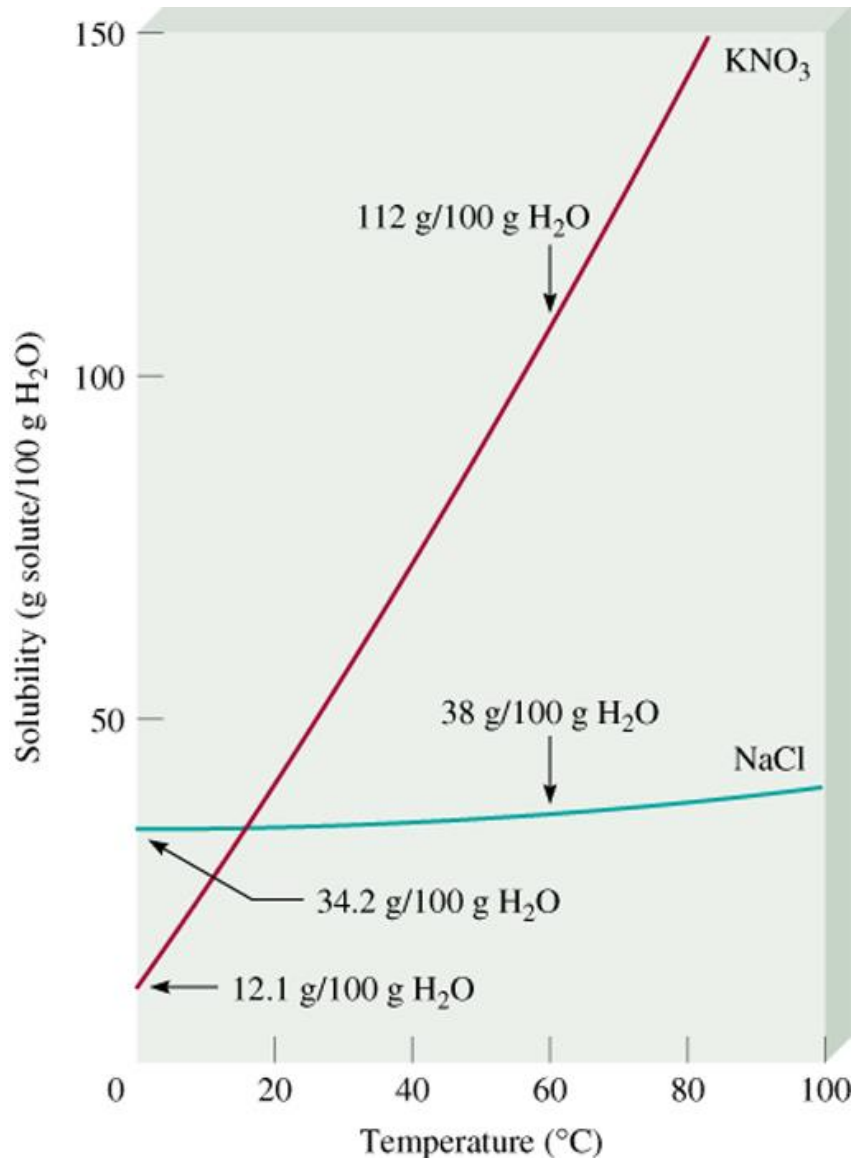
Uma ***solução saturada*** contém a quantidade máxima de um soluto que se dissolve em um dado solvente a uma determinada temperatura.



Uma ***solução insaturada*** contém menos soluto que o solvente é capaz de dissolver a uma determinada temperatura.



Cristalização Fracionada é a separação de uma mistura de substâncias em seus componentes puros com base em suas diferenças de solubilidade.



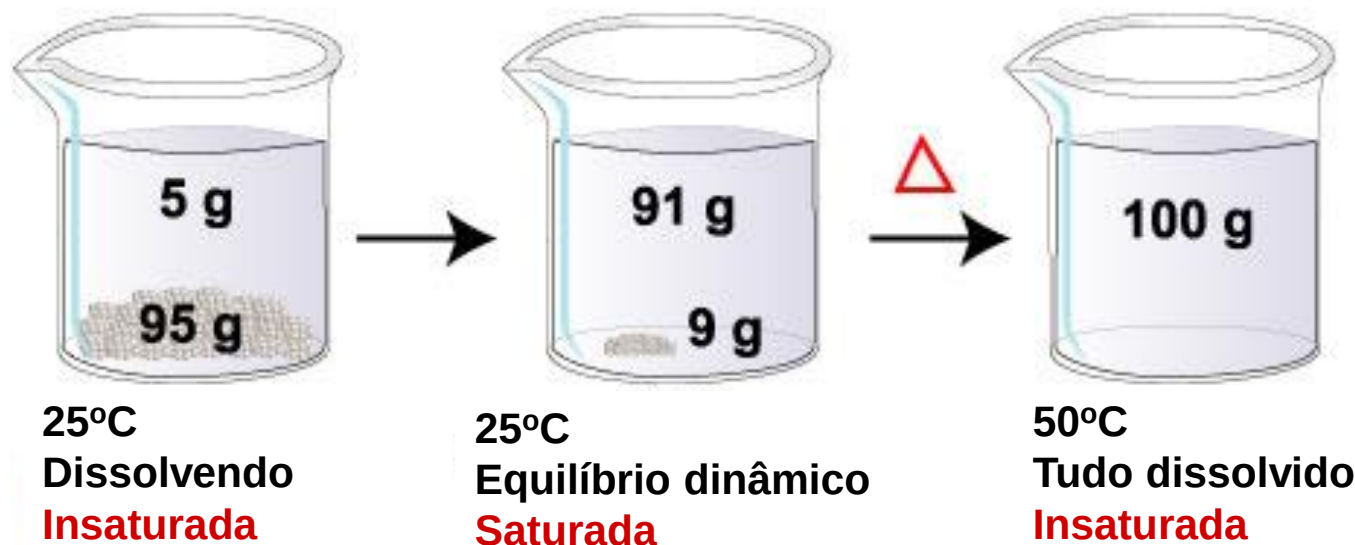
Suponha que você tenha 90 g de KNO₃ contaminado com 10 g de NaCl.

Cristalização fracionada:

1. Dissolva a amostra em 100 mL de água a 60°C
2. Resfrie a solução para 0°C
3. Todo NaCl ficará em solução (s = 34,2g / 100g)
4. 78 g de KNO₃ puro precipitará (s = 12 g / 100g).

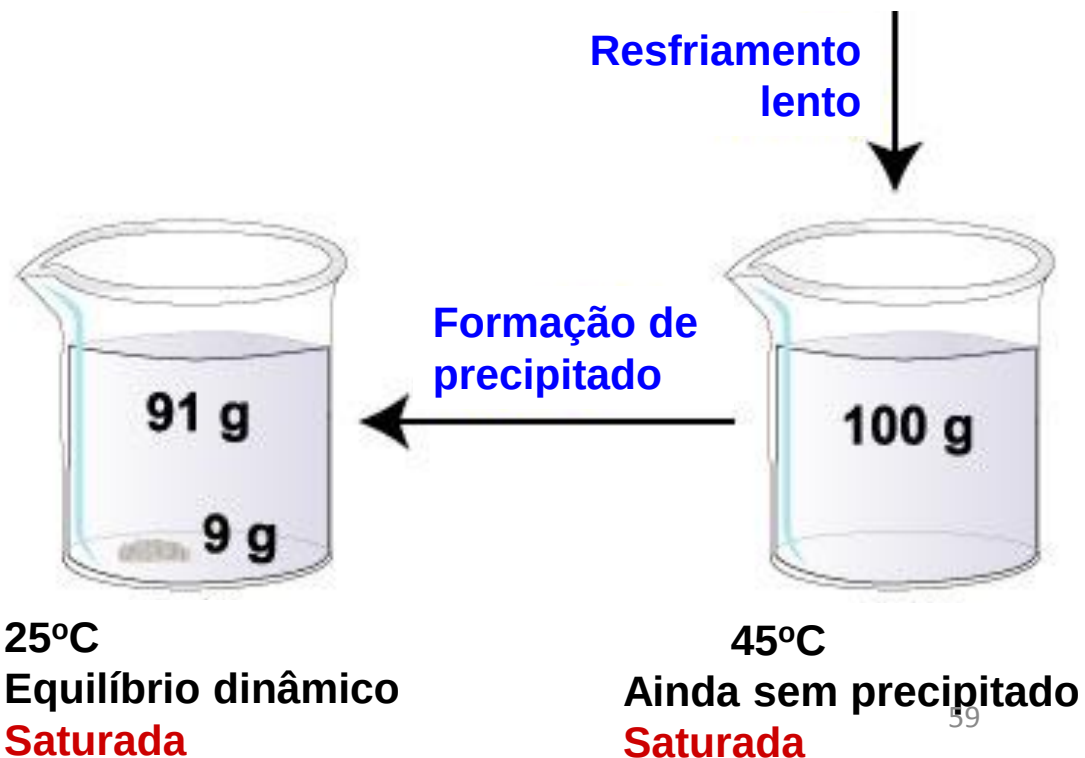
$$90 \text{ g} - 12 \text{ g} = 78 \text{ g}$$

Processo de recristalização



Temperatura	Solubilidade da glicose (gramas / 100 mL de água)
-------------	--

25 °C	91
30 °C	125
50°C	244
70°C	357
90°C	556



A direção das reações



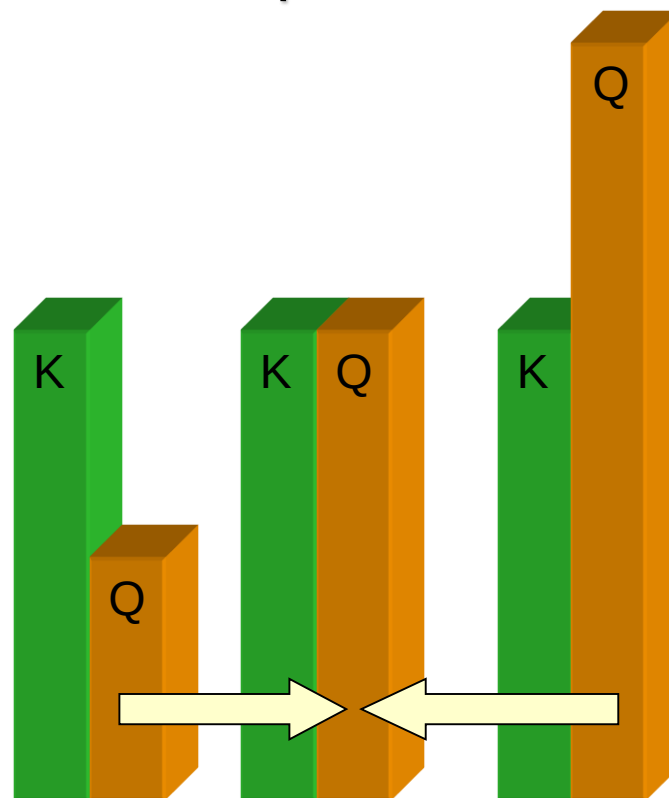
Em qualquer condição reacional (antes ou após o equilíbrio ser atingido), pode-se calcular o quociente da reação, Q :

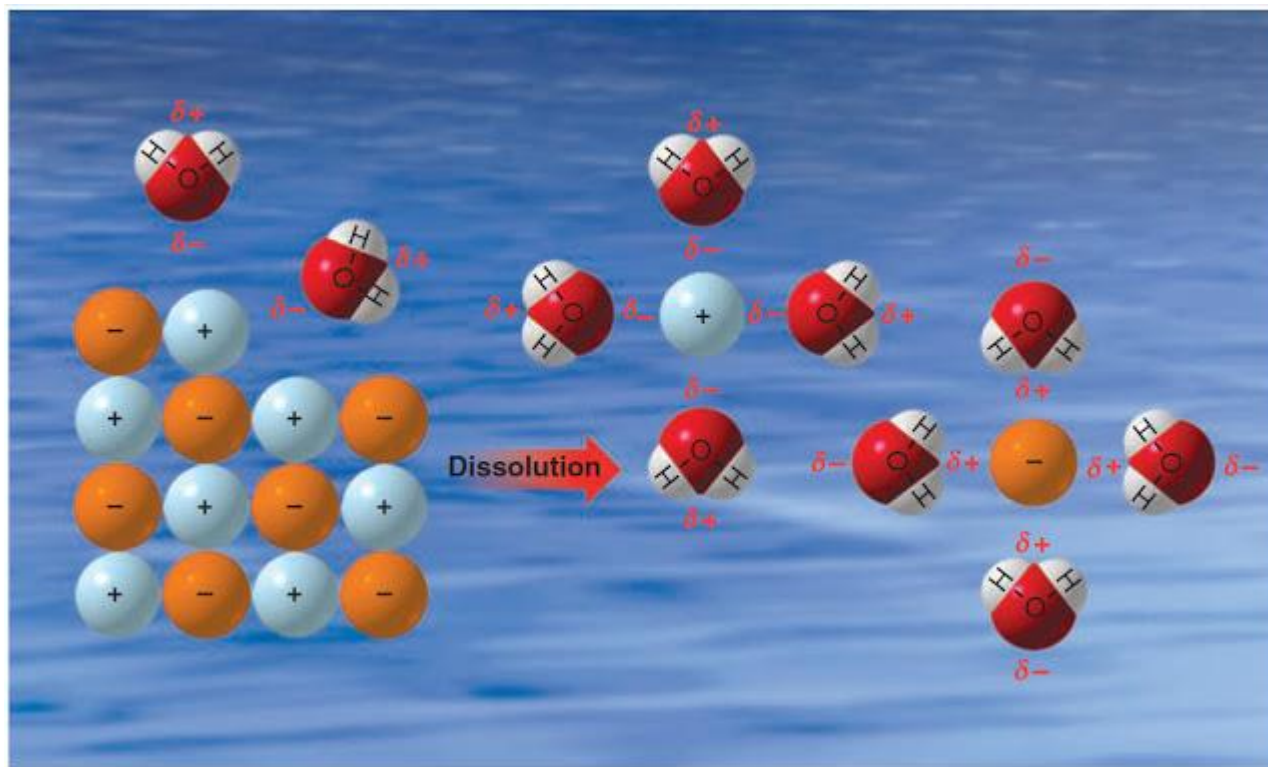
$$Q = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Se $Q > K$, a reação tende a formar reagentes!

Se $Q < K$, a reação tende a formar produtos!

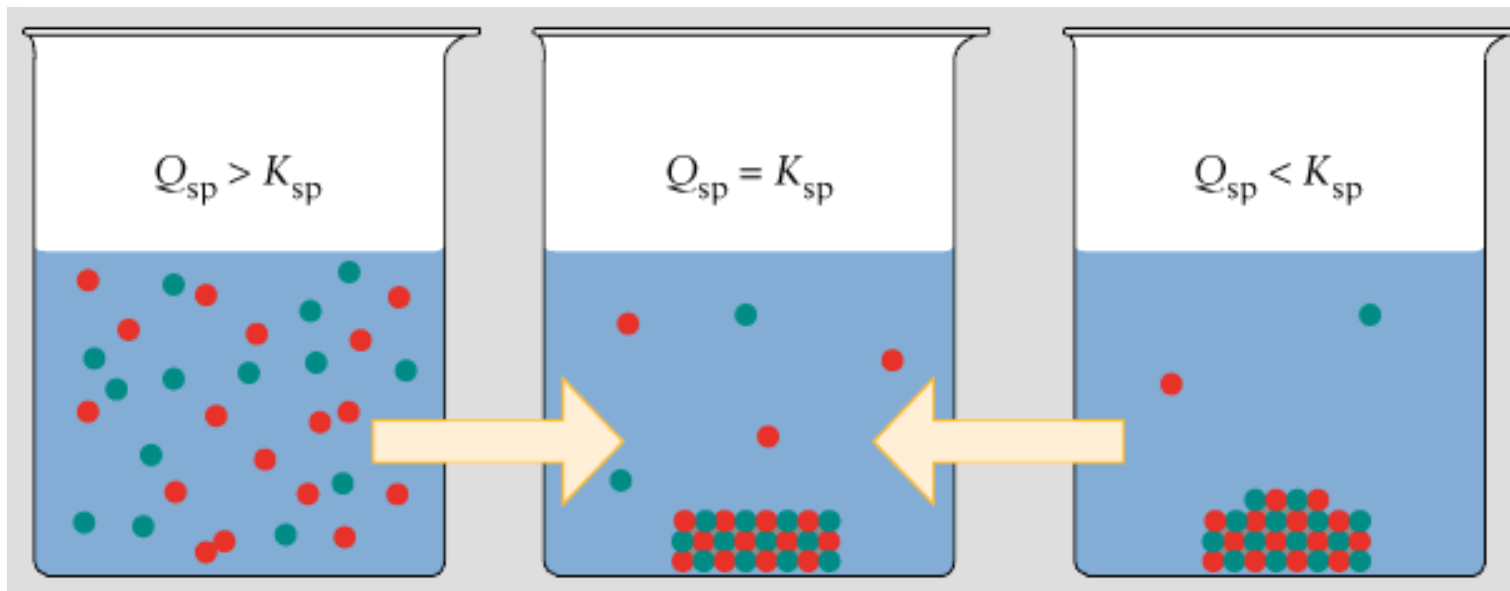
Se $Q = K$, a reação está em equilíbrio (já atingiu o equilíbrio)





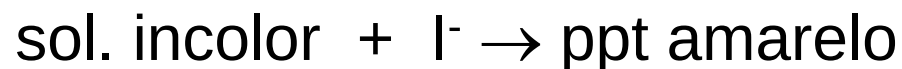
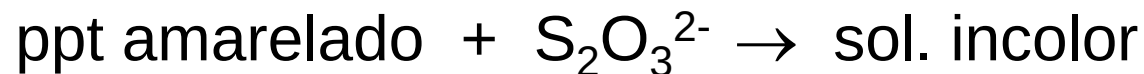
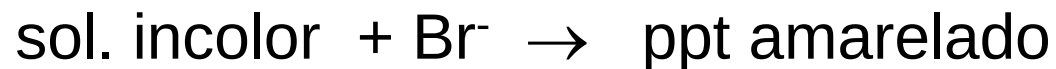
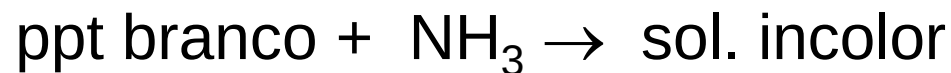
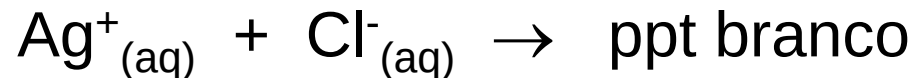
Equilíbrio: **dissolução** $\rightleftharpoons$ **precipitação**

Precipitação e separação de íons



- se $Q_{ps} < K_s$, solução insaturada, sólido dissolve até $Q_s = K_s$
- se $Q_{ps} = K_s$, equilíbrio.
- se $Q_{ps} > K_s$, solução supersaturada, precipita até $Q_s = K_s$.

Experimento Demonstrativo:



$$K_{\text{ps}} = 6,3 \times 10^{-30}$$

Determinação da solubilidade a partir do K_{ps}

Qual dos seguintes sais é o mais solúvel?

– AgCl	$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$
– AgBr	$K_{ps} = 5,0 \times 10^{-15}$
– AgI	$K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}$
– Ag_2CrO_4	$K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$
– Ag_3PO_4	$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-18}$

Aplicação: Se tiver que recuperar **íons de prata** de um efluente, antes de descartá-lo, qual o ânion que você usaria?

Dica: O sal mais solúvel é aquele que tiver maior concentração molar dos seus íons no equilíbrio e não necessariamente aquele que tiver o maior K_{ps} !!!!



$$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = X^2 \quad X = 1,3 \times 10^{-5}$$



$$K_s = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2X)^2(X) = 4 X^3 \quad X = 1,3 \times 10^{-4}$$

– AgCl	$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$	$X = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$
– AgI	$K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}$	$X = 1,2 \times 10^{-8} \text{ M}$
– AgBr	$K_{ps} = 5,0 \times 10^{-15}$	$X = 7,1 \times 10^{-7} \text{ M}$
– Ag₂CrO₄	$K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$	$X = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$
– Ag ₃ PO ₄	$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-18}$	$X = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$

Tabela 5 - CONSTANTES DE EQUILÍBRIO ENVOLVENDO ESPÉCIES POUCO SOLÚVEIS

Substância	K_{PS}	Substância	K_{PS}
AgBr	$5,0 \times 10^{-15}$	Fe(OH) ₂	$8,0 \times 10^{-16}$
AgCN	$1,2 \times 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	4×10^{-38}
AgOH	$2,0 \times 10^{-8}$	FeS	$6,3 \times 10^{-18}$
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \times 10^{-18}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \times 10^{-12}$	Hg ₂ S	$1,0 \times 10^{-47}$
AgI	$8,3 \times 10^{-17}$	HgS	4×10^{-53}
Ag ₂ S	$6,3 \times 10^{-30}$	K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	$2,2 \times 10^{-11}$
Ag ₂ CO ₃	$8,1 \times 10^{-12}$	KClO ₄	$1,05 \times 10^{-2}$
Al(OH) ₃	$1,3 \times 10^{-33}$	Li ₂ CO ₃	$8,15 \times 10^{-4}$
BaCO ₃	$5,1 \times 10^{-9}$	MgCO ₃	$3,5 \times 10^{-8}$
Ba(OH) ₂	5×10^{-3}	MgF ₂	$6,5 \times 10^{-9}$
BaCrO ₄	$2,0 \times 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$1,8 \times 10^{-11}$
BaF ₂	$1,84 \times 10^{-7}$	MnCO ₃	$1,8 \times 10^{-11}$
Ba(IO ₃) ₂	$4,01 \times 10^{-9}$	MnS	$5,1 \times 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,07 \times 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \times 10^{-5}$
CaCO ₃	$2,8 \times 10^{-9}$	PbI ₂	$7,1 \times 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	4×10^{-9}	PbCO ₃	$7,4 \times 10^{-14}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \times 10^{-6}$	Pb(OH) ₂	$1,2 \times 10^{-15}$
CdS	8×10^{-27}	PbS	$8,0 \times 10^{-28}$
Co(OH) ₃	$1,6 \times 10^{-44}$	PbSO ₄	$1,6 \times 10^{-8}$

CONSTANTES DE EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE, A 25°C



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Lembrar que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$,
ou seja,
 $K = 10^{-\Delta G^\circ / 2,3RT}$

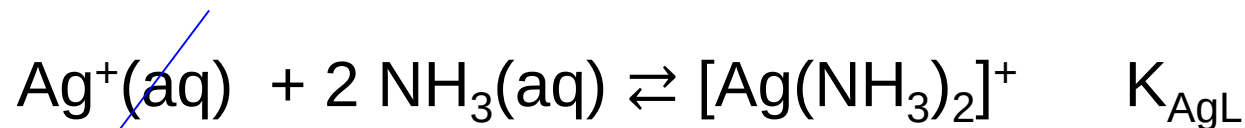
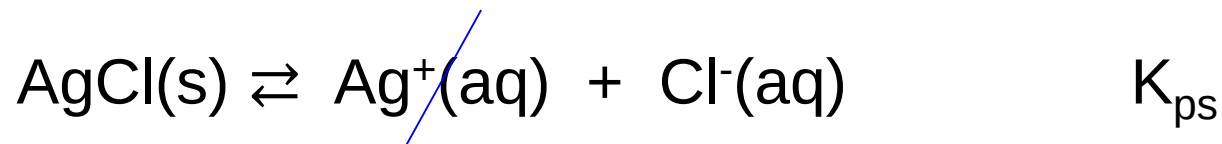
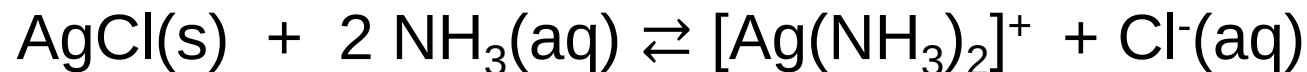
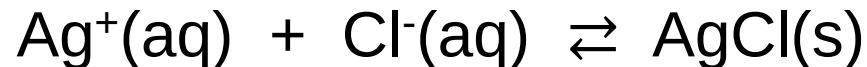
**Tabela 1- Constantes de Ionização de
Ácidos Fracos, a 25°C**

Ácido	Equação de ionização	Ka
acético	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \times 10^{-5}$
benzóico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$	$6,3 \times 10^{-5}$
carbônico	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 4,2 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \times 10^{-11}$
cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + \text{H}^+$	$K_1 = 7,4 \times 10^{-3}$ $K_2 = 1,7 \times 10^{-5}$ $K_3 = 4,0 \times 10^{-7}$
ciânico	$\text{HOCN} \rightleftharpoons \text{OCN}^- + \text{H}^+$	$3,5 \times 10^{-4}$
cianídrico	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$4,0 \times 10^{-10}$
fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	$1,3 \times 10^{-10}$
fórmico	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$	$1,8 \times 10^{-4}$
fluorídrico	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$7,2 \times 10^{-4}$
fosforoso	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 1,6 \times 10^{-2}$ $K_2 = 7,0 \times 10^{-7}$
fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$ $K_3 = 3,6 \times 10^{-13}$
H_2O_2	$\text{HOOH} \rightleftharpoons \text{HOO}^- + \text{H}^+$	$2,4 \times 10^{-12}$
hipocloroso	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$3,5 \times 10^{-8}$
nitroso	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$4,5 \times 10^{-4}$
oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 5,9 \times 10^{-2}$ $K_2 = 6,4 \times 10^{-5}$
sulfídrico	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 1 \times 10^{-7}$ $K_2 = 1 \times 10^{-19}$
sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = \text{muito grande}$ $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$
sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 1,7 \times 10^{-2}$ $K_2 = 6,4 \times 10^{-8}$

Tabela 6 - CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS

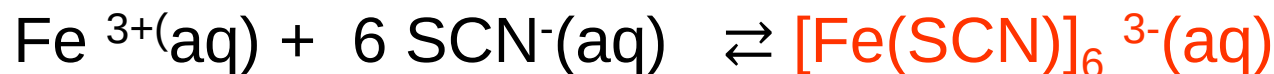
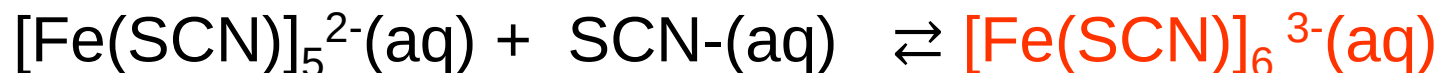
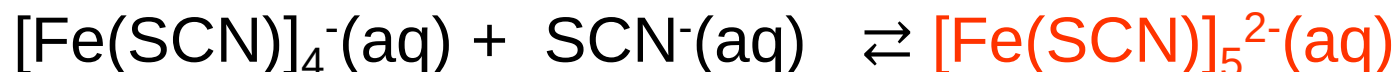
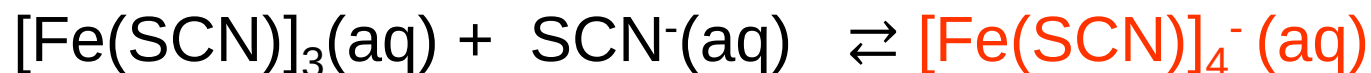
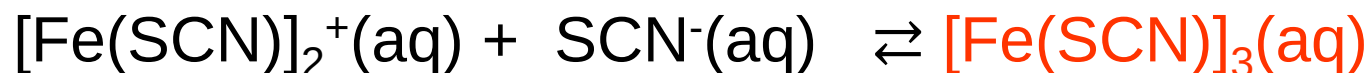
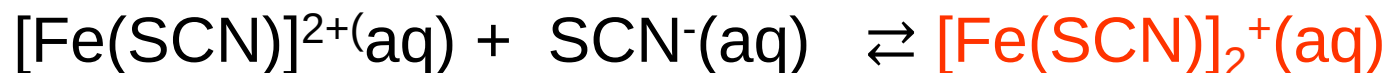
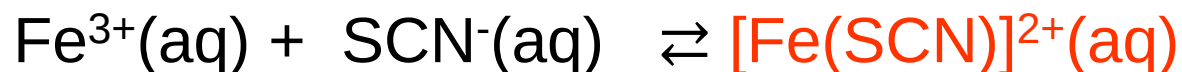
Equilíbrio	K_f
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$	$2,5 \times 10^5$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{AgBr}_2]^-$	$1,3 \times 10^7$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$5,6 \times 10^{18}$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^+$	$2,9 \times 10^{13}$
$\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,1 \times 10^{33}$
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CdCl}_4]^{2-}$	$6,3 \times 10^2$
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$6,0 \times 10^{18}$
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,3 \times 10^5$
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2,0 \times 10^{35}$
$\text{Co}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^3$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \times 10^{13}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,7 \times 10^{36}$
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \times 10^{42}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$8,9 \times 10^2$
$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$	$7,8 \times 10^2$
$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^{31}$
$\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5,6 \times 10^8$

Equilíbrios Simultâneos



A **constante global** é igual ao produto das constantes de cada etapa:

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots$$



Constante global = $\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_6$

Incrustações em caldeiras e tubulações



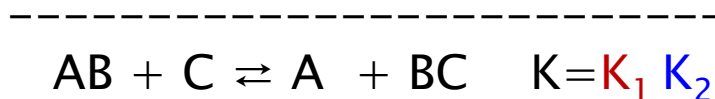
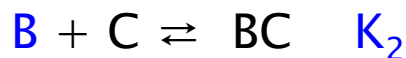
Carbonato de cálcio





As reações estão acontecendo no mesmo recipiente.

Portanto, as concentrações finais das espécies são as mesmas em todos os equilíbrios envolvidos!



Concentração da espécie B,
no equilíbrio:

$$[B] = [B]$$



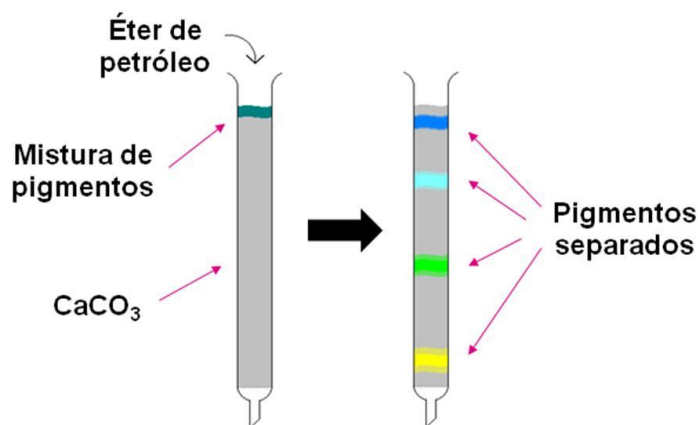
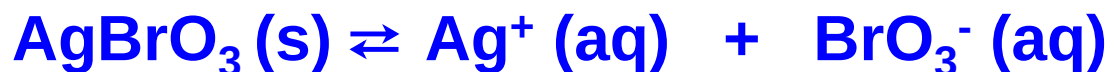
Experimento

3

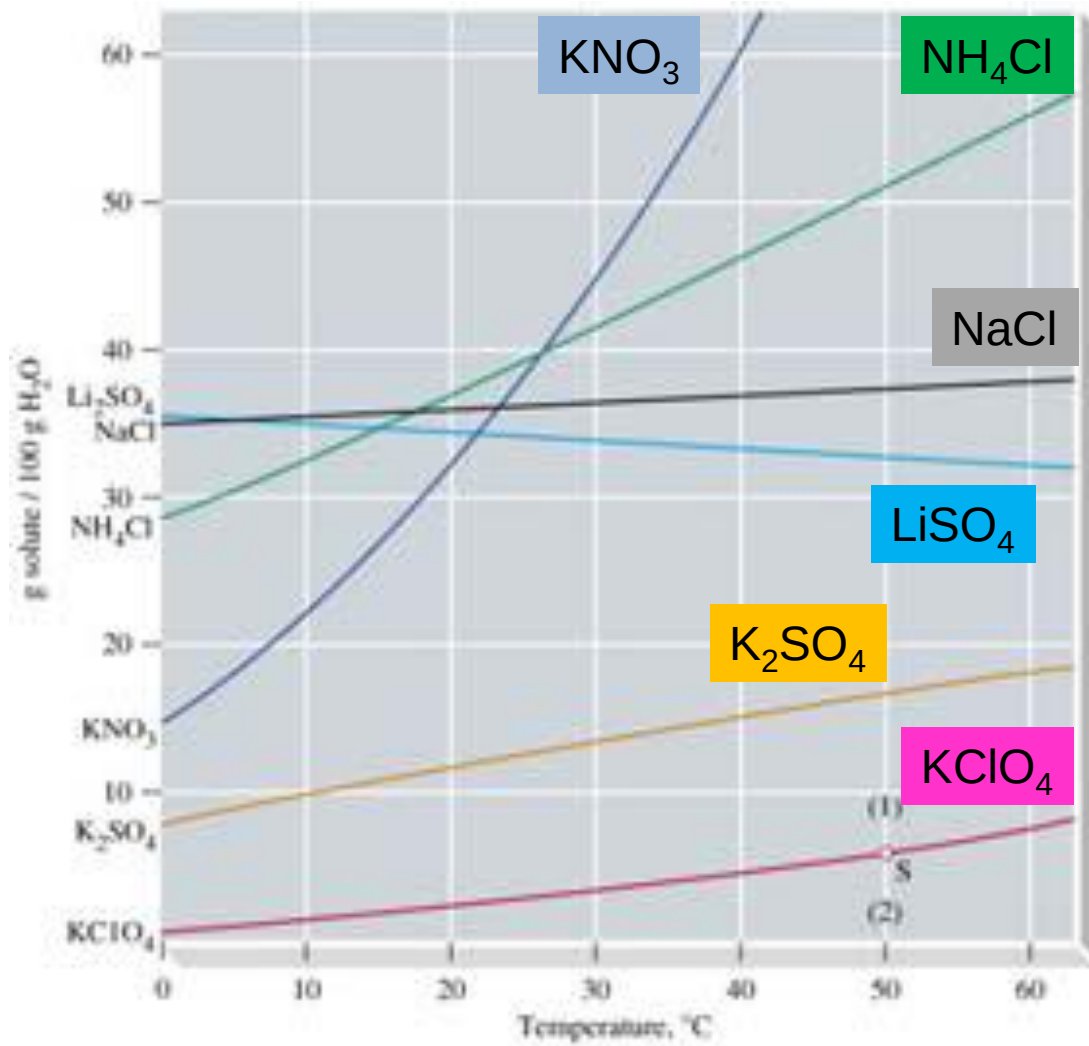
EQUILÍBRIO QUÍMICO: DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO AgBrO_3

OBJETIVOS

Aprender as técnicas de operação com resina de troca iônica e de titulação ácido-base. Utilizar os conceitos envolvidos no princípio de Le Chatelier. Determinar o K_{ps} do bromato de prata em água.



Curvas de Solubilidade





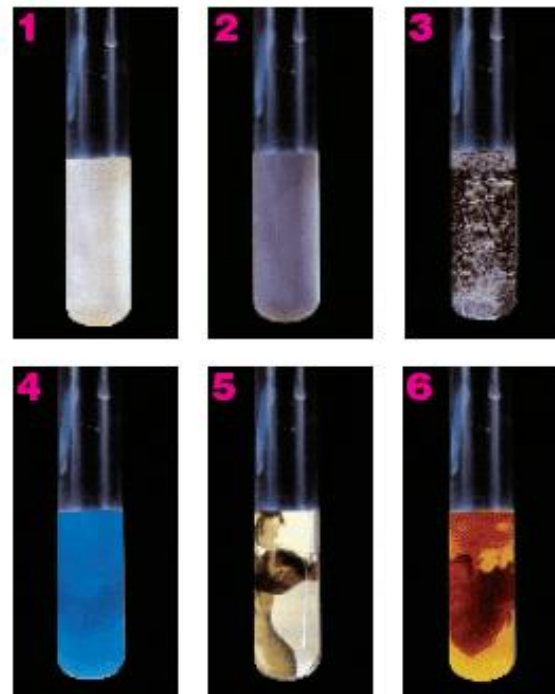
Bromato de sódio ou potássio (oxidante forte)

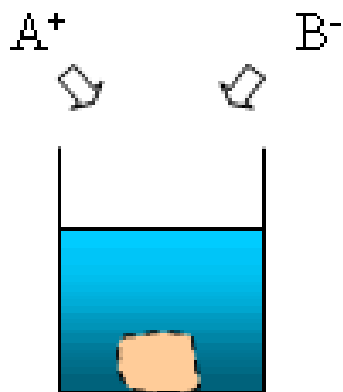
Sais solúveis na água

Nitrato de prata (sais para galvanoplastia)



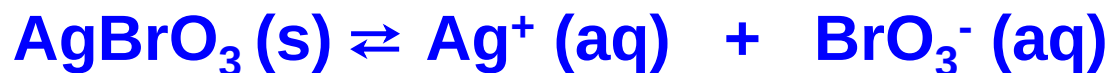
Suspensão de bromato de prata



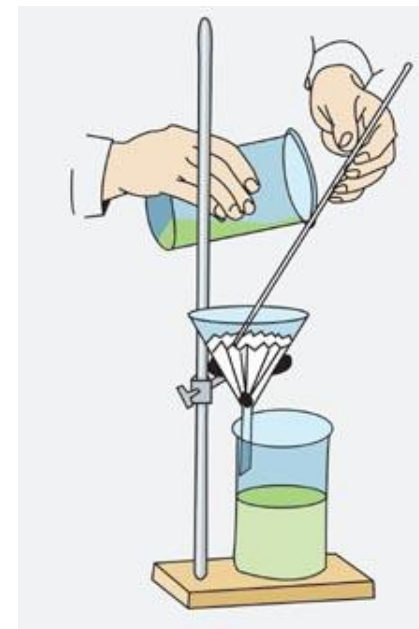


$$K_{ps}(AB) = [A^+] \cdot [B^-]$$

$$K_{ps}(\text{AgBrO}_3) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-]$$



Filtração – solução saturada (sem corpo de fundo)



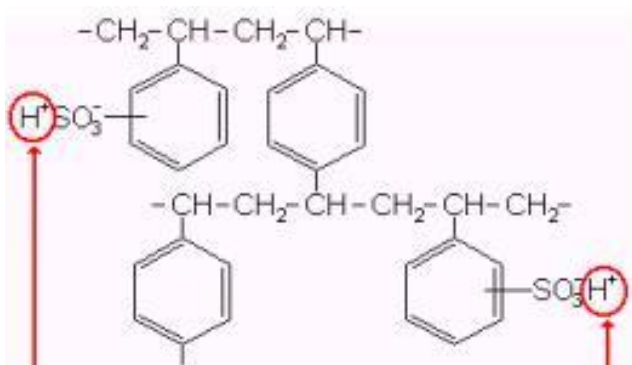
Resinas catiônicas de ácido forte: $\text{R-SO}_3\text{H}$

Resinas catiônicas de ácido fraco: R-COOH

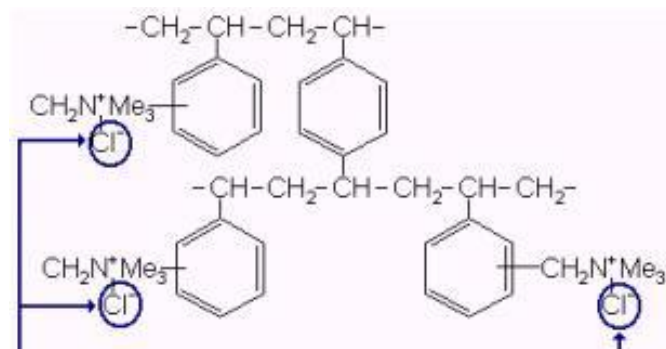


Resinas aniônicas de base forte: $\text{R-NR}'_4^+$

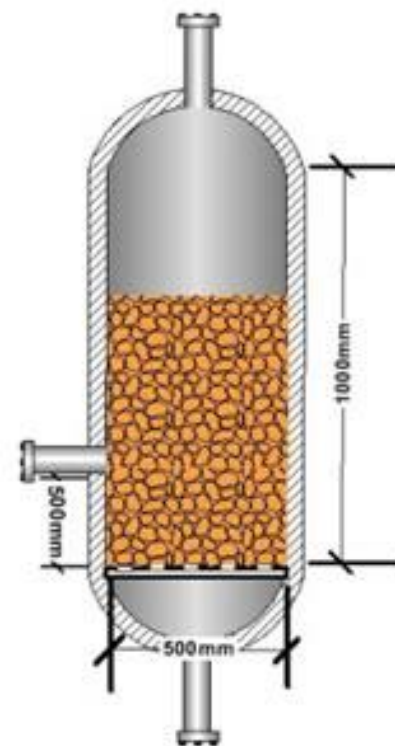
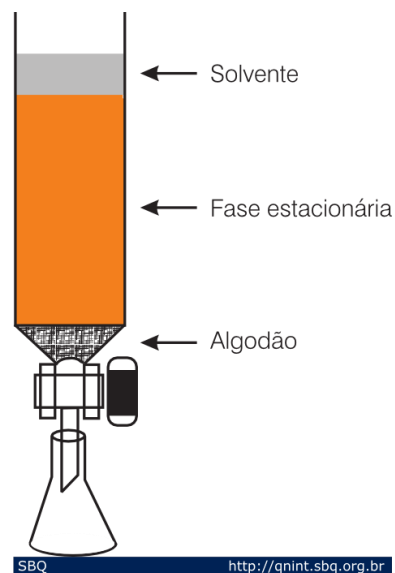
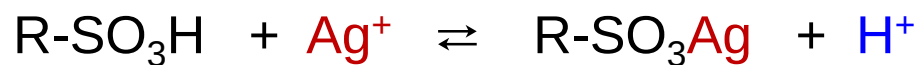
Resinas aniônicas de base fraca: R-NH_4^+ , $\text{R-NR}'_2$



Íons que irão permutar com os íons presentes em solução



Íons que irão permutar com os íons presentes em solução



Consultar *Handbooks* para comparar o valor de K_{PS} do AgBrO_3 determinado e o valor descrito na literatura.

Referências:

1. D.W. Oxtoby, N.H. Nachtrieb, W.A. Freeman – *Chemistry, a science of change*, Saunders, 1994, 2a. ed.
2. P. Atkins e L. Jones - *Chemistry: Molecules, Matter, and Changes*, W.H. Freeman, New York, 1997.
3. J.C. Kotz e P. Treichel Jr. - *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders College Publ., Fort Woeth, 1999, 4a. ed.
4. T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten e J.R. Burdge, *Química – uma ciência central*, Pearson-Prentice Hall, São Paulo, 2005, 9a. ed.
5. Shriver & Atkins – *Química Inorgânica*, Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong).
6. *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed. (1995-1996), Solubility Product Constants, p. 8-58.