

Precipitação

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



1 Os íons em solução

1.1 Os eletrólitos

Uma **substância** solúvel dissolve-se em quantidade significativa em um determinado solvente. De modo geral, a menção da solubilidade sem indicação de um solvente significa *solúvel em água*. Uma **substância insolúvel** não se dissolve significativamente em um solvente especificado. Considera-se, normalmente, uma substância *insolúvel* quando ela não se dissolve mais do que cerca de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A menos que seja especificado o contrário, o termo insolúvel significa *insolúvel em água*. O carbonato de cálcio, CaCO_3 , por exemplo, que forma a pedra calcária e a pedra giz, dissolve-se para formar uma solução que contém somente $0,01 \text{ g L}^{-1}$ (que corresponde a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e é considerado insolúvel. Essa insolubilidade é importante para o meio ambiente: morros e construções de pedras calcárias não são significativamente desgastados pela chuva.

Um soluto pode existir como íon ou como molécula. Você pode identificar a natureza do soluto descobrindo se a solução conduz uma corrente elétrica. Como a corrente é um fluxo de cargas, somente soluções que contêm íons conduzem eletricidade. Existe uma concentração muito pequena de íons na água pura (cerca de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) que não permite a condução significativa de eletricidade.

Um **eletrólito** é uma substância que conduz eletricidade mediante a migração de íons. As soluções de sólidos iônicos são eletrólitos porque os íons ficam livres para se mover após a dissolução. O termo **solução eletrolítica** é comumente utilizado para enfatizar que o meio é de fato uma solução. Alguns compostos, como os ácidos, formam íons quando se dissolvem e, por isso, produzem uma solução eletrolítica, ainda que não estejam presentes íons antes da dissolução. Por exemplo, o cloreto de hidrogênio é um gás formado por moléculas de HCl , mas, ao dissolver em água, reage com ela, formando o ácido clorídrico. Esta solução é formada por íons hidrogênio, H^+ , e íons cloro, Cl^- .

Um não eletrólito é uma substância que não conduz eletricidade, mesmo em solução. Uma solução não eletrolítica é aquela que, devido à ausência de íons, não conduz eletricidade. Soluções de acetona e do açúcar ribose em água são soluções não eletrolíticas. Exceto pelos ácidos, a maior parte dos compostos orgânicos que se dissolvem em água forma soluções não eletrolíticas. Se você pudesse ver as moléculas de uma solução não eletrolítica, constataria as moléculas de soluto intactas e dispersas entre as moléculas de solvente.

Um eletrólito forte é uma substância que está presente quase totalmente na forma de íons em solução. Três tipos de solutos são eletrólitos fortes: ácidos fortes e bases fortes e compostos iônicos solúveis. O ácido clorídrico é um eletrólito forte, assim como o hidróxido de sódio e o cloreto de sódio. Um eletrólito fraco é uma substância incompletamente ionizada em solução. Em outras palavras, a maior parte das moléculas permanece intacta. O ácido acético é um eletrólito fraco: em água nas concentrações normais, somente uma pequena fração das moléculas de CH_3COOH se separa em íons hidrogênio, H^+ , e íons acetato, CH_3CO_2^- . Uma das formas de distinguir entre eletrólitos fortes e fracos é medir sua capacidade de conduzir eletricidade. Na mesma concentração molar de soluto, um eletrólito forte é um condutor melhor do que um ácido fraco.

EXEMPLO 1 Classificação de solutos como eletrólitos ou não eletrólitos

Identifique as substâncias como eletrólito ou não eletrólito e diga quais delas conduzem eletricidade quando dissolvidas em água:

- NaOH
- Br_2
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

O soluto em uma solução de eletrólito forte em água está na forma de íons que permitem a condução de eletricidade. Os solutos em soluções de não eletrólitos estão presentes como moléculas. Somente uma fração pequena de moléculas do soluto em soluções de eletrólitos fracos está presente como íons.

1.2 A migração dos íons

Íons se movem em solução, e o estudo do seu movimento na presença de uma diferença de potencial fornece uma indicação do seu tamanho, do efeito da solvatação e detalhes do tipo de movimento que sofrem. A migração dos íons em solução é estudada por intermédio da medida da resistência elétrica de uma solução de concentração conhecida.

[FALAR DE BALANÇO DE CARGAS (onde?)]

2 As reações de precipitação

Quando duas soluções são misturadas, o resultado pode ser, simplesmente, uma nova solução que contém ambos os solutos. Em alguns casos, porém, os solutos reagem um com o outro. Por exemplo, quando uma solução incolor de nitrato de prata em água é misturada a uma solução amarelada de cromato de potássio, forma-se um pó sólido de cor vermelha, indicando que uma reação química ocorreu.

2.1 Os precipitados

Vejam os que acontecem quando uma solução de cloreto de sódio (um eletrólito forte) é vertida em uma solução de nitrato de prata (outro eletrólito forte). A solução de cloreto de sódio contém cátions Na^+ e ânions Cl^- . De modo análogo, a solução de nitrato de prata, AgNO_3 , contém cátions Ag^+ e ânions NO_3^- . Quando as duas soluções se misturam em água, forma-se imediatamente um **precipitado**, um depósito de sólidos finamente divididos. A análise mostra que o precipitado é cloreto de prata, AgCl , um sólido branco insolúvel. A solução incolor que permanece acima do precipitado de nosso exemplo contém cátions Na^+ e ânions NO_3^- dissolvidos. Esses íons permanecem em solução porque o nitrato de sódio, NaNO_3 , é solúvel em água.

Em uma **reação de precipitação**, forma-se um produto sólido insolúvel quando duas soluções eletrolíticas são misturadas. Quando uma substância insolúvel forma-se em água, ela precipita imediatamente. Na equação química de uma reação de

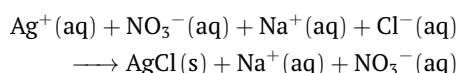
precipitação, (aq) é usado para indicar as substâncias que estão dissolvidas em água e (s) para indicar o sólido que precipitou:



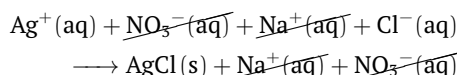
Ocorre uma reação de precipitação quando duas soluções de eletrólitos são misturadas e eles reagem para formar um sólido insolúvel.

2.2 As equações iônicas e iônicas simplificadas

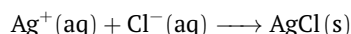
Uma **equação iônica completa** de uma reação de precipitação mostra todos os íons dissolvidos. Como os compostos iônicos dissolvidos existem como íons em água, eles são listados separadamente. Por exemplo, a equação iônica completa da precipitação do cloreto de prata, é:



Como os íons Na^+ e NO_3^- aparecem como reagentes e produtos, eles não influenciam diretamente a reação. Eles são **íons espectadores**, isto é, íons que estão presentes durante a reação, mas que permanecem inalterados, como espectadores em um evento esportivo. Como os íons espectadores permanecem inalterados, eles podem ser cancelados em cada lado da equação, simplificando-a:



O cancelamento dos íons espectadores leva à **equação iônica simplificada** da reação, a equação química que só mostra as trocas que ocorrem durante a reação:



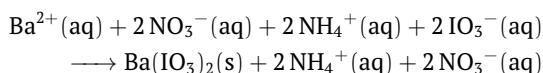
A equação iônica simplificada mostra que os íons Ag^+ se combinam com os íons Cl^- e precipitam como cloreto de prata, AgCl .

EXEMPLO 2 Escrever uma equação iônica simplificada

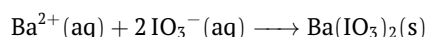
A adição de uma solução concentrada de iodato de amônio, $\text{NH}_4\text{IO}_3(\text{aq})$, a uma solução de nitrato de bário em água, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$, forma o iodato de bário, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$, um precipitado insolúvel.

Determine a equação iônica simplificada da reação.

Etapas 1. Escreva a equação iônica completa, que mostra os íons dissolvidos.



Etapas 2. Cancele os íons espectadores.



Uma equação iônica completa expressa uma reação em termos dos íons presentes em solução. Uma equação iônica simplificada é a equação química que permanece após a eliminação dos íons espectadores.

2.3 A análise qualitativa

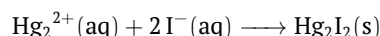
Uma das muitas aplicações das reações de precipitação utiliza duas soluções que, quando misturadas, formam o precipitado insolúvel que se deseja obter. Este composto insolúvel pode

ser separado da mistura de reação por filtração. As reações de precipitação também são usadas na análise química. Na **análise qualitativa** -- a identificação das substâncias presentes em uma amostra --, a formação de um precipitado é usada para confirmar a identidade de certos íons.

As regras de solubilidade resume os padrões de solubilidade observados em compostos iônicos comuns em água. Observe que todos os nitratos e todos os compostos comuns de metais do Grupo 1 são solúveis e, portanto, são úteis como soluções de partida em reações de precipitação. Pode-se usar quaisquer íons espectadores porque eles permanecem em solução e, em princípio, não reagem.

Compostos solúveis	Exceções insolúveis
Cátions de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) e amônio (NH_4^+)	
Nitratos (NO_3^-), acetatos, (CH_3COO^-), bicarbonatos, (HCO_3^-), cloratos, (ClO_3^-), e percloratos (ClO_4^-)	
Haletos (Cl^- , Br^- , I^-)	Haletos de Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Sulfatos (SO_4^{2-})	Sulfatos de Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
Compostos insolúveis	Exceções solúveis
Carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-}), sulfetos (S^{2-})	Metais alcalinos e amônio
Hidróxidos (OH^-)	Cátions de metais alcalinos, amônio e Ba^{2+}

As regras de solubilidade, por exemplo, mostram que o iodeto de mercúrio(I), Hg_2I_2 , é insolúvel. Ele se forma por precipitação quando duas soluções que contêm íons Hg_2^{2+} e íons I^- são misturadas:



Como os íons espectadores não aparecem, a equação iônica simplificada será a mesma se qualquer composto solúvel de mercúrio(I) for misturado com qualquer iodeto solúvel.

EXEMPLO 3 Predição do resultado de uma reação de precipitação

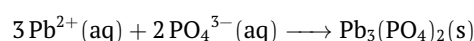
Soluções de fosfato de sódio e nitrato de chumbo(II) em água são misturadas.

Apresente a equação iônica simplificada da reação.

Etapas 1. As soluções misturadas contêm íons Na^+ , PO_4^{3-} , Pb^{2+} e NO_3^- . Todos os nitratos e compostos dos metais do Grupo 1 são solúveis, mas os fosfatos de outros elementos são geralmente insolúveis.

Por isso, os íons Pb^{2+} e PO_4^{3-} formam um composto insolúvel, e o fosfato de chumbo(II), $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, precipita.

Etapas 2. Escreva a equação iônica simplificada. Os íons Na^+ e NO_3^- são espectadores, logo, podem ser omitidos.



As regras de solubilidade são usadas para prever o resultado das reações de precipitação.

2.4 A análise quantitativa

Na **análise quantitativa**, o objetivo é determinar a quantidade de cada substância ou elemento presente na amostra. Em específico, na **análise gravimétrica**, que é utilizada no monitoramento ambiental, a quantidade da substância presente é determinada com base na medida da massa. Nessa aplicação, um composto insolúvel precipita, o depósito é filtrado e pesado, e a quantidade de substância em uma das soluções originais é calculada.

[EXEMPLO ANÁLISE QUANTITATIVA]

???

Nível I

PROBLEMA 2.1

3E01

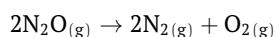
O processo físico de transformação do milho em pipoca pode ser modelado como uma reação química.

Assinale a alternativa com a ordem desse processo.

PROBLEMA 2.2

3E02

A constante de velocidade da reação de primeira ordem:



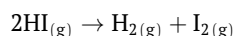
é $0,76 \text{ s}^{-1}$ a 1000 K e $0,87 \text{ s}^{-1}$ a 1030 K .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

PROBLEMA 2.3

3E03

A constante de velocidade da reação de segunda ordem:



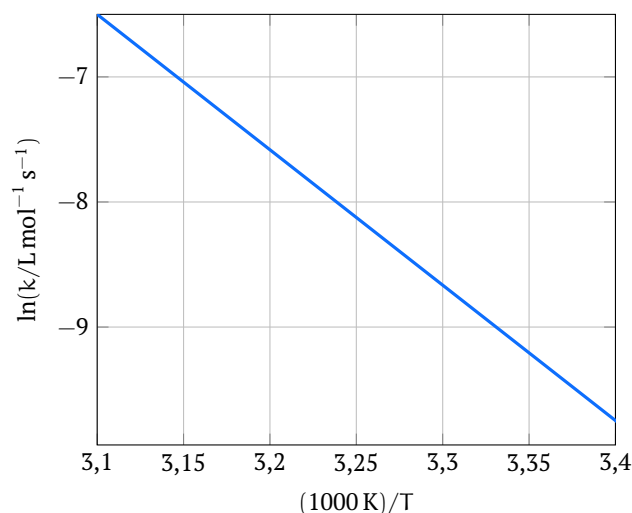
é $2,4 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 575 K e $6,0 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 630 K .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

PROBLEMA 2.4

3E04

A constante de velocidade da reação de segunda ordem entre bromo-etano e íons hidróxido em água formando etanol foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:

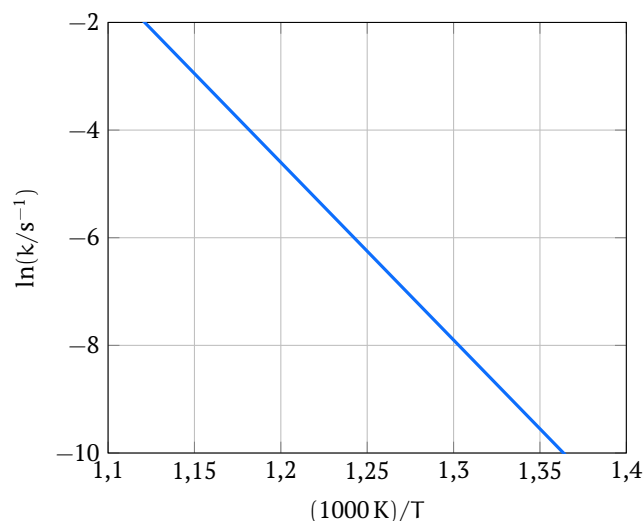


Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

PROBLEMA 2.5

3E05

A constante de velocidade da conversão de ciclopropano em propeno foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante cinética da reação a 600°C .

PROBLEMA 2.6

3E06

Considere as proposições a respeito da cinética de reações bimoleculares.

1. A constante cinética é proporcional à frequência de colisões entre as moléculas dos reagentes.
2. A constante cinética é proporcional à velocidade média das moléculas.
3. A constante cinética é proporcional à seção transversal de colisão, a área que uma molécula mostra como alvo durante a colisão.

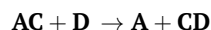
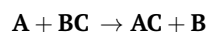
4. A constante cinética é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

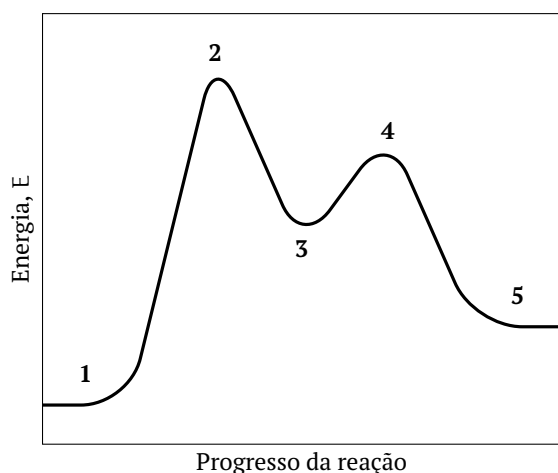
PROBLEMA 2.7

3E07

Considere a reação catalisada descrita pelo mecanismo:



O perfil energético é:



Assinale a alternativa *correta*.

PROBLEMA 2.8

3E08

Considere as ações em um reator onde é conduzida a dimerização do NO_2 em fase gasosa.

1. Condução da reação em um solvente orgânico.
2. Redução do volume do recipiente.
3. Aumento da temperatura.
4. Adição de catalisador.

Assinale a alternativa que relaciona as ações que resultariam na mudança da constante cinética da reação.

PROBLEMA 2.9

3E09

Considere as proposições.

1. Uma reação química realizada com a adição de um catalisador é denominada heterogênea se existir uma superfície de contato visível entre os reagentes e o catalisador.
2. A ordem de qualquer reação química em relação à concentração do catalisador é zero.
3. A energia livre de uma reação química realizada com a adição de um catalisador é menor que a da reação não catalisada.
4. Um dos produtos de uma reação química pode ser o catalisador dessa mesma reação.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

PROBLEMA 2.10

3E10

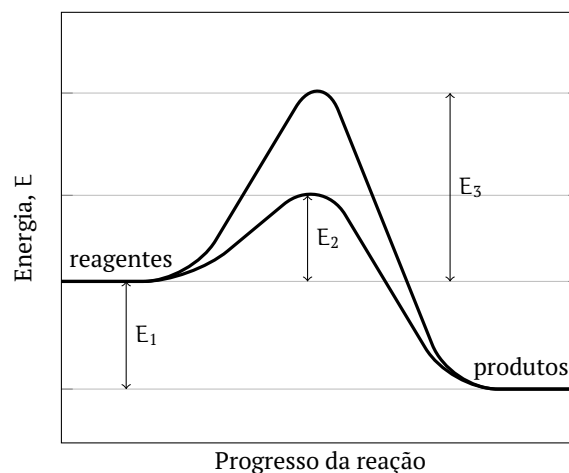
A da energia de ativação para a decomposição do iodeto de hidrogênio formando gás hidrogênio e o iodo molecular em meio homogêneo é $183,9 \text{ kJ}$ em meio homogêneo, e $96,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ quando ocorre na superfície de um fio de ouro.

Assinale a alternativa *correta*.

PROBLEMA 2.11

3E12

Considere o perfil energético de uma reação na presença e ausência de catalisador.



Assinale a alternativa *correta*.

PROBLEMA 2.12

3E13

A energia de ativação da decomposição do peróxido de hidrogênio em 25°C é $75,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na presença de um catalisador óxido de ferro, a energia de ativação da decomposição foi $32,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima de quanto aumenta a velocidade de decomposição na presença do catalisador se os outros parâmetros do processo se mantêm inalterados.

PROBLEMA 2.13

3E14

A velocidade de uma reação aumenta por um fator de 1000 na presença de um catalisador em 25 °C. A energia de ativação do percurso original é 98 kJ mol⁻¹.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação da reação catalisada.

Nível II

PROBLEMA 2.14

3E15

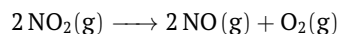
O DNA é o carregador primário da informação genética em organismos vivos. O DNA perde a sua atividade pelo desenrolamento da sua estrutura de dupla hélice. Esse é um processo de primeira ordem com energia de ativação de 400 kJ mol⁻¹, integralmente utilizada rompimento de ligações de hidrogênio, de 5 kJ mol⁻¹. Na temperatura fisiológica, 37 °C, a meia-vida do desenrolamento é de 1045 min.

- Determine** o número de ligações de hidrogênio que devem ser rompidas para desativar o DNA.
- Determine** a meia-vida para o desenrolamento a 44 °C.

PROBLEMA 2.15

3E18

Considere a reação elementar de decomposição do dióxido de nitrogênio gasoso:



A reação possui energia de ativação de 110 kJ.mol⁻¹ e constante de velocidade $2,8 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 273 K. Em um experimento, 2,5 atm de dióxido de nitrogênio são adicionados em um recipiente a 500 K.

- Determine** a contante de velocidade para a decomposição do dióxido de nitrogênio a 500 K.
- Determine** o tempo necessário para que a pressão total do recipiente aumente para 3 atm.

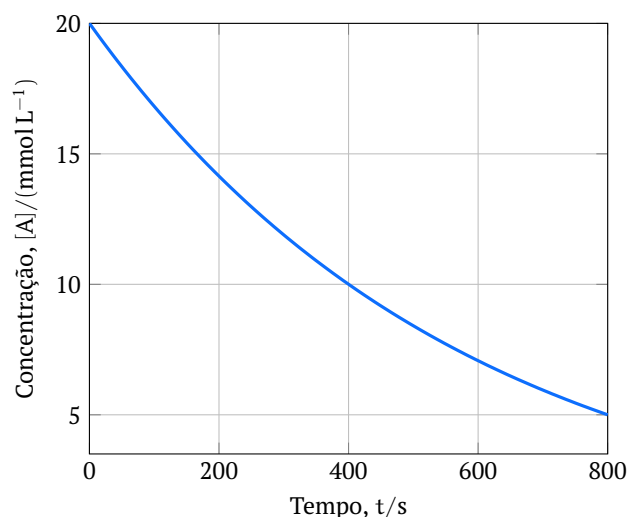
PROBLEMA 2.16

3E17

A constante de velocidade da reação de decomposição de um composto A foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:

T/°C	25	45	55	65
k/s ⁻¹	$3,2 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$

Uma solução contendo 0,02 mol.L⁻¹ de A foi adicionada a um reator em temperatura T, e a concentração de A foi monitorada.

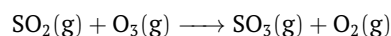


- Determine** a energia de ativação da reação.
- Determine** a ordem da reação.
- Determine** a constante cinética em temperatura T.

PROBLEMA 2.17

3E21

O estudo da cinética da reação



forneceu os dados:

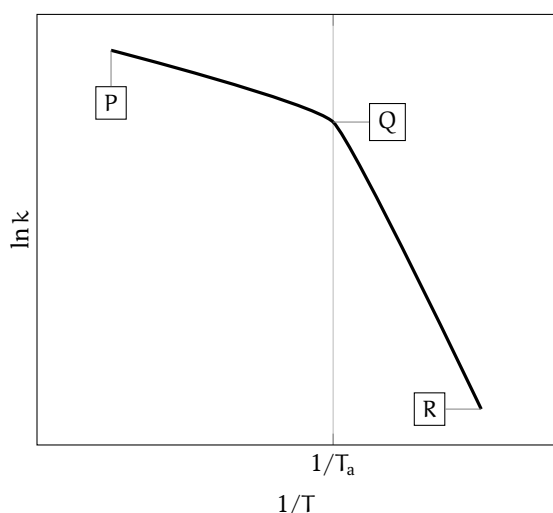
() #	T /K	[SO ₂] /mM	[O ₃] /mM	v /(mM s ⁻¹)
1	250	250	400	118
2	250	250	200	118
3	250	750	200	1062
4	400	500	300	1425

- Determine** a lei de velocidade da reação.
- Determine** a energia de ativação dessa reação.

PROBLEMA 2.18

3E16

A constante de velocidade de uma reação foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:



Considere as proposições.

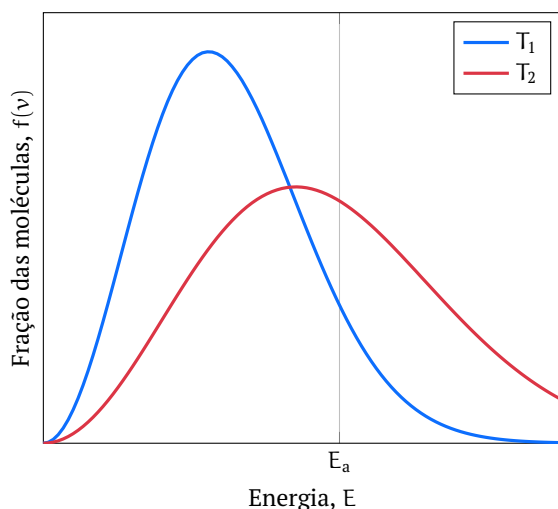
1. O trecho P-Q é referente a reação direta, enquanto o trecho Q-R se refere à reação inversa.
2. Para temperaturas menores que T_a , o mecanismo controlador da reação em questão difere daquele para temperaturas maiores que T_a .
3. A energia de ativação da reação no trecho P-Q é menor que a no trecho Q-R.
4. A energia de ativação da reação direta é menor que a da reação inversa.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

PROBLEMA 2.19

3E19

Considere a distribuição de velocidades para os reagentes de uma reação em duas temperaturas.



Considere as proposições.

1. A constante de equilíbrio da reação é igual em T_1 e em T_2 .
2. A velocidade da reação é menor em T_1 do que em T_2 .
3. A constante de velocidade da reação é igual em T_1 e em T_2 .

4. Em T_1 , há menos moléculas com energia suficiente para a reação do que em T_2 .

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

PROBLEMA 2.20

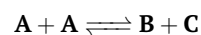
3E22

Em sistemas envolvendo reações paralelas, a seletividade é definida como a razão entre as taxas de geração dos produtos de interesse e dos secundários. Considere um sistema onde uma mesma substância pode reagir formando um produto de interesse ou um produto secundário.

PROBLEMA 2.21

3E23

Considere a reação reversível, em uma etapa:



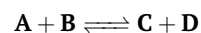
A constante de velocidade da reação direta de formação de B é $265 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante da velocidade da reação inversa é $392 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $39,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a da reação inversa é $25,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- a. **Determine** a constante de equilíbrio para essa reação.
- b. **Classifique** a reação como endotérmica ou exotérmica.
- c. **Determine** o efeito da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio.

PROBLEMA 2.22

3E24

Considere a reação reversível, em uma etapa:



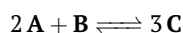
A constante de velocidade da reação direta é $52,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante da velocidade da reação inversa é $32,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $35,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a da reação inversa é 44 kJ mol^{-1} .

- a. **Determine** a constante de equilíbrio para essa reação.
- b. **Classifique** a reação como endotérmica ou exotérmica.
- c. **Determine** o efeito da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio.

PROBLEMA 2.23

3E25

Considere a reação reversível, em uma etapa:



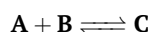
Essa reação possui energia de ativação 25 kJ mol^{-1} e fator de frequência $5,5 \times 10^{10} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Um experimento foi realizado a 300 K com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de **A** e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de **B**. O equilíbrio é atingido quando a concentração de **C** passa a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

- Determine a constante de velocidade da reação inversa.
- Determine a velocidade da reação direta no equilíbrio.

PROBLEMA 2.24

3E26

Considere a reação reversível, em uma etapa:



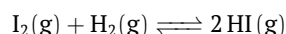
A constante de equilíbrio da reação direta é $K = 4$. A reação reversa possui energia de ativação $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e fator de frequência $2,72 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Um experimento foi realizado a 300 K . No equilíbrio 25% da quantidade inicial de **A** foi convertida e a concentração de **C** é $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

- Determine a constante de velocidade da reação inversa.
- Determine a velocidade da reação direta no equilíbrio.

PROBLEMA 2.25

3E20

Considere a reação



Essa reação é conduzida em um reator na presença e ausência de catalisador.

- Esboce o gráfico da velocidade da reação direta e inversa em função do tempo na presença e ausência do catalisador.
- Esboce o gráfico das concentrações dos reagentes e produtos na presença e ausência do catalisar.

Gabarito

Nível I

- | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| 1. C | 2. D | 3. C | 4. E | 5. C |
| 6. E | 7. C | 8. D | 9. C | 10. D |
| 11. E | 12. E | 13. D | | |

Nível II

- 80
 - 34 min
-
- 100 kJ mol^{-1}
 - Primeira ordem
 - 55°C
- $v = k[\text{SO}_2]^2$
 - 6 kJ mol^{-1}
- C**
- C**
- E**
- 0,676
 - Endotérmica
 - A constante de equilíbrio, assim como as constantes de velocidade, aumenta com a temperatura.
- 1,63
 - Exotérmica.
 - A constante de equilíbrio, diferente das constantes de velocidade, diminui com a temperatura.
- $11 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 - $0,037 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 - $9 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Esboço
 - Esboço