

Precipitação

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensí, Coordenação de Química



As soluções iônicas

[FALAR DE BALANÇO DE CARGAS]

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.

1.2 A condução elétrica em solução

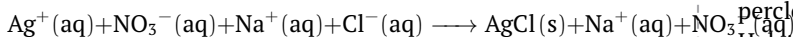
1.3 As reações em solução? As reações de precipitação

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.

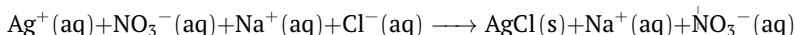
2.4 Os precipitados

2.5 As equações iônicas e iônicas simplificadas

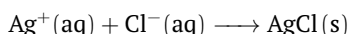
Uma **equação iônica completa** de uma reação de precipitação mostra todos os íons dissolvidos. Como os compostos iônicos dissolvidos existem como íons em água, eles são listados separadamente. Por exemplo, a equação iônica completa da precipitação do cloreto de prata, é:



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 .

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.

2.6 As aplicações da precipitação

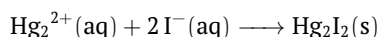
Uma das muitas aplicações das reações de precipitação utiliza duas soluções que, quando misturadas, formam o precipitado insolúvel que se deseja obter. Este composto insolúvel pode ser separado da mistura de reação por filtração. As reações de precipitação também são usadas na análise química. Na **análise qualitativa** -- a identificação das substâncias presentes em uma amostra --, a formação de um precipitado é usada para confirmar a identidade de certos íons. 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.

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.

		Exceções insolúveis
()		
Compostos solúveis		
()		
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^-)		
Haleto (Cl^- , Br^- , I^-)		Haleto 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+}
()		

0	Exceções solúveis
Compostos insolúveis	
0) 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+}
0	

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 ANÁLISE QUANTITATIVA]

[EXEMPLO ANÁLISE QUALITATIVA]

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

Nível I

PROBLEMA 2.1

3E01

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

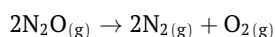
Assinale a alternativa com a ordem desse processo.

- A** -1 **B** 0
C 1 **D** 2
E pseudozero

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 .

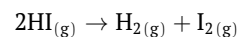
Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

- A** 10 kJ mol^{-1} **B** 20 kJ mol^{-1}
C 30 kJ mol^{-1} **D** 40 kJ mol^{-1}
E 50 kJ mol^{-1}

PROBLEMA 2.3

3E03

A constante de velocidade da reação de segunda ordem:



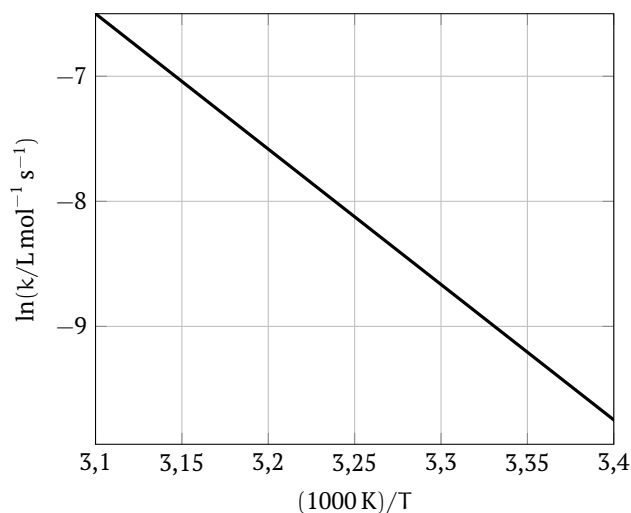
é $2,4 \times 10^{-6}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ a 575 K e $6,0 \times 10^{-5}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ a 630 K . **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

- A** 158 kJ mol^{-1} **B** 167 kJ mol^{-1}
C 176 kJ mol^{-1} **D** 185 kJ mol^{-1}
E 194 kJ mol^{-1}

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:



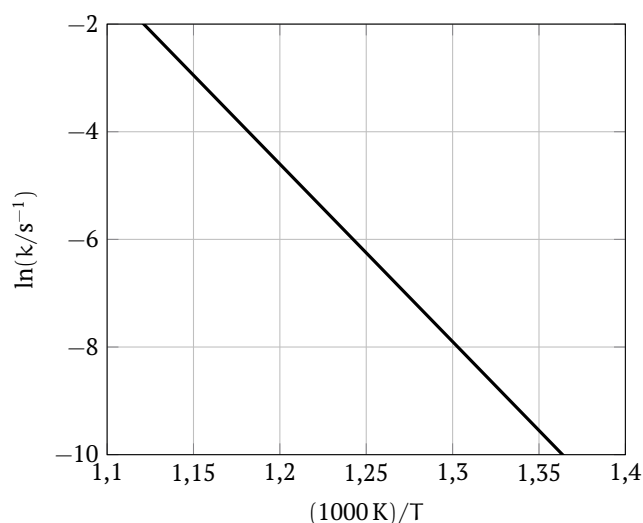
Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

- A** 50 kJ mol^{-1} **B** 60 kJ mol^{-1}
C 70 kJ mol^{-1} **D** 80 kJ mol^{-1}
E 90 kJ mol^{-1}

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.

- | | |
|--|--|
| A $7,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | B $8,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| C $8,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | D $9,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| E $9,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ | |

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.

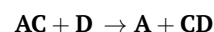
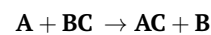
Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- | | |
|----------------------|-------------------|
| A 1, 2 e 3 | B 1, 2 e 4 |
| C 1, 3 e 4 | D 2, 3 e 4 |
| E 1, 2, 3 e 4 | |

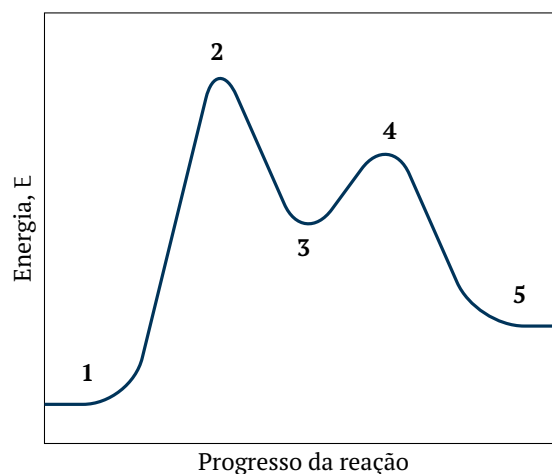
PROBLEMA 2.7

3E07

Considere a reação catalisada descrita pelo mecanismo:



O perfil energético é:



Assinale a alternativa *correta*.

- | | |
|----------|--|
| A | Os intermediários de reação são representados por 2 e 3 e equivalem, respectivamente, aos compostos BC e AC. |
| B | Os reagentes, representados por 1, são os compostos A e D. |
| C | O complexo ativado representado por 4 tem estrutura A...C...D. |
| D | O produto, representado por 5, é único e equivale ao composto CD. |
| E | A presença do catalisador A torna a reação exotérmica. |

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.

- | | |
|----------------------|-------------------|
| A 1 e 3 | B 1 e 4 |
| C 3 e 4 | D 1, 3 e 4 |
| E 1, 2, 3 e 4 | |

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*.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A 1 | B 4 |
| C 1 e 4 | D 1, 2 e 4 |
| E 1, 3 e 4 | |

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.

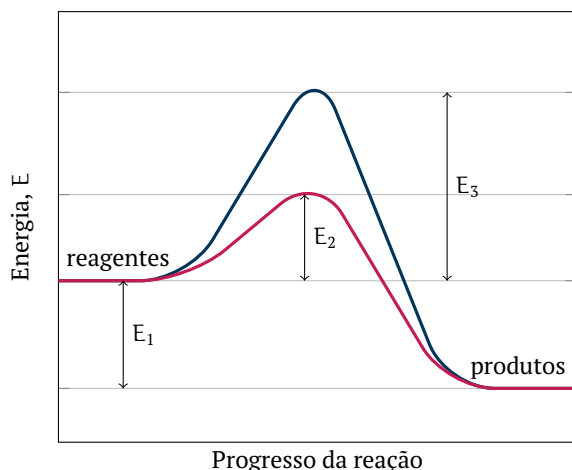
Assinale a alternativa *correta*.

- A velocidade da reação no meio homogêneo é igual a da mesma reação realizada no meio heterogêneo.
- A velocidade da reação no meio homogêneo diminui com o aumento da temperatura.
- A velocidade da reação no meio heterogêneo independe da concentração inicial de iodeto de hidrogênio.
- A velocidade da reação na superfície do ouro aumenta com o aumento a área superficial do ouro.
- A constante de velocidade da reação realizada no meio homogêneo é igual a da mesma reação realizada no meio heterogêneo.

PROBLEMA 2.11

3E12

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



Assinale a alternativa correta.

- A** A curva **A** representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.
- B** A curva **B** representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.
- C** A curva **A** representa a reação catalisada com energia de ativação dada por $E_1 + E_2$.
- D** A curva **B** representa a reação não catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por $E_3 + E_1$.
- E** A curva **A** representa a reação catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por E_2 .

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.

- A** $2,8 \times 10^3$
- B** $2,8 \times 10^4$
- C** $2,8 \times 10^5$
- D** $2,8 \times 10^6$
- E** $2,8 \times 10^7$

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.

- A** 54 kJ mol^{-1}
- B** 63 kJ mol^{-1}
- C** 72 kJ mol^{-1}
- D** 81 kJ mol^{-1}
- E** 90 kJ mol^{-1}

Nível II
PROBLEMA 2.14

3E15

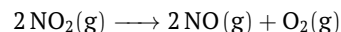
O DNA é o carregador primário da informação genética em organismos vivos. O DNA perde a sua atividade pelo desenrolamento da sua estrutura de dupla hélice. Esse é um processo de primeira ordem com energia de ativação de 400 kJ mol^{-1} , integralmente utilizada rompimento de ligações de hidrogênio, de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

- a. **Determine** o número de ligações de hidrogênio que devem ser rompidas para desativar o DNA.
- b. **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, $2,5\text{ atm}$ de dióxido de nitrogênio são adicionados em um recipiente a 500 K .

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

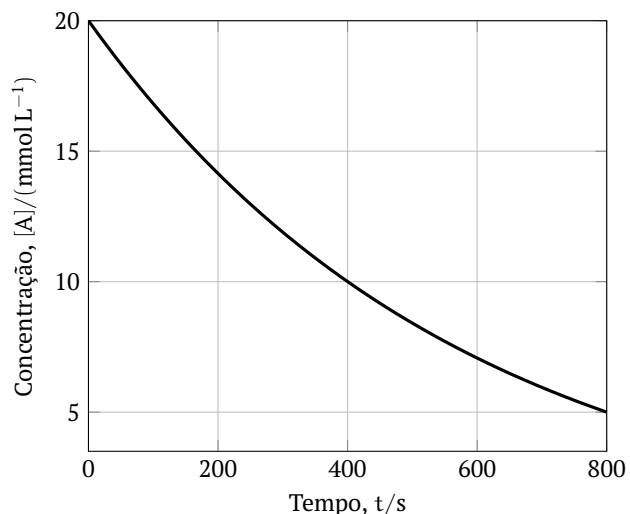
PROBLEMA 2.16

3E17

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

$T/^{\circ}\text{C}$	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 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ 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

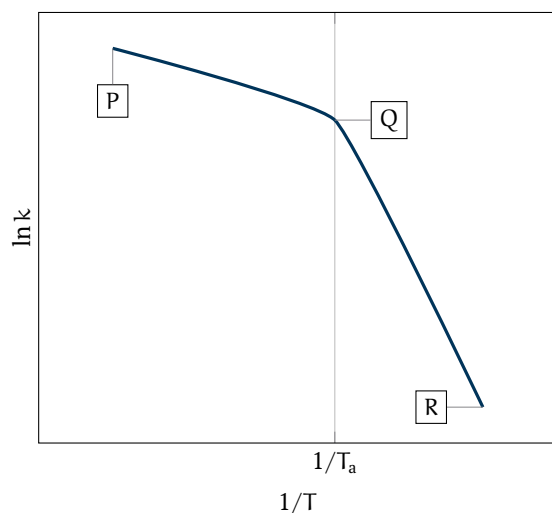


forneceu os dados:

#	T/K	$[\text{SO}_2]/\text{mM}$	$[\text{O}_3]/\text{mM}$	$v/(\text{mM s}^{-1})$
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.

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



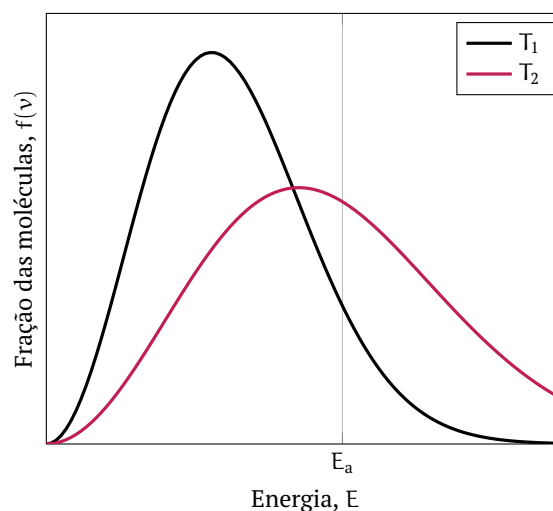
Considere as proposições.

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*.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A 2 | B 3 |
| C 2 e 3 | D 1, 2 e 3 |
| E 2, 3 e 4 | |

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*.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A 2 | B 4 |
| C 2 e 4 | D 1, 2 e 4 |
| E 2, 3 e 4 | |

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.

- A** A seletividade independe da concentração inicial de reagente.
- B** A seletividade independe da ordem das reações de formação do produto de interesse e dos secundários.
- C** A seletividade é maior no início da reação quando a ordem da reação de formação dos produtos de interesse é igual à do secundário.
- D** A seletividade é menor no fim da reação quando a ordem da reação de formação dos produtos de interesse é menor que a do secundário.
- E** A seletividade é maior no início da reação quando a ordem da reação de formação dos produtos de interesse é maior que a do secundário.

PROBLEMA 2.21
3E23

Considere a reação reversível, em uma etapa:

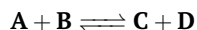


A constante de velocidade da reação direta de formação de B é $265 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante da velocidade da reação inversa é $392 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $39,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a da reação inversa é $25,4 \text{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

- 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:

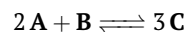


A constante de velocidade da reação direta é $52,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante da velocidade da reação inversa é $32,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $35,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a da reação inversa é 44 kJ mol^{-1} .

- 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:

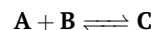


Essa reação possui energia de ativação 25 kJ mol^{-1} e fator de frequência $5,5 \times 10^{10} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Um experimento foi realizado a 300 K com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de A e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de B. O equilíbrio é atingido quando a concentração de C passa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

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

PROBLEMA 2.24
3E26

Considere a reação reversível, em uma etapa:

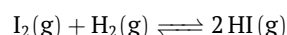


A constante de equilíbrio da reação direta é $K = 4$. A reação reversa possui energia de ativação $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e fator de frequência $2,72 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Um experimento foi realizado a 300 K . No equilíbrio 25% da quantidade inicial de A foi convertida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

- a. **Determine** a constante de velocidade da reação inversa.
- b. **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.

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

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

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