

UFSC – Departamento de Química
Área de Educação Química

QMC 5119 – Introdução ao Laboratório de Química – 2011/1

Prof. Marcos Aires de Brito
 Prof. Fábio Peres Gonçalves
 Prof. José Carlos Gesser

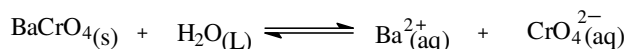
Experiência 10: Estudo do equilíbrio cromato-dicromato

1. Questões de estudo

- Há reações químicas em que coexistem reagentes e produtos mesmo após terminar as alterações macroscópicas no sistema? Se você considera que sim, cite exemplos; se você considera que não, justifique a sua resposta.

2. Equilíbrio químico

Muitas reações químicas são reversíveis, atingindo-se um equilíbrio entre reagentes e produtos, por exemplo, *cromato de bário* em solução aquosa se encontra em equilíbrio com seus íons. No equilíbrio, alguns íons estão se separando, enquanto que outros íons estão se ligando através da reação inversa, conforme a seguinte representação:



A *constante de equilíbrio* (K_{eq}) para *compostos de baixa solubilidade em água* é denominada *produto de solubilidade* (P_s). Por exemplo, somente $1,6 \times 10^{-6}$ g de cloreto de prata (AgCl) dissolvem-se em 100 mL de água para formar $\text{Ag}^+(\text{aq})$ e $\text{Cl}^-(\text{aq})$, onde a constante de equilíbrio estaria assim representada:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}^+] * [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Sendo a concentração de $\text{AgCl}(\text{s})$ constante, essa equação pode ser reescrita:

$$K_{P_s} = [\text{Ag}^+] * [\text{Cl}^-]$$

► Exemplo 1: A *solubilidade* de AgCl a 20°C é 0,0016g por litro de água. Calcule o valor do produto de solubilidade do AgCl .

Em uma *solução saturada*, cada mol de AgCl dissolvido, produz o equivalente molar de íons Ag^+ e íons Cl^- , portanto $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}]$. Determina-se a $[\text{AgCl}]$, dividindo-se a concentração em g/L pela massa molar do soluto:

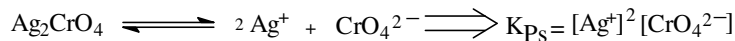
$$[\text{AgCl}] = \frac{0,0016}{143,34} = 1,1 * 10^{-5}$$

Sendo $K_{P_s} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$

$$= (1,1 * 10^{-5})^2$$

$$= 1,2 * 10^{-10}$$

► Exemplo 2: A solubilidade, em água, do Ag_2CrO_4 a 25°C é $0,0322\text{g/L}$. Calcule o valor do produto de solubilidade do cromato de prata.

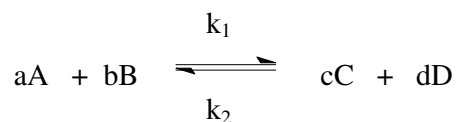


$$[\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = \frac{0,0322}{331,77} = 9,706 * 10^{-5}$$

Para cada mol de Ag_2CrO_4 dissolvido são produzidos 2 moles de íons Ag^+ e 1 mol de íons CrO_4^{2-} .

$$\left. \begin{array}{l} [\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = 9,706 * 10^{-5} \\ [\text{Ag}^+] = 2[\text{CrO}_4^{2-}] = 19,412 * 10^{-5} \end{array} \right\} K_{\text{PS}} = 3,65 * 10^{-12}$$

Considerando o seguinte equilíbrio químico, em geral,



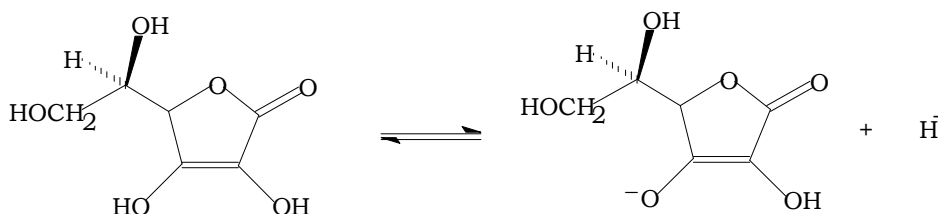
$$\text{A velocidade direta} = k_1 [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

$$\text{A velocidade inversa} = k_2 [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

No equilíbrio as duas velocidades são iguais, ou seja, $k_1 [\text{A}]^a [\text{B}]^b = k_2 [\text{C}]^c [\text{D}]^d$, em que

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Ácido ascórbico (vitamina C), por exemplo, dissocia-se muito pouco de acordo com a equação abaixo, sendo o equilíbrio alcançado quando a velocidade da reação direta iguala-se a velocidade da reação inversa.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Asc}^-]}{[\text{HAsc}]}$$

Uma perturbação do equilíbrio ocorre pela adição de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (aumentando a concentração de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$) deslocando o equilíbrio para a esquerda, no sentido da reação que consome $\text{H}^+_{(\text{aq})}$. Por outro lado, caso se adicione $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, a concentração de prótons seria diminuída (pela reação com $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$).

e a formação de H₂O) de modo que o equilíbrio se deslocaria para a direita, ou seja, no sentido de liberar mais íon H⁺_(aq).

Henri Louis Le Chatelier (1850 – 1936), estabeleceu um princípio geral que permite prever, antes da experimentação, mudanças no equilíbrio químico. Baseado em estudos termodinâmicos, Le Chatelier estabeleceu que “se mudamos as condições de equilíbrio, o sistema mudará a sua posição de modo a reduzir o efeito da perturbação imposta”. Como exemplos de perturbação, podemos citar: mudança de concentração, efeito do pH e efeitos de temperatura e de pressão.

3. Pré-laboratório

1. Acesse o seguinte endereço na internet, acompanhe as imagens e leia o texto para lhe dar uma idéia sobre o que você irá realizar nos experimentos sobre o equilíbrio químico cromato–dicromato em solução aquosa. Acompanhe as mudanças de cor durante o deslocamento do equilíbrio cromato-dicromato em solução, devido ao efeito da adição de ácidos e de bases ao sistema em equilíbrio. Faça um comentário (entre 5 e 10 linhas de acordo com as instruções para o relatório sobre o tamanho de letra, espaçamento etc.) sobre o arquivo e entregue, no início da aula, ao monitor.

<http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESOFT/CCA/CCA8/MAIN/8/08/32/thumbs.html>

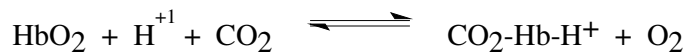
2. Como relacionar o princípio de Le Chatelier com o deslocamento do equilíbrio químico no sistema ilustrado no referido site na internet?
3. Calcule a solubilidade de BaCrO_{4(s)} em g/100mL de água. K_{ps} = 1,2 x 10⁻¹⁰
4. A solubilidade de Fe(OH)₃ é 2 x 10⁻⁸ g/L. Calcule o seu produto de solubilidade.
5. O produto de solubilidade de MgCO₃ = 4 x 10⁻⁵. Qual a sua solubilidade, em grama por 100 mL?
6. Calcule a massa, para o preparo de 100 mL de soluções 0,1 M de K₂CrO₄ ; K₂Cr₂O₇ e Ba(NO₃)₂.
7. Calcule a massa, para o preparo de 100 mL de soluções 1 M de NaOH.
8. Calcule o volume de solução concentrada de HCl para preparar de 100 mL de HCl 1M.
9. Considere a equação da reação da amônia com a água:



Em qual direção (para a direita ou para a esquerda?) o equilíbrio seria deslocado se:

- a) NaOH for adicionado à solução
- b) HCl for adicionado à solução
- c) NH₃ for retirado (evaporado) da solução

10. A ligação do oxigênio com a hemoglobina Hb, formando a oxihemoglobina HbO₂, é parcialmente regulada pela concentração de H⁺ e CO₂ no sangue. Embora o equilíbrio seja mais complicado, pode ser resumido como:



- a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio para esta reação.
 b) Por que a produção de ácido láctico e CO₂ nos músculos, durante um exercício físico, estimula a liberação de O₂ da oxihemoglobina?

11. Considere uma reação exotérmica ($\Delta H_{\text{reação}} < 0$) em equilíbrio.

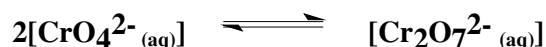
- a) Em que sentido (formação de reagentes ou de produtos) o equilíbrio seria deslocado caso se aumente a temperatura?
 b) Em que sentido o equilíbrio seria deslocado caso se diminua a temperatura?

12. Considere uma reação endotérmica ($\Delta H_{\text{reação}} > 0$) em equilíbrio.

- a) Em que sentido o equilíbrio seria deslocado caso se aumente a temperatura?
 b) Em que sentido o equilíbrio seria deslocado caso se diminua a temperatura?

4. Procedimento experimental

A. Equilíbrio dos íons cromato [CrO_{4(aq)}]²⁻ e dicromato [Cr₂O_{7(aq)}]²⁻



Coloração da solução de:

Íons cromato: _____

Íons dicromato: _____

1. Pegue 2 tubos de ensaio limpos e coloque 10 gotas (cerca de 0,5 mL) de cada solução, em cada tubo. Acrescente gota a gota, NaOH 1,0 mol L⁻¹, alternadamente em cada um dos tubos, até a mudança de cor em um deles. Anote as observações. Guarde essas soluções para a etapa 5. Represente por meio de uma equação o que ocorreu no tubo de ensaio em que houve alteração da cor, considerando que há formação de água.

Cor da solução no tubo 1 _____

Cor da solução no tubo 2 _____

2. Repita o procedimento do item dois, com novos tubos de ensaio, mas acrescente HCl 1,0 mol L⁻¹ gota a gota, alternadamente, em cada um dos tubos até a mudança de cor em um deles. Guarde essas soluções para a etapa 4. Represente por meio de uma equação o que ocorreu no tubo de ensaio em que houve alteração da cor, considerando que há formação de água.

Cor da solução no tubo 3 _____
 Cor da solução no tubo 4 _____

3. Acrescente, gota a gota, NaOH 1,0 mol L⁻¹ a cada um dos tubos da etapa 3 até a mudança de cor. Anote as observações. Represente por meio de uma equação o que ocorreu.

Cor da solução no tubo 3 _____
 Cor da solução no tubo 4 _____

4. Em um dos tubos da etapa 2, acrescente gota a gota, HCl 1,0 mol L⁻¹ até mudança de cor. Anote as observações. Represente por meio de uma equação o que ocorreu.

Cor da solução no tubo 1 _____
 Cor da solução no tubo 2 _____

B. Equilíbrio de cromato de bário, BaCrO₄ (s) com uma solução saturada



1. Em um tubo de ensaio limpo coloque 10 gotas de CrO₄²⁻_(aq) 0,10 mol L⁻¹ e acrescente gota a gota uma solução aquosa de nitrato de bário (Ba(NO₃)_{2(aq)}) 0,10 mol L⁻¹ até perceber alguma alteração. Anote as suas observações e guarde este tubo para a etapa 3. Represente por meio de uma equação o que ocorreu.

-
2. Em outro tubo de ensaio limpo, coloque 10 gotas de Cr₂O₇²⁻_(aq) 0,10 mol L⁻¹. Acrescente 2 gotas de HCl 1,0 mol L⁻¹ e depois 10 gotas de Ba(NO₃)_{2(aq)} 0,10 mol L⁻¹. Anote se houver mudança de cor e ou formação de precipitado. Guarde este tubo de ensaio para o item 4.

-
3. Ao tubo de ensaio da etapa 1 acrescente, gota a gota, HCl 1,0 mol L⁻¹ até notar alguma alteração. Anote o que você observou.
-

4. Ao tubo de ensaio da etapa 2 acrescente $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, até notar alguma modificação. Anote o que você observou.

5. Sugira alguma maneira de inverter as observações das etapas 3 e 4. Teste suas sugestões.

6. Escreva suas explicações para o que foi observado nesta segunda parte do experimento.

Ao terminar esta parte, despeje o conteúdo de cada tubo de ensaio nos recipientes específicos para esta finalidade. Lave os tubos de ensaio com água da torneira e continue com o próximo item.

- C. Repita a etapa A-2**, substituindo o NaOH por $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e por $\text{Ca(OH)}_2 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Anote qualquer modificação na cor das soluções.

Cor da solução com $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ _____

Cor da solução com $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$ _____

- Repita a etapa A-3**, substituindo o $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ por $\text{HNO}_{3(\text{aq})} 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e por $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Anote qualquer modificação na cor das soluções.

Cor da solução com $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ _____

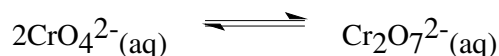
Cor da solução com $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ _____

6. Escreva suas explicações para o que foi observado nesta segunda parte do experimento.

Ao terminar a sua prática despeje o conteúdo de cada tubo de ensaio nos recipientes específicos para esta finalidade. Lave os tubos de ensaio e as pipetas com água da torneira.

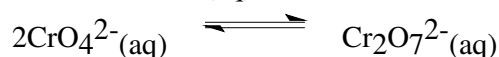
5. Questionário

1. Qual a influência da concentração de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ sobre o equilíbrio cromato–dicromato?



Complete o equilíbrio, acrescentando do lado adequado o número de íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e moléculas H_2O para se atingir a estequiometria da reação.

2. Qual a influência da concentração de $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ sobre o equilíbrio cromato–dicromato?



Complete o equilíbrio, acrescentando do lado adequado o número de íons $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ e moléculas H_2O para se atingir a estequiometria da reação.

3. Discuta as observações experimentais quando os íons cromato ou dicromato encontram-se em presença de íons bário.
4. Apresente as substâncias da etapa C do procedimento experimental, que deslocam o equilíbrio no sentido da reação que aumenta a concentração de:
 - i) Íons $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$
 - ii) Íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$

Atenção: Note que neste experimento você responderá as questões acima, como substituição ao relatório. Você deve anexar as respostas às questões do pré-laboratório da experiência 11 ao relatório desta experiência.