

Experiência 9: ESTUDO DO EQUILÍBRIO CROMATO-DICROMATO

1. Objetivos

Ao final desta atividade experimental espera-se que o aluno seja capaz de:

- A partir da equação química de um sistema em equilíbrio escrever a expressão da constante de equilíbrio.
- Compreender o princípio de Le Chatelier.
- Identificar as condições que podem afetar um equilíbrio químico.

2. Questões de estudo

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

3. Introdução

3.1. Equilíbrio químico

O equilíbrio químico é o estágio da reação química em que não existe mais a tendência em mudar a composição da mistura da reação, isto é, as concentrações ou pressões parciais dos reagentes e produtos não tendem a mudar. Quando uma reação atingiu o equilíbrio, as velocidades no sentido da formação de produtos e no sentido da volta aos reagentes são iguais, e a composição da mistura de reação é constante.

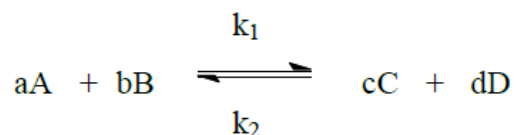
Muitas reações químicas são reversíveis, atingindo-se um equilíbrio entre reagentes e produtos, alguns íons estão se separando, enquanto que outros íons estão se ligando através da reação inversa.

Exemplo: O cromato de bário em solução aquosa se encontra em equilíbrio com seus íons, conforme a representação:



as duas setas indicam que alguns íons Ba^{2+} e CrO_4^{2-} estão se separando, indo para a solução (reação direta) e outros estão se unindo para formar o BaCrO_4 sólido (reação inversa).

Considerando uma reação geral em equilíbrio,



- a velocidade direta = $k_1 [A]^a \times [B]^b$

- a velocidade inversa = $k_2 [C]^c \times [D]^d$

No equilíbrio as duas velocidades são iguais:

$$k_1 [A]^a \times [B]^b = k_2 [C]^c \times [D]^d$$

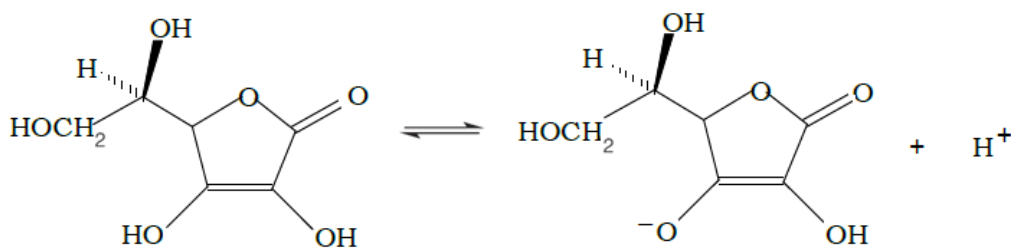
$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

onde K_{eq} é a constante de equilíbrio e descreve a composição de uma mistura de reação no equilíbrio.

Princípio de Le Chatelier: 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 “quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação imposta”.

Como exemplos de perturbação, pode-se citar: mudanças da concentração de reagentes ou produtos, variação do pH e efeitos de temperatura e de pressão.

Exemplo: Conforme a equação abaixo, em água o ácido ascórbico (vitamina C) dissocia-se muito pouco, sendo o equilíbrio alcançado quando a velocidade da reação direta iguala-se a velocidade da reação inversa.



$$K_{eq} = \frac{[H^+][Asc^-]}{[HAsc]}$$

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

O aumento da concentração de $H^+_{(aq)}$ com a adição de $HCl_{(aq)}$ provocaria uma perturbação do equilíbrio deslocando-o para a esquerda, no sentido da reação que consome $H^+_{(aq)}$. Por outro lado, caso se adicione $NaOH_{(aq)}$, a concentração de prótons seria diminuída (pela reação com OH^- e a formação de H_2O) de modo que o equilíbrio se deslocaria para a direita, ou seja, no sentido de liberar mais íon $H^+_{(aq)}$.

3.2. Produtos de solubilidade

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

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

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

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

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

Exemplo 1: Em água a 20 °C, a *solubilidade* de AgCl é de 0,0016 g L^{-1} . 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^{-1} pela massa molar do soluto:

$$[\text{AgCl}] = 0,0016 \text{ g L}^{-1} / 143,34 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow [\text{AgCl}] = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Sendo o $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$

$$K_{\text{ps}} = (1,1 \times 10^{-5})^2 \rightarrow K_{\text{ps}} = 1,2 \times 10^{-10}$$

Exemplo 2: A solubilidade do Ag_2CrO_4 em água a 25 °C é de 0,0322 g L^{-1} . Calcule o valor do produto de solubilidade do cromato de prata.



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = 0,0322 \text{ g L}^{-1} / 331,77 \text{ g mol}^{-1} = 9,706 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

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

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

4. Pré-laboratório

1. Calcule a solubilidade de $\text{BaCrO}_4_{(s)}$ em g/100mL de água ($K_{\text{ps}} = 1,2 \times 10^{-10}$).
2. A solubilidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é $2 \times 10^{-8} \text{ g L}^{-1}$. Calcule o seu produto de solubilidade.
3. O produto de solubilidade de $\text{MgCO}_3 = 4 \times 10^{-5}$. Qual a sua solubilidade, em grama por 100 mL?
4. Calcule a massa para preparar 100 mL de uma solução 0,1 mol L^{-1} para cada um dos compostos: K_2CrO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
5. Calcule a massa para o preparo de 100 mL de uma solução 1,0 mol L^{-1} de NaOH .
6. Qual é o volume de solução concentrada de HCl necessário para preparar de 100 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} ?
7. Considere a equação da reação da amônia com a água:



Em qual direção o equilíbrio será deslocado se:

- a) NaOH for adicionado ao sistema.
- b) HCl for adicionado ao sistema.
- c) NH₃ for retirado (evaporado) do sistema.

8. 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 estimulam a liberação de O₂ da oxihemoglobina?

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

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

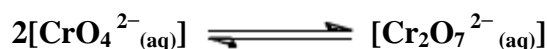
10. Considere uma reação endotérmica ($\Delta H_{\text{reação}} > 0$) em equilíbrio.

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

5. Procedimento experimental

** Ao término de todas as etapas, descarte o conteúdo de cada tubo de ensaio nos recipientes específicos para essa finalidade. Lave os tubos de ensaios adequadamente com água da torneira e detergente antes de iniciar as etapas seguintes.*

5.1. Equilíbrio dos íons cromato [CrO₄]²⁻ e dicromato [Cr₂O₇]²⁻ em solução aquosa



Anote a coloração de cada solução:

Íons cromato: _____

Íons dicromato: _____

1. Identifique 2 tubos de ensaio limpos e adicione 10 gotas (cerca de 0,5 mL) de K₂CrO₄ e K₂Cr₂O₇, uma solução em cada tubo. Acrescente gota a gota NaOH (1,0 mol L⁻¹), alternadamente em cada um dos tubos, até observar mudança de cor em um deles.

Obs.: Agite levemente os tubos para homogeneizar o sistema.

- Anote as observações e guarde estas soluções para a etapa 4.

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

- Represente por meio de uma equação química o que ocorreu no tubo de ensaio em que houve alteração da cor, considerando que há formação de água.

2. Com outros 2 tubos de ensaio, repita o procedimento do item **1**, mas acrescentando gota a gota HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) alternadamente em cada um dos tubos, até a mudança de cor em um deles.

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

- Guarde essas soluções para a etapa **3** e represente por meio de uma equação química o que ocorreu no tubo de ensaio em que houve alteração da cor, considerando novamente que há formação de água.

3. Acrescente, gota a gota, NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) a cada um dos tubos da etapa **2** até a mudança de cor.

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

Anote as observações e represente a equação química referente ao que ocorreu.

4. Em um dos tubos da etapa **1**, acrescente gota a gota HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) até mudança de cor.

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

Anote as observações e represente a equação química do que ocorreu.

5. Repita a etapa **1**, substituindo o NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e por Ca(OH)_2 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

- Anote as modificações observadas na cor das soluções.

Cor da solução com a adição de KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) _____

Cor da solução com Ca(OH)_2 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) _____

6. Repita a etapa **2**, substituindo o HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por HNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e por H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

- Anote as modificações observadas na cor das soluções.

Cor da solução com HNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) _____

Cor da solução com H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) _____

Obs.: Escreva suas explicações para o que foi observado nas etapas **5** e **6** do experimento.

5.2. Equilíbrio de cromato de bário (BaCrO_4 (s)) com uma solução saturada



1. Em um tubo de ensaio limpo coloque 10 gotas de K_2CrO_4 ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$), e acrescente gota a gota uma solução de nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (aq)) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). Acrescente 2 gotas de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e depois 10 gotas de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (aq) ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$).

- Anote a ocorrência de mudanças 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 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) até notar alguma alteração.

- Anote as observações.

4. Ao tubo de ensaio da etapa 2 acrescente NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), até notar alguma modificação. Anote as observações.

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 parte do experimento.

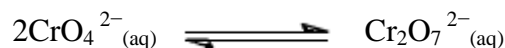
5. Questionário

1. Qual a influência da concentração de H^+ (aq) sobre o equilíbrio cromato–dicromato?



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

2. Qual a influência da concentração de OH^- sobre o equilíbrio cromato–dicromato?



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

3. Apresente as substâncias das etapas 5 e 6 do item 5.1. do procedimento experimental, que deslocam o equilíbrio no sentido da reação que aumenta a concentração de:

a) Íons $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$

b) Íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)}$

4. Discuta as observações experimentais quando os íons cromato ou dicromato encontram-se em presença de íons bário.