

# BCL0307 - 15

# TRANSFORMAÇÕES

# QUÍMICAS

## Principais Tópicos Abordados

Indústrias químicas: **AULA 11**

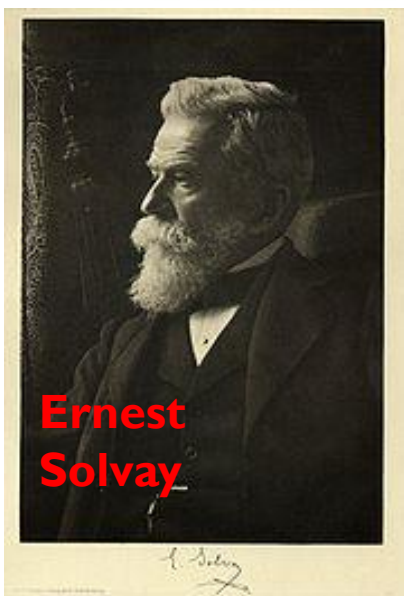
Processo Haber – Equilíbrio químico: Lei de Ação das Massas e constante de equilíbrio. Fatores que afetam o equilíbrio químico.  $K_p$  e  $K_c$ ;

Equilíbrio ácido-base;

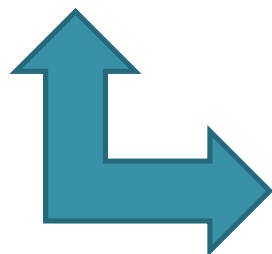
Processo Solvay – Solubilidade,  $K_{ps}$ ; Sistema tampão



# PROCESSO SOLVAY



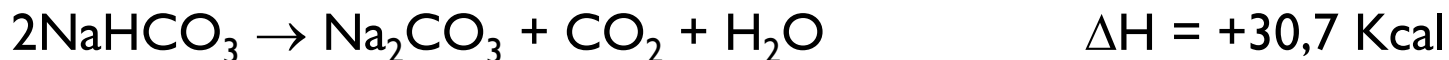
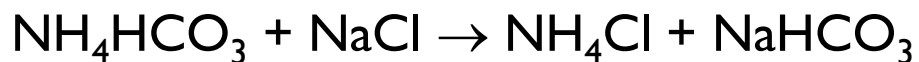
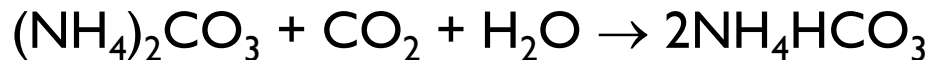
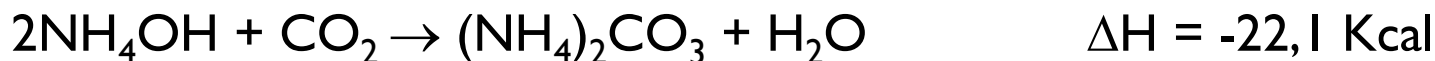
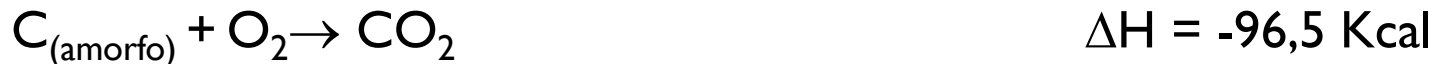
Produção industrial de  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a partir de matérias primas baratas: cloreto de sódio, amoníaco e carbonato de cálcio (pedra calcária)



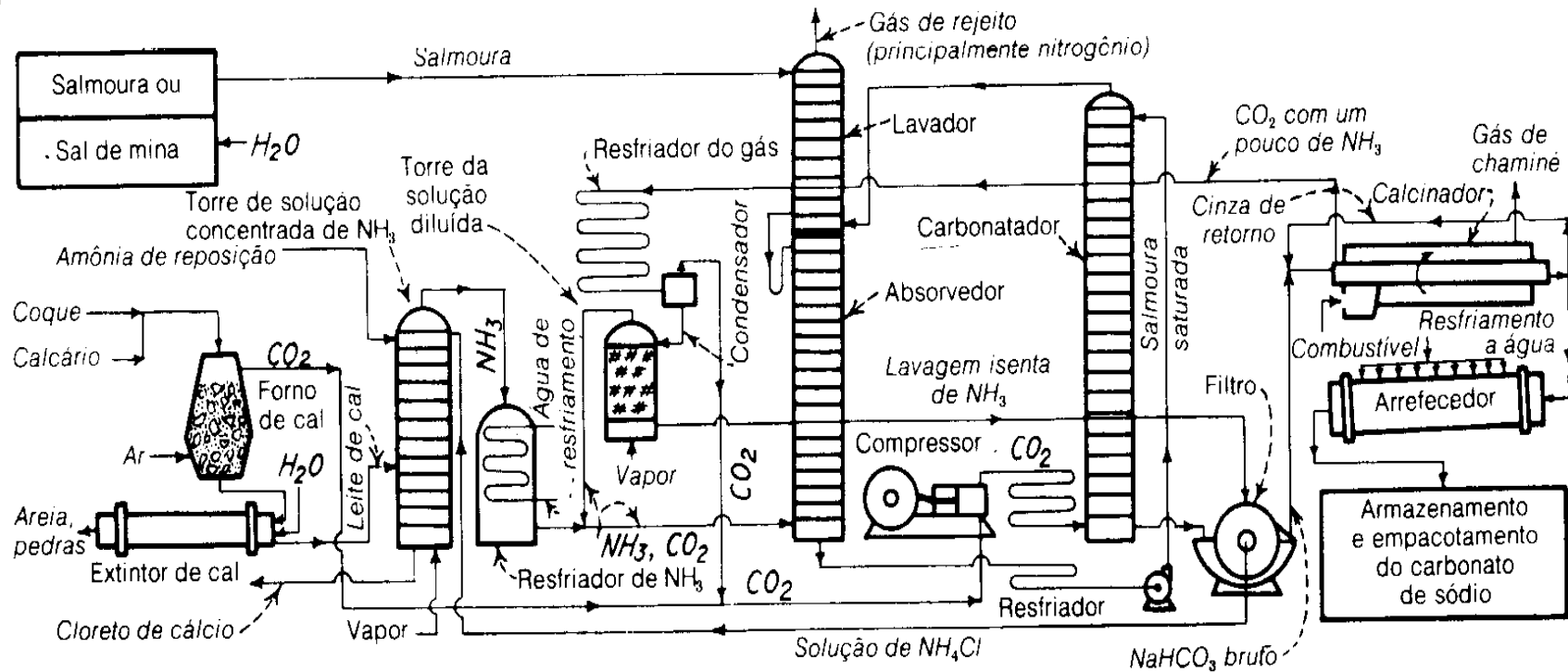
Utilizados para:

- Vidros, Sabões
- Papel, Fármacos etc.

## REAÇÕES

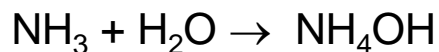


# REAÇÃO GLOBAL:

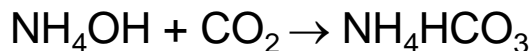


## Etapas principais do Processo Solvay:

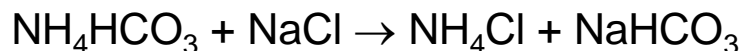
1. Saturação de uma solução aquosa de NaCl com amônia



2. Saturação desta solução com  $\text{CO}_2$



3. Reação do bicarbonato com NaCl

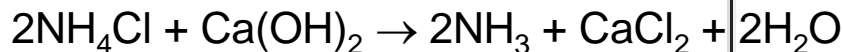


4. Precipitação do sal menos solúvel  $\text{NaHCO}_3$

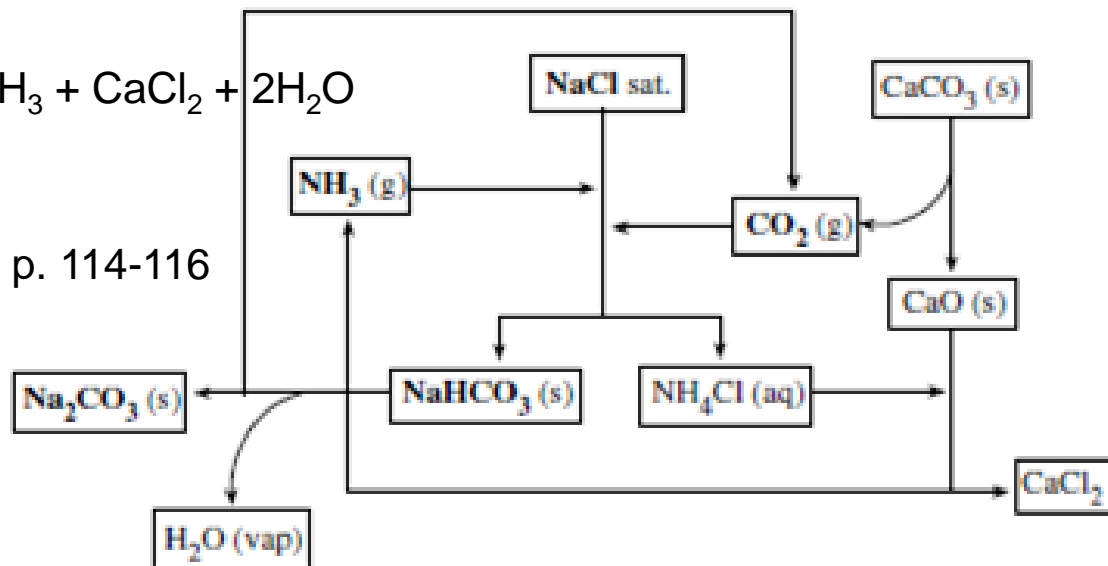
5. Produção do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por calcinação



6. Recuperação da amônia

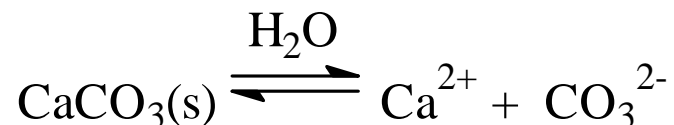


Química Nova 1998, v. 21 (1), p. 114-116



# SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS IÔNICOS

- Avaliação do equilíbrio heterogêneo:



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

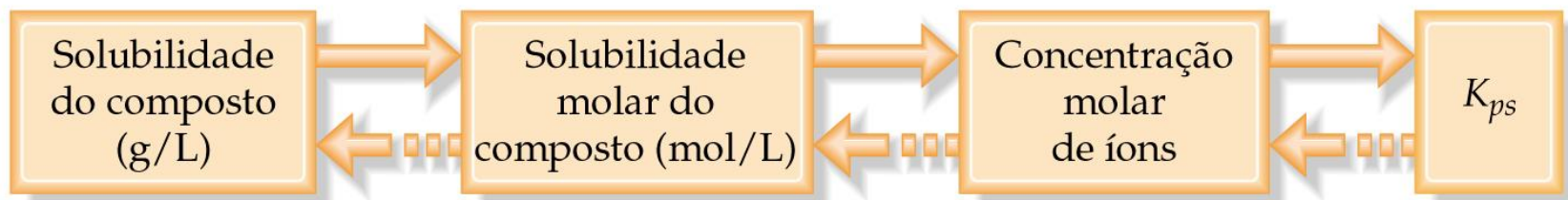
$$K \cdot [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

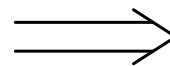
# SOLUBILIDADE E $K_{ps}$

Para converter solubilidade em  $K_{ps}$

- a solubilidade precisa ser convertida em solubilidade molar;
- a solubilidade é convertida na concentração em quantidade de matéria de íons no equilíbrio;
- $K_{ps}$  é o produto da concentração de íons no equilíbrio.



Concentração necessária para  
ocorrer precipitação

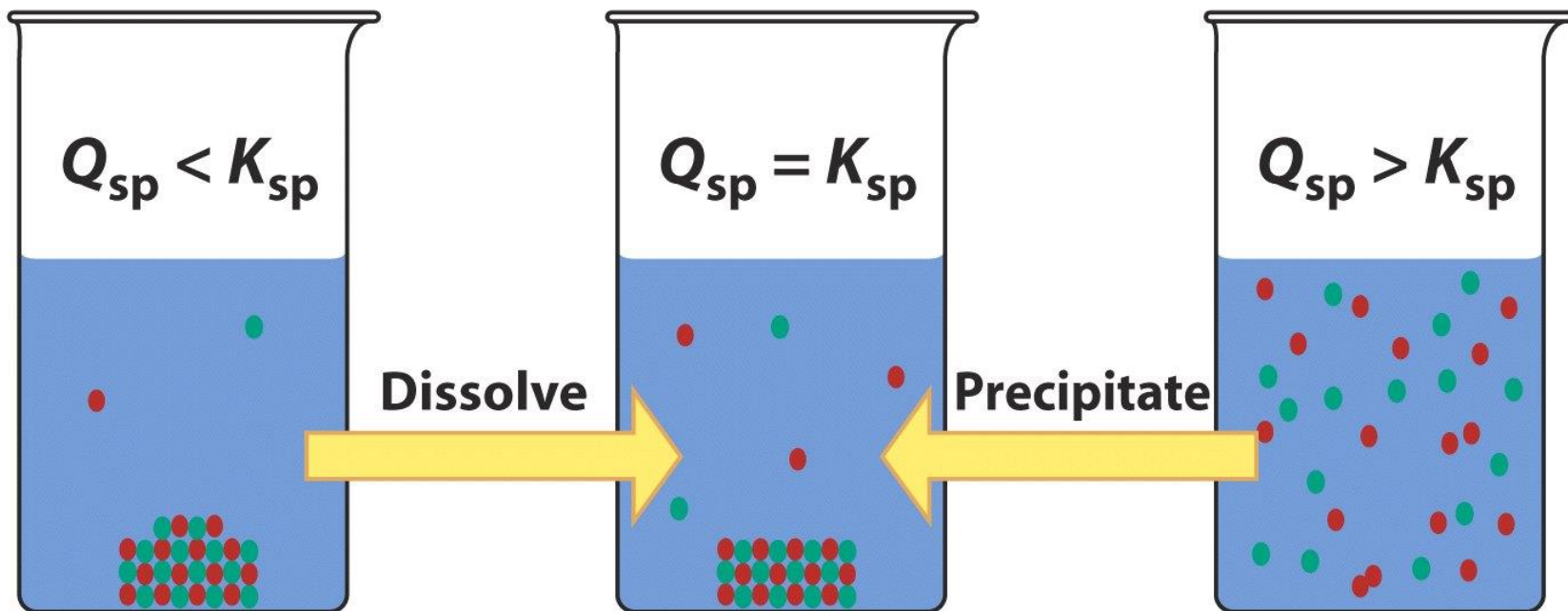


atingir o  $K_{ps}$

O conhecimento dos valores de  $K_{ps}$  e das concentrações em solução permite controlar a precipitação de espécies de interesse:

- Se o produto iônico,  $Q$ ,  $> K_{ps}$ , a solução é supersaturada
- Se o produto iônico,  $Q$ ,  $= K_{ps}$ , a solução é dita saturada
- Se o produto iônico,  $Q$ ,  $< K_{ps}$ , a solução é insaturada e não há formação de precipitado





**Table 18.2 • Some Common, Slightly Soluble Compounds and Their  $K_{sp}$  Values\***

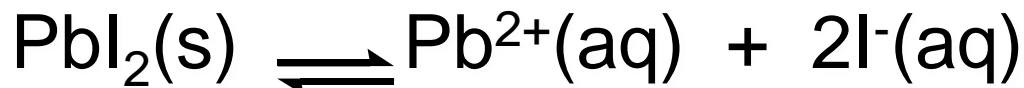
Formula	Name	$K_{sp}$ (25 °C)	Common Names/Uses
CaCO <sub>3</sub>	Calcium carbonate	$3.4 \times 10^{-9}$	Calcite, Iceland spar
MnCO <sub>3</sub>	Manganese(II) carbonate	$2.3 \times 10^{-11}$	Rhodochrosite (forms rose-colored crystals)
FeCO <sub>3</sub>	Iron(II) carbonate	$3.1 \times 10^{-11}$	Siderite
CaF <sub>2</sub>	Calcium fluoride	$5.3 \times 10^{-11}$	Fluorite (source of HF and other inorganic fluorides)
AgCl	Silver chloride	$1.8 \times 10^{-10}$	Chlorargyrite
AgBr	Silver bromide	$5.4 \times 10^{-13}$	Used in photographic film
CaSO <sub>4</sub>	Calcium sulfate	$4.9 \times 10^{-5}$	Hydrated form is commonly called gypsum
BaSO <sub>4</sub>	Barium sulfate	$1.1 \times 10^{-10}$	Barite (used in "drilling mud" and as a component of paints)
SrSO <sub>4</sub>	Strontium sulfate	$3.4 \times 10^{-7}$	Celestite
Ca(OH) <sub>2</sub>	Calcium hydroxide	$5.5 \times 10^{-5}$	Slaked lime

\*The values reported in this table were taken from *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Edition, McGraw Hill Publishers, New York, NY (1999). Additional  $K_{sp}$  values are given in Appendix J.



# SOLUBILIDADE DO $PbI_2$

Considere  $PbI_2$  dissolvido em água



Calcule  $K_{ps}$  sabendo que a solubilidade de  $PbI_2 = 1,30 \times 10^{-3} \text{ M}$

**Resposta:**

$$\text{Solubilidade} = [Pb^{2+}] = 1,30 \times 10^{-3} \text{ M}$$

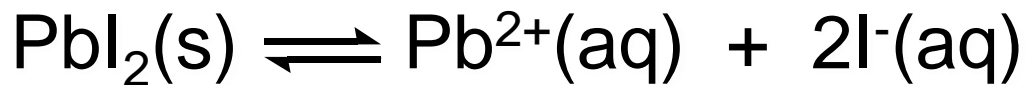
$$[I^{-}] = ?$$

$$[I^{-}] = 2 \times [Pb^{2+}] = 2,60 \times 10^{-3} \text{ M}$$



# SOLUBILIDADE DO $PbI_2$

Considere  $PbI_2$  dissolvido em água



Calcule  $K_{ps}$  se a solubilidade =  $1,30 \times 10^{-3} M$

**Resposta:**

$$K_{ps} = [Pb^{2+}] [I^{-}]^2$$

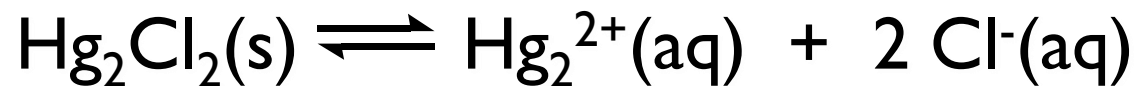
$$= [Pb^{2+}] \{2 \cdot [Pb^{2+}]\}^2$$

$$K_{ps} = 4 [Pb^{2+}]^3 = 4 (\text{solubilidade})^3$$

$$K_{ps} = 4 (1,30 \times 10^{-3})^3 = 8,8 \times 10^{-9}$$



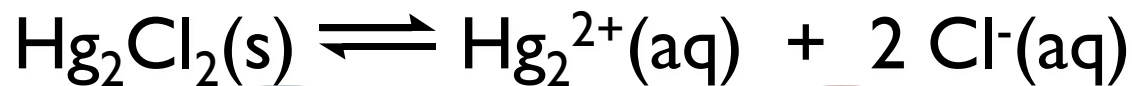
# PRECIPITANDO UM SAL INSOLÚVEL



$$K_{\text{ps}} = 1,1 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

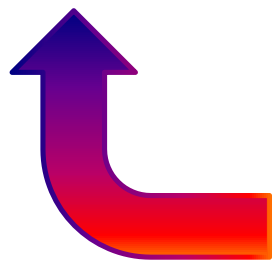
Se  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,010 \text{ M}$ , qual a  $[\text{Cl}^-]$  necessária para iniciar a precipitação do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ?

# PRECIPITANDO UM SAL INSOLÚVEL



$$K_{\text{ps}} = 1,1 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

Reconheça que:

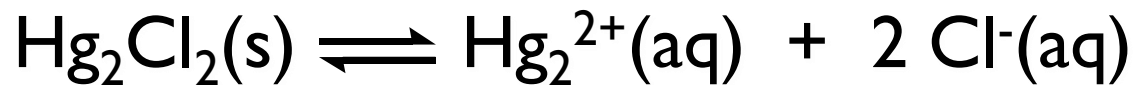


Deve ser maior que

Se  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,010 \text{ M}$ , qual  $[\text{Cl}^-]$  é necessária para iniciar a precipitação do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ?



# PRECIPITANDO UM SAL INSOLÚVEL



$$K_{\text{ps}} = 1,1 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

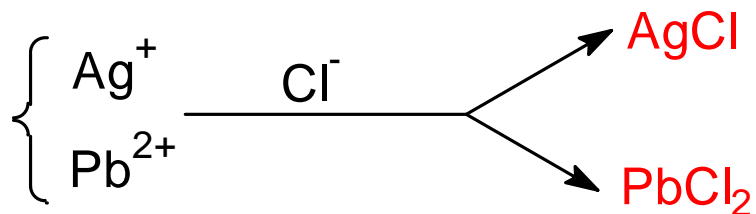
## Resposta

Quanto tem-se de  $[\text{Cl}^-]$  quando  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,010 \text{ M}$ ,

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{0.010}} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Se essa concentração de  $\text{Cl}^-$  for ultrapassada,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  começa a precipitar.

# PRECIPITAÇÃO SELETIVA



**Como fazer para precipitar apenas o AgCl?**

Solução: manter a  $[\text{Cl}^-]$  em um valor suficiente para atingir o  $K_{ps}$  do AgCl ( $1,7 \times 10^{-10}$ ), mas insuficiente para o  $K_{ps}$  do  $\text{PbCl}_2$  ( $1,6 \times 10^{-5}$ ).



Por exemplo: se  $[Ag^+] = [Pb^{2+}] = 0,01 M$ , temos:



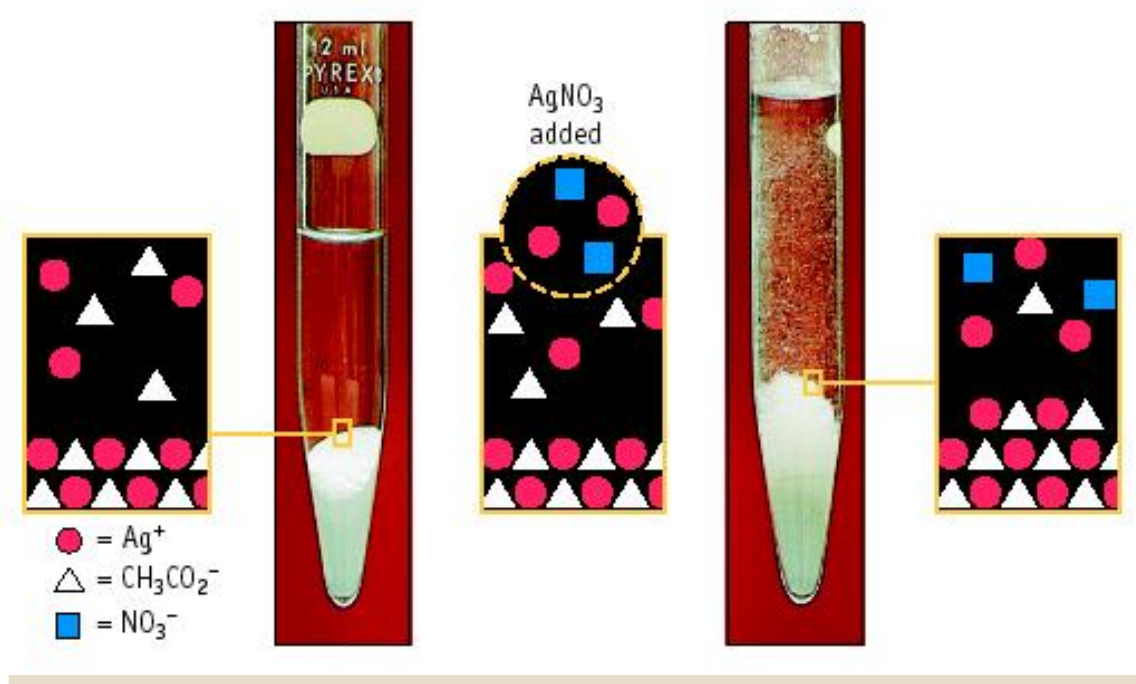
$$[Cl^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{0,01} = 1,7 \times 10^{-8} M$$



$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-5}}{0,01}} = 0,04 M$$

$$1,7 \times 10^{-8} < [Cl^-] < 0,04$$

# EFEITO DO ÍON COMUM



**O que acontece com o equilíbrio ao adicionar  $\text{AgNO}_3$ ?**

**Forma-se  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{s})$  e ocorre a precipitação!**

# EFEITO DO ÍON COMUM

Exemplo: Qual a solubilidade molar do  $\text{PbI}_2$  em  $\text{NaI}$   $0,10 \text{ M}$ ?

Primeiro vamos analisar a solubilidade do  $\text{PbI}_2$  em água pura:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2$$

$$8,8 \cdot 10^{-9} = y(2y)^2$$

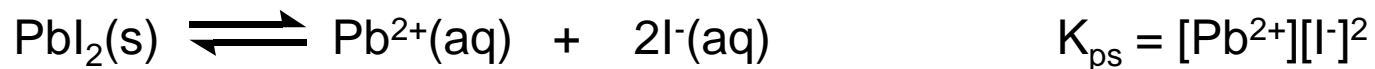
$$8,8 \cdot 10^{-9} = 4y^3$$

$$8,8 \cdot 10^{-9} / 4 = y^3$$

$$y = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Análise:  $\text{NaI}$  é solúvel em água e fornece o íon comum ( $\text{I}^{-}$ ).

Análise: NaI é solúvel em água e fornece o íon comum (I<sup>-</sup>).



<u>Inicial</u>	0	0,10
<u>Variação</u>	+x	+2x
<u>Equilíbrio</u>	+x	+2x + 0,10

$$[\text{I}^{-}] = 0,10 + 2x \approx 0,10 \quad \text{então}$$

$$K_{ps} = x(0,10)^2 \quad \text{ou} \quad x = 7,9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

( $x \ll 0,10$  portanto a consideração inicial é válida)

Logo,

Solubilidade em água pura =  $y = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Solubilidade em presença de I<sup>-</sup> adicionado =  $x = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Princípio de Le Chatelier é obedecido!

# SISTEMAS TAMPÃO

- é um caso especial de efeito de íon comum.
- resistem a mudanças no pH da solução.
- contém uma base capaz de consumir os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  adicionados e um ácido capaz de reagir com íons  $\text{OH}^-$  adicionado.
- O ácido e a base não devem reagir entre si.
- É geralmente composto de:

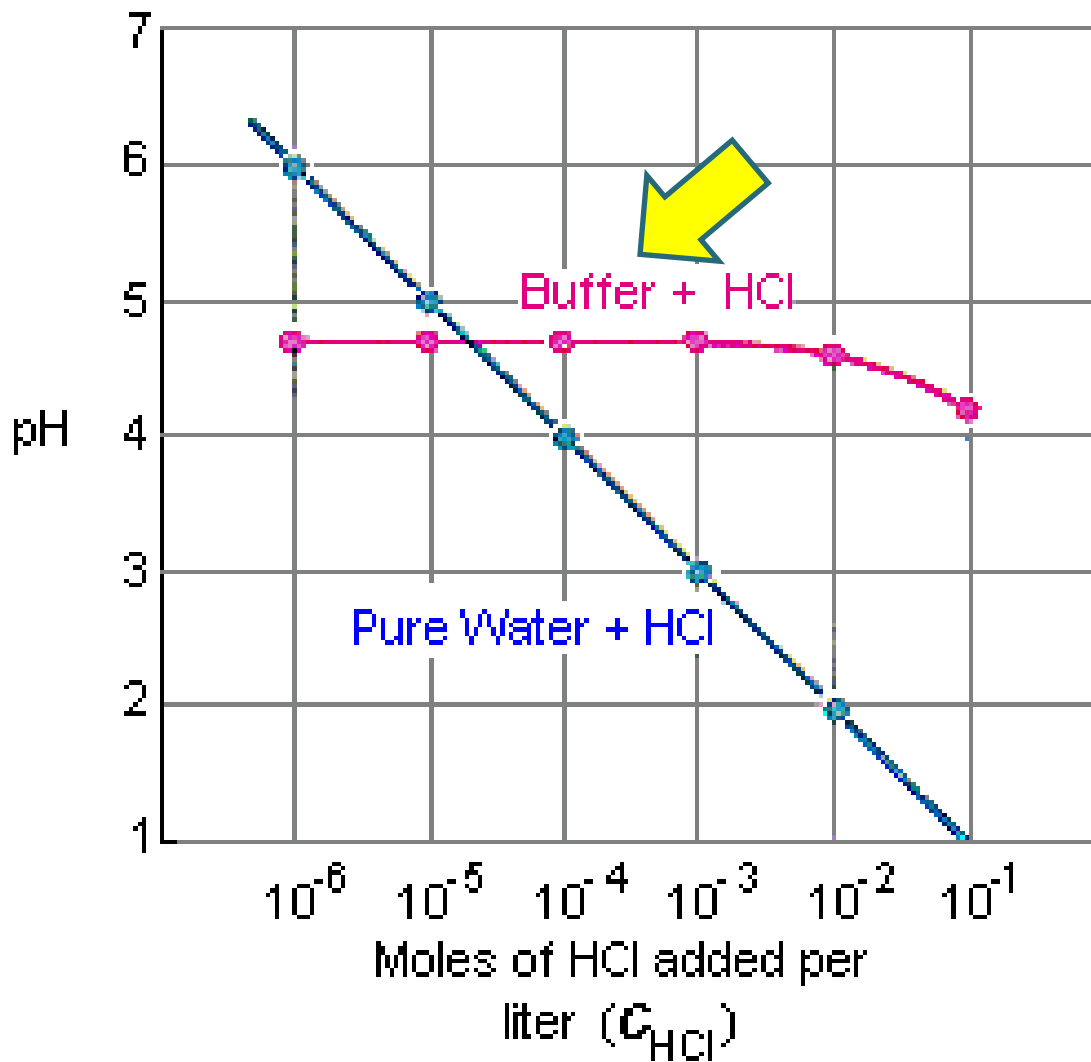
Ácido Fraco + Base conjugada



Base fraca + Ácido conjugado



# TAMPÃO

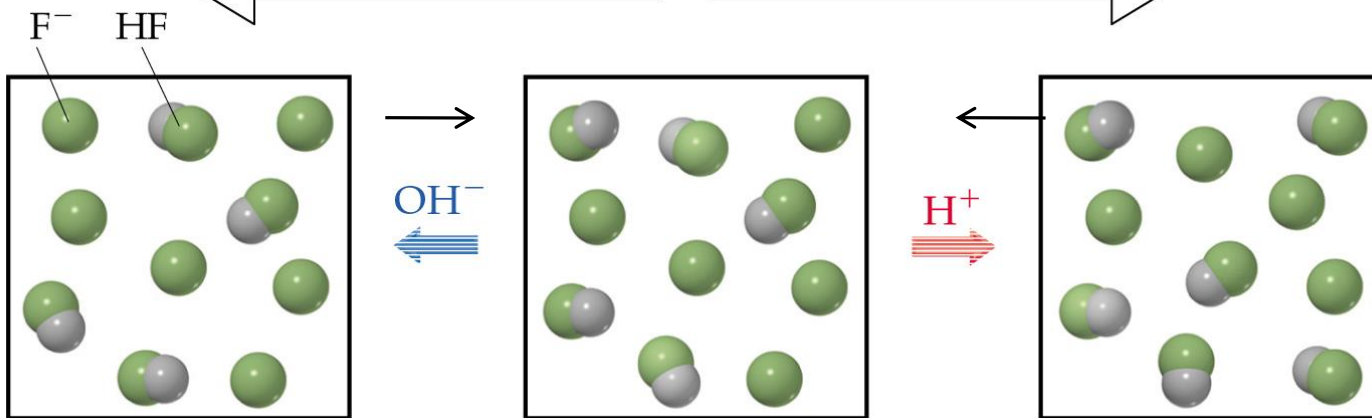
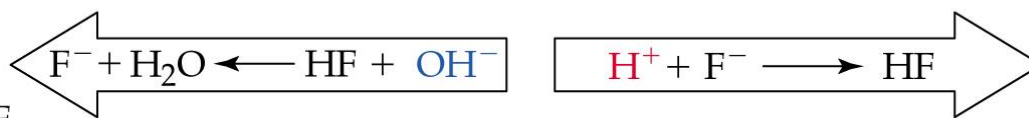
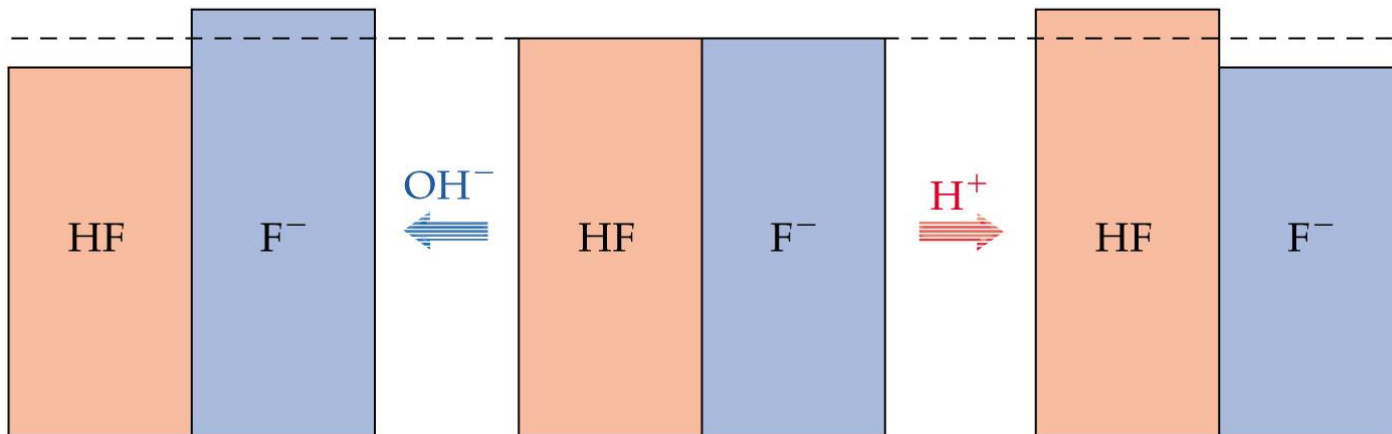


# TAMPÃO

Tampão após a  
adição de  $\text{OH}^-$

Tampão com concentrações  
iguais de ácido fraco e sua  
base conjugada

Tampão após a  
adição de  $\text{H}^+$



# Lembra? Definição de $pK_a$



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = K_a$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$pK_a = -\log(K_a)$$





$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$



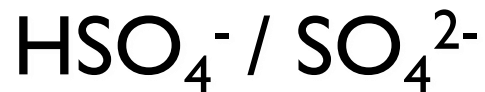
**BASE  
CONJUGADA**



**ÁCIDO**

- Como preparar um tampão de pH = 4,30?

### POSSIVEIS ACIDOS $K_a$



$$1,2 \times 10^{-2}$$



$$1,8 \times 10^{-5}$$

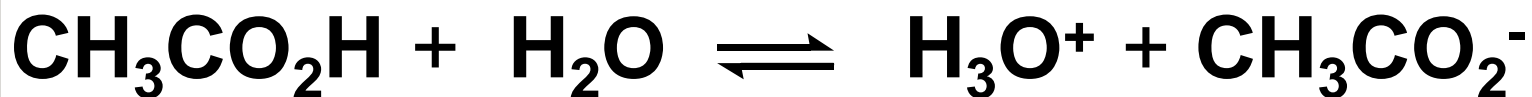


4,74



$$4,0 \times 10^{-10}$$

Qual o pH de um tampão HOAc / OAc<sup>-</sup> com  
[CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H] = 0,70 M e [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] = 0,60 M?



	[CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
inicial	0,70	0	0,60
variação	-x	+x	+x
equilib.	0,70-x	+x	0,60 +x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

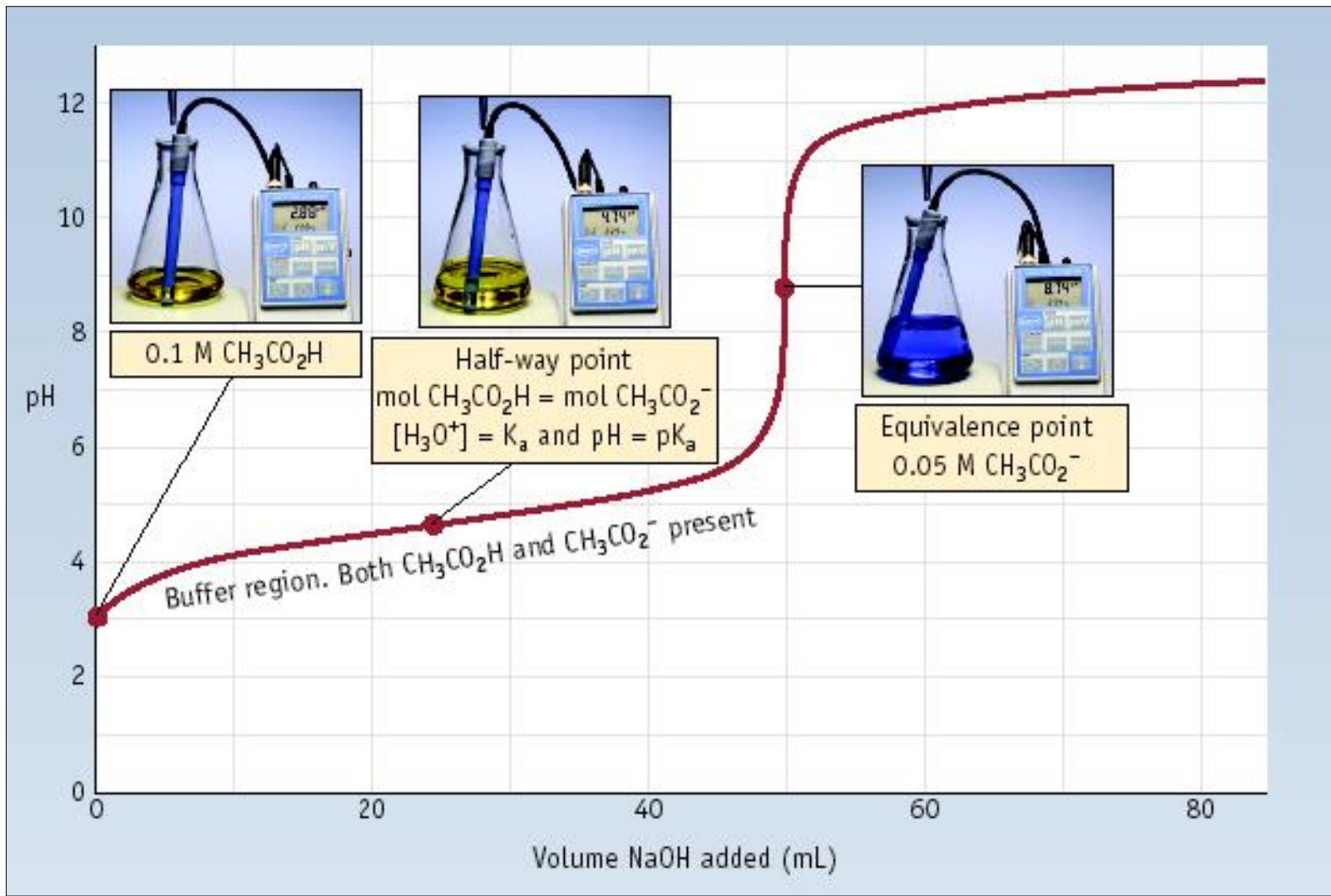
Sabendo que 0,70 >>>> x e 0,60 >>>> x

$$x = 2,1 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 4,68$$

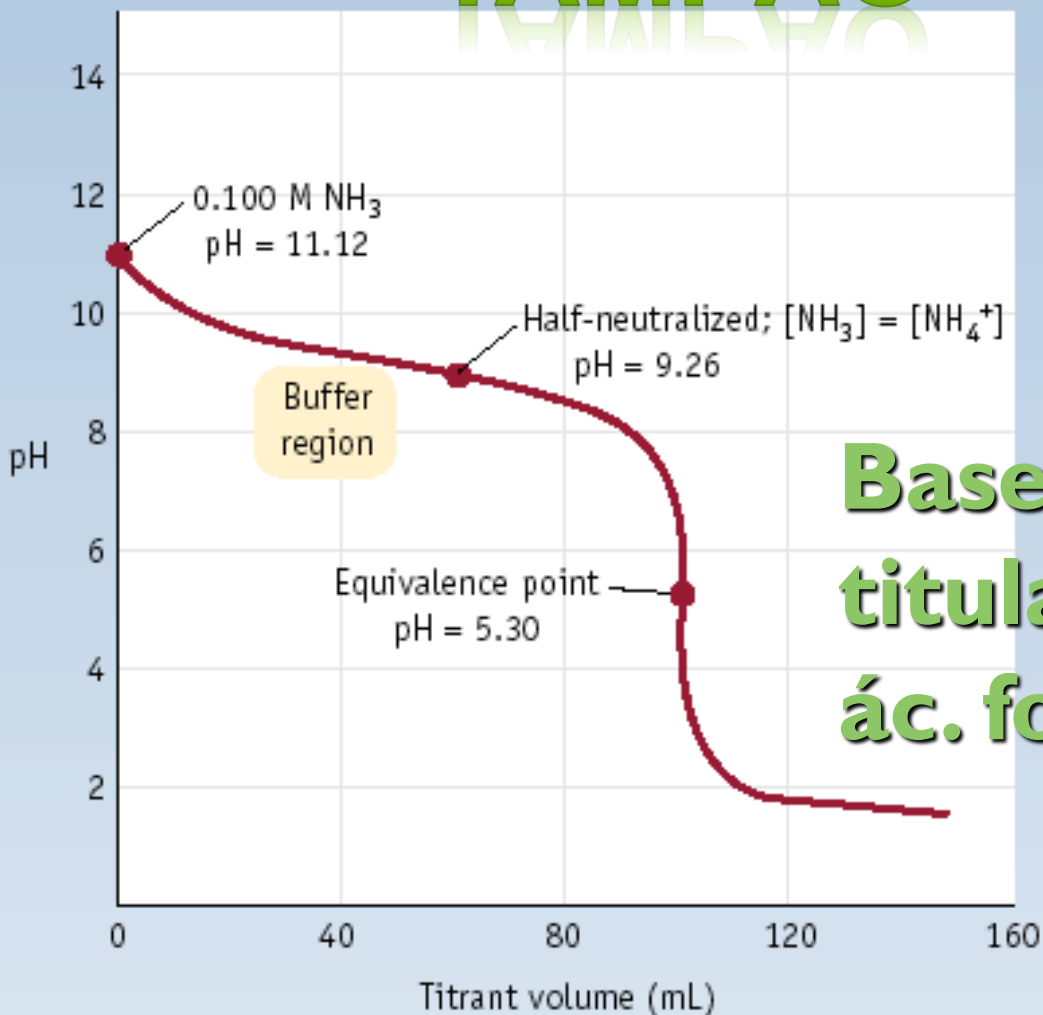
- Concentração do ácido e da base conjugada não é importante para o valor de pH
- O que importa é a **razão** entre os números de mols de cada um!
- Logo, a diluição de um tampão **não altera** o pH da solução.
- A capacidade do tampão é a quantidade de ácido ou base neutralizada pelo tampão antes que haja uma alteração significativa no pH.
- A capacidade do tampão depende da quantidade do ácido e da base conjugada utilizada na composição do tampão.
- Quanto maiores são as quantidades de pares ácido-base conjugados, maior é a capacidade do tampão.



# TAMPÃO



# TAMPÃO



**Base fraca ( $\text{NH}_3$ )  
titulada com um  
ác. forte ( $\text{HCl}$ )**

# Onde estudar?

- 1) ATKINS, P., JONES, L., *Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 3 ed., Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 2) KOTZ, J. C., TREICHEL Jr., P., *Química Geral e Reações Químicas*, Vol. 1 e 2, 1 ed., São Paulo: Thomson Pioneira, 2005.
- 3) BRADY, J., HOLUM, J.R., RUSSELL, J.W., *Química - a Matéria e Suas Transformações*, V. 2, 3 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- 4) BROWN, T.L., Le MAY Jr., H.E.; BURSTEN, B.E., *Química - a Ciência Central*, 9 ed., São Paulo: Pearson, 2005.
- 5) BROWN, L. S., HOLME T.A., *Química Geral Aplicada à Engenharia*, São Paulo: Cengage, 2009.
- 6) HOLUM, J.R., RUSSELL, J.W., BRADY, J., *Química - a Matéria e Suas Transformações*, V. 1, 3 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 7) MAHAN, B.M., MYERS, R.J., *Química – um Curso Universitário*, 4 ed., São Paulo: Ed. Blücher, 1996.
- 8) MASTERTON, W.L., *Princípios de Química*, 6 ed., Rio de Janeiro: LTC, 1990.

- ***Conceitos que devem ser estudados: Processo Haber – Equilíbrio químico: Lei de Ação das Massas e constante de equilíbrio, Fatores que afetam o equilíbrio químico, Princípio de Le Châtelier,  $K_p$  e  $K_c$ , Produto de solubilidade***
- ***Lista de exercícios***