

Equilíbrios em Água

Felipe de Deus e Patrick Aubert



1 Introdução

Antes de começar tal matéria, é importante compreender os conceitos que utilizaremos, que são os de **Bronsted-Lowry**, no qual diz que:

→ É um ácido aquele capaz de doar prótons, esses na forma de H^+ . Ex.: HCl , HI , CH_3COOH , HNO_3 .

→ É uma base aquela capaz de receber prótons, esses na forma de H^+ . Ex.: NH_3 , CH_3COO^- , $NaOH$ (OH^-).

Além de frisar os conceitos básicos de ácidos e bases, é importante ressaltar que esses podem ser classificados quanto a sua "força" ou capacidade de ionizar em água.

→ São ácidos fortes aqueles que, em solução, são desprotonados completamente; são bases forte aquelas que são protonadas completamente. Os 2 permanecem prioritariamente na sua forma ionizada.

→ São ácidos fracos aqueles que, em solução, não desprotonam completamente; são bases fracas aquelas que não são protonadas completamente. Os 2 permanecem em ambas as formas, tanto como ácido, quanto como base.

É bom ressaltar, também, os conceitos de ácido de base conjugada.

→ Uma base conjugada é a forma desprotonado e o ácido conjugado é a forma protonada da base/ácido em questão, por exemplo: Cl^- é a base conjugada do HCl, HCl é o ácido conjugado do ânion Cl^- , NH_3 é a base conjugada da espécie NH_4^+

Esses formam um **par conjugado ácido-base**

2 Produto Iônico da Água

Podemos considerar a água como sendo um ácido e uma base, pois essa pode liberar ou capturar um próton H^+ , sendo o primeiro, na presença de base, e o segundo na presença de ácido. Essa característica de base e ácido ao mesmo tempo é chamada de **caráter anfiprótico**, ocorrendo o processo chamado de **autoprotólise** ou **autoionização** da água, segundo a seguinte reação:



Ou



Esse equilíbrio tem uma constante $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ de valor 10^{-14} à $25^\circ C$

2.1 Definição de pH

O conceito pH foi criado para facilitar a escrita da concentração de H_3O^+ (ou H^+) em solução aquosa.

$$\rightarrow pH = -\log[H_3O^+]$$

Na água pura, temos que: $[H_3O^+] = [OH^-]$, então:

$$\rightarrow 10^{-14} = [H_3O^+]x[OH^-] \rightarrow [H_3O^+]^2 = 10^{-14} \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7}$$

$$\rightarrow pH = 7$$

Com isso, tiramos alguma conclusões:

- 1- O pH neutro é 7 ($pH = pOH$, em que $pOH = -\log[OH^-]$)
- 2- Abaixo de 7, a solução torna-se ácida (quanto menor o pH, maior a concentração de H_3O^+)
- 3- Acima de 7, a solução se torna básica (quanto maior o pH, menor a concentração de H_3O^+)

3 Cálculo de pH e pOH de ácidos e bases fortes

3.1 Solução de HNO_3 0,1M

O HNO_3 é um ácido forte, sendo assim, ele se ioniza completamente, então:

$$\rightarrow [H_3O^+] = [HNO_3] = 0,1M \rightarrow 0,1 = 10^{-1}$$

$$\rightarrow pH = -\log[H^+] = -\log(10^{-1}) = 1$$

3.2 Solução de KOH 0,01M

O KOH é uma base forte, sendo assim ele se dissocia completamente, liberando todos os íons OH^- .

$$\rightarrow [OH^-] = 0,01M = 10^{-2}$$

$$\rightarrow pOH = -\log[OH^-] = 2$$

Porém sabe-se que, por meio de K_w ($-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log[K_w]$): $pH + pOH = 14$, mostrando a ligação entre pH e pOH, então:

$$\rightarrow pH = 14 - 2 = 12$$

Perceba que os dois exemplos estão de acordo com as concepções de ácido e base discutidas anteriormente.

4 Cálculo de pH e pOH de ácidos e bases fracas

Os ácidos fracos, diferente dos fortes, desprotonam parcialmente. Exemplos desses ácidos são: HCN , HIO , $HBrO$, entre outros.

Em água, esses tem uma constante que mede a sua "força", capacidade de desprotonar, que é o K_a , sendo sua forma:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Sendo HA e A^- , respectivamente, o ácido e sua forma desprotonada.

O valor de K_a está entre 0 e 1, sendo, quanto mais próximo de 1, mais forte o ácido e com isso mais desprotonado na solução ele estará.

Normalmente, costuma aparecer o logaritmo negativo dessa constante, sendo, no caso, o pKa.

$$pKa = -\log(Ka)$$

4.1 Solução de CH_3COOH 0,1M, $Ka = 1,8 \times 10^{-5}$

Para fazer esse tipo de questão, utiliza-se uma tabela estequiométrica de início, meio/variação e fim/equilíbrio:



	[HOAc] (M)	[OAc ⁻] (M)	[H ⁺] (M)
Início	0,1	0	0
Variação	-x	+x	+x
Equilíbrio	0,1-x	+x	+x

Utiliza-se o equilíbrio para descobrir a variação (x) que ocorreu do início.

$$\rightarrow Ka = \frac{[OAc^-][H_3O^+]}{[HOAc]} \rightarrow Ka = \frac{x \cdot x}{0,1-x} \rightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1-x}$$

$$\rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (0,1 - X) = X^2$$

$$\rightarrow X^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} X - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$$

Resolvendo essa equação de 2º grau, temos:

$$\rightarrow X = 1,3 \times 10^{-3}$$

Como $X = [H_3O^+]$, temos que:

$$\rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 2,87$$

Porém, existe uma forma mais prática de se resolver esse tipo de questão... Ao analisar o Ka, percebe-se que ele é muito pequeno, o que mostra que a variação da concentração da espécie ácida vai ser muito pequena. Com isso, o X no (0,1-X) pode ser desprezado, visto que esse é muito menor que 0,1. Se fizermos tal simplificação, teremos o seguinte:

$$\rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-6} = x^2 \rightarrow x = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow pH = 2,87$$

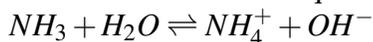
Sendo o pH de acordo com o que acabamos de mostrar.

Mas, como saber quando posso desprezar o X ou não ?

Bem, normalmente, utiliza-se: $Ka \cdot 400 > [Acido]_{inicial}$. Com isso, se essa inequação for satisfeita, teremos um α (grau de ionização) muito pequeno, mostrando assim que o ácido quase não se ioniza.

4.2 Solução de NH_3 0,02M, $pK_b=4,74$

Utilizando a tabela estequiométrica, temos:



	$[NH_3]$ (M)	$[NH_4^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)
Início	0,02	0	0
Varição	-x	+x	+x
Equilíbrio	0,02-x	+x	+x

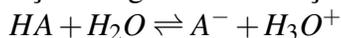
Utilizando a inequação, tem-se que o $K_b \times 400 < 0,02$, com isso:

$$\begin{aligned} \rightarrow pK_b = -\log K_b \rightarrow K_b = 10^{-4,74} \rightarrow K_b &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \rightarrow 10^{-4,74} = \frac{X^2}{(0,02-X)} \rightarrow \\ K_b = \frac{X^2}{0,02} \rightarrow 10^{-4,74} \cdot 0,02 = X^2 \rightarrow X &= 6 \times 10^{-4} \rightarrow [OH^-] = 6 \times 10^{-4} \rightarrow pOH = 3,22 \\ \rightarrow pH + pOH = 14 \\ \rightarrow pH &= 10,78 \end{aligned}$$

Todos os valores estão de acordo com o visto anteriormente.

5 Lei da Diluição de Ostwald

A lei da diluição de Ostwald é uma relação matemática entre a constante de ionização e o grau de ionização. Para um ácido fraco HA, temos:



Utilizando uma tabela estequiometrica para uma quantidade de mols "N" de um ácido fraco qualquer HA, temos:

	$[HA]$ (M)	$[A^-]$ (M)	$[H^+]$ (M)
Início	N	0	0
Varição	-x = -N x α	+x = N x α	+x = N x α
Equilíbrio	N x (1- α)	N x α	N x α

O α é o **grau de ionização**, ou seja, o que foi ionizado pelo seu total ou pelo inicial:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_{inicial}}$$

Normalmente, o α é dado em forma de porcentagem.

$$\rightarrow Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$\rightarrow Ka = \frac{N^2 \cdot \alpha^2}{N \cdot (1-\alpha)}$$

$$\rightarrow K_a = \frac{\alpha^2 \cdot N}{1 - \alpha}$$

Porem: $\frac{N}{V} = [HA]_{inicial}$, então:

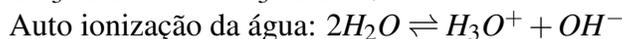
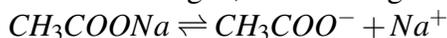
$$\rightarrow K_a = \frac{[HA]_{inicial} \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}, \text{ sendo essa a lei da diluição de Ostwald.}$$

6 Hidrólise salina

Os sais que são originados por íons de ácidos ou bases fracas, quando se dissociam em água, reagem com a água na dissociação e formam uma solução ácida ou básica e não neutra como os sais de ácido e base forte.

6.1 Sal de ácido fraco e base forte- hidrólise básica

Estes sais geram meio básico, pois podemos analisar que se o ânion que vem do ácido é fraco ele vai tender a se ligar para ter estabilidade e isso vai tornar a solução básica. Para ficar mais claro é mais fácil ilustrar com exemplo, o etanoato de sódio (acetato de sódio) é um exemplo, sua fórmula é: CH_3COONa , ele provém do ácido etanóico(ácido acético)-ácido fraco- e hidróxido de sodio-base forte-. Ao colocá-lo na água, ocorre o seguinte:



Como o ânion do sal vem de ácido fraco, ocorre: $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$

E a constante de hidrólise básica genérica é (igual as outras, produtos divididos por reagentes, lembrando que a água atua como solvente então não entra na equação):

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

onde $[HA]$ = concentração do ácido e $[A^-]$ = concentração do ânion

Nesse exemplo ficaria: $K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$. O Na não aparece, pois ele está presente no início e no final, portanto não altera nada

A partir dessa expressão podemos utilizar artifícios matemáticos para chegarmos em uma expressão que tenham constantes conhecidas e tabeladas, em vez das concentrações, que são muito mais incertas. Então multiplicamos o denominador e o numerador por $[H_3O^+]$, então fica: $K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}$.

Agora dividimos o numerador e o denominador pela $[H_3O^+]$ do ácido, fica assim: $\frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COOH]}$.

Observando a expressão vemos que o numerador é o K_w e o denominador é o K_a , então fica:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Lembrando que essas constantes dependem da temperatura.

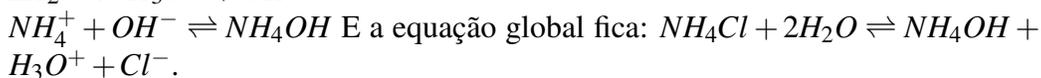
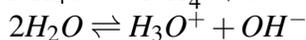
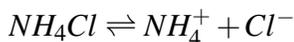
Outra conta importante que pode ser solicitada é o pH dessa solução, que qualitativamente sabemos que tem que ser > 7 , caso seu resultado dê menor, revise.

Utilizando a expressão do K_h , a concentração do $[HA]$ e do $[OH^-]$ faz igual a x e a $[A^-]$ = concentração dada(c)- x , pois parte dele reagiu para formar os produtos. Sendo assim, a expressão fica: $K_h = \frac{x^2}{c-x}$, quando $K_h < 10^{-5}$ (praticamente sempre) no denominador pode-se ignorar o x , pois $c \gg x$, então fica com a seguinte expressão: $K_h = \frac{x^2}{c}$, e basta resolver o x , que é a concentração de $[OH^-]$, com esse resultado usa a seguinte equação:

$$pH = 14 - (-\log(x))$$

6.2 Sal de ácido forte e base fraca

Esses sais geram meio ácido, pois podemos analisar que o cátion que provém da base é fraco e vai tender a se ligar com a hidroxila proveniente da auto ionização da água. Utilizando como exemplo: cloreto de amônio (NH_4Cl), ele provém do ácido clorídrico (HCl)- ácido forte- e hidróxido de amônio (NH_4OH)- base fraca-. Ao colocá-lo na água, ocorre o seguinte:



E a constante de hidrólise ácida genérica é:

$$K_h = \frac{[BOH] \cdot [H_3O^+]}{[B^+]}$$

onde $[BOH]$ = concentração da base e $[B^+]$ = concentração do cátion. Nesse exemplo ficaria assim: $K_h = \frac{[NH_4OH] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$. Faz com essa expressão uma manipulação matemática semelhante a da anterior, só que primeiro multiplica o numerador e o denominador por $[OH^-]$ e depois divide o denominador e o numerador por

$[NH_4OH]$, com isso obtém-se a seguinte equação:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Também como no anterior pode-se querer calcular o pH, que qualitativamente sabemos que tem que ser < 7 , caso o seu resultado dê maior, reveja porque está incorreto. Utilizando a equação do K_h , a concentração do BOH e do H_3O^+ faz igual a x e a do B^+ igual a c-x, como dito anteriormente se $K_h < 10^{-5}$, o $c \gg x$, e o x pode ser desprezado no denominador, ficando com $K_h = \frac{x^2}{c}$, resolvendo o x, que é a concentração de H_3O^+ , utiliza a seguinte equação:

$$pH = -\log(x)$$

.

6.3 Sal de ácido e base fracas

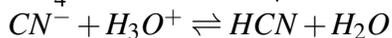
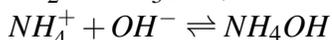
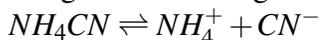
Os sais de ácido e base fracas podem gerar qualquer meio, isso vai depender das constantes de ionização do ácido e da base que os formam, sendo que:

$K_a = K_b$: **neutro**;

$K_a < K_b$: **básico**;

$K_a > K_b$: **ácido**.

Então para saber tem que ter as constantes dos ácido e da base que o sal provém. Para exemplificar um desses sais é o cianeto de amônio- NH_4CN , ele provém do ácido cianídrico-HCN- e do hidróxido de amônio, já citado antes. Ao colocá-lo na água ocorre o seguinte:



A equação global fica: $NH_4CN + H_2O \rightleftharpoons HCN + NH_4OH$ A constante de hidrólise genérica é:

$$K_h = \frac{[BOH] \cdot [HA]}{[B^+] \cdot [A^-]}$$

É a constante de hidrólise, nesse exemplo, é: $K_h = \frac{[HCN] \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+] \cdot [CN^-]}$.

Utilizando artifícios matemáticos, multiplicamos o numerador e o denominador

por $[H_3O^+] \cdot [OH^-]$, a expressão fica:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{ab}}$$

O cálculo do pH nessa situação é um pouco mais complexo, para começar é igual aos outros, usa o K_h e chama a concentração de BOH e HA de x e no denominador seria: $(c - x)^2$, pois temos B^+ e A^- , em concentrações iguais, como $c \gg x$, fica só o c^2 , então fica: $K_h = \frac{x^2}{c^2}$, isolando o x e usando $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$, fica: $x^2 = \frac{K_w \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}$. Agora pensando no ácido gerado HA, ele também tem um equilíbrio que é: $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$, mas $[A^-]$ é a concentração do sal, já que provém deste e $[HA]$ é a concentração x , então fica: $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot c}{x}$ e elevando ao quadrado e isolando o x , obtemos: $x^2 = \frac{[H_3O^+] \cdot c}{K_a^2}$, agora podemos igualar as duas expressões: $\frac{K_w \cdot c^2}{K_a \cdot K_b} = \frac{[H_3O^+] \cdot c^2}{K_a^2}$, pode-se cortar o c^2 e o K_a , obtendo: $[H_3O^+]^2 = \frac{K_w \cdot K_a}{K_b}$ e por fim:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

. E para calcular o pH é só fazer: $pH = -\log[H_3O^+]$.

6.4 utilização sais de hidrólise

Alguns sais que fazem hidrólise são mais conhecidos e tem sua função exatamente por fazer hidrólise, como: carbonato de sódio (Na_2CO_3), sendo utilizado para reduzir acidez de piscinas, por fazer hidrólise básica; bicarbonato de sódio (Na_2HCO_3): também faz hidrólise básica e gera dióxido de carbono, sendo utilizado como fermento. carbonato de cálcio ($CaCO_3$): faz hidrólise básica e é utilizado para reduzir a acidez do solo.

7 Efeito do íon comum

Esse efeito, basicamente, é o Princípio de Le Chatelier aplicado para o contexto de adição de sais em um ácido ou base. É um efeito útil para um melhor entendimento da próxima seção, que é a de solução tampão. Ele diz que dada uma solução aquosa de um ácido, se for adicionado um sal que tenha o mesmo

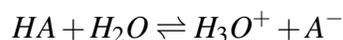
o mesmo ânion, vai deslocar o equilíbrio de ionização do ácido, no sentido de diminuí-lo, isso garante que o K_a do ácido permanece constante, o que teria necessariamente que ocorrer, exatamente por se tratar de uma constante. Se fizer o mesmo com uma base, adicionado um sal que possua o mesmo cátion, irá ocorrer o mesmo e irá diminuir a ionização da base. Viu? É um conceito fácil, porém muito importante.

8 Solução tampão

Solução tampão é aquela que praticamente não varia o pH quando adicionadas certas quantidades de ácidos ou bases fortes. Existem 2 tipos de soluções- tampão mais comuns.

8.1 Solução tampão de ácido fraco(HA) e sal solúvel (CA)

Soluções em que o ânion do ácido é o mesmo do sal. Pode- se observar que existem 2 equilíbrios na solução:



e



Um exemplo de tampão desse tipo é a solução de ácido etanóico(acético)- CH_3COOH - e etanoato(acetato) de sódio- CH_3COONa -.Onde o ânion comum é o CH_3COO^- .

Para entender o efeito tamponante (de não alterar o pH), vamos ver o que ocorre quando é adicionado um ácido ou base forte. Ao adicionar uma base forte, ela irá liberar OH^- , que irá reagir com os íons H_3O^+ liberados pelo primeiro equilíbrio apresentado acima(o do ácido), o ocorrendo a neutralização.

A diminuição da concentração de íons H_3O^+ , irá deslocar o equilíbrio no sentido de aumentar a ionização do ácido (pelo princípio de Le Chatelier), sendo que irá compensar a quantidade que reagiu, mantendo o pH praticamente inalterado. Porém, isso tem um limite, o que limita é a quantidade de íons que depende da concentração do ácido e pode ser calculado da seguinte forma: $n \cdot [acido]$ na qual n = número de mols que o ácido libera e $[ácido]$ = concentração do ácido.

Pode ser pedido para calcular qual é a concentração limite de base que pode ser adicionada, aí faz o cálculo anterior e calcula quantos mols de hidroxila podem

ser neutralizados. Quando adiciona um ácido forte os íons H_3O^+ irão reagir com os ânions liberados pelo sal, pois o ácido formado é fraco, então tende a se ligar. Portanto irá formar HA e isso faz com que o pH fique praticamente inalterado, pois hidrogênio com ânion não muda pH.

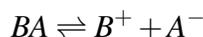
Isso tem um limite e o fator que limita é a quantidade de ânions liberados pelo sal. Como no anterior pode ser pedido para ser calculado o limite, só que agora é a quantidade de ácido que pode ser adicionado, sabendo a quantidade de ânions liberados é só ver quantos mols de H_3O^+ podem reagir.

8.2 Solução tampão de base fraca BOH e sal solúvel BA

Solução em que o cátions da base é igual ao cátion do sal, como no anterior pode-se notar que existem 2 equilíbrios:



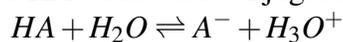
e



Agora, como no anterior pode-se avaliar, porque tem efeito tampão e vamos constatar que ocorre o inverso, ao adicionar um ácido forte ele irá reagir com a hidroxila liberada pela base do primeiro equilíbrio apresentado e quando adicionado uma base forte, ela irá reagir com os cátions liberados pelo sal, pois este tem afinidade com hidroxila, já que a base formada é fraca. Como no anterior pode ser solicitado que calcule o limite de adição de ácido ou base fortes, que é feito da mesma forma que no anterior, depende da concentração da base e do sal.

8.3 Cálculo do pH ou pOH de uma solução tampão

Para medir o pH ou pOH de uma solução tampão a partir do pKa e do pKb, respectivamente, usa-se a equação de Handerson- Hasselbach. Para um ácido fraco HA e sua base conjugada A^- (ânion do sal utilizado no tampão), temos:



$$\rightarrow K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$\rightarrow [H_3O^+] = \frac{[HA]K_a}{[A^-]}$$

Aplicando a função "-log" na equação, temos:

$$\rightarrow -\log[H_3O^+] = (-\log K_a) \left(-\log \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right) \right)$$

$$\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

O mesmo vale para bases fracas e seus ácidos conjugados:

$$\rightarrow \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \left(\frac{[BH^+]}{[B]} \right)$$

Sendo BH^+ o ácido conjugado da base fraca B. Nesse caso, se for pedido o pH, é mais fácil fazer esse cálculo do pOH e depois fazer 14 menos o valor obtido na equação, resultando no pH.

8.4 Utilidade de soluções tampão

Soluções tampão são muito comuns nos organismos, sendo importante na bioquímica, um exemplo é o sangue que é tamponado por ácido carbônico e bicarbonato de sódio, mantendo o pH em cerca de 7,4. Também é utilizado no processo de separação de DNA/RNA e em algumas reações de precipitação.

9 Produto de solubilidade

Agora iremos considerar uma solução de uma substância, normalmente um sal ou base, que é pouco solúvel em água, ou seja consegue adicionar pouco antes de ficar com um precipitado (corpo de fundo) e a solução considerada tem corpo de fundo. O sal genérico considerado, C_xA_y tem um equilíbrio de dissolução, que é entre o sal sólido e o sal dissolvido: $C_xA_{y(s)} \rightleftharpoons C_xA_{y(aq)}$

Além deste o sal sofre ionização, conforme mostrado a seguir: $C_xA_{y(aq)} \rightleftharpoons XC_{aq}^{y+} + YA_{aq}^{x-}$. Se somarmos as duas equações, obtemos: $C_xA_y \rightleftharpoons XC^{y+} + YA^{x-}$, e obtemos a seguinte equação de equilíbrio, como a concentração de um sólido praticamente não varia, então não entra na equação do equilíbrio,

$$K_{ps} = [C^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y (\text{mol/L})^{x+y}$$

, este é o produto de solubilidade. Alguns livros e provas usam só mol/L, sem elevar à $x+y$, também cabe ressaltar que só é válido para soluções de eletrólitos (substâncias que ionizam) pouco solúveis, pois nos muito solúveis existem interações entre os íons que não podem ser desprezadas e alteram bastante. Também podemos analisar se a solução é saturada sem corpo de fundo, insaturada ou saturada com corpo de fundo (lembrando que uma solução supersaturada só ocorre

quando é adicionada uma quantidade de soluto acima da solubilidade e a solução é aquecida até uma temperatura que solubilize e depois resfriada lentamente, porém com qualquer perturbação aparece o corpo de fundo):

saturada sem corpo de fundo: $[C^{y+}]^x \cdot [A^{x+}]^y = K_{ps}$;

insaturada: $[C^{y+}]^x \cdot [A^{x+}]^y < K_{ps}$;

saturada com corpo de fundo: $[C^{y+}]^x \cdot [A^{x+}]^y > K_{ps}$, ocorrerá precipitação até que o produto apresentado se torne igual ao K_{ps}

9.1 Produto de solubilidade x coeficiente de solubilidade

A partir do produto de solubilidade é possível encontrar o coeficiente de solubilidade (que é a concentração limite de soluto que dissolve no solvente a dada temperatura) e o inverso também é possível. Esse processo é mais fácil de mostrar com exemplos, então seguem abaixo: 1- Calcular o coeficiente de solubilidade do $Ca_3(PO_4)_2$, sabendo que o produto de solubilidade (K_{ps}) é $1,3 \cdot 10^{-32}$ mol/L, a $25^\circ C$. Para iniciar, monta-se a equação de dissolução do sal: $Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$. A concentração do sal fazemos igual a s , então a concentração do íon cálcio é $3s$ e a do fosfato é $2s$.

Montando o equilíbrio: $K_{ps} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$. Como definimos as concentrações acima, podemos substituir: $K_{ps} = (3s)^3 \cdot (2s)^2$.

$\rightarrow K_{ps} = 27 \cdot s^3 \cdot 4 \cdot s^2$. $\rightarrow K_{ps} = 108 \cdot s^5$.

Substituindo o K_{ps} pelo valor dito no início: $1,3 \cdot 10^{-32} = 108 \cdot s^5$.

Solucionando o s encontramos:

$$s = 1,64 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

. Então o coeficiente de solubilidade foi encontrado.

2- O coeficiente de solubilidade do $AgCl$ é $1,0 \cdot 10^{-5}$ g/L, a massa molar desse composto é: $MM = 143,3$ g/mol. Encontre o valor do K_{ps} . Primeiramente a equação de dissolução é: $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$.

Agora, montando a equação do equilíbrio: $K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$. Fazendo a concentração do íon prata e do cloreto igual a s , porém tem um detalhe, para utilizar no equilíbrio de solubilidade, o coeficiente de solubilidade tem que estar em **mol/L** e foi dado em g/L, então tem que dividir pela massa molar do composto, isso pode ser utilizado em uma prova como pegadinha, fiquem atentos. Então resolvendo: $s = \frac{10^{-5}}{143,3}$, então $s = 6,98 \cdot 10^{-8}$, e o $K_{ps} = s \cdot s$, $\rightarrow K_{ps} = s^2$, portanto,

$$K_{ps} = 4,87 \cdot 10^{-15}$$

. Então, está determinado o produto de solubilidade.

10 Equilíbrio de complexos

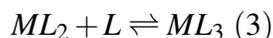
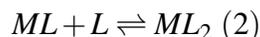
Os complexos são substâncias químicas formadas por um íon metálico no centro de uma estrutura geométrica rodeado de ligantes. Todos os metais tem tendência para se coordenar e formar complexos (até o Na e K, que tem tendência fraca), isso ocorre porque os complexos são substâncias extremamente estáveis, já que a reação gera uma diminuição da energia. A ligação dos complexos pode ser vista como uma reação ácido-base de Lewis, onde o ácido é o íon metálico (está apto a receber um par de elétrons) e por ligantes, base de Lewis (tem um par de elétrons para doar). Existem ligantes:

monodenteado: Faz uma ligação com o íon metálico;

bidenteado: Uma molécula faz duas ligações com o íon;

polidenteado: Uma molécula faz três ou mais ligações com o metal.

Um complexo pode ser formado em mais de uma etapa, com equações parciais, e isso depende da quantidade de ligantes adicionados. Então usando M como o metal e L como ligante, as equações são:



Pensando em constante de equilíbrio, podemos expressar as constantes para cada etapa, chamadas de β e o número da etapa e a constante global é chamada de K_f , essa constante global igual à multiplicação das constantes parciais, como mostrado abaixo:

$$K_1 = \beta_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

$$K_2 = \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]}$$

Se considerarmos a 3 equação como: $M + 2L \rightleftharpoons ML_2$, ou seja a soma das anteriores, podemos ver que $K_3 = \beta_3 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}$

Agora, podemos ver que multiplicando K_1 e K_2 , obtemos K_3 ,

$$\frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}$$

, portanto,

$$K_f = K_1 \cdot K_2 \cdot K_n$$

Outra constante importante é a de dissociação do complexo:

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

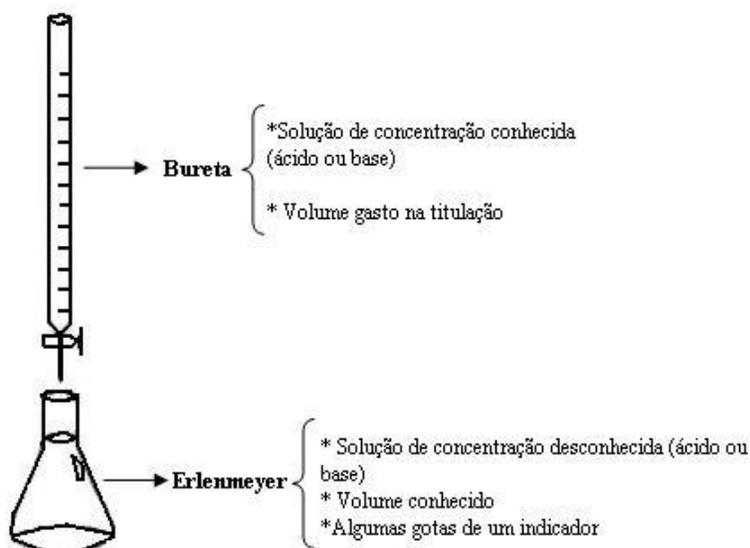
. Lembrando que os complexos são substâncias muito estáveis, então não tendem a se dissociar e se formam facilmente.

11 Soluções com múltiplos equilíbrios

Uma situação que pode ocorrer é a de adicionar várias substâncias e envolver todos os equilíbrios apresentados anteriormente, serão apresentados 2 exemplos: 1- Primeiro adiciona-se nitrato de prata e cloreto de sódio, isso irá formar um precipitado de cloreto de prata, portanto envolve o equilíbrio de solubilidade. Depois adiciona hidróxido de amônio e isso irá formar um complexo entre a amônia e a prata, dissolvendo o precipitado e formando o complexo $[Ag(NH_3)_2]^+$. A dissolução ocorre porque o complexo é muito mais estável. A constante global é a multiplicação da constante de solubilidade e da constante do complexo. 2- São adicionados cloreto de cálcio e carbonato de sódio, formando um precipitado de carbonato de cálcio, depois adiciona ácido clorídrico, que dissolve o precipitado, pois o íon carbonato provém de um ácido fraco e tende a se ligar com o H_3O^+ e isso dissolve o precipitado.

12 Titulação

A titulação é um método analítico, que serve para análise química, identificar e quantificar substâncias, e é amplamente utilizados, por ser um método relativamente simples e de fácil execução. Existem vários tipos de titulação, que envolvem os equilíbrios anteriormente apresentados e também o equilíbrio eletroquímico. Os instrumentos utilizados são apresentados na imagem abaixo.



Numa titulação, o interesse é determinar a concentração do titulado, normalmente, utiliza-se um indicador e a solução titulante tem sua concentração determinada de modo muito preciso com um padrão primário (substância sólida-para poder ser pesada-, que não absorve água), então o titulante é titulado antes do processo, isso tem que ser feito periodicamente, pois pode evaporar, absorver água, então sua concentração pode se alterar um pouco. No ponto de equilíbrio, o número de mols do titulado é igual ao do titulante, utilizando uma equação genérica onde A é o titulado, T é o titulante e P é o produto: $aA + tT \rightleftharpoons P$, então:

$$n_A = n_T \cdot \frac{a}{t}$$

. Por exemplo na reação abaixo: $Ba(OH)_2 + 2HCl \rightleftharpoons BaCl_2 + H_2O$, pode-se ver que como tem 2 mols do ácido e 1 da base, no equilíbrio tem que ser $2n_b = n_a$. Como o número de mols é igual no ponto de equilíbrio, temos duas equações que podem ser utilizados para resolver os problemas, dependendo das informações fornecidas:

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

, onde M é molaridade(mol/L) e o volume pode estar qualquer unidade, pois vai cortar um com o outro,mas o padrão é litro.

$$\frac{m}{MM} = M \cdot V$$

, onde m=massa(g), MM= massa molar(g/mol), M=molaridade(mol/L) e V=volume(L), nesse caso tem que estar nessas unidades.

12.1 Exemplos de titulação

Agora vamos solucionar alguns problemas que envolvem titulação: 1- Uma amostra de NaOH de 38,76 mL, foi padronizada com 0,8124 g de ftalato ácido de potássio, qual é a molaridade do NaOH? Dados: $MM(\text{ftalato}) = 204,2 \text{ g/mol}$ e a reação é 1 mol de ácido para 1 mol de base. É uma titulação ácido- base para padronizar uma solução de base, como a reação é 1:1,

$$n_b = n_a$$

$$\text{então } M_b \cdot V_b = \frac{m}{MM}$$
$$M_b \cdot 0,03876 = \frac{0,8124}{204,2}$$

$$M_b = 0,103 \text{ mol/L}$$

. 2- Foi realizada a análise de um vinagre(composto por ácido acético diluído em água), sendo que uma amostra de 25 mL foi diluída em 250 mL de água e foi pego 50 mL dessa solução e titulado com o NaOH padronizado da questão anterior, sendo gasto um volume de 34,88 mL. Qual a porcentagem de ácido acético no vinagre(em relação massa/volume-m/v-)?

Também é uma reação ácido- base, muito utilizada para verificar se a acidez do vinagre está dentro do padrão, que é cerca de 4%, a reação que ocorre é a seguinte: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$, como pode ser visto a relação é um para um, então:

$$\frac{m_a}{MM_a} = M_b \cdot V_b$$

$$\text{Dados: } M_b = 0,103 \text{ mol/L, } MM_a = 60 \text{ g/mol } \frac{m_a}{60} = 0,103 \cdot 0,03488$$

$$m_a = 0,2156 \text{ g}$$

Como a amostra inicial foi diluída, temos que saber a massa de ácido acético nela, questões com diluição requerem mais **atenção**. Como tem 0,2156 g em 50 mL, em 250 mL vai ter x(é uma regra de 3): $x = \frac{0,2156 \cdot 250}{50}$

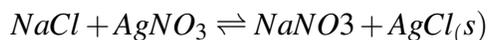
$x = 1,078 \text{ g}$. Mas a questão ainda não está resolvida, pois quer saber em %, então sabemos que tem essa massa em 25 mL, em 100 mL(que funciona para obter em porcentagem) é y(novamente uma regra de 3):

$$y = \frac{1,078 \cdot 100}{25}$$

$$y = 4,31\% (m/v)$$

3- Uma solução de NaCl(soro fisiológico) de 10,00 mL, foi titulada com AgNO_3 de concentração 0,126 mol/L e o volume gasto foi 12,21 mL. Qual é a porcentagem de NaCl(m/v)? Dado: $MM_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g/mol}$

É uma titulação de precipitação, pois ocorre a seguinte reação:



. Pode-se perceber que a reação é 1:1, e o método de resolução é igual ao dos anteriores, o que muda é o que está ocorrendo, em vez de uma neutralização, é uma precipitação.

$$\begin{aligned}n_{NaCl} &= n_{AgNO_3} \\ \frac{m_{NaCl}}{MM_{NaCl}} &= M_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} \\ \frac{m}{58,5} &= 0,126 \cdot 0,01221 \\ m &= 0,0900g\end{aligned}$$

Como foi pedido em porcentagem, calcula quanto teria em 100 mL (que equivale a porcentagem), sendo que a massa encontrada está em 10,00 mL, novamente uma regra de 3, $x = \frac{0,090 \cdot 100}{10,00}$

Portanto,

$$x = 0,90\% (m/v)$$

. Essa concentração é a encontrada no rótulo do soro fisiológico.

4- A água dura é a que apresenta íon cálcio, magnésio, entre outros, sendo que este efeito é prejudicial, pois o cálcio pode reagir e precipitar, formando obstruções em encanamentos, além de poder reagir com sabões, fazendo com que estes percam a utilidade. Uma amostra de 20,00 mL de água apresenta carbonato de cálcio e foi titulada com EDTA de concentração 0,00125 mol/L e foi gasto 18,34 mL, qual é a molaridade de carbonato de cálcio na água? Uma água é considerada dura quando tem concentração acima de 150 mg/L de carbonato de cálcio, essa água é considerada dura? Dado: $MM_{CaCO_3} = 100,0g/mol$

Está é uma titulação de complexação, sendo que o EDTA (etilenodiaminotetracético) é uma das principais substâncias utilizadas para titulações de complexação, pois é um ligante polidentado e forma complexos muito estáveis. A reação que ocorre é: $Ca + EDTA \rightleftharpoons Ca - EDTA$, e a relação é 1:1.

$$\text{Portanto, } M_{CaCO_3} \cdot V_{CaCO_3} = M_{EDTA} \cdot V_{EDTA}$$

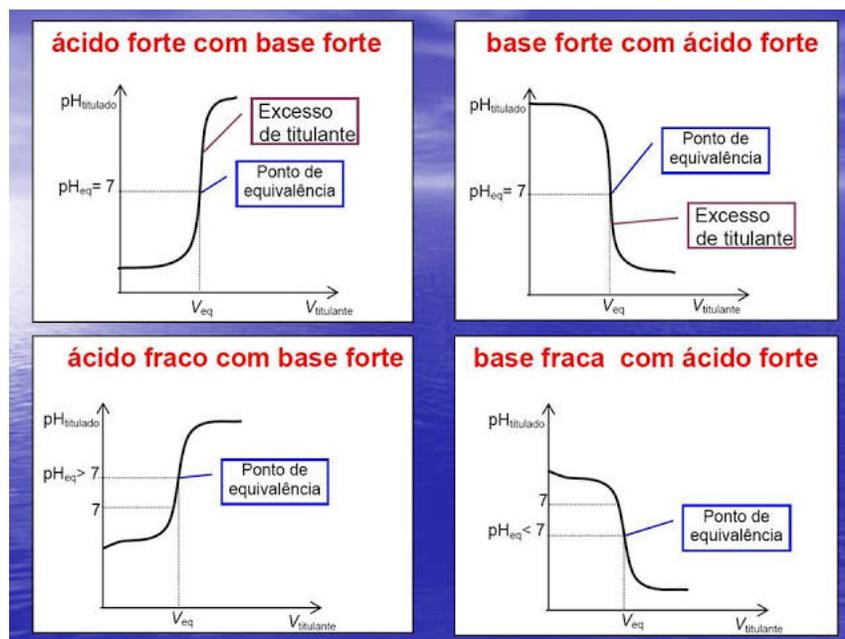
$$M \cdot 20,00 = 0,00125 \cdot 18,34$$

$$M = 0,000115 mol/L \text{ Como 1 mol tem 100,0 g, 0,000115 terá } x: x = 0,000115 \cdot 100,0$$

$x = 0,114g$, como é a quantidade em 1 L, basta transformar para mg e obtém: $114mg/L$, portanto a amostra não é classificada como dura.

12.2 Curvas de titulação

Outra representação importante são as curvas de titulação, vamos mostrar a forma do gráfico e como calcular os pontos mais importantes da curva para: ácido forte com base forte e vice versa, ácido fraco com base forte, ácido forte com base fraca e da titulação de precipitação. A figura abaixo mostra a forma dos gráficos de titulação ácido- base.



Para ter uma noção do gráfico e saber informações, existem 4 regiões na curva que tem que calcular, que são:

- 1-antes de iniciar;
- 2-antes do ponto de equivalência (ponto onde as concentrações são iguais);
- 3-no ponto de equivalência;
- 4-depois do ponto de equivalência.

ácido forte com base forte

Vamos mostrar através da resolução de um exemplo: Considere a titulação de 50,00 mL de HCl 0,1000 mol/L com uma solução de NaOH 0,1000 mol/L. Calcule o pH após a adição de 0,0 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 100,00 mL da base.

Primeiro tem que saber o ponto de equivalência, então faz: $M(HCl) \cdot V(HCl) = M(NaOH) \cdot V(NaOH)$

$$0,1000 \cdot 50,00 = 0,1000 \cdot V(NaOH)$$

$V(\text{NaOH}) = 50,00\text{mL}$, o que é meio óbvio, pois as concentrações são iguais.

Agora, no primeiro ponto, não há presença de base, então o pH só depende do ácido que é forte e $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1000\text{mol/L}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 1,0$$

No segundo ponto, em 25,00 mL, estamos antes do ponto de equivalência, então tem excesso de ácido forte, então o pH ainda é ácido.

A concentração de ácido em excesso é:

$$[\text{HCl}]^* = [\text{H}_3\text{O}^+]* = \frac{M_a \cdot V_a - M_b \cdot V_b}{V_t}$$

, sendo que V_t = volume total.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,1000 \cdot 0,050 + 0,1000 \cdot 0,025}{0,075}, [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,33 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\log(3,33 \cdot 10^{-2}),$$

$$\text{pH} = 1,48$$

Quando o volume da base é 50,00 mL, todo o ácido e toda a base reagiram resultando em sal e água, sendo assim, a concentração de $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$, e o

$$\text{pH} = 7,0$$

E a concentração do sal é: $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{M_a \cdot V_a}{V_t}$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{0,1000 \cdot 0,050}{0,100}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,05\text{mol/L}.$$

No último volume, 100,00 mL, estamos após o ponto de equivalência e temos um excesso de base, tornando o pH básico.

$$[\text{OH}^-] = \frac{M_b \cdot V_b - M_a \cdot V_a}{V_t}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1000 \cdot 0,100 - 0,1000 \cdot 0,050}{0,150}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,0333\text{mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(0,0333), \text{pOH} = 1,48 \text{ e } \text{pH} = 12,52$$

A de uma base forte por um ácido forte é semelhante, só que começa básica, com excesso de base, passa pelo ponto de equivalência, onde é neutro e por fim tem excesso de ácido, tornando a solução ácida.

ácido fraco com base forte

Calcule o pH da titulação de CH_3COOH 0,100 mol/L de 50,00 mL com NaOH 0,100 mol/L, após a adição de 0,0 mL; 25,00 mL; 50,00 mL e 75,00 mL. Dado $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

No primeiro ponto, não foi adicionado nada de base, então só depende do ácido, porém o ácido é fraco e não se ioniza totalmente. A reação é: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$, a concentração hidrônio e do acetato é x e do ácido acético é 0,100-x, utilizando o $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$.

Substituído, $K = \frac{x^2}{0,100-x}$, como 0,100 \gg x, no denominador fica só 0,100, e: $1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,100}$, portanto: $[H_3O^+] = x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}}$

$$[H_3O^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log(1,34 \cdot 10^{-3})$$

$$pH = 2,87.$$

No segundo ponto, estamos antes do ponto de equivalência, então tem excesso de ácido que não reagiu e o sal formado faz hidrólise, temos uma situação de solução tampão, ácido e sal de mesmo ânion. Então tem que calcular as concentrações e depois aplicar na equação de Henderson-Hasselbach. $[CH_3COOH]^* = \frac{M_a \cdot V_a - M_b \cdot V_b}{V_t}$

$$[CH_3COOH]^* = \frac{0,100 \cdot 0,050 - 0,100 \cdot 0,025}{0,075}$$

$$[CH_3COOH]^* = 3,33 \cdot 10^{-2}.$$

A concentração do sal é: $[CH_3COO^-] = [Na^+] = \frac{M_b \cdot V_b}{V_t}$

$$[CH_3COO^-] = [Na^+] = \frac{0,100 \cdot 0,025}{0,075}$$

$$[CH_3COO^-] = [Na^+] = 3,33 \cdot 10^{-2}.$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{3,33 \cdot 10^{-2}}{3,33 \cdot 10^{-2}}\right)$$

$$pH = 4,75$$

O terceiro ponto, 50,00 mL, é o ponto de equivalência, porém o sal faz hidrólise básica, então o pH já começa a ser básico.

Portanto, tem saber a concentração do sal e calcular a constante de hidrólise.

$$[CH_3COO^-] = [Na^+] = \frac{M_a \cdot V_a}{V_t}$$

$$[CH_3COO^-] = [Na^+] = \frac{0,100 \cdot 0,050}{0,100} = 0,050 \text{ mol/L}.$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}}$$

$$K_h = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

Esse sal faz hidrólise básica, libera hidroxila e ácido acético, considerando a concentração dos dois igual a x e utilizando $K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$ e substituindo:

$$K_h = \frac{x^2}{0,05}$$

$$x = [OH^-] = 5,27 \cdot 10^{-6} \text{ e } pH = 8,72 \text{ (maior que 7, como esperado).}$$

O último volume analisado é 75,00 mL, após o ponto de equivalência, onde tem excesso de base e o sal que faz hidrólise, porém esta não afeta mais de forma relevante o pH, por ter efeito bem menor do que o excesso da base, então pode ser desprezado, calculando o excesso de base: $[OH^-]^* = \frac{M_b \cdot V_b - M_a \cdot V_a}{V_t}$

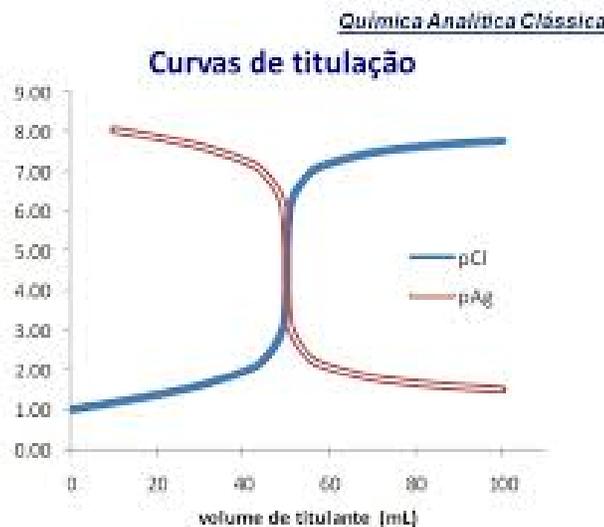
$$[OH^-] = \frac{0,100 \cdot 0,075 - 0,100 \cdot 0,050}{0,125} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pOH = 1,75 \text{ e } pH = 12,30.$$

A titulação de uma base fraca com um ácido forte é muito semelhante, começa só com a base, onde o pH depende da constante de ionização, depois forma o tampão, no ponto de equivalência faz hidrólise, só que ela é ácida e termina com excesso de ácido.

precipitação

A curva de uma titulação tem o seguinte aspecto



Considere uma titulação de 100,00 mL de solução de NaCl 0,100 mol/L com solução de $AgNO_3$ 0,100 mol/L. Calcule o pCl e o pAg, após adição de 0,0 mL; 90,0 mL; 100,0 mL e 100,1 mL de $AgNO_3$. Dado $K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-10}$

Temos o seguinte equilíbrio de precipitação: $AgCl_s \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$, que tem o seguinte: $K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$, se aplicarmos -log nessa equação, obtemos:

$$pK_{ps} = pAg + pCl$$

E utilizamos o pCl e o pAg, para fazer o gráfico

No volume inicial, igual a 0,0 mL, só depende do NaCl, sendo $[NaCl] = [Cl^-] = 0,100 mol/L$

pCl= 1,0

pAg= indeterminado (pois não foi adicionado nada).

O segundo ponto é 90,0 mL, antes do ponto de equivalência, então temos um excesso de cloreto, $[Cl^-]^* = \frac{M_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} - M_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}}{V_t}$, $[Cl^-]^* = \frac{0,100 \cdot 100,0 - 0,100 \cdot 90,0}{190}$

$$[Cl^-]^* = 5,26 \cdot 10^{-3}$$

$$pCl = -\log(5,26 \cdot 10^{-3}) = 2,28.$$

$$pAg + pCl = 10,0 \rightarrow pAg = 7,72.$$

O terceiro volume, 100,0 mL, o ponto de equivalência, portanto: $K_{ps} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$

E a concentração de íons prata é igual a dos íons cloreto, então: $K_{ps} = s^2$

$$s = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}}$$

$$[Cl^-] = [Ag^+] = 1,0 \cdot 10^{-5} mol/L$$

$$pAg = pCl = 5,0$$

O volume de 100,01 mL está após o ponto de equivalência, portanto tem excesso de íons Ag, então: $[Ag^+]^* = \frac{M_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+} - M_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-}}{V_t}$

$$[Ag^+]^* = \frac{0,100 \cdot 100,1 - 0,100 \cdot 100,0}{200,1} = 4,997 \cdot 10^{-5}$$

$$pAg = 4,30 \text{ e } pCl = 5,70$$

Como visto, existem muitas finalidades e muitas formas de explorar o equilíbrio em meio aquoso e ele está presente no nosso dia a dia.