



QUÍMICA

A Ciência Central

9ª Edição

Capítulo 17

Aspectos adicionais dos equilíbrios aquosos

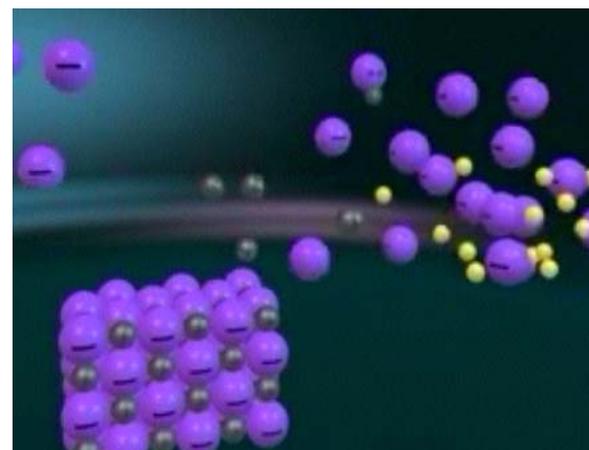
David P. White

O efeito do íon comum

- A solubilidade de um sal parcialmente solúvel diminui quando um íon comum é adicionado.
- Considere o equilíbrio estabelecido quando o ácido acético, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ é adicionado à água.
- No equilíbrio, H^+ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ estão se movimentando constantemente para dentro e para fora da solução, mas as concentrações dos íons são constantes e iguais.

O efeito do íon comum

- Considere a adição de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, que é um íon comum. (A fonte de acetato poderia ser um eletrólito forte como o $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.)
- Conseqüentemente, a $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ aumenta e o sistema não está mais em equilíbrio.
- Então, a $[\text{H}^+]$ deve diminuir.



Soluções-tampão

Composição e ação das soluções-tampão

- Um tampão consiste em uma mistura de ácido fraco (HX) e sua base conjugada (X^-):



- A expressão K_a é

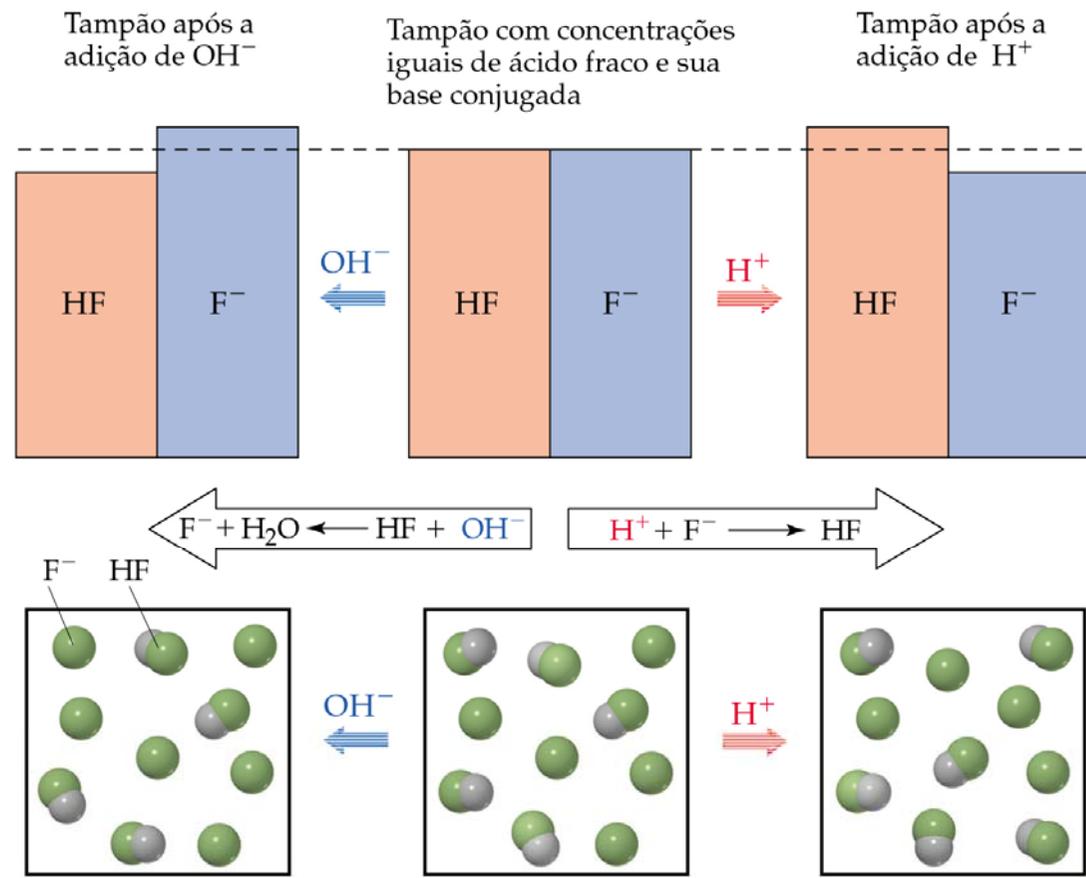
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$
$$\therefore [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}$$

Soluções-tampão

Composição e ação de soluções-tampão

- Um tampão resiste a uma variação de pH quando uma pequena quantidade de OH^- ou H^+ é adicionada.
- Quando OH^- é adicionado ao tampão, o OH^- reage com HX para produzir X^- e água. Mas a razão $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ permanece mais ou menos constante, então, o pH não é alterado significativamente.
- Quando H^+ é adicionado ao tampão, X^- é consumido para produzir HX . Mais uma vez, a razão $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ é mais ou menos constante, então o pH não se altera significativamente.

Soluções-tampão



Soluções-tampão

Capacidade de tampão e pH

- 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 composição do tampão.
- Quanto maiores são as quantidades de pares ácido-base conjugados, maior é a capacidade do tampão.
- O pH do tampão depende da K_a .
- Se K_a é pequena (por ex., se a concentração de ácido não dissociado no equilíbrio é próxima da concentração inicial), então

Soluções-tampão

Capacidade de tampão e pH

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

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

Adição de ácidos ou bases fortes aos tampões

- Quebramos o cálculo em duas partes: estequiométrico e equilíbrio.

Adição de ácidos ou bases fortes aos tampões

- A quantidade de ácido ou base forte adicionada resulta em uma reação de neutralização :

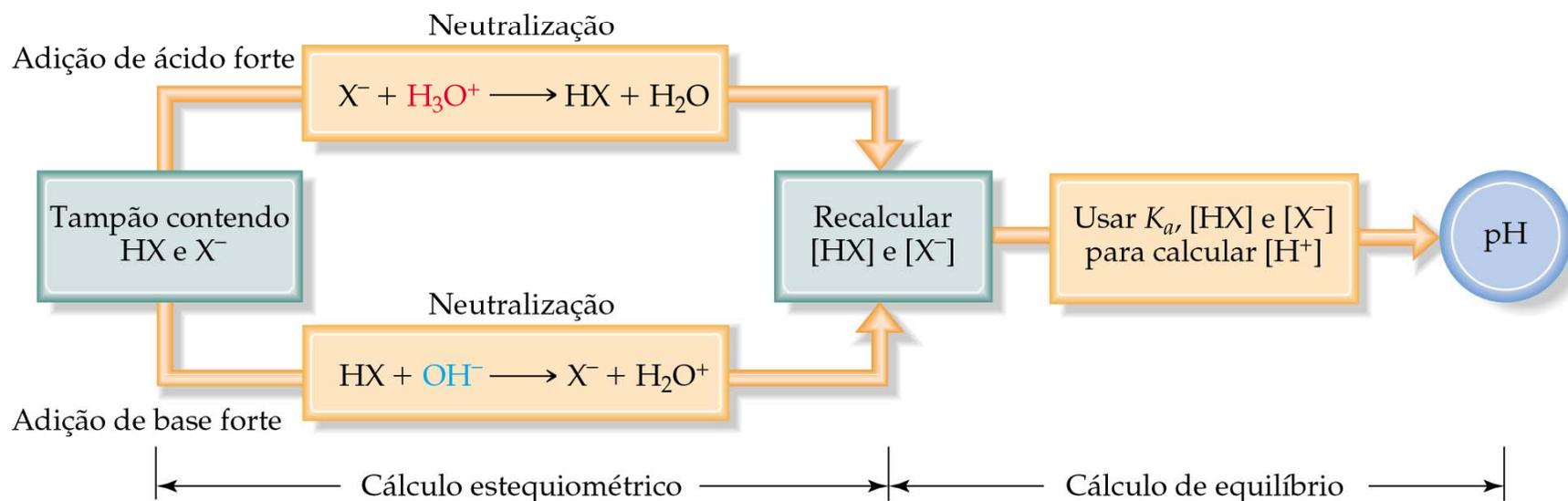


- Sabendo-se quanto de H_3O^+ ou de OH^- foi adicionado (estequiometricamente), sabemos quanto de HX ou X^- é formado.
- Com as concentrações de HX e X^- (observe a variação no volume da solução) podemos calcular o pH a partir da equação de Henderson-Hasselbalch.

Soluções-tampão

Adição de ácidos ou bases fortes aos tampões

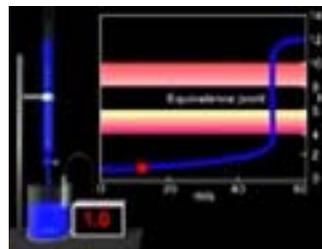
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$



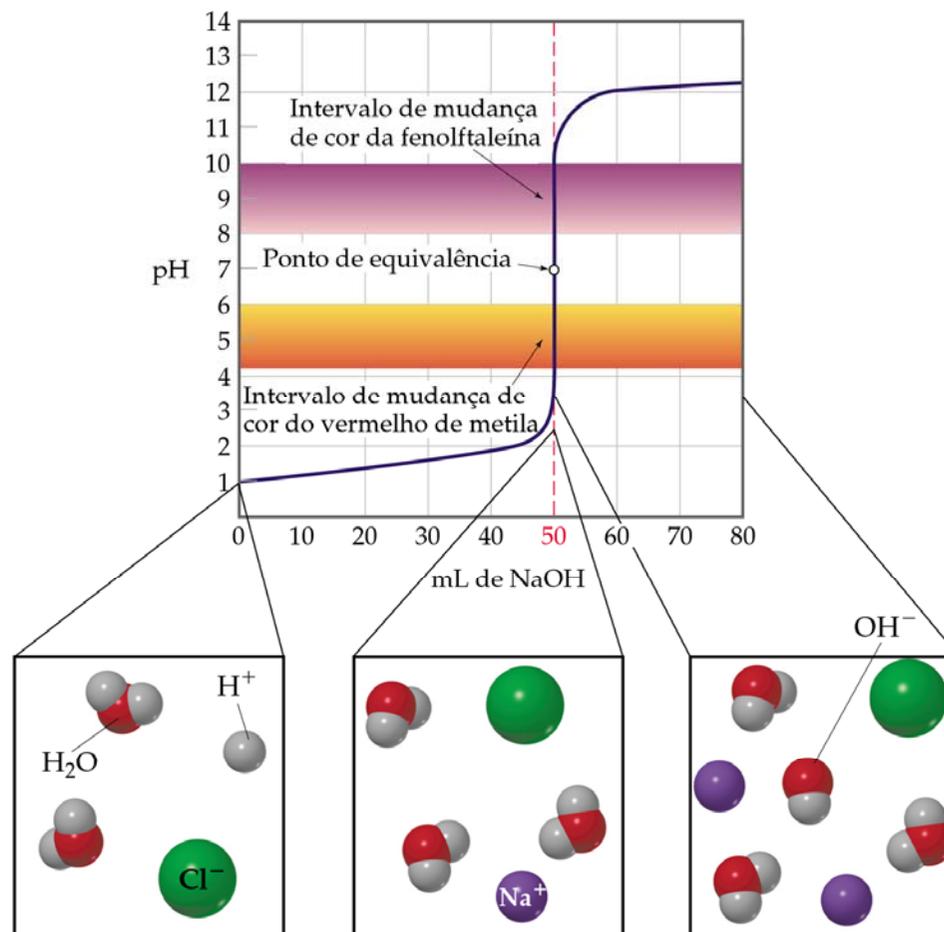
Titulações ácido-base

Titulações ácido forte-base forte

- Um gráfico de pH *versus* volume de ácido (ou base) adicionado é chamado de curva de titulação.
- Considere a adição de uma base forte (por exemplo, NaOH) a uma solução de um ácido forte (por exemplo, HCl).
 - Antes de qualquer base ser adicionada, o pH é dado pela solução do ácido forte. Portanto, $\text{pH} < 7$.
 - Quando a base é adicionada, antes do ponto de equivalência, o pH é dado pela quantidade de ácido forte em excesso. Portanto, $\text{pH} < 7$.



Titulações ácido-base



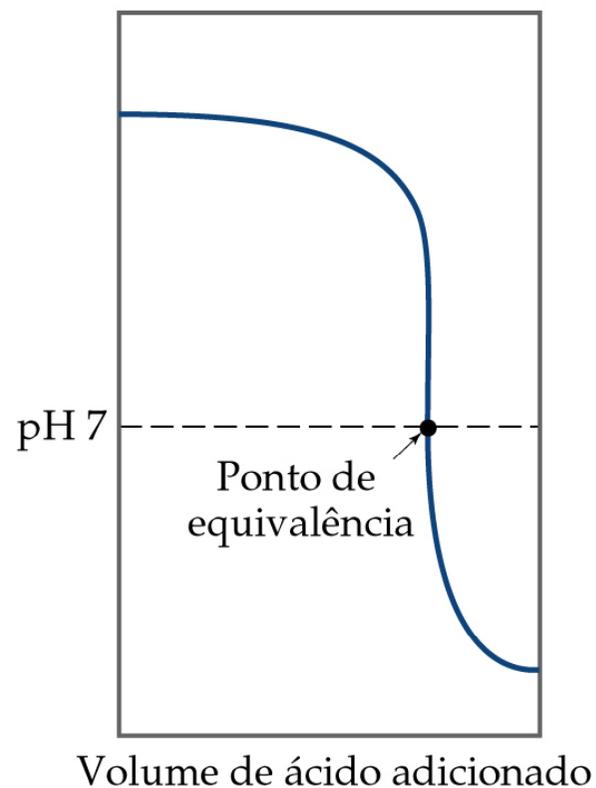
Titulações ácido-base

Titulações de ácido forte-base Forte

- No ponto de equivalência, a quantidade de base adicionada é estequiometricamente equivalente à quantidade de ácido originalmente presente. Portanto, o pH é determinado pela solução de sal. Portanto, $\text{pH} = 7$.
- Considere a adição de uma base forte (por exemplo, NaOH) a uma solução de um ácido forte (por exemplo, HCl).
- Sabemos que o pH no ponto de equivalência é 7,00.
- Para detectar o ponto equivalência, usamos um indicador que muda de cor quando próximo a 7,00.

Titulações ácido-base

Titulações de ácido forte-base Forte



Titulações ácido-base

Titulações de ácido forte-base forte

- O ponto de equivalência em uma titulação é o ponto no qual o ácido e a base estão presentes em quantidades estequiométricas.
- O ponto final em uma titulação é o ponto observado.
- A diferença entre o ponto de equivalência e o ponto final é chamada de erro de titulação.
- A forma de uma curva de titulação de base forte-ácido forte é muito parecida com a forma de uma curva de titulação ácido forte-base forte.
- Inicialmente, a base forte está em excesso, logo o $\text{pH} > 7$.

Titulações ácido-base

Titulações de ácido forte-base forte

- À medida que o ácido é adicionado, o pH diminui, mas ainda é maior que 7.
- No ponto de equivalência, o pH é dado pela solução do sal (neste caso, o $\text{pH} = 7$).
- Após o ponto de equivalência, o pH é dado pelo ácido forte em excesso, logo, o $\text{pH} < 7$.

Titulações ácido-base

Titulações de ácido fraco-base forte

- Considere a titulação do ácido acético, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ com NaOH .
- Antes de qualquer base ser adicionada, a solução contém apenas ácido fraco. Conseqüentemente, o pH é dado pelo cálculo do equilíbrio.
- À medida que a base forte é adicionada, a base forte consome uma quantidade estequiométrica de ácido fraco:

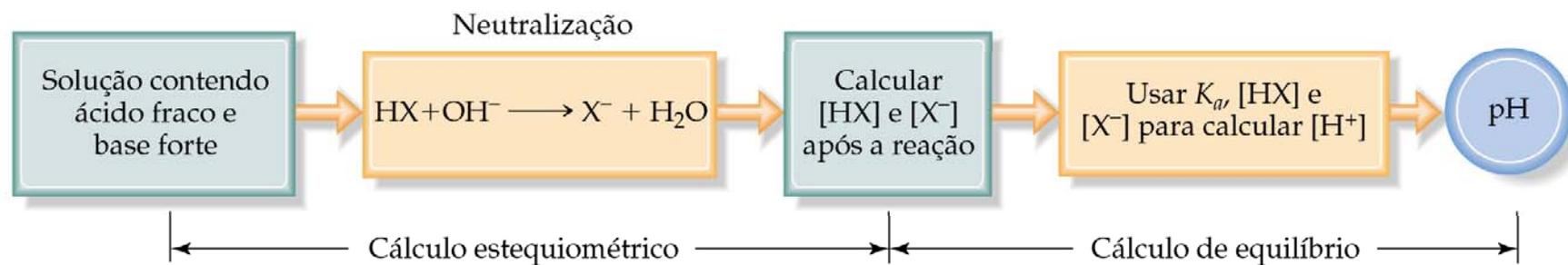


Titulações ácido-base

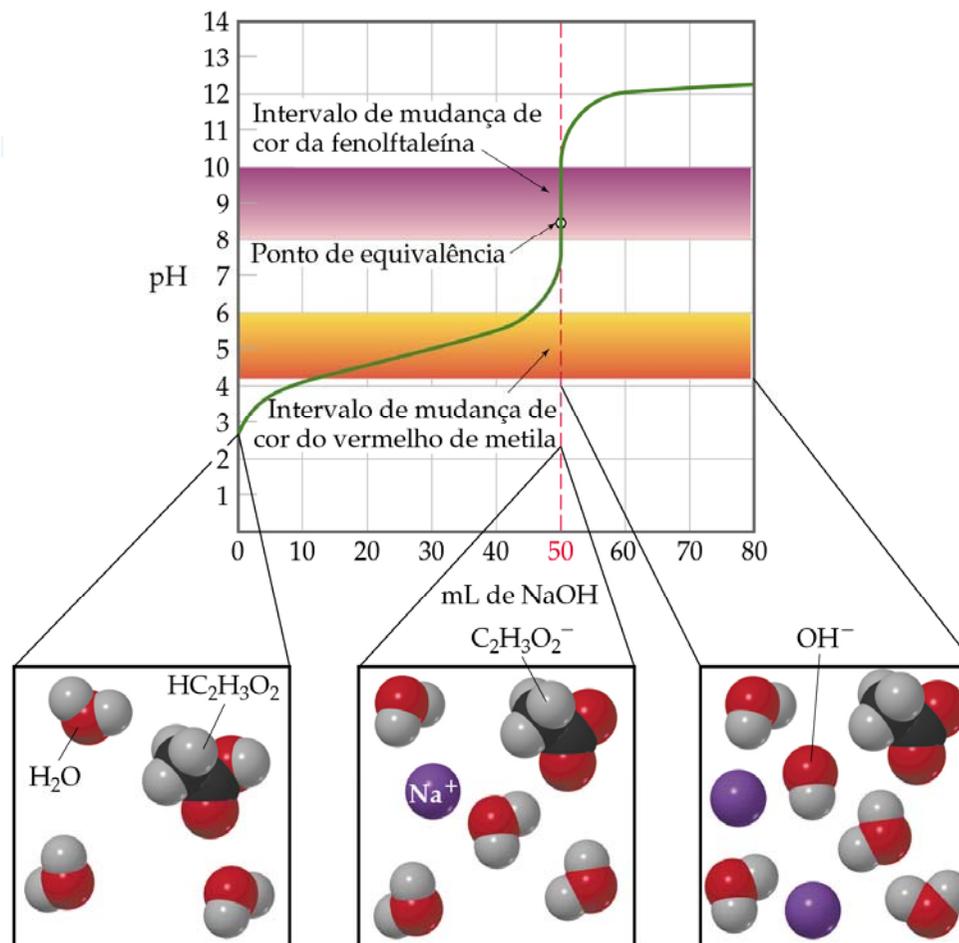
Titulações de ácido fraco-base forte

- Existe um excesso de ácido antes do ponto de equivalência.
- Conseqüentemente, temos uma mistura do ácido fraco e sua base conjugada.
 - O pH é dado pelo cálculo do tampão.
 - Primeiro a quantidade de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ produzida é calculada, bem como a quantidade de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ consumido. (Estequiometricamente.)
 - Então o pH é calculado usando as condições de equilíbrio. (Henderson-Hasselbalch.)

Titulações ácido-base



Titulações ácido-base

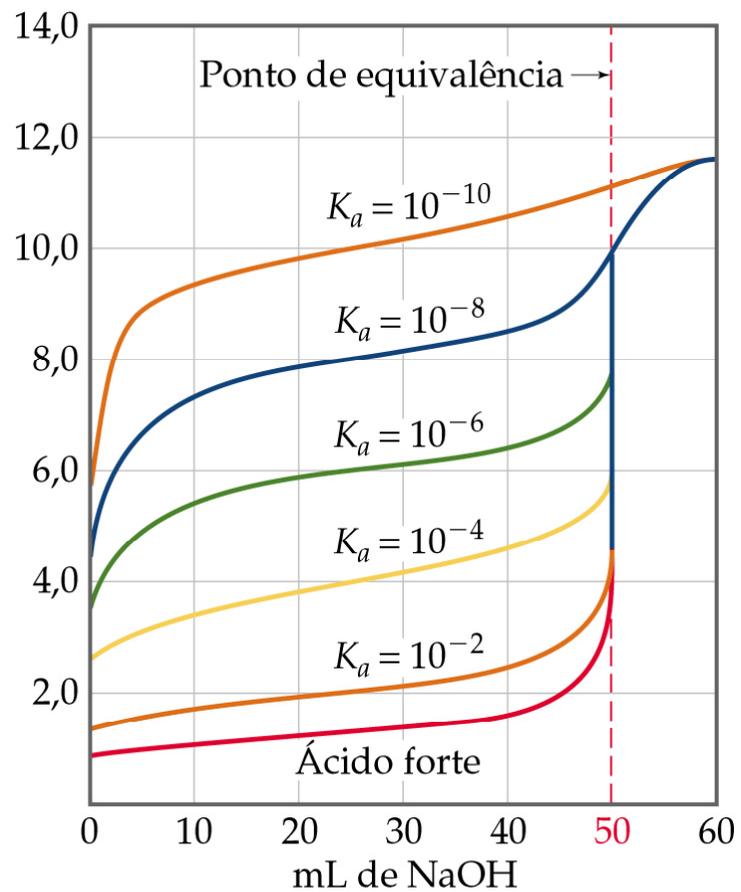


Titulações ácido-base

Titulações ácido fraco-base forte

- No ponto de equivalência, todo o ácido acético foi consumido e todo o NaOH foi consumido. No entanto, foi produzido $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$.
 - Conseqüentemente, o pH é dado pela solução de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$.
 - Isto significa que o $\text{pH} > 7$.
 - Mais importante, $\text{pH} \neq 7$ para uma titulação ácido fraco-base forte.
- Após o ponto de equivalência, o pH é dado pela base forte em excesso.
- O ponto de equivalência é determinado pela K_a do ácido.

Titulações ácido-base

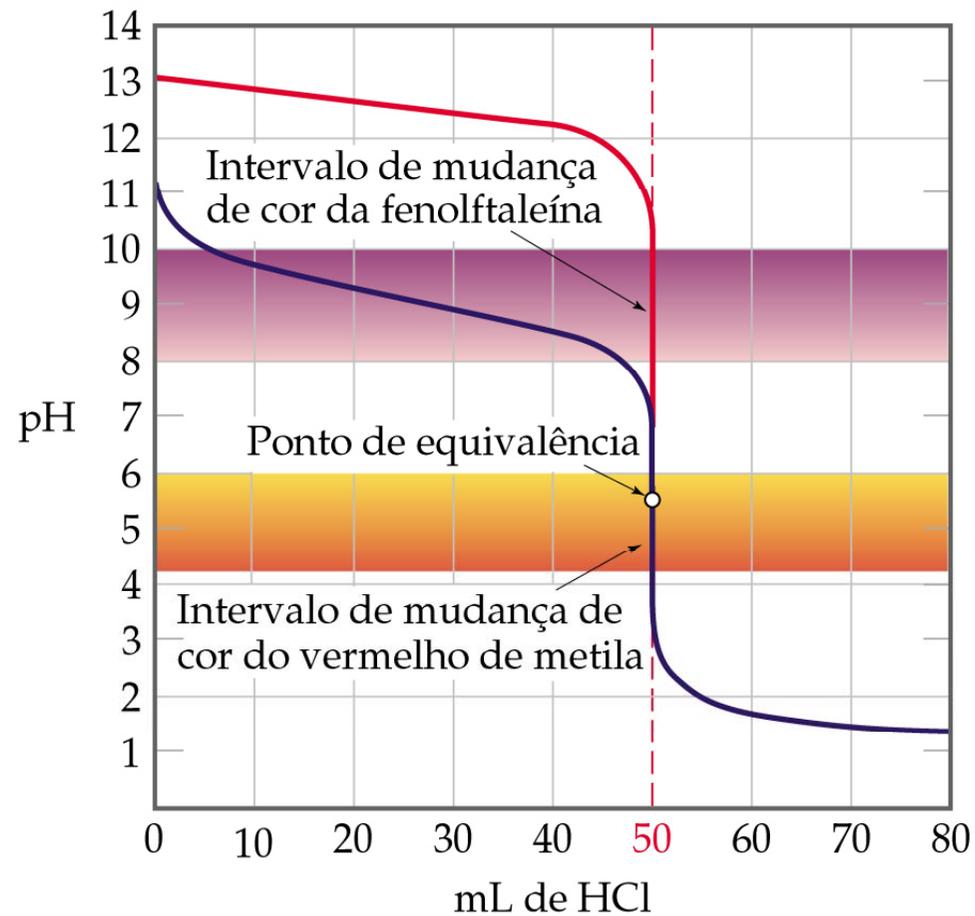


Titulações ácido-base

Titulações ácido fraco-base forte

- Para uma titulação ácido forte-base forte, o pH inicia a menos de 7 e gradualmente aumenta à medida que a base é adicionada.
- Próximo ao ponto de equivalência, o pH aumenta dramaticamente.
- Para uma titulação ácido fraco-base forte, a elevação inicial de pH é mais abrupta do que o caso de ácido forte-base forte.
- Entretanto, existe um nivelamento devido aos efeitos do tampão.

Titulações ácido-base



Titulações ácido-base

Titulações ácido fraco-base forte

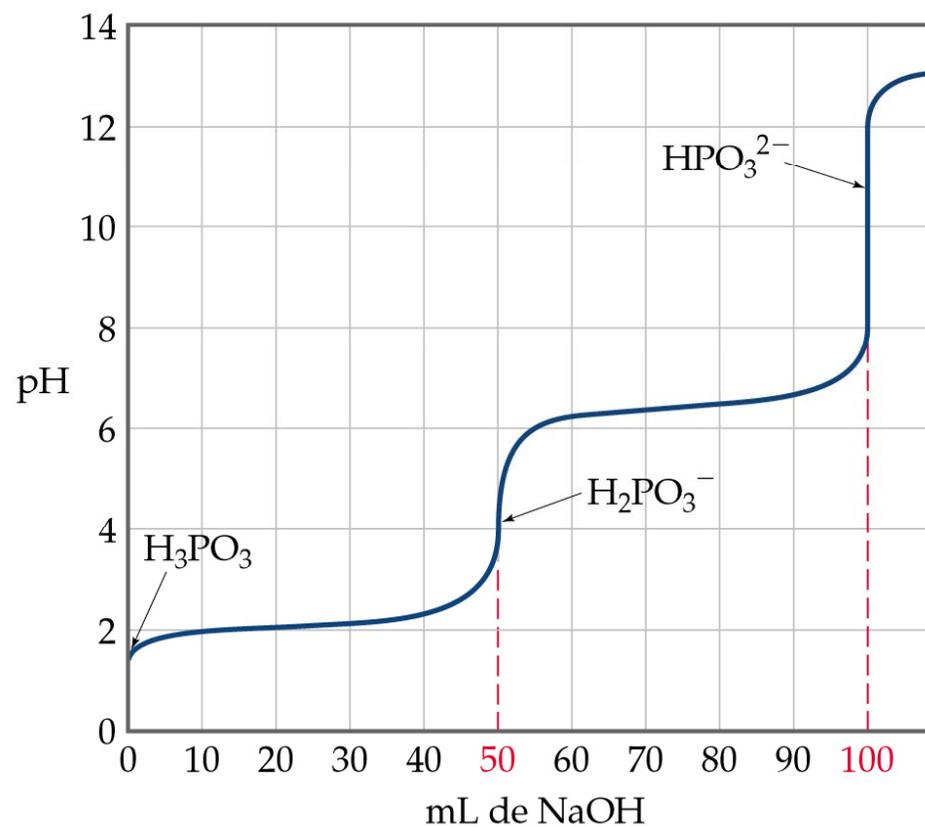
- O ponto de inflexão não é tão abrupto para uma titulação ácido fraco-base forte.
- A forma das duas curvas após o ponto de equivalência é a mesma porque o pH é determinado pela base forte em excesso.
- Duas características das curvas de titulação são afetadas pela força do ácido:
 - a quantidade da elevação inicial no pH e
 - o comprimento do ponto de inflexão na equivalência.

Titulações ácido-base

Titulações de ácidos polipróticos

- Em ácidos polipróticos, cada próton ionizável dissocia-se em etapas.
- Conseqüentemente, em um titulação existem n pontos de equivalência correspondentes a cada próton ionizável.
- Na titulação do H_3PO_3 com NaOH .
 - O primeiro próton dissocia-se para formar H_2PO_3^- .
 - Então, o segundo próton dissocia-se para formar HPO_3^{2-} .

Titulações ácido-base



Equilíbrios de solubilidade

A constante do produto de solubilidade, K_{ps}

- Considere



- para o qual

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

- K_{ps} é o produto de solubilidade. (O BaSO_4 é ignorado, uma vez que é um sólido puro, logo, sua concentração é constante.)

Equilíbrios de solubilidade

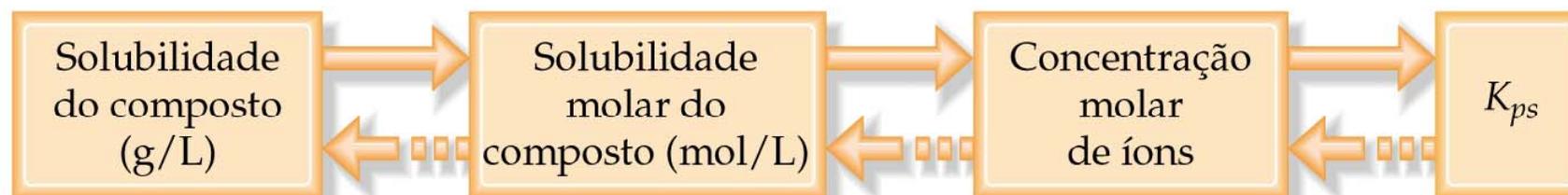
A constante do produto de solubilidade, K_{ps}

- Em geral: o produto de solubilidade é a concentração em quantidade de matéria dos íons elevados às sua potências estequiométricas.
- A solubilidade é a quantidade (gramas) da substância que se dissolve para formar uma solução saturada.
- A solubilidade molar é a quantidade de matéria do soluto dissolvida para formar um litro de solução saturada.

Equilíbrios de solubilidade

Solubilidade e K_{ps}

- Para converter solubilidade em K_{ps}
- a solubilidade precisa ser convertida em solubilidade molar (através da massa molar);
- a solubilidade é convertida na concentração em quantidade de matéria de íons no equilíbrio (cálculo do equilíbrio),
- K_{ps} é o produto da concentração de íons no equilíbrio.



Fatores que afetam a solubilidade

Efeito do íon comum

- A solubilidade diminui quando um íon comum é adicionado.
- Isto é uma aplicação do princípio de Le Châtelier:



- À medida que se adiciona F^{-} (do NaF , por exemplo), o equilíbrio desloca-se no sentido contrário ao aumento.
- Conseqüentemente, forma-se $\text{CaF}_2(s)$ e ocorre uma precipitação.
- À medida que se adiciona NaF ao sistema, a solubilidade do CaF_2 diminui.

Fatores que afetam a solubilidade

Solubilidade e pH

- Mais uma vez aplicamos o princípio de Le Châtelier:



- Se o F^{-} é removido, então o equilíbrio desloca-se no sentido da diminuição e o CaF_2 se dissolve.
- O F^{-} pode ser removido pela adição de um ácido forte:



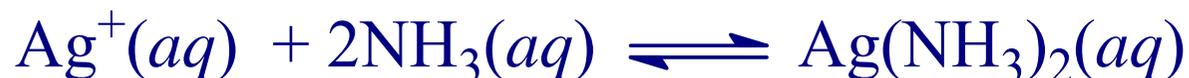
- À medida que o pH diminui, a $[\text{H}^{+}]$ e a solubilidade aumentam.
- O efeito do pH na solubilidade é dramático.



Fatores que afetam a solubilidade

Formação de íons complexos

- Considere a formação de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:



- O $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ é chamado de íon complexo.
- NH_3 (a base de Lewis ligada) é chamada de ligante.
- A constante de equilíbrio para a reação é chamada de constante de formação, K_f :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Fatores que afetam a solubilidade

Formação de íons complexos

- Considere a adição de amônia ao AgCl (precipitado branco):



- A reação global é



- Efetivamente, o $\text{Ag}^+(aq)$ foi removido da solução.
- Pelo princípio de Le Châtelier, a reação direta (a dissolução do AgCl) é favorecida.

Fatores que afetam a solubilidade

Formação de íons complexos

TABELA 17.1 Constantes de formação para alguns íons complexos metálicos em água a 25 °C

Íon complexo	K_f	Equação em equilíbrio
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,7 \times 10^7$	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq)$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1×10^{21}	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(aq)$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2,9 \times 10^{13}$	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(aq)$
CdBr_4^{2-}	5×10^3	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 4\text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(aq)$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	8×10^{29}	$\text{Cr}^{3+}(aq) + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(aq)$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	1×10^3	$\text{Co}^{2+}(aq) + 4\text{SCN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(aq)$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1×10^{25}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,2 \times 10^9$	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 6\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1×10^{35}	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1×10^{42}	$\text{Fe}^{3+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(aq)$

Fatores que afetam a solubilidade

Anfoterismo

- Óxidos anfóteros dissolverão tanto em um ácido forte como em uma base forte.
- Exemplos: os hidróxidos e óxidos de Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} e Sn^{2+} .
- Os hidróxidos geralmente formam íons complexos com quatro ligantes hidróxidos ligados ao metal:



- Os íons metálicos hidratados agem como ácidos fracos. Assim, o anfoterismo é interrompido.

Fatores que afetam a solubilidade

Anfoterismo

- Os íons metálicos hidratados agem como ácidos fracos. Assim, o anfoterismo é interrompido:



Precipitação e separação de íons



- Em qualquer momento, $Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$.
 - Se $Q < K_{ps}$, a precipitação ocorre até que $Q = K_{ps}$.
 - Se $Q = K_{ps}$, existe o equilíbrio.
 - Se $Q > K_{ps}$, o sólido se dissolve até que $Q = K_{ps}$.
- Baseado nas solubilidades, os íons podem ser removidos seletivamente das soluções.

Precipitação e separação de íons

- Considere uma mistura de $\text{Zn}^{2+}(aq)$ e $\text{Cu}^{2+}(aq)$. CuS ($K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$) é menos solúvel do que ZnS ($K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$), o CuS será removido da solução antes do ZnS .
- À medida que H_2S é adicionado à solução verde, forma-se CuS preto em uma solução incolor de $\text{Zn}^{2+}(aq)$.
- Quanto mais H_2S é adicionado, forma-se um segundo precipitado de ZnS branco.

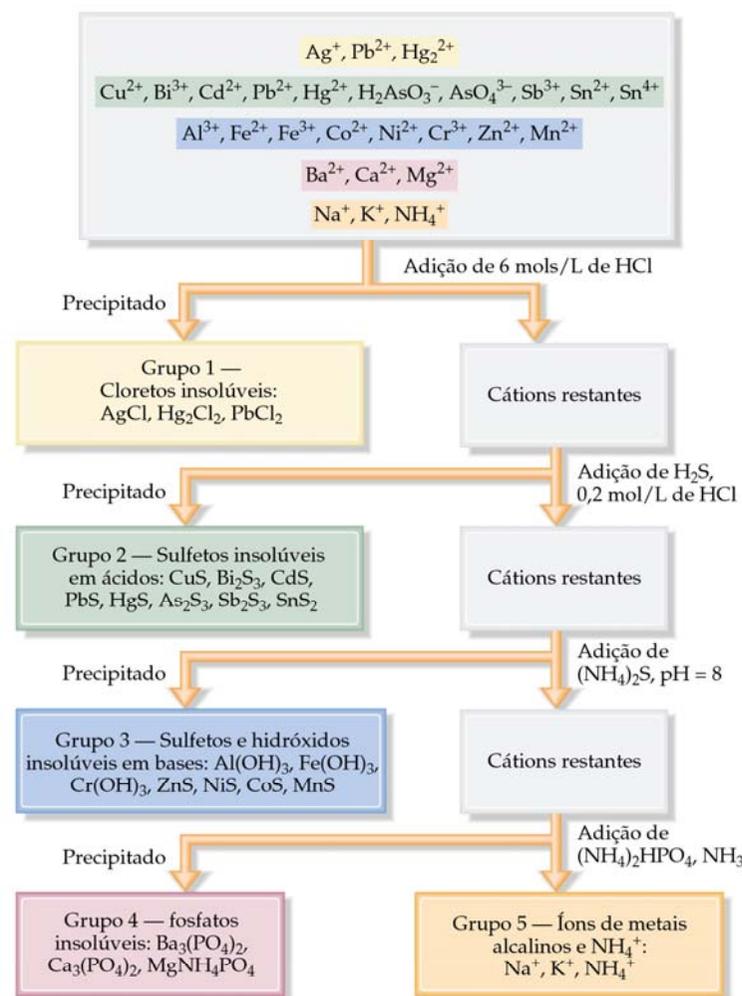
Precipitação e separação de íons

Precipitação seletiva de íons

- Os íons podem ser separados uns dos outros com base na solubilidades de seus sais.
- Exemplo: se HCl é adicionado a uma solução contendo Ag^+ e Cu^{2+} , a prata precipita (K_{ps} para AgCl é $1,8 \times 10^{-10}$) enquanto o Cu^{2+} permanece em solução.
- A remoção de um íon metálico de uma solução é chamada de *precipitação seletiva*.

Precipitação e separação de íons

- A análise qualitativa foi desenvolvida para detectar a presença de íons metálicos.
- A análise quantitativa foi desenvolvida para determinar quanto do íon metálico está presente.



Análise qualitativa para elementos metálicos

- Podemos separar uma mistura complicada de íons em cinco grupos:
 - Adicione HCl 6 mol/L para precipitar cloretos insolúveis (AgCl , Hg_2Cl_2 , e PbCl_2).
 - À mistura restante de cátions, adicione H_2S em HCl 0,2 mol/L para remover sulfetos insolúveis em ácido (por exemplo, CuS , Bi_2S_3 , CdS , PbS , HgS etc.).
 - À mistura restante, adicione $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ em pH 8 para remover sulfetos e hidróxidos insolúveis em base (por exemplo, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ZnS , NiS , CoS etc.).

Análise qualitativa para elementos metálicos

- À mistura restante, adicione $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para remover fosfatos insolúveis ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4).
- A mistura final contém íons de metais alcalinos e NH_4^+ .

Fim do Capítulo 17
Aspectos adicionais dos equilíbrios
aquosos