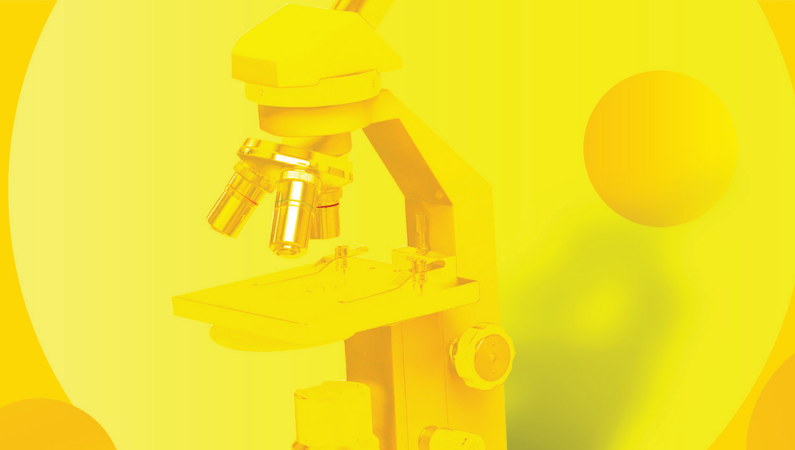


QUÍMICA

MÓDULO 2 QUÍMICA GERAL

CAPÍTULO 2.7 EQUILÍBRIO

B EQUILÍBRIO IÔNICO



EQUILÍBRIOS IÔNICOS

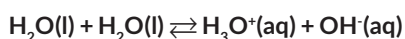
Os equilíbrios iônicos são os equilíbrios químicos que envolvem íons. Por exemplo, o último exercício de fixação do capítulo anterior mostrou um equilíbrio dessa natureza. Os equilíbrios iônicos seguem os mesmos princípios já estudados sobre a igualdade de velocidades, as constantes de equilíbrios, as concentrações constantes, bem como sobre os deslocamentos, previstos pelo Princípio de Le Chatelier.

Esses equilíbrios podem ocorrer em qualquer tipo de solução, seja aquosa ou não-aquosa. Entretanto, no ensino médio, ele fica restrito às soluções aquosas, pelo fato de serem as mais importantes, tanto no cotidiano quanto no domínio das pesquisas nas indústrias químicas. Neste capítulo serão estudados os **equilíbrios iônicos homogêneos** em meios aquosos.

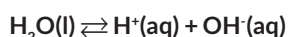
★ O EQUILÍBRIO IÔNICO DA ÁGUA PURA

A ideia aqui é analisar inicialmente o comportamento da água pura no que diz respeito ao seu próprio equilíbrio, quando ela se encontra na fase líquida. Posteriormente, algum soluto será adicionado a este solvente para formar a solução aquosa e, assim, poderemos comparar melhor as propriedades da solução obtida com as da água pura.

Medidas experimentais de condutibilidade elétrica mostram que a água, quando pura (ou mesmo quando usada como solvente), se ioniza numa extensão muito pequena, originando o equilíbrio iônico descrito por:

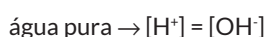


ou, de modo simplificado:

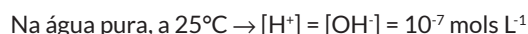


Nesse equilíbrio de auto-ionização da água, a reação no sentido direto é endotérmica. Assim, pelo princípio de Le Chatelier, quando o equilíbrio se encontrar em temperaturas mais altas, deverá mostrar constantes de equilíbrio com valores maiores. Inversamente, em temperaturas mais baixas, as constantes de equilíbrio serão menores.

Portanto, é interessante lembrar que, na água pura, as **concentrações** dos íons H^+ e OH^- no equilíbrio **variam com a temperatura**, mas serão sempre **iguais entre si**:

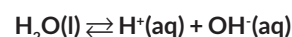


A 25°C, as concentrações em mols/L de H^+ e OH^- na água pura são iguais a 10^{-7} mols L^{-1} .



★ O PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA (K_w)

Considerando o equilíbrio da água com seus íons:



sua constante de ionização a 25°C é representada por K_w , sendo expressa por:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

$$K_w = (10^{-7}) \times (10^{-7}) \rightarrow K_w = 10^{-14}$$

Embora as concentrações dos íons na água pura sejam muito pequenas, a natureza deles é de uma importância extraordinária. São eles que definem se uma dada solução aquosa é ácida ou básica (alcalina). Na água pura, as concentrações dos íons H^+ e OH^- são sempre iguais, independentemente da temperatura. Por esse motivo, a água pura é considerada **neutra** sob o ponto de vista da acidez. Além disso, qualquer **solução aquosa** onde se tenha $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ também será considerada neutra.

Numa solução aquosa:

- quanto maior $[\text{H}^+] \rightarrow$ mais ácida é a solução.
- quanto maior $[\text{OH}^-] \rightarrow$ mais básica (alcalina) é a solução.
- o produto das concentrações dos íons é constante. Se a concentração de um deles aumenta, o do outro diminui.

★ AS CONSTANTES DE IONIZAÇÃO (K_a , K_b)

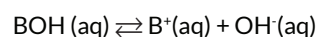
A acidez de uma solução aquosa depende da natureza do soluto dissolvido. Uns provocam um aumento da concentração dos íons H^+ , de modo que as soluções passam a ser ácidas. Outros, ao contrário, diminuem a concentração desses íons e as soluções se tornam básicas (alcalinas).

Podemos indicar, de modo simplificado, as duas situações, através dos equilíbrios descritos a seguir:

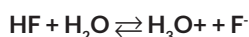
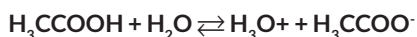
Ácidos



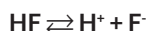
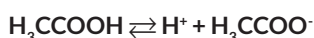
Bases



Vamos agora analisar dois equilíbrios iônicos envolvendo os ácidos acético e fluorídrico (H_3CCOOH e HF), respectivamente:



Esses equilíbrios são representados simplificadaamente por:



As expressões matemáticas das constantes de equilíbrio correspondem às suas constantes de ionização, representadas agora por K_a (constante do ácido):

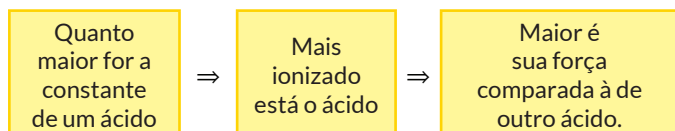
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Observando as duas expressões, percebemos que quanto maior for a concentração molar dos íons (no numerador) maior será o valor de K_a e, portanto, mais forte será o ácido. Lembrese que no caso de ácidos muito fortes como clorídrico, nítrico etc. não há o equilíbrio iônico porque o ácido muito forte se encontra totalmente ionizado em solução.

Portanto, as constantes de acidez que aparecem nas tabelas são para os ácidos fracos e medianamente fortes. Por exemplo, para os dois ácidos fracos em questão, os valores das constantes, a 25°C, são:



Quando as constantes de acidez de dois ácidos são conhecidas, podemos concluir que o maior valor corresponde ao ácido mais forte. No exemplo dado, o ácido fluorídrico é mais forte, pois apresenta a maior constante de acidez.



Nos equilíbrios iônicos aquosos, a água $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ apresenta concentração molar constante e, por esse motivo, não faz parte da expressão matemática da constante de ionização.

Os valores das constantes de ionização de muitos ácidos foram obtidos experimentalmente e encontram-se tabelados, à mesma concentração e temperatura, em vários livros de Química. Por meio dos valores tabelados, podemos comparar a força desses ácidos.

A tabela a seguir mostra um resumo de alguns ácidos mais comuns com seus respectivos K_a . Alguns autores estabelecem uma graduação entre os ácidos que não são muito fortes em muito fraco, fraco, semiforte (forte?) e muito forte.

Constante de ionização dos ácidos em solução aquosa a 25°C				
Nome				K_a^*
ác. clorídrico	HCl	⇌	$\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	muito alto
ác. sulfúrico	H_2SO_4	⇌	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	muito alto
	HSO_4^-	⇌	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-2*}$
ác. fosfórico	H_3PO_4	⇌	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \times 10^{-3}$
	H_2PO_4^-	⇌	$\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \times 10^{-8*}$
	HPO_4^{2-}	⇌	$\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$4,4 \times 10^{-13*}$

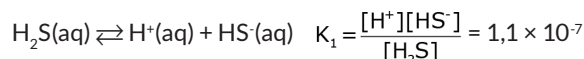
ác. carbônico	H_2CO_3	⇌	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,3 \times 10^{-7}$
	HCO_3^-	⇌	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \times 10^{-11*}$
ác. sulfídrico	H_2S	⇌	$\text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,1 \times 10^{-7}$
	HS^-	⇌	$\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,0 \times 10^{-14*}$
ác. cianídrico	HCN	⇌	$\text{H}^+ + \text{CN}^-$	$6,2 \times 10^{-10}$

* Os valores destacados são obtidos na 2ª ou 3ª etapa de ionização dos poliácidos

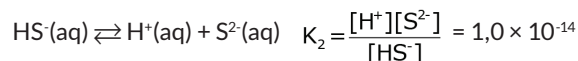


Quando o ácido apresenta mais de um hidrogênio ionizável, como é o caso do ácido sulfídrico (H_2S), a ionização ocorre em duas etapas e, para cada uma, há uma constante de acidez respectiva:

1ª etapa de ionização:



2ª etapa de ionização:



Podemos notar que o valor da primeira constante, K_1 , é bem maior que o da segunda, K_2 . Esse fato permite concluir a primeira ionização ocorre com maior facilidade do que a segunda. Isso se explica porque o segundo cátion H^+ a ser afastado encontra-se preso a um ânion (HS^-) e não a uma molécula.

A constante de equilíbrio de uma base, K_b , pode ser definida pela sua reação com a água, como mostramos para a amônia, descrita a seguir:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Note que a concentração da água (uma constante) não aparece na expressão de K_b .

★ A LEI DA DILUIÇÃO DE OSTWALD

No final do século XIX, o químico Wilhelm Ostwald deduziu pela primeira vez a expressão matemática relacionando à constante de ionização de um ácido (e de uma base) com as concentrações das espécies iônicas dissolvidas no equilíbrio (expressas em mols/L) e o grau de ionização do soluto monoácido (ou do soluto monobase).

Para uma melhor compreensão da proposta matemática de Ostwald, vamos realizar o seguinte raciocínio:

Suponha que adicionamos um ácido (que não seja muito forte) à água. É possível relacionar o número de mols do soluto adicionado com o número de mols que sofreu a ionização, definindo-se o grau de ionização ALFA, que nada mais é do que o grau de avanço da reação direta:

$$\alpha = \frac{\text{número de mols ionizado}}{\text{número de mols inicial (n)}}$$

	HA	⇌	H ⁺ +	A ⁻
Início	"n" mol		0	0
Reação até o equilíbrio	consome "α.n"		forma "α.n"	forma "α.n"
No equilíbrio	n - α.n		α.n	α.n

Assim, o número de mols de cada espécie quando o equilíbrio é alcançado é dado por:

- HA = n - α.n ou n (1 - α)
- H⁺ = α.n
- A⁻ = α.n

Dividindo esses números de mols de cada espécie pelo volume da solução (L), obtemos as concentrações molares respectivas e, conseqüentemente, a equação de Ostwald.

$$K_i = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \therefore K_i = \frac{M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

No caso dos **ácidos muito fracos** (α < 5%), o valor de (1 - α) no denominador da expressão pode ser considerado aproximadamente igual a 1.

Assim é possível chegarmos à fórmula resumida dada por:

$$K_i = M \cdot \alpha^2$$

Como K_i é uma constante, quanto menor for a concentração molar (M), ou seja, quanto mais diluída for a solução, maior será o grau de ionização (α). Lembrar que a equação de Ostwald pode ser aplicada também a uma base, porque a constante K_i é genérica. No caso de ácidos, ela é igual a K_a, e, no caso de bases, é igual a K_b.

★ O pH DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA

O termo pH foi criado em 1909 pelo bioquímico dinamarquês S. Sorensen, com o objetivo de se evitar o emprego de concentrações muito pequenas para os íons de uma solução aquosa.

O pH é definido através de uma relação matemática como sendo o **cologaritmo da concentração molar dos íons hidrogênio na solução**. O índice "p" é um operador matemático que, ao ser aplicado a uma grandeza, significa o **colog** (ou **-log**) dessa grandeza (exemplos: pCl = -log[Cl⁻]; pK_a = -log K_a etc.).

$$pH = -\log [H^+]$$

De modo análogo, podemos definir o pOH de uma solução de uma solução aquosa através de:

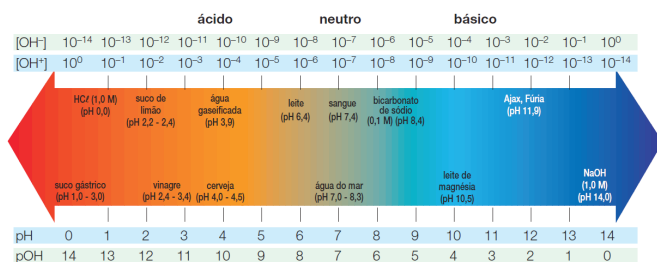
$$pOH = -\log [OH^-]$$

Na água e nas soluções neutras, a 25°C, temos:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = pOH = 7 \quad \text{e} \quad pH + pOH = 14$$

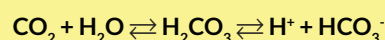
A escala de pH apresenta valores que, normalmente, variam de zero a 14. O esquema a seguir mostra uma relação ente os valores de pH e as concentrações de H⁺ e OH⁻ em água, a 25°C.



USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 2002.

O pH no corpo humano

Nas células do nosso corpo, o CO₂ é continuamente produzido como um produto terminal do metabolismo. Parte desse CO₂ se dissolve no sangue, estabelecendo o equilíbrio:



Esse é um exemplo dos diversos equilíbrios que mantêm o pH do nosso sangue entre 7,3 e 7,5.

Quando a respiração é deficiente, essa hipoventilação acarreta o aumento da concentração de CO₂ no sangue, o que provoca o deslocamento do equilíbrio para a direita, aumentando a concentração de H⁺ e diminuindo o pH sanguíneo. Essa situação é denominada acidose.

Acidose

- Sintomas: falta de ar, diminuição ou supressão da respiração, desorientação com possibilidade de coma.

- Causas: ingestão de drogas, enfisema, pneumonia, bronquite, asma, alterações no sistema nervoso central. Um ataque de histeria ou de ansiedade pode levar uma pessoa a respirar muito rapidamente. Essa hiperventilação acarreta a perda de uma quantidade maior de CO₂ pelos pulmões, o que provoca o deslocamento do equilíbrio para a esquerda, diminuindo a concentração de H⁺ e aumentando o pH do sangue. Essa situação é denominada alcalose.

Alcalose

- Sintomas: respiração ofegante, entorpecimento, rigidez muscular, convulsões.
- Causas: ingestão de drogas, cirroses, exercícios físicos excessivos, overdose de aspirina, doenças pulmonares.

★ CÁLCULOS DE pH PARA UM ÁCIDO (QUE NÃO É MUITO FORTE) EM EQUILÍBRIO NA SOLUÇÃO AQUOSA

Lembre-se da equação de Ostwald:

- $K_a = \frac{M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$, onde α é o grau de ionização do ácido. Na maioria dos casos $\alpha \ll 1$ e:

- $K_a \cong M \cdot \alpha^2$.
- Com K_a e M acha-se α;
- com o valor de α obtemos [H⁺] através de [H⁺] = α.M.
- Finalmente, calculamos o pH da solução.

★ A CONSTANTE DE ACIDEZ DO PAR CONJUGADO ÁCIDO-BASE, K_a

Para cada par conjugado $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, a constante K_a é bem conhecida, expressa por:

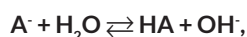
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

- Uma análise matemática mostra que quanto maior for o valor de K_a , mais ionizado está o ácido HA, mais forte é esse ácido e mais fraca é sua base conjugada A^- .
- Se o ácido for muito forte, não se define K_a porque não há equilíbrio.
- Se a base é muito forte também não há equilíbrio e não se define K_b .

★ RELAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO ENTRE O ÁCIDO E A BASE CONJUGADA DE UM PAR

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

A constante K_b corresponde ao equilíbrio



com valor dado por $K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$

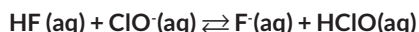
★ PREVISÃO DA REAÇÃO ENTRE UM ÁCIDO E UMA BASE, EM MEIO AQUOSO (25°C)

Toda reação química entre um ácido e uma base envolve, necessariamente, **dois pares conjugados: o ácido mais forte de um par reage com a base mais forte do outro par, produzindo os respectivos conjugados.**

Para entender melhor o fato, vamos empregar os dois pares conjugados abaixo:

Ácido	K_a	Base conjugada
ácido fluorídrico (HF)	$7,0 \times 10^{-4}$	F^-
ácido hipocloroso (HClO)	$3,2 \times 10^{-8}$	ClO^-

Os dois ácidos foram ordenados de cima para baixo, com valores **decrecentes** de K_a . Isso mostra que o HF é um ácido mais forte do que o HClO. De modo semelhante, entre as duas bases conjugadas a mais forte é o ânion hipoclorito (ClO^-). Desse modo, a reação espontânea que pode ocorrer é entre o ácido fluorídrico e o ânion hipoclorito, representada abaixo:



A constante K_c da reação é calculada com os respectivos valores de K_a dos dois pares, sendo dada por $K_c = K_{HF}/K_{HClO}$.

O valor obtido é de, aproximadamente, $K_c = 2 \times 10^4$, o que significa que até atingir o equilíbrio a reação direta mostrou um avanço bastante significativo.

REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 27

2. FÍSICO-QUÍMICA
2.7 EQUILÍBRIO QUÍMICO



APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões
CAIU NO ENEM: 20 questões
CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 75 questões

QUESTÕES ORIENTADAS

QUESTÃO 01

Ordenar a força da acidez (da menor para a maior) dos seguintes materiais:

1. refrigerante com pH=3.
2. antiácido dissolvido num copo d'água onde $[OH^-] = 10^{-5} M$.
3. café onde $[H^+] = 10^{-5} M$.
4. solução aquosa em que $[H^+] = [OH^-]$.

QUESTÃO 02

Dada a afirmação: "A urina é uma solução aquosa que, a 25°C, apresenta pH = 5."

Pergunta-se:

- (A) A urina é um eletrólito?
- (B) A urina é ácida ou alcalina?
- (C) Qual a concentração dos íons hidroxila na urina?
- (D) Qual a concentração dos íons hidrogênio na urina?
- (E) O pH da urina será maior, menor ou igual a 5, se a temperatura estiver em torno de 0°C?

QUESTÃO 03

Considere os ácidos genéricos HA e HB, com constantes de acidez respectivamente iguais a 10^{-3} e 10^{-7} , ambos na mesma concentração molar de 10^{-1} .

Pergunta-se:

- (A) Qual deles é ácido mais fraco, HA ou HB?
- (B) Qual deles se encontra mais ionizado?
- (C) Empregando a fórmula aproximada de Ostwald, qual o grau de ionização de cada um dos ácidos?
- (D) Qual o pH da solução de cada solução ácida?

QUESTÃO 04

A 25°C, uma substância básica foi dissolvida em água de modo que a concentração alcançou 10^{-2} mols/L. A análise química mostrou que o grau de ionização da substância alcançou o valor de 10%.

Calcule o pH aproximado dessa solução.

QUESTÃO 05

O indicador azul-de-bromotimol apresenta cor amarela em soluções aquosas com $\text{pH} < 6$, e cor azul em $\text{pH} > 7,6$. A cor da solução varia entre diversas tonalidades de verde quando o pH se encontra entre 6 e 7,6.

Na titulação de um ácido fraco por uma base forte, o ponto final da reação é indicado pelo aparecimento de qual coloração?

QUESTÃO 06

Considere duas soluções aquosas ácidas, ambas com $\text{pH} = 3$, sendo uma de ácido clorídrico (forte) e outra de ácido acético (fraco). Um estudante fez as seguintes afirmações sobre as soluções:

- I. A concentração de íons H^+ é a mesma nas duas soluções.
- II. A concentração de íons OH^- é a mesma nas duas soluções.
- III. As concentrações molares dos solutos nas duas soluções é a mesma.
- IV. As concentrações das bases conjugadas desses ácidos são iguais nas duas soluções.

Quais as afirmações corretas do estudante? Justifique as respostas.



HIDRÓLISE SALINA

Quando dissolvemos um sal na água, devemos analisar o comportamento dos seus íons nos seguintes aspectos:

1. o cátion que está presente no sal tem propriedades ácidas ou não tem essas propriedades?
2. o ânion que está presente no sal tem propriedades básicas ou não tem essas propriedades?

Observe que são possíveis aqui quatro possibilidades para o sal, cuja fórmula estivermos observando: (a) pode conter o cátion e o ânion sem as duas propriedades citadas; (b) pode conter apenas o cátion com as propriedades ácidas; (c) pode conter apenas o ânion com as propriedades básicas e (d) pode conter o cátion e o ânion com as duas propriedades.

Para sabermos em qual dos quatro casos é possível enquadrar a fórmula do sal, basta lembrar que os cátions alcalinos não têm propriedades ácidas porque são originados dos seus hidróxidos (bases fortes) e que os ânions derivados dos ácidos muito fortes, como perclorato, clorato, cloreto, brometo, iodeto, nitrato e sulfato, não apresentam propriedades básicas.

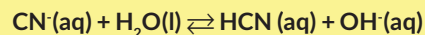
Assim, vamos analisar os quatro casos para diferentes sais para compreender melhor o que foi dito acima.

★ CASO DO NaCl

O cátion alcalino não tem propriedades ácidas, nem o ânion cloreto tem propriedades básicas. Assim, ao se dissolver este sal na água, nenhum desses íons irá perturbar o equilíbrio iônico da água e, a 25°C , o $\text{pH} = 7$ e a **solução é neutra**.

★ CASO DO KCN

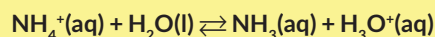
O cátion alcalino não interfere no equilíbrio iônico da água. Entretanto, o ânion cianeto (CN^-) é derivado do ácido cianídrico, um ácido fraco e, portanto, o ânion apresenta propriedades básicas. Ele irá reagir parcialmente com a água, de acordo com:



Essa reação, do tipo ácido-base é conhecida como **hidrólise**. O avanço da hidrólise (sentido 1) é tanto maior quanto mais forte for a base que reage com a água. Ao observar o segundo membro, o mais importante não é a formação do HCN, e sim a produção do ânion hidroxila. Como a concentração do ânion hidroxila aumenta, significa que o equilíbrio iônico da água foi perturbado, a solução será básica e, portanto, terá $\text{pH} > 7$.

★ CASO DO NH_4Cl

A situação aqui é a inversa do caso anterior. O ânion cloreto não apresenta propriedades básicas. O cátion amônio tem propriedades ácidas (é o ácido conjugado da amônia). Assim, ao se dissolver o sal na água irá ocorrer a reação parcial do cátion amônio com a água, descrita por:



Observe que a formação do cátion hidroxônio (segundo membro) irá provocar uma perturbação do equilíbrio iônico da água e a solução obtida será ácida, com $\text{pH} < 7$.

★ CASO DO NH_4CN

Este sal é formado por cátion e ânion que possuem propriedades ácida e básica, respectivamente. Sendo assim, ambos reagem com a água (ver reações anteriores de hidrólise). Nos casos onde os dois íons interferem no equilíbrio iônico da água, a extensão da hidrólise deve ser analisada para cada um dos íons. A hidrólise de maior avanço dirá se a solução obtida será ácida ou básica.

Tratamos aqui dos aspectos qualitativos sobre a hidrólise de sais. A parte quantitativa foi evitada por não fazer parte do programa do Enem.



QUESTÕES ORIENTADAS

QUESTÃO 07

Fazer uma avaliação das soluções aquosas contendo os solutos abaixo, a 25°C , e discutir em grupo, para cada uma delas, se o pH é ácido, básico ou neutro.

- A sulfeto de sódio.
- B nitrito de potássio.
- C brometo de sódio.
- D sulfato de amônio.
- E nitrato de metil-amônio.

QUESTÃO 08

Quando carbonato de sódio (Na_2CO_3) é dissolvido em água em temperatura ambiente, a solução obtida

- A É ácida, básica ou neutra?
- B Tem pH menor, maior ou igual a 7?

QUESTÃO 09

Quando se dissolve em água um sal formado pelos íons B^+ e A^- ocorre apenas a reação de um desses íons com a água. Se a solução obtida tem $\text{pH} > 7$, em temperatura ambiente,

- A Nessa hidrólise, a água atua como ácido ou como base?
- B Escrever a equação que representa a hidrólise.

QUESTÃO 10

Estudar em grupo a seguinte questão:

- A Quais as fórmulas químicas dos sais a seguir?
- B Estimar o pH da solução aquosa de cada um deles.

- Brometo de potássio.
- Nitrato de amônio.
- Fluoreto de sódio.
- Nitrito de amônio.
- Perclorato de sódio.

SOLUÇÃO TAMPÃO DE pH

Solução tampão de pH é o nome dado a toda solução cujo pH quase não varia quando se adiciona um pouco de ácido forte ou um pouco de base forte.

A solução é formada com uma mistura de um ácido fraco com um sal que contém a **base conjugada** desse ácido, em concentrações próximas ou iguais.

Exemplos:

- A ácido acético + acetato de sódio (Par conjugado ácido acético/ânion acetato)
- B cloreto de amônio + amônia (Par conjugado cátion amônio/amônia)

★ CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO TAMPÃO

Uma solução tampão é considerada ácida quando apresenta $\text{pH} < 7$, e básica quando apresenta $\text{pH} > 7$. É possível preparar tampões com qualquer valor de pH desejado. Para fazer isso, devemos escolher o par conjugado ácido-base cujo pK_a seja próximo do pH desejado para o tampão e, em seguida, ajustar as concentrações das espécies envolvidas de modo a obter o valor desejado de pH.

★ PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO TAMPÃO DE pH

Suponha que desejamos preparar uma solução tampão de $\text{pH} = 5$. Procuramos numa tabela de pares conjugados ácido-base,

qual deles tem um pK_a próximo a este pH. O ácido acético, com $\text{pK}_a = 4,8$, pode ser o escolhido. Para que tenhamos uma solução 1 molar do ácido, dissolvemos 1 mol do composto (60gramas) em, aproximadamente, 700-800 mL de água. Para sabermos quanto pesar do acetato de sódio, veja o cálculo a seguir:

É possível demonstrar que o log da razão das concentrações ($\log[\text{acetato}] / [\text{ácido acético}]$) é igual à diferença entre o pH desejado para o tampão e o pK_a do ácido. No presente caso, essa diferença é igual a $5 - 4,8 = 0,2$. Teremos então,

$$0,2 = \log[\text{Acetato}] - \log[\text{Ácido}]$$

ou

$$0,2 = \log[\text{Acetato}] - 0$$

chegando-se a $[\text{Acetato}] = 1,6$ mols/L. Com esse valor, obtemos a massa do sal a ser dissolvido na solução e, finalmente, completamos o volume até 1 litro.

REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 27

2. FÍSICO-QUÍMICA
2.7 EQUILÍBRIO QUÍMICO



APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões
CAIU NO ENEM: 20 questões
CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 75 questões

QUESTÕES ORIENTADAS

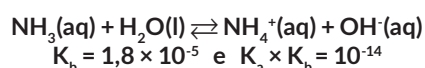
QUESTÃO 11

Um tampão ácido-base foi preparado de tal forma que a relação $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ é igual a 2. Sabendo que a constante de ionização do ácido carbônico vale $K_a = 4 \times 10^{-7}$, determine o valor do pH desse tampão. (Dado $\log 2 = 0,3$)

- A 5,2.
- B 5,8.
- C 6,1.
- D 6,7.
- E 7,4.

QUESTÃO 12

Para calcular o pH de uma solução aquosa constituída de uma mistura de 0,10 mol/L de amônia e 0,10 mol/L de cloreto de amônio utilizam-se os equilíbrios:



Dados: $\log 1,8 = 0,26$ e $\log 5,5 = 0,74$

O valor calculado é igual a:

- A 3,5
- B 5,3
- C 7,0
- D 8,6
- E 9,3

QUESTÃO 13

Para preparar uma solução tampão de pH podemos empregar o ácido nitroso e o sal

- A nitrito de sódio.
- B nitrato de sódio.
- C nitrato de potássio.
- D cloreto de sódio.
- E hipoclorito de potássio.

QUESTÃO 14

Quando adicionamos um pouco de ácido forte ou um pouco de base forte na água, o pH varia consideravelmente. Entretanto, ao fazer o mesmo com uma solução contendo uma mistura de ácido metanoico com o sal metanoato de sódio, a variação de pH é quase imperceptível.

Essa mistura tem propriedades de:

- A solução não eletrolítica.
- B solução eletrolítica.
- C solução tampão.
- D solução orgânica.
- E solução proteica.

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Em qualquer solução aquosa saturada de um sal pouco solúvel ou de um hidróxido pouco solúvel, o produto das concentrações dos íons — onde cada concentração molar está elevada a um expoente igual ao seu coeficiente na equação balanceada — é dado por uma constante, representada por **PS**, **K_{ps}** ou **K_s**.

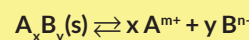
Na solução saturada, a adição de qualquer um de seus íons (Ca^{2+} ou PO_4^{3-}) produzirá a precipitação do sal $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, pois o K_s nunca será ultrapassado.

A tabela a seguir indica os valores do K_s de alguns compostos iônicos, determinados experimentalmente, a 25°C.

Constantes do produto de solubilidade a 25°C				
Brometos	AgBr	$3,3 \times 10^{-13}$	PbBr ₂	$6,3 \times 10^{-6}$
Carbonatos	BaCO ₃	$8,1 \times 10^{-9}$	MgCO ₃	$4,0 \times 10^{-5}$
	CaCO ₃	$3,8 \times 10^{-9}$	SrCO ₃	$9,4 \times 10^{-10}$
Cloretos	AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,7 \times 10^{-5}$
Hidróxidos	Al(OH) ₃	$1,9 \times 10^{-33}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \times 10^{-38}$
	Fe(OH) ₂	$7,9 \times 10^{-15}$	Mg(OH) ₂	$1,5 \times 10^{-11}$
Iodetos	AgI	$1,5 \times 10^{-16}$	PbI ₂	$8,7 \times 10^{-9}$
Fosfatos	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \times 10^{-20}$		
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \times 10^{-28}$		
Sulfatos	BaSO ₄	$1,1 \times 10^{-10}$	PbSO ₄	$1,8 \times 10^{-8}$
	CaSO ₄	$2,4 \times 10^{-5}$		
Sulfetos	Ag ₂ S	$1,0 \times 10^{-49}$	HgS	$3,0 \times 10^{-53}$
	CuS	$8,7 \times 10^{-36}$	PbS	$8,4 \times 10^{-28}$

Quando comparamos os valores de K_s , devemos entender que, quanto menor for esse valor, menor é a solubilidade do composto na água. Por exemplo, pelos dados acima, o carbonato de cálcio ($K_s = 3,8 \times 10^{-9}$) é menos solúvel na água do que o carbonato de magnésio ($K_s = 4 \times 10^{-5}$).

Para um composto sólido, genérico, A_xB_y , o equilíbrio de solubilidade com os seus íons dissolvidos é representado por:



enquanto a relação matemática entre o “ K_s ” e a solubilidade “ s ” (em mol/L) é dada pela expressão:

$$K_s = x^x \cdot y^y \cdot s^{(x+y)}$$

Essa expressão matemática mostra que somente no caso de os dois compostos apresentarem a mesma soma ($x+y$) é que podemos comparar suas solubilidades pelos valores respectivos de K_s , como foi o caso dos dois carbonatos, onde a soma $x+y$ é igual a 2.

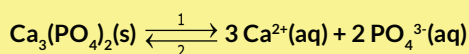
Quando a soma $x+y$ para os dois compostos for diferente, é recomendável calcular a solubilidade de cada composto pela expressão anterior para fazer a comparação entre os valores de s .

★ EFEITO DO ÍON COMUM

Considere o equilíbrio de solubilidade em meio aquoso, descrito a seguir:

EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE

Considere um sistema contendo uma solução aquosa saturada de fosfato de cálcio $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, em temperatura ambiente, com um corpo de fundo deste sal. Por mais que possamos agitar o sistema bifásico, a quantidade de corpo de fundo não se altera, porque foi estabelecido um equilíbrio iônico entre o sal depositado e seus íons dissolvidos na solução, descrito por

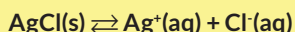


onde a velocidade de dissolução do sal (reação 1) é igual à velocidade de precipitação dos íons (reação 2).

Como as velocidades opostas são iguais, a quantidade de corpo de fundo não se altera.

A constante desse equilíbrio heterogêneo é denominada **Constante do Produto de Solubilidade**, sendo representada por K_s , K_{ps} ou, ainda, **PS**.

A expressão matemática da constante de solubilidade é dada por:



Quando adicionamos um pouco de ácido clorídrico a este equilíbrio, significa que estamos adicionando os íons $\text{H}^+(aq)$ e $\text{Cl}^-(aq)$. De acordo com o princípio de Le Chatelier, os íons cloreto irão perturbar o sistema, deslocando-o para a esquerda. Consequentemente, a massa de sal depositado irá aumentar e a concentração de íons de prata irá diminuir. Em outras palavras, a solubilidade do cloreto de prata diminui, uma vez que a concentração de íons prata na solução diminuiu.

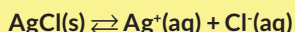
Analisando o fato pelo lado matemático, podemos concluir que, se o valor de K_s não se altera, o aumento da concentração de íons cloreto (provocado pela adição do ácido) faz diminuir a solubilidade do cloreto de prata.

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Portanto, a adição de um íon comum ao equilíbrio (ânion cloreto) perturba-o, deslocando-o para a esquerda e diminuindo ainda mais a solubilidade do composto na água. Esse é o conhecido **efeito do íon comum**.

★ PREVISÃO DA REAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Sabemos que o valor de K_s para uma solução saturada é dado por

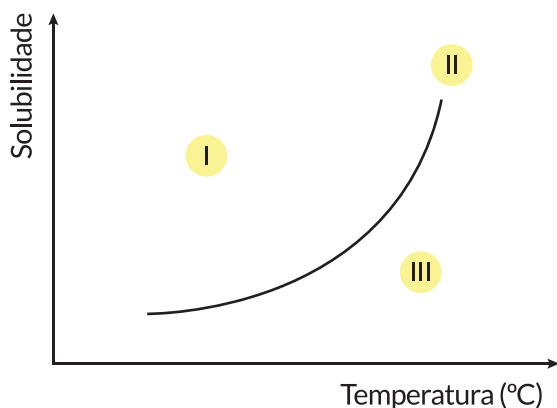


$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \rightarrow \text{solução saturada}$$

Se misturarmos uma solução (I) contendo íons Ag^+ com uma solução (II), contendo íons Cl^- , é possível fazer as seguintes previsões:

- Se o produto $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ for menor que K_s , a solução está insaturada;
- Se o produto $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ for igual a K_s , a solução está saturada, podendo ou não ter corpo de fundo.
- Se o produto $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ for maior que K_s , a solução será supersaturada;

Graficamente:



Região I: ponto nos quais $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_s$ (região das soluções supersaturadas)

Região I: ponto nos quais $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$ (região das soluções saturadas)

Região I: ponto nos quais $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_s$ (região das soluções insaturadas)

REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 27

2. FÍSICO-QUÍMICA
2.7 EQUILÍBRIO QUÍMICO



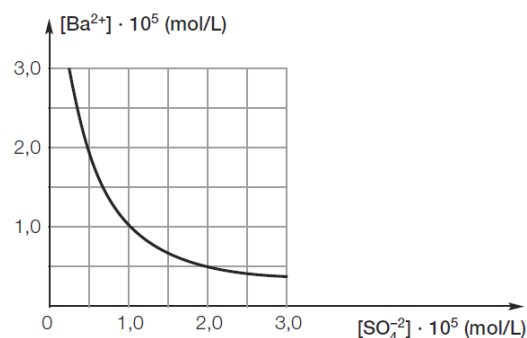
APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões
CAIU NO ENEM: 20 questões
CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 75 questões

QUESTÕES ORIENTADAS

QUESTÃO 15

O gráfico a seguir mostra as concentrações iônicas em equilíbrio com um sólido, numa solução aquosa saturada de BaSO_4 . Qual a solubilidade desse sal na água expressa em mols/L?



QUESTÃO 16

Uma solução aquosa, a 25°C , contém 1×10^{-3} mol/L de íons Pb^{2+} . Qual a concentração mínima de íons SO_4^{2-} necessária para ocorrer a precipitação de PbSO_4 ?

Dado: $K_{ps} \text{PbSO}_4 = 1,3 \times 10^{-8}$, a 25°C

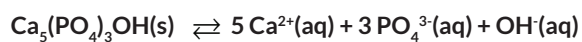
QUESTÃO 17

Quando adicionamos um pouco de cloreto de magnésio a uma solução aquosa saturada do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ podemos observar que ocorre a precipitação do hidróxido.

Discutir em grupo a explicação do fato. Se for o caso, peça ajuda ao professor.

QUESTÃO 18

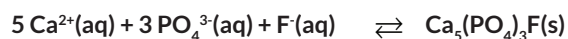
A hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(s)$, um dos principais componentes dos dentes, participa do sistema em equilíbrio representado pela equação



hidroxiapatita

Na formação das cáries dentárias, ocorre a desmineralização correspondente ao deslocamento do equilíbrio para a direita.

A fluoretação dos dentes ajuda na prevenção das cáries, porque favorece a formação de outro mineral, a fluoroapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(s)$, que é mais duro e menos solúvel que a hidroxiapatita:



fluoroapatita

Explicar por que a desmineralização da hidroxiapatita é mais acentuada em meio ácido.