

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS

GUIA DE AULAS TEÓRICAS E EXERCÍCIOS

DISCIPLINAS:

LCE-108 - QUÍMICA INORGÂNICA E ANALÍTICA

LCE-118 - QUÍMICA

LCE-151 - FUNDAMENTOS DE QUÍMICA INORGÂNICA E ANALÍTICA

LCE-180 - QUÍMICA AMBIENTAL

Prof. Dr. ARNALDO ANTONIO RODELLA

Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

Prof. Dr. MARCELO EDUARDO ALVES

Prof. Dr. MARCOS YASSUO KAMOGAWA

PIRACICABA - SP
FEVEREIRO - 2007

ÍNDICE

	Página
1. CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES.....	01
1.1. Solução.....	01
1.2. Água como solvente.....	02
1.3. Concentração.....	03
Exercícios propostos.....	09
2. EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	15
2.1. Constante de equilíbrio.....	16
2.2. Princípio de Le Chatelier.....	18
2.3. Efeito de diluição.....	19
Problemas.....	20
3. ATIVIDADE IÔNICA.....	21
3.1. Atividade e coeficiente de atividade.....	22
3.2. Força iônica.....	23
3.3. Cálculo do coeficiente de atividade de um íon.....	24
3.4. Constantes de equilíbrio em termos de atividade.....	26
3.5. O que a atividade tem a ver com agronomia.....	27
Problemas.....	28
4. EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE.....	30
4.1. A importância de ácidos, bases e sais.....	30
4.2. Definições básicas no conceito de Brønsted-Lowry.....	31
4.3. Pares conjugados.....	32
4.4. Espécies apróticas e anfólitos.....	33
4.5. Produto iônico da água.....	34
4.6. Força de ácidos e bases.....	35
4.7. Ácidos polipróticos.....	38
4.8. Constantes de equilíbrio de pares conjugados.....	38
4.9. Potencial de hidrogênio – pH.....	39
4.10. Neutralização – um termo que pode confundir.....	40
4.11. Cálculos em sistemas de equilíbrio ácido-base.....	41
Problemas.....	70

	Página
5. EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE E PRECIPITAÇÃO.....	74
5.1. Tentando entender a dissolução de eletrólitos.....	74
5.2. Existem sais insolúveis mesmo?.....	77
5.3. Cálculo da solubilidade de um eletrólito pouco solúvel.....	78
5.4. Efeitos sobre o equilíbrio de dissolução-precipitação.....	79
5.5. Precipitação.....	87
5.6. O processo de formação de precipitados.....	89
Problemas.....	90
6. EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO.....	92
6.1. Introdução.....	92
6.2. Teorias sobre a formação de complexos.....	94
7. EQUILÍBRIOS DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO.....	112
7.1. Introdução.....	112
7.2. Célula eletroquímica galvânica.....	113
7.3. Equação de Nernst.....	116
7.4. Reações de oxidação-redução importantes.....	118
Problemas.....	119

APRESENTAÇÃO

Lê-se num livro de pedologia¹ que:

....as rochas são alteradas por um grande número de reações químicas, as quais podem ser agrupadas em alguns processos como:

Hidrólise: reação com íons H^+ e OH^-

Carbonatação: combinação dos íons carbonato e bicarbonato com cálcio, ferro e magnésio dos minerais, alterando-os.

Oxidação: processo de decomposição química que envolve perda de elétrons

Quelatação: retenção de um íon, usualmente metálico, dentro de uma estrutura em forma de anel, de um composto químico, com propriedade quelante ou complexante....

Este trecho tem a ver com a formação de minerais de argila e a formação dos solos a partir das rochas. Qualquer semelhança com os temas tratados nesta apostila não é mera coincidência. Ela contém os pontos fundamentais do assunto lecionado nas aulas teóricas das disciplinas lecionadas pelo setor de Química do Departamento de Ciências Exatas, que por sua vez objetiva introduzir os fundamentos para as disciplinas que virão mais tarde na grade curricular dos cursos da ESALQ. Deste modo, para nós, química está longe de ser apenas uma questão de gosto...química é destino..

Nesta disciplina o aluno deverá providenciar uma calculadora simples, para operações básicas e logaritmos e, mais importante, deverá saber como usá-la. Espera-se que o aluno saiba: expressar grandezas na forma de potências de dez e empregá-las em cálculos; efetuar cálculos com logaritmos; efetuar transformações de unidades de volume (litro, mililitro, metro cúbico e centímetro cúbico) e massa (quilograma, grama, miligrama e micrograma). O aluno precisa conhecer os principais cátions e ânions e seus números de oxidação, as fórmulas de compostos químicos mais comuns: ácidos bases e sais inorgânicos.

¹ Elementos de Pedologia, MONIZ, A..C. (coord.) Editora da Universidade de São Paulo/Polígono, 1972, 459p.

CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES

1. CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES

1.1. Solução

Antes de tratarmos de concentração é necessário conhecer um pouco sobre solução. Afinal, o que é uma solução?

Define-se solução como sendo uma mistura homogênea composta de dois ou mais componentes. Uma solução consiste de:

- a) **Solvente.** Este é o componente da solução que se apresenta em maior quantidade. Frequentemente, mas não necessariamente, ele é a água, o que caracteriza uma solução aquosa. Em nosso curso trataremos apenas de solução aquosa.
- b) **Soluto.** Este é o componente que, usualmente, se apresenta em menor quantidade. É a substância que se dissolve no solvente.

Quando uma substância sólida se dissolve em um líquido, o sólido parece desaparecer. As partículas do sólido de tamanhos visíveis se quebram em partículas minúsculas que são distribuídas ao acaso através do líquido, e o líquido permanece transparente, o que dá sentido de ser homogênea, isto é, de composição única. O soluto forma uma espécie de ligação com o solvente. No caso de soluções aquosas, esta ligação pode ser do tipo de ligações de hidrogênio, como no caso do açúcar em água (Figura 1), ou de hidratação (solvatação, no caso do solvente não ser a água), como ocorre com o sal de cozinha (cloreto de sódio) em água (Figura 2).

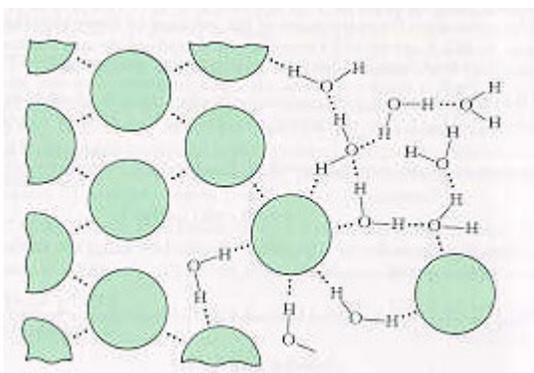


Figura 1. Dissolução do açúcar em água.

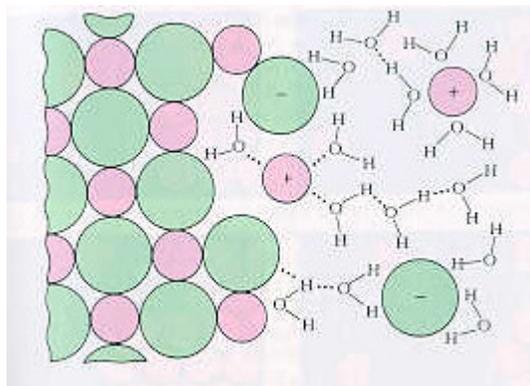


Figura 2. Dissolução do NaCl em água.

1.2. Água Como Solvente

A distribuição de moléculas em um fluido é controlada pela energia de interação entre as mesmas. A natureza da interação, por sua vez, depende sensivelmente da geometria molecular e distribuição das cargas. No caso particular da água, ela é uma molécula polar e a ligação de hidrogênio entre suas próprias moléculas ou com outras de mesma afinidade é um componente predominante para as energias de interação.

Formalmente, as propriedades das soluções podem ser levadas em consideração em termos de três contribuições para com a energia potencial total: efeitos de solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto.

A água dissolve muitas substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, especialmente ácidos e sólidos iônicos. Moléculas que são facilmente miscíveis com a água são provavelmente também polares e contém um ou mais grupos capazes de fazerem ligações de hidrogênio.

Por ser polar, a água aproxima-se dos íons que formam um composto iônico (sólido) pelo pólo de sinal contrário à carga de cada íon, conseguindo assim anular suas cargas e desprendê-los do resto do sólido. Uma vez separado do sólido, os íons são rodeados por moléculas de água, evitando que eles regressem ao sólido (ex. NaCl).

Devido a natureza polar da água, NaCl pode ser separado em seus íons, isto é, Na^+ e Cl^- , o que significa que o lado da molécula da água que contém os átomos de hidrogênio (+) atrairão os íons Cl^- , e os íons Na^+ serão atraídos pelo lado do átomo de oxigênio (-) da água (Figura 3). Esta é a maneira como as substâncias sólidas iônicas se dissolvem na água, e este processo é chamado de **hidratação** (Figuras 2 e 3). Quando o solvente é outro que não a água, o processo é denominado de **solvatação**.

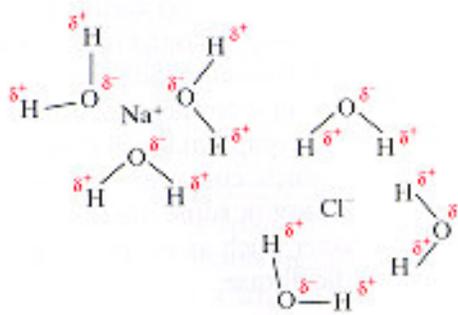


Figura 3. Hidratação dos íons Na^+ e Cl^- .

Nem todas as substâncias são polares. Algumas são não polares ou apolares. Benzeno é um solvente comum apolar. Devido à existência de substâncias polares e apolares, há uma regra que os estudantes e químicos gostam de usar, para verificar se as substâncias podem se dissolver. A regra é: “**o semelhante se dissolve no semelhante**”. Isto significa que se um químico está tentando dissolver um soluto polar, um solvente polar deve ser usado, e de modo semelhante, se ele está tentando dissolver um soluto apolar, um solvente apolar deve ser usado. Esta regra funciona em cerca de 95% das vezes, porém como em todas as regras há sempre exceções.

Algumas propriedades do soluto que são relevantes para a solvatação: verificar se o soluto é iônico, polar ou não polar, e neste último caso, a extensão com que ele é polarizável.

Propriedades do solvente que são relevantes para a solvatação: verificar se podem transferir prótons ou se apresentam ou não dipolo em suas moléculas.

1.3. Concentração

A palavra concentração se refere à quantidade de soluto que é dissolvido em um solvente.

A concentração é um parâmetro intensivo, ou seja, independe da quantidade de material considerada. O valor da concentração indica uma relação entre duas quantidades (soluto e solvente ou solução).

Em situações domésticas usamos as palavras “forte” e “fraca” para descrever a concentração, por exemplo, de uma xícara de café. Porém, em situações químicas, são utilizados os termos: “concentrado” ou “diluído” para falar a respeito da quantidade de soluto presente na solução. Diluído significa que apenas uma pequena quantidade de soluto é dissolvida e concentrado significa que uma porção grande de soluto está presente na solução.

De um modo geral a concentração é definida como:

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Quantidade de Componente de Interesse}}{\text{Quantidade do Material Total}}$$

Porém, quando estamos trabalhando com soluções, a definição de concentração se resume a:

$$\text{Concentração de Solução} = \frac{\text{Quantidade de Soluto}}{\text{Quantidade de Solução (Soluto + Solvente)}}$$

Há no mínimo dois motivos para se familiarizar com unidades de concentração. Um deles é que quando se estuda cinética química se aprende que a concentração influencia a velocidade da reação. Concentração mais elevada indica que as reações são mais rápidas. O outro motivo é que as reações químicas dependem do número de mols dos reagentes. Os mols dos produtos químicos podem ser determinados a partir de volumes de soluções ao invés de determinação das massas. Medidas de volumes são muito simples.

Em se tratando de quantidade de soluto que é dissolvida em uma certa quantidade de solução, a unidade pode ser representada por gramas por litro (g L^{-1}). Porém, outras unidades podem ser utilizadas dependendo do componente de interesse a ser avaliado bem como da matriz onde o mesmo se encontra. Assim sendo, podemos ter concentração expressa em termos de porcentagem (%) em massa ($\text{g}/100 \text{ g}$) ou em volume ($\text{g}/100 \text{ mL}$), partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb) e assim por diante.

Uma maneira bastante utilizada para exprimir concentração e que tem sido aceita internacionalmente é a conversão da quantidade em gramas do componente de interesse (substância química), em número de mols. Assim sendo, a concentração de uma solução é definida como o número de mols do soluto em um litro (L) ou um decímetro cúbico (dm^3) de solução. A unidade de concentração é em mol L^{-1} ou mol dm^{-3} ou molaridade, abreviadamente M.

Não devemos nos esquecer que 1 mol de qualquer substância contém $6,022 \times 10^{23}$ moléculas, que é o número de Avogadro.

Assim sendo, a concentração da solução pode ser definida como:

$$\text{Concentração de Solução} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de soluto}}{\text{Volume da solução em L ou dm}^3} = M$$

Porém, o número de mols do soluto é calculado por:

$$\text{n}^\circ \text{ de mols} = \frac{\text{massa em gramas}}{\text{Massa molecular (MM) ou mol}}$$

Então, resumidamente, a concentração da solução fica:

$$\text{Concentração de Solução} = \frac{\text{massa em gramas}}{(\text{MM ou mol}) \times \text{Volume da solução em dm}^3 \text{ ou L}} = M$$

No laboratório é usado um frasco ou balão volumétrico de volume calibrado (Figura 4) para o preparo das soluções, que, assim preparadas, passam a apresentar **concentração analítica**.

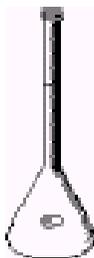


Figura 4. Balão volumétrico.

As soluções concentradas também podem ser misturadas com solventes para torná-las diluídas. Isto é o que temos feito diariamente quando consumimos certos produtos como sucos de frutas, por exemplo.

Uma regra básica que tem sido utilizada na diluição de soluções emprega os conceitos adquiridos de molaridade. Em diluições a quantidade de solvente é que aumenta e a quantidade de soluto permanece sempre constante. Assim sendo, o número original ou inicial de mols do soluto é igual ao número de mols do soluto no final, ou seja:

$$n^{\circ} \text{ mols inicial} = n^{\circ} \text{ mols final}$$

A molaridade (M) é expressa como: n° de mols/volume (em dm^3 ou L).

Observa-se então que o n° de mols = $M \times V$

Portanto: $M(\text{inicial}) \times V(\text{inicial}) = M(\text{final}) \times V(\text{final})$

Resumidamente:

Equação geral da diluição

$$\mathbf{M_i \times V_i = M_f \times V_f}$$

A relação entre volume inicial e volume final tem sido, algumas vezes, denominada de fator de diluição.

Exemplos:

1. Calcule a concentração em mol dm^{-3} (M) das seguintes soluções:

a) 106 g de Na_2CO_3 em 1 dm^3 de solução aquosa (mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$)

R.: 1 mol dm^{-3}

b) 15 g de Na_2CO_3 em 250 cm^3 de solução aquosa (MF = 106; $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 1\text{L}$)

R.: $0,566 \text{ mol dm}^{-3}$

c) 5 g de NaCl em 75 cm^3 (MF = 58,5; $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 1\text{L}$)

R.: $1,14 \text{ mol dm}^{-3}$

d) 70 g de etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, em uma garrafa de vinho de 700 cm^3
(mol = 46; $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$)

R.: $2,17 \text{ mol dm}^{-3}$

e) Uma lata de cerveja de 350 cm^3 contendo 5% (m/v) de etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (mol = 46; $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$). Obs. A indicação (m/v) quer dizer massa sobre volume, isto é, na lata de cerveja há 5 g de etanol em cada 100 cm^3 de cerveja.

R.: $1,09 \text{ mol dm}^{-3}$

f) Duas latas de cerveja de 350 cm^3 cada contendo 5% (m/v) de etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
(mol = 46)

R.: $1,09 \text{ mol dm}^{-3}$

Observação: Como pode ser observado pelos exemplos (e) e (f), a concentração é de fato um parâmetro intensivo, ou seja, independe da quantidade de material considerada. No exemplo citado, a concentração será sempre a mesma se eu tiver uma, duas ou cem latas de cerveja, para saber a concentração de álcool na cerveja. Deve ser notado que a situação se altera se eu quiser descobrir qual deve ser a concentração de álcool no sangue de um indivíduo que estará ingerindo uma, duas ou dez latas de cerveja. Neste caso, o volume de sangue (considerado solvente) do indivíduo é constante e ele estará ingerindo quantidade crescente de álcool (considerado soluto) à medida que ele toma uma, duas ou até dez latinhas de cerveja, ou seja, o componente de interesse álcool estará se “concentrando” no organismo do indivíduo e

ele apresentará uma concentração alcoólica maior à medida que ingere maior quantidade de latinhas de cerveja ou até mesmo venha a ingerir outra bebida que apresente um teor alcoólico maior (maior concentração), no caso de uísque, por exemplo.

2. Calcular a massa de soluto nas seguintes soluções:

- a) A massa de sal (em g) presente em 1 dm^3 de uma solução de NaCl a $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ (mol = 58,5)

R.: 146,25 g de NaCl

- b) A massa de sal (em g) presente em 100 cm^3 de uma solução salina de 100 cm^3 de NaCl a $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ (mol = 58,5; $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$)

R.: 14,625 g de NaCl

- c) Quantos gramas de açúcar (sacarose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, mol = 342) são necessários para fazer 250 cm^3 de uma solução $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

R.: 0,855 g de sacarose

- d) Quantos gramas de álcool etílico (mol = 46) um indivíduo estará ingerindo se ele beber quatro cálices de 150 cm^3 cada de vinho com concentração $2,17 \text{ mols dm}^{-3}$.

R: 59,89 g álcool

- e) Quantos gramas de álcool etílico (mol = 46) um indivíduo estará ingerindo se ele beber quatro latas de 350 cm^3 cada de cerveja de concentração $1,09 \text{ mols dm}^{-3}$.

R.: 70,20 g álcool

- f) Quantos gramas de álcool etílico (mol = 46) um indivíduo estará ingerindo se ele beber quatro doses de 100 cm^3 cada de uísque com concentração $9,13 \text{ mols dm}^{-3}$.

R.: 168,00 g álcool

Observação: Como pode ser observado pelos exemplos (d), (e) e (f), o uísque sendo uma bebida de teor alcoólico maior (maior concentração), resultará em uma maior quantidade de álcool que o indivíduo estará ingerindo e, por consequência, a

concentração de álcool no sangue do mesmo também será maior. As leis brasileiras admitem, no máximo, $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de álcool no sangue do motorista. Esse valor corresponde a aproximadamente uma dose de bebida alcoólica. O ser humano tem, em média, $1/10$ do seu peso constituído por sangue. Um indivíduo de 70 kg tem, em média, 7 litros de sangue circulando no seu corpo. Este será o volume total no qual qualquer ingestão de álcool terá que se distribuir e será computado no cálculo da concentração em g L^{-1} .

3. Calcular o volume de solução necessária para fornecer:

a) $2,5 \text{ g}$ de Na_2SO_4 a 2 mol ($\text{mol} = 142$)

R.: $0,0088 \text{ dm}^3 = 8,8 \text{ cm}^3$

b) Dispõe-se de uma solução padrão de hidróxido de sódio 4 M ($\text{mol} = 40$). Quanto desta solução deve ser tomada para obter 17 gramas de NaOH ?

R.: $106,25 \text{ cm}^3$

4. Soro fisiológico é uma solução salina de NaCl ($\text{MF} = 58,5$) de concentração $0,15 \text{ M}$. Quantos gramas de NaCl são necessários para preparar 5 litros desta solução?

R.: $43,88 \text{ gramas}$

5. Determinando-se zinco (Zn) em plantas de milho, foi obtido um resultado de 20 mg kg^{-1} (quer dizer que em cada kg de planta de milho havia 20 mg de zinco). Supondo-se que 30% deste resultado se acumulam nos grãos de milho e que em 1 hectare (10.000 m^2) foi obtido uma produção de 5.000 kg de grãos de milho. Calcular quanto de zinco estaria sendo retirado nesta produção.

R.: $30 \text{ gramas de zinco}$

6. Determinando-se fósforo (P) em solos, foi encontrado um valor de $0,6 \text{ g kg}^{-1}$. Calcular a quantidade de P em 1 hectare deste solo. Supor a densidade específica do solo de $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ e uma profundidade do perfil de solo analisado de 20 cm .

Dados: $1 \text{ Hectare (ha)} = 10.000 \text{ m}^2 = \text{área do solo}$; $\text{Profundidade do perfil} = 20 \text{ cm} = 0,2 \text{ m} = \text{altura do solo}$. **R.: $1,44 \text{ t P}$**

Exercícios Propostos:

1. Calcular o volume de solo referente a um hectare, à profundidade de 0,30 m, expressando o resultado em m^3 e cm^3 .
2. Aplicando quatro toneladas de calcário em um hectare de terra, quantos gramas do produto estarão em 1 cm^2 ?
3. Quantos milimols de cada substância existem em: a) 1,3 g de NaCl; b) 0,138 g de HNO_3 ; c) 170 mg de NH_3 ; d) 9,8 g de CCl_4 .
4. Para se obter 2,5 milimols de cálcio quantos gramas de $Ca_3(PO_4)_2$ são necessários?
5. O sulfato de amônio, sob condições alcalinas libera NH_3 , conforme indica a reação:
$$(NH_4)_2SO_4 + 2 NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2 NH_3 + H_2O$$

Quantos miligramas de amônia podem ser obtidos de 175 mg de sulfato de amônio?
6. Deseja-se aplicar doses de 15 mg de nitrogênio a um ensaio de vaso, através dos sais NH_4Cl , $NaNO_3$ e NH_4NO_3 . Quantos miligramas de cada um desses sais fornecem os 15 mg de N?
7. São misturados: 3,67 g de KCl, 9,5 g de K_2SO_4 e 5,15 g de KH_2PO_4 . Nessa mistura, calcular quanto existe de potássio em termos de: a) milimols de K^+ e b) gramas de K_2O .
8. Para preparar uma solução contendo 3,7 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ por litro, qual a massa do sal que deverá ser dissolvida a 250 mL?
9. Se a concentração de uma solução de KCl deve ser $5,4\text{ g L}^{-1}$, qual deve ser o volume da solução que eu devo ter se eu quero dissolver 1080 mg do sal?
10. São diluídos 13,8 g de NaCl em água e o volume completado a 500 mL. Qual a concentração de sódio, em $g\text{ L}^{-1}$, na solução obtida?
11. Para se preparar 250 mL de solução contendo $0,8\text{ g Cu}^{2+}\text{ L}^{-1}$ qual a massa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ necessária?

12. Em que volume de solução, cuja concentração é $5,4 \text{ g KCl L}^{-1}$ existem 600 mg de K^+ ?
13. Quantos mols de H_2SO_4 existem em 500 mL de solução $1,5 \text{ M}$ desse ácido?
14. Qual a molaridade da solução obtida a partir da diluição de $4,8 \text{ mols}$ de HCl a 5 litros ?
15. Em que volume de solução $0,8 \text{ M}$ de HClO_4 existem $2,4 \text{ mols}$ desse ácido?
16. 25 mL de solução $0,05 \text{ M}$ de HCl são misturados a 50 mL de solução $0,1 \text{ M}$ de HCl e o volume completado a 1250 mL . Qual a molaridade da solução obtida?
17. Quantos gramas de H_2SO_4 serão necessários para preparar $1,2 \text{ litros}$ de solução 2 M ?
18. Com 12 g de KCl são preparados 500 mL de solução do sal. Qual a concentração molar em potássio da solução obtida?
19. Qual a massa de CaCl_2 necessária para preparar 500 mL de solução $0,1 \text{ M}$ em Ca ?
20. Dissolve-se em água $2,5 \text{ g}$ de NaCl , $1,8 \text{ g}$ de MgCl_2 e $0,9 \text{ g}$ de SnCl_4 completando-se o volume a 500 mL . Qual a concentração molar em cloreto?
21. São misturados 100 mL de solução $0,2 \text{ M}$ de Na_2SO_4 , 25 mL de solução $0,1 \text{ M}$ de NaCl e 50 mL de solução $0,5 \text{ M}$ de MgSO_4 . Completa-se o volume a 500 mL . Pede-se a concentração molar dos íons Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} .
22. Qual a concentração de íons H^+ em uma solução $0,02 \text{ M}$ de H_2SO_4 ? E em uma solução $0,01 \text{ M}$?
23. Qual a concentração em íons-grama $\text{H}^+ \text{ L}^{-1}$ em uma solução $0,01 \text{ M}$ em HCl ?
24. Quando $8,9 \text{ g}$ de H_2SO_4 são dissolvidos a 1000 mL qual será a concentração da solução em íons-grama de $\text{H}^+ \text{ L}^{-1}$?
25. Qual a concentração de OH^- em uma solução $0,001 \text{ M}$ em NaOH ?
26. Uma solução $0,02 \text{ M}$ em NaOH foi preparada pela diluição de 20 mL de uma “solução estoque” a 500 mL . Qual a molaridade da solução estoque?
27. Tomam-se 20 mL de uma solução contendo sódio (solução A) e diluem-se a 500 mL , obtendo-se uma solução diluída (solução B). Tomam-se agora 5 mL da

solução B e dilui-se a 100 mL, obtendo-se uma solução C. Sabendo-se que a concentração da solução C é de $12 \mu\text{g mL}^{-1}$, calcular a concentração da solução A.

28. A que volume devem ser diluídos 25 mL de HCl 0,1 M para que a solução obtida seja 0,025 M em HCl?
29. Uma massa de 575 mg do fertilizante KCl são dissolvidos em água e o volume completado a 250 mL (solução A). Em seguida, 10 mL da solução A são diluídos a 200 mL, obtendo-se a solução B. Novamente 10 mL da solução B são diluídos a 100 mL, obtendo-se uma solução C. Determinando-se o potássio na solução C, encontra-se que a concentração da mesma é $4,5 \mu\text{g K}^+ \text{mL}^{-1}$. Pergunta-se a porcentagem de K_2O no fertilizante.
30. Um adulto possui, em média, 5 L de sangue com cloreto de sódio dissolvido na concentração de $5,8 \text{ g L}^{-1}$. Qual a massa total de NaCl no sangue de uma pessoa adulta?
31. Sabendo que o leite bovino contém um açúcar (lactose) na concentração de 45 g L^{-1} , determine a massa de lactose em uma xícara que contém 50 mL de leite.
32. O ar livre de poluição pode conter ozônio na concentração máxima de 80 microgramas (μg) por metro cúbico. Imagine uma sala com dimensões de 5m x 4m x 3m, contendo 7,2 mg de ozônio espalhados no ar. O ar da sala está poluído?
33. A secreção média de lágrimas de um ser humano é de 1 mL por dia. Admitindo que as lágrimas possuam sais com concentração de 6 g L^{-1} , calcule qual a massa de sais perdida em um dia.
34. A concentração de sais na água do mar, em média, é igual a 35 g L^{-1} . Em uma salina, um tanque com dimensões de 10m x 5m x 1m foi completamente preenchido com água do mar. Após a evaporação, qual a massa de sal que restou no tanque? (Dado: $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$).
35. A sacarina é um adoçante artificial que possui um sabor centenas de vezes mais intenso que o açúcar comum. Qual é a concentração de sacarina deste refrigerante segundo o rótulo de uma garrafa de refrigerante light: volume = 1,5 L; sacarina = 116 mg?

36. O suco de laranja contém açúcares com concentração em torno de 104 g L^{-1} . Admitindo que o suco de duas laranjas seja suficiente para encher um copo de 200 cm^3 , determine a massa média de açúcares em cada laranja (Dado: $1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$).
37. Pode-se obter magnésio a partir da água do mar, que contém íons Mg^{2+} na concentração de $1,2 \text{ g L}^{-1}$. Nessas condições, para obter $6,0 \text{ kg}$ de magnésio, quanto de água do mar uma indústria química tem de utilizar?
38. Sabendo-se que o soro fisiológico contém sal de cozinha na concentração de 9 g L^{-1} , calcule o volume de soro que você pode preparar com 45 g de NaCl .
39. A água potável pode conter uma quantidade máxima de $1,0 \text{ mg}$ de íons Ba^{2+} por litro. Sabendo que $1,0 \text{ L}$ de água potável pesa 1 kg , quanto corresponde essa concentração de bário em $\mu\text{g kg}^{-1}$?
40. Em uma lata de 500 g de atum, informa-se que há mercúrio na concentração de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Qual será a massa de mercúrio nessa lata?
41. O vinagre contém 5% em massa de ácido acético. Qual será a massa desse ácido em uma salada com 20 g de vinagre?
42. Cada $1,0 \text{ g}$ de sal de cozinha contém $7,6 \times 10^{-5} \text{ g}$ de iodeto de potássio (KI), adicionado no alimento para evitar o bócio, uma anomalia da glândula tireóide. Transforme essa quantidade de iodeto de potássio em porcentagem e em mg kg^{-1} .
43. Um fertilizante contém $20\% \text{ N}$; $10\% \text{ P}_2\text{O}_5$ e $8\% \text{ K}_2\text{O}$. Quantos quilogramas de N , P e K são incorporados ao solo, quando aplicados 500 kg ha^{-1} desse fertilizante?
44. Quantos mols de potássio existem na mistura de 10 g de nitrato de potássio com 2.000 mg de sulfato de potássio?
45. São incorporadas 2 toneladas de calcário contendo 20% cálcio à camada de $0\text{-}10 \text{ cm}$ de 1 hectare de solo, com densidade $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ que apresentava um teor de $156 \text{ mg Ca kg}^{-1}$. Qual será o novo teor de cálcio nesse solo?
46. Quantos gramas de cloreto de potássio devem ser diluídos em 10^5 mL de água para se obter uma solução nutritiva de concentração 25 mg K L^{-1} ?
47. Quantos gramas de sulfato de sódio devem ser dissolvidos em 500 mL de água para se obter uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$?

48. Quantos miligramas de potássio existem em 20 mL de uma solução de dicromato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$?
49. Diluem-se 25 mL de uma solução a 500 mL. A análise da solução diluída revela as concentrações $112 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}^+$; $25 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$ e $28 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$. Qual a concentração desses elementos na solução inicial em mol L^{-1} ?
50. 20 mililitros de uma solução cuja concentração é $800 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ são transferidos para um balão volumétrico de 250 mL, completando-se o volume. Qual a concentração de íons cálcio e cloreto na solução diluída?
51. Qual será a concentração de nitrogênio em mg L^{-1} nas soluções: $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$; $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4NO_3 ?
52. Quantos mililitros de uma solução $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3\text{PO}_4$ devem ser adicionados a um balão de 500 mL para se obter uma solução $0,03 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$?
53. Uma vinhaça, resíduo da destilação de álcool etílico contendo potássio na concentração de $0,62 \text{ g K}_2\text{O L}^{-1}$, foi aplicada ao solo com densidade $1,2 \text{ g cm}^3$, na dose $150 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Qual será o aumento esperado no teor de K do solo na camada de 0-20 cm?

Respostas aos Exercícios Propostos:

-
- | | |
|--|--|
| 1) 3.000 m ³ | 31) 2,25 g
120µg m ⁻³ ; o ar da |
| 2) 0,04 g | 32) sala está poluído |
| 3) a) 20,51; b) 2,19; c) 10; d) 63,64 | 33) 0,006 g |
| 4) 0,258 g | 34) 1.750 kg |
| 5) 45,08 mg | 35) 0,077 g L ⁻¹ |
| 6) 57,3 mg NH ₄ Cl; 91,1 mg NaNO ₃ ; 42,8 mg NH ₄ NO ₃ | 36) 10,4 g |
| 7) a) 196,33 milimoles; b) 9,228 g | 37) 5.000 L |
| 8) 0,925 g | 38) 5 L |
| 9) 200 mL | 39) 1000 µg kg ⁻¹ |
| 10) 10,85 g L ⁻¹ | 40) 2,5 x 10 ⁻⁴ g |
| 11) 0,786 g | 41) 1 g |
| 12) 212,25 mL | 42) 0,0076%; 76 mg kg ⁻¹ |
| 13) 0,75 mols | 43) 100 kg N; 21,83 kg P; 33,19 kg K |
| 14) 0,96 M | 44) 0,122 mols K ⁺ |
| 15) 3 L | 45) 463,7 mg Ca ²⁺ kg ⁻¹ solo |
| 16) 0,005 M | 46) 4,78 g KCl |
| 17) 235,2 g | 47) 0,71 g Na ₂ SO ₄ |
| 18) 0,322 M | 48) 31,2 mg K ⁺
0,057 mol L ⁻¹ K ⁺ ; 0,036 mol |
| 19) 5,55 g | 49) L ⁻¹ N; 0,018 molL ⁻¹ P
23,04 mg L ⁻¹ Ca ²⁺ ; 40,90 |
| 20) 0,19 M | 50) mg L ⁻¹ Cl ⁻
1680 mg L ⁻¹ ; 2240 mg L ⁻¹ ; |
| 21) 0,085 M Na ⁺ ; 0,05 M Mg ²⁺ ; 0,09 M SO ₄ ²⁻ ; 0,005 M Cl ⁻ | 51) 1344 mg L ⁻¹ |
| 22) a) 0,04 M; b) 0,02 M | 52) 41,67 mL |
| 23) 0,01 íons-g H ⁺ L ⁻¹ | 53) 3,2 mg K 100 g ⁻¹ solo |
| 24) 0,182 íons-g H ⁺ L ⁻¹ | |
| 25) 0,001 íons-g OH ⁻ L ⁻¹ | |
| 26) 0,5 M | |
| 27) 6000 µg mL ⁻¹ | |
| 28) 100 mL | |
| 29) 47,20% | |
| 30) 29 g | |
-

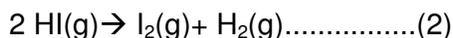
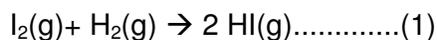
2. EQUILÍBRIO QUÍMICO

Uma substância, a nitroglicerina, promove uma explosão, como resultado de uma reação química. Nela, o volume dos produtos formados é muitíssimo superior ao volume dos reagentes; a explosão nada mais é essa súbita expansão de volume:



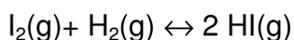
Essa reação química é uma reação irreversível, pois uma vez iniciada só tem um sentido: o dos reagentes em direção aos produtos.

Na verdade reações químicas irreversíveis são raras e os químicos costumam dizer que, a rigor, nenhuma reação é totalmente irreversível. Uma reação é reversível quando ocorre em ambos os sentidos:



Iodo e hidrogênio gasosos reagem para formar ácido iodídrico gasoso, HI, mas o inverso também é verdadeiro.

Partindo de 1 mol de iodo e 1 mol de hidrogênio como reagentes, contidos em um volume V, obtém-se HI, como indicado na reação 1, com velocidade máxima no início e que vai diminuindo com o transcorrer do tempo. Simultaneamente, a velocidade da reação inversa (2), nula no início, se intensifica. Chega um momento em que tanto a velocidade de produção de HI como de sua decomposição se igualam:



e nesse momento diz-se que a reação atingiu o equilíbrio. Trata-se de um sistema dinâmico, pois ambas as reações ocorrem simultaneamente embora não haja alteração observável na concentração dos produtos ou dos reagentes.

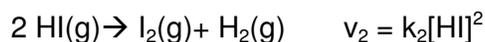
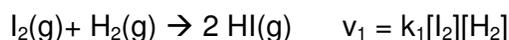
Quando o sistema atinge o equilíbrio verifica-se que existem 0,213 mols de I_2 , 0,213 mols de H_2 e 1,573 mols de HI no volume V.

Se a reação fosse irreversível teríamos 2 mols de HI e nenhuma quantidade de reagente sobrando, mas, apesar de se obter menor quantidade de HI, o sistema atingiu o equilíbrio num

ponto em que favorece a formação do produto HI. Isso poderia não ter acontecido se o equilíbrio já fosse atingido quando apenas uma pequena quantidade de HI tivesse sido formada.

2.1. Constante de equilíbrio

Os químicos noruegueses Guldberg e Waage estabeleceram uma lei que diz: “a velocidade de uma reação química é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes elevadas a expoentes que são os respectivos coeficientes da equação química”. No nosso exemplo:



onde k é um coeficiente de proporcionalidade chamado **constante de velocidade**. Quando o equilíbrio é estabelecido v_1 e v_2 são iguais, portanto:

$$k_1[I_2][H_2] = k_2[HI]^2$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}$$

pois a razão entre duas constantes também é uma constante, no caso **constante de equilíbrio**.

[H ₂]	[I ₂]	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	K
Concentrações iniciais Mol L ⁻¹ x 10 ³		Concentrações no equilíbrio mol L ⁻¹ x 10 ³			
0,01166	0,01196	0,001831	0,003129	0,017671	54,5
0,01115	0,00995	0,002907	0,001707	0,016482	54,6
0,01133	0,00751	0,004565	0,000738	0,013544	54,4
0,00224	0,00225	0,000479	0,000488	0,003531	54,4
0,00135	0,00135	0,001141	0,001141	0,008410	54,4

Diferentes quantidades de I₂ e H₂ podem ser postas para reagir e o equilíbrio sempre será atingido. Dependendo dessas concentrações iniciais de reagentes, diferentes quantidades de produtos e reagentes estarão presentes no meio quando se atingir o equilíbrio. Assim, não importam quais forem as condições iniciais, as concentrações de produtos e reagentes no equilíbrio serão tais que colocadas na expressão de K fornecerão o valor de 54,4.

A constante de equilíbrio de uma reação é, portanto, a relação entre as concentrações dos produtos e as concentrações dos reagentes, quando se atinge o ponto de equilíbrio. Essas concentrações são elevadas a potência de grau igual aos coeficientes que as espécies apresentam na equação representativa da reação química.

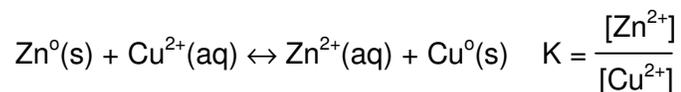
Em relação ao estado de equilíbrio, é importante ressaltar que ele pode corresponder a infinitas combinações de concentrações de produtos e reagentes. Diferentemente do que se poderia pensar, não ocorre obrigatoriamente algum tipo de igualdade de concentração. A única regra é que no estado de equilíbrio as concentrações de reagentes e produtos colocadas na expressão da constante de equilíbrio forneçam um valor fixo.

De maneira geral, a constante de equilíbrio reflete a relação que existe entre os valores de concentração de produtos e reagentes:

$$54,4 = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]} \qquad 0,000018 = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

K sendo igual 54,4 indica que no equilíbrio existe uma maior quantidade de produtos que de reagentes, enquanto que um valor de 0,000018 indica que o equilíbrio foi atingido para uma quantidade ínfima de produtos.

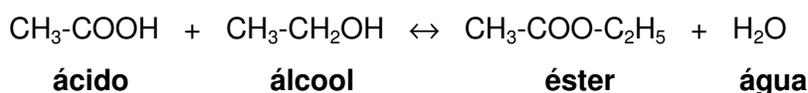
A constante de equilíbrio é expressa em termos de concentração para soluções, ou também em termos de pressão quando se trata de reações envolvendo gases. Quando existem substâncias sólidas envolvidas na reação, elas não aparecem na equação da constante de equilíbrio:



2.2. Princípio de Le CHATELIER

Quando se perturba o estado de equilíbrio químico por uma ação direta, como aumento da concentração de um dos reagentes, o sistema reage no sentido de minimizar a perturbação. Isso em suma é o princípio de Le Chatelier.

Na esterificação do ácido acético pelo álcool etílico:

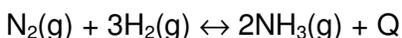


produz-se acetato de etila e água. A constante desse equilíbrio é quatro. Se partirmos de concentrações iguais de reagentes, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, estabelecemos um equilíbrio, conforme indicado pelos valores de concentração a seguir.

Se aumentarmos a concentração de álcool etílico em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ o sistema reage no sentido de minimizar essa ação, ou seja, consumir o acréscimo de álcool, deslocando o equilíbrio para direita e aumentando a concentração dos produtos. A constante de equilíbrio não se altera.

Situação do Sistema	Ácido	Álcool	Éster	Água	Constante. de Equilíbrio.
	mol L ⁻¹				
Início	0,200	0,200	0,000	0,000	
Equilíbrio	0,066	0,066	0,132	0,132	4
Interferência		0,066 +0,100			
Novo equilíbrio	0,042	0,142	0,156	0,156	4

Não somente a alteração na concentração de reagentes constitui uma interferência no equilíbrio químico, mas também alterações na pressão e na temperatura. O exemplo clássico é a síntese da amônia onde ocorre o equilíbrio:



Como a reação no sentido de produção de NH_3 é exotérmica e se dá com contração de volume, o máximo rendimento se dá sob resfriamento e pressões elevadas.

2.3. Efeito de diluição

Como um equilíbrio químico é afetado pela diluição? Isso depende da reação considerada; pode até não alterar em nada a posição de equilíbrio. Veja o caso da esterificação do ácido acético e observe sua constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{água}][\text{éster}]}{[\text{ácido}][\text{álcool}]} = \frac{\frac{\text{massa de água}}{V} \cdot \frac{\text{massa de éster}}{V}}{\frac{\text{massa de ácido}}{V} \cdot \frac{\text{massa de álcool}}{V}}$$

$$K = \frac{\text{massa de água} \cdot \text{massa de éster}}{\text{massa de ácido} \cdot \text{massa de álcool}}$$

O aumento do volume V por diluição não muda a proporção das massas de reagentes e produtos no equilíbrio.

Entretanto, na dissociação do ácido acético teríamos:

$$K = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{\text{massa Ac}^- \cdot \text{massa H}_3\text{O}^+}{\text{massa HAc}} \cdot \frac{1}{V}$$

Neste caso o aumento de volume pela diluição leva a uma mudança para que o valor de K permaneça constante, ou seja, as massas dos produtos devem aumentar. A diluição dos ácidos fracos faz aumentar o seu **grau de ionização**.

Os catalisadores não afetam um equilíbrio químico mas aceleram a velocidade das reações químicas. Permitem que o equilíbrio químico seja atingido mais rapidamente, sem contudo modificar as concentrações dos reagentes no equilíbrio.

Quem prevê se uma reação ocorre espontaneamente ou não é a Termodinâmica. O fato de uma reação ser possível não tem relação nenhuma com a velocidade com que ela ocorre. Os gases hidrogênio e oxigênio podem permanecer em contato sem que moléculas de água sejam produzidas e será necessário empregar um catalisador para que tal reação ocorra.

Problemas

2.1. Em uma solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 sabe-se que 10% das moléculas são ionizadas. Calcule a constante de ionização.

2.2. Faz-se uma mistura de 138g de álcool etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) e 60g de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$). Sabendo-se que 90,5% do ácido foi esterificado, calcular a constante de equilíbrio dessa reação em termos de concentração.

3. ATIVIDADE IÔNICA

Quando preparamos uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 podemos deduzir de imediato que a concentração do íon potássio, K^+ , é $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Lembrando do número de Avogadro, poderíamos também informar que existem $0,2 \times 6,02 \cdot 10^{23}$ ou $1,20 \cdot 10^{23}$ íons K^+ em um litro daquela solução. Esse cálculo corresponde a uma situação ideal. Soluções ideais são aquelas nas quais admitimos não existir nenhuma interação entre solutos ou entre soluto e solvente.

Para postular que a concentração de potássio na solução em questão seja **realmente** expressa por $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ou $1,20 \cdot 10^{23}$ íons $\text{K}^+ \text{ L}^{-1}$, temos que aceitar que esses íons em solução não são afetados nem pelas moléculas do solvente H_2O nem pelos íons SO_4^{2-} . Na verdade isso é simplificar um pouco demais as coisas, pois íons positivos K^+ e íons negativos SO_4^{2-} obviamente não são indiferentes uns aos outros. Forças de atração e repulsão ocorrem entre partículas carregadas eletricamente como expresso pela Lei de Coulomb. Também há que se considerar interação entre os íons e as moléculas de água, que como vimos são polares.

Quando no século passado foram estudadas as propriedades coligativas das soluções, procurava-se justificar efeitos que um soluto provocava num solvente como elevação de temperatura de ebulição, abaixamento do ponto de congelamento, aumento da pressão de vapor.

Propriedades coligativas são aquelas determinadas pelo número de partículas em solução. Soluções apresentam ponto de ebulição maior que o do solvente puro e a lei de Raoult evidencia que quanto maior a concentração, maior será a elevação da temperatura de ebulição.

Daí poderia pensar que tanto $0,5 \text{ mol}$ de sacarose como $0,5 \text{ mol}$ de K_2SO_4 ao serem dissolvidos em 1 litro de água, deveriam proporcionar a mesma elevação de seu ponto de ebulição. Contudo isso não ocorre e é fácil perceber porque:

solução de sacarose $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

contém $0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas de sacarose em um litro de solução

solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 :

contém:

$$\begin{aligned} 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} &= 3,01 \cdot 10^{23} \text{ íons } \text{SO}_4^{2-} \\ 2 \cdot 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} &= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ íons } \text{K}^+ \\ \text{Total} &= 9,03 \cdot 10^{23} \text{ íons} \end{aligned}$$

Ou seja, a solução iônica tem um número três vezes maior de partículas que a solução molecular de sacarose, embora ambas apresentem a mesma concentração molar. Note que não importa se as partículas são íons ou moléculas.

Será então que, se isso for verdade, a dissolução de 0,5 mol de K_2SO_4 em um litro de água promove um aumento do ponto de ebulição da água três vezes maior que a dissolução de 0,5 mol de sacarose? Também não é bem assim... não é exatamente três vezes maior...

A quantidade total de $9,03 \cdot 10^{23}$ íons K^+ e SO_4^{2-} por litro de solução foi calculada a partir da massa de soluto dissolvida, informando como a solução foi preparada, por isso mesmo é denominada **concentração analítica**.

Não se pode ignorar que existem forças de atração e repulsão de natureza eletrostática entre íons SO_4^{2-} , K^+ e outros presentes em solução que levam à formação de aglomerados denominados **pares iônicos**, que no fundo se comportam como uma única partícula.

Na prática a solução se comporta como se existissem menos de $9,03 \cdot 10^{23}$ íons totalmente independentes em solução. Isso explica porque a elevação da temperatura de ebulição pelo K_2SO_4 não é exatamente três vezes maior que aquela proporcionada pela sacarose. Aliás, essa discrepância é uma forma de se avaliar o grau de associação entre os íons.

3.1 Atividade e coeficiente de atividade

Devido à formação dos chamados pares iônicos, na maioria das vezes, a solução se comporta como se tivesse uma **concentração efetiva** menor que a **concentração analítica**. Assim, em diferentes processos nos quais a nossa solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 participasse, ela atuaria como se tivesse não $1,0 \text{ mol L}^{-1} K^+$, mas uma concentração efetiva de $0,89 \text{ mol L}^{-1} K^+$, por exemplo. Diríamos, então que a **atividade** do íon potássio na solução é $0,89 \text{ mol L}^{-1}$.

A atividade de um íon a_i em solução é dada pela expressão:

$$a_i = f_i [i]$$

onde f_i é o coeficiente de atividade

$[i]$ é a concentração analítica

Para o exemplo anterior, f_K , o coeficiente de atividade do íon potássio na solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 seria:

$$f_i = a_i/[i] = 0,89/1,0 = 0,89$$

Na maioria dos casos o **coeficiente de atividade** pode ser encarado como um coeficiente de correção da concentração analítica, para se levar em consideração a formação dos pares iônicos e, conseqüentemente, a diminuição da concentração analítica.

É muito comum que soluções sejam consideradas diluídas o suficiente para que não seja preciso considerar a atividade das espécies em solução. Contudo, isso pode ser em muitos casos uma simplificação excessiva de uma questão que poderia ser mais bem interpretada empregando o conceito de atividade.

3.2. Força iônica

A formação de pares iônicos é decorrente da ação de forças eletrostáticas de todas as espécies eletricamente carregadas em solução, os íons, que devem afetar a atividade de uma espécie em particular presente nessa mesma solução.

Para expressar essa característica da solução, em essência seu “conteúdo” em íons, existe o parâmetro denominado força iônica, μ :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (z_i)^2 \cdot c_i$$
$$\mu = \frac{1}{2} [c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + c_3 \cdot z_3^2 \dots + c_n \cdot z_n^2]$$

em que c_i é a concentração analítica de cada íon presente em solução e z_i sua carga. A força iônica é uma medida do potencial elétrico da solução e não tem unidade.

Em soluções de força iônica abaixo de 0,001, o meio pode ser considerado como suficientemente diluído para que as interações eletrostáticas sejam mínimas, de modo que:

$$f_i \approx 1$$

$$a_i \approx [i]$$

Para soluções de força iônica entre 0,001 e 0,1 em geral tem-se:

$$f_i < 1$$

$$a_i < [i]$$

Quando a força iônica da solução é superior a 0,1 a situação fica mais complicada, podendo-se obter coeficientes de atividade superiores a 1. Por esse motivo é que foi dito anteriormente que na **maioria dos casos** o coeficiente de atividade seria um fator de diminuição da concentração analítica.

3.3. Cálculo do coeficiente de atividade de um íon

O coeficiente de atividade de um íon em uma solução é função de parâmetros que refletem características do íon e do solvente. Esses parâmetros estão reunidos na equação de Debye-Huckel:

$$\log f_i = \frac{-0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + d_i \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{\mu}}$$

Os parâmetros 0,509 e $0,329 \cdot 10^8$ são válidos para o solvente água a 25°C, o que corresponde às soluções com as quais estaremos envolvidos. A força iônica μ é uma característica da solução como vimos. Os parâmetros referentes ao íon i em que estamos interessados são a carga elétrica z_i e o raio iônico efetivo d_i .

Na tabela 1 aparecem os valores do raio iônico efetivo para alguns íons.

Tabela 1. Valores de raio iônico efetivo para diversos íons

Raio iônico efetivo (cm)	Íons
$2,5 \cdot 10^{-8}$	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺
$3,0 \cdot 10^{-8}$	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻
$3,5 \cdot 10^{-8}$	OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻
$4,0 \cdot 10^{-8}$	Na ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , IO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻
$4,5 \cdot 10^{-8}$	Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻
$5,0 \cdot 10^{-8}$	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻
$6,0 \cdot 10^{-8}$	Li ⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺
$8,0 \cdot 10^{-8}$	Mg ²⁺ , Be ²⁺
$9,0 \cdot 10^{-8}$	H ⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ce ³⁺

Para soluções diluídas, cuja força iônica for menor que 0,001 o denominador da equação de Debye-Huckel tende para o valor 1, podendo-se então empregar a equação chamada **lei limite de Debye-Huckel**:

$$\log f_i = -0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

Exemplo: Dada uma solução 0,025 mol L⁻¹ em Na₂SO₄, 0,012 mol L⁻¹ em KCl e 0,02 mol L⁻¹ em Ca(NO₃)₂ calcular a atividade do íon Ca²⁺:

1º passo - cálculo da **força iônica**: temos que calcular a concentração de cada um dos íons em solução e conhecer suas cargas:

$$\begin{aligned} 0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ em Na}_2\text{SO}_4: & \quad [\text{Na}^+] = 0,050 \text{ mol L}^{-1} \\ & \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,025 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,012 \text{ mol L}^{-1} \text{ em KCl} : & \quad [\text{K}^+] = 0,012 \text{ mol L}^{-1} \\ & \quad [\text{Cl}^-] = 0,012 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ em Ca(NO}_3)_2: & \quad [\text{Ca}^{2+}] = 0,020 \text{ mol L}^{-1} \\ & \quad [\text{NO}_3^-] = 0,040 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+].(+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}].(-2)^2 + [\text{K}^+].(+1)^2 + [\text{Cl}^-].(-1)^2 + [\text{Ca}^{2+}].(+2)^2 + [\text{NO}_3^-].(-1)^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,050.1 + 0,025.4 + 0,012.1 + 0,012.1 + 0,020.4 + 0,040.1)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,050 + 0,100 + 0,012 + 0,012 + 0,080 + 0,040)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,294) = 0,147$$

2º passo - cálculo do **coeficiente de atividade** do íon Ca²⁺: para isso basta empregar a equação de Debye Huckel, sabendo que o raio iônico efetivo do íon Ca²⁺ é 6,0 10⁻⁸ cm (Tabela 1):

$$\log f_i = \frac{-0,509 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,147}}{1 + 6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,147}}$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,359$$

3º passo - cálculo a **atividade** do íon Ca^{2+} :

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,359 \cdot 0,020 = 0,00718 \text{ mol L}^{-1}$$

Embora a concentração analítica do íon Ca^{2+} na solução seja $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ela atua como se fosse $0,00718 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4. Constantes de equilíbrio em termos de atividade

As constantes de equilíbrio deveriam idealmente variar apenas com a temperatura. Expressando-as em termos de concentração, contudo, observa-se que elas dependem da concentração salina, ou da força iônica do meio. Na realidade, as constantes de equilíbrio só são realmente constantes quando expressas em termos de atividade das espécies participantes do equilíbrio:

$$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$$
$$K = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot (a_{\text{Ac}^-})}{(a_{\text{HAc}})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{Ac}^-}}{f_{\text{HAc}}}$$

Nesta equação o coeficiente de atividade da espécie molecular HAc é considerado como igual à unidade.

Como exemplo vejamos como a constante de dissociação do ácido acético é afetada pela concentração de KCl no meio, como mostram os dados da tabela a seguir:

KCl mol L ⁻¹	Ka HAc
0,00	1,754 10 ⁻⁵
0,02	2,302 10 ⁻⁵
0,11	2,891 10 ⁻⁵
0,51	3,340 10 ⁻⁵
1,01	3,071 10 ⁻⁵

A constante de equilíbrio em termos de atividade é denominada constante termodinâmica, representada por K_t , e a constante de equilíbrio usual é denominada constante de equilíbrio em termos de concentração, K_c . Assim, temos:

$$K_c = \frac{[H_3O^+].[Ac^-]}{[HAc]} \quad K_t = \frac{(a_{H_3O^+}) \cdot (a_{Ac^-})}{(a_{HAc})}$$

$$K_t = K_c \cdot f_{H_3O^+} \cdot f_{Ac^-}$$

Aumentando-se a força iônica, pela elevação da concentração de KCl até $0,51 \text{ mol L}^{-1}$, diminuem-se os coeficientes de atividade, de modo que para K_t permanecer invariável, a “constante” K_c deve aumentar.

3.5. O que a atividade tem a ver com agronomia ?

O conceito de atividade é estabelecido para refletir o comportamento real de uma solução. Nos sistemas naturais quem precisa de comportamentos ideais? O que queremos é justamente modelos que permitam previsões próximas das reais.

A toxicidade às plantas de um elemento presente na solução do solo pode ser diminuída pela presença de outros íons, pelo simples fato de que promovem aumento da força iônica. Quanto maior μ , menor será o coeficiente de atividade e, portanto, menor a atividade do elemento tóxico na solução do solo e menor sua chance de ser prejudicial. É por raciocínios como esse, por exemplo, que se justifica o efeito da adição de sulfato de cálcio na redução da toxicidade às plantas do íon alumínio Al^{3+} presente na solução do solo.

Na tabela a seguir é mostrado como raízes de plantas de trigo, cultivadas em solução nutritiva que contém alumínio crescem mais, quando sua força iônica é aumentada pela adição de sulfato de cálcio. Veja que a atividade do íon alumínio cai rapidamente e, segundo os autores do trabalho de pesquisa, essa é a explicação para o aumento do comprimento das raízes.

Observe também que a concentração do íon Al^{3+} na solução nutritiva decresce, pois se forma o par iônico $AlSO_4^+$. O efeito tóxico do alumínio às plantas se manifesta sobretudo através da redução do crescimento das raízes das plantas.

Força iônica	Concentração mol L ⁻¹		Atividade mol L ⁻¹		Crescimento de raiz (mm/planta)
	Al ³⁺	AlSO ₄ ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	
0,00043	0,000114	0,000060	0,000060	0,0027	28
0,00074	0,000104	0,000071	0,000046	0,0049	55
0,00164	0,000093	0,000085	0,000029	0,0098	89
0,00306	0,000087	0,000093	0,000200	0.0160	107

Adaptado de Camargo, C.E.O.; Oliveira, O.,F.; Lavorenti,A., **Bragantia** 40:93-191, 1981.

O aumento da força iônica no meio favorece a dissolução de sais pouco solúveis. Isso pode auxiliar quando se interpreta o fornecimento de nutriente às plantas por uma fonte pouco solúvel.

Finalmente devemos ressaltar que as medidas de pH, efetuadas através de métodos potenciométricos, estão relacionadas diretamente a atividade do íon H⁺ nas soluções. Deste modo, medir o pH através de potenciometria é medir a atividade do íon H⁺ nas soluções aquosas.

Problemas

3.1. Calcular a força iônica das seguintes soluções:

- 0,01 mol L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃
- 0,01 mol L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ + 0,05 mol L⁻¹ de Mg(NO₃)₂
- 0,02 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄ + 0,012 mol L⁻¹ de KAl (SO₄)₂
- 0,052 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ + 0,003 mol L⁻¹ de CaCl₂
- 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ + 0,01 mol L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ + 0,05 mol L⁻¹ de KCl + 0,5 g L⁻¹ de KAl(SO₄)₂

3.2. Calcular o coeficiente de atividade do íon Li⁺ em uma solução aquosa na qual a força iônica é 0,04 a 25°C.

3.3. Calcular a atividade do íon Mg²⁺ em uma solução aquosa que é 0,01 mol L⁻¹ MgCl₂, 0,001 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,001 mol L⁻¹ HCl a 25°C.

3.4. Calcular as atividades dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} em uma solução aquosa $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$, $0,005 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaSO}_4$ e $0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ AlCl}_3$, a 25°C .

3.5. No problema anterior calcular as atividades dos ânions.

3.6. Calcular a atividade dos íons K^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} presentes em uma solução aquosa $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl ; $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de AlCl_3 , a 25°C .

4. EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE

4.1. A IMPORTÂNCIA DE ÁCIDOS, BASES E SAIS

Quase todos os compostos inorgânicos e uma grande parte de compostos orgânicos podem ser classificados como ácidos ou bases. Esses compostos estão envolvidos em processos vitais, na agricultura, na indústria e meio ambiente. O produto químico que ocupa o primeiro lugar dentre os compostos químicos produzidos mundialmente é um ácido: o ácido sulfúrico. Ocupando o segundo lugar nesse ranking está uma base: CaCO_3 . Outra base, a amônia, ocupa o quarto lugar dentre os produtos químicos mais produzidos anualmente em escala mundial. Dentre os sais o KCl é fonte de fertilizante potássico e Na_2CO_3 é usado em grande quantidade na produção de vidro e tratamento de águas de abastecimento.

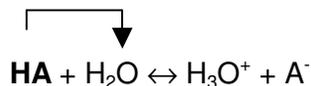
O conteúdo salino do sangue humano assim como o equilíbrio ácido-base no sangue precisa estar dentro de limites muito estreitos para manter uma pessoa saudável. Solos com acidez ou alcalinidade elevadas usualmente não suportam o crescimento da maior parte das culturas comerciais. A salinidade de águas de irrigação pode impedir o crescimento das plantas. O problema de salinidade de águas é sério em regiões do nordeste do Brasil e em regiões da Califórnia, nos Estados Unidos. Nesse capítulo discutiremos o equilíbrio ácido-base.

Existem três modelos mais conhecidos para se conceituar ácidos e bases: Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis. Para nossas finalidades escolhemos o conceito de Bronsted-Lowry (1923).

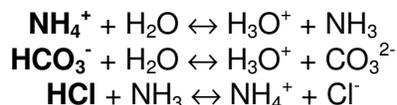
Pelo conceito de Brønsted-Lowry ácidos e bases são espécies químicas participantes de um equilíbrio em que ocorre **transferência de prótons**. É algo similar à definição de substâncias oxidantes e redutoras, que participam de um equilíbrio envolvendo transferência de elétrons. Por próton se entende aqui o átomo de hidrogênio que perdeu seu elétron, ou seja, o íon H^+ .

4.2. Definições básicas no conceito de Brønsted-Lowry

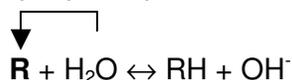
Ácido é toda espécie química que participa de um equilíbrio químico doando prótons:



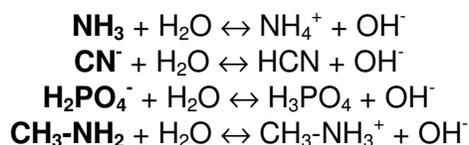
Exemplos:



Base é toda espécie química que participa de um equilíbrio químico recebendo prótons:



Exemplos:



Pelo conceito de Brønsted-Lowry toda espécie que se comporta como ácido deve possuir prótons para doar, mas para se comportar como base não existe a condição de possuir grupo OH^- .

O íon Al^{3+} é considerado como responsável pela acidez dos solos das regiões tropicais e atua como ácido, o que pode parecer ilógico por não ter prótons para doar. Em solução aquosa o íon Al^{3+} ocorre como um aquo-complexo:



e as moléculas de água associadas ao íon atuam como fonte de prótons. Íons Fe^{3+} e Cr^{3+} têm comportamentos idênticos ao do Al^{3+} .

A água não é um simples solvente, é um reagente que pode atuar como ácido ou como base. Sempre estaremos trabalhando com soluções aquosas e assim deu-se ênfase a ela nos exemplos anteriores.

Uma espécie atua como ácido se outra atuar como base, pois, obviamente, uma espécie só poderá doar prótons se outra estiver apta para recebê-los. Nesse sentido, espécies químicas diversas podem atuar como ácido ou como base: moléculas, íons e íons complexos.

O comportamento ácido-base tem que ser analisado em função do equilíbrio que ocorre em solução, daí a necessidade de sempre considerar os íons presentes quando trabalharmos com soluções de sais. Não terá sentido, por exemplo, a análise do comportamento ácido-base do sal NH_4Cl pela reação:

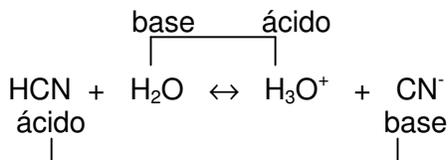


Se ela lhe for familiar é melhor esquecer. Esse sal só existe como NH_4Cl no estado sólido em um frasco de reagente, mas em solução o que existe são íons NH_4^+ e Cl^- , resultantes de sua dissolução em água.

Finalmente, mais importante do que definir se uma substância é um ácido ou uma base é verificar se uma substância **está** se comportando como um ácido ou uma base.

4.3. Pares conjugados

Quando uma espécie atua como ácido e doa um próton ela se transforma imediatamente em uma espécie deficiente em prótons, que por sua vez é capaz de recebê-los de volta:



Deste modo, sempre a um ácido de Brønsted-Lowry estará associada uma base, formando o que se chama **par conjugado** como por exemplo:



Pela simples observação dos exemplos anteriores pode-se definir par conjugado como espécies que se diferenciam entre si por um próton. Nota-se ainda, que em um equilíbrio ácido-base estão envolvidos dois pares conjugados. Quais seriam os pares conjugados que podem ser obtidos a partir do ácido fosfórico H_3PO_4 ?

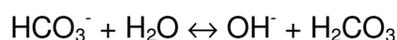
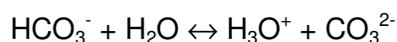
4.4. Espécies apróticas e anfólitos

Nem todas as espécies químicas atuam decididamente como ácido ou como base. Existem aquelas que não apresentam tendência mensurável nem de doar nem de receber prótons, sendo denominadas espécies **apróticas**, tais como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , ClO_4^- , entre outras. Soluções que contêm apenas espécies apróticas não são ácidas nem alcalinas, são neutras.

Íon	Ka
Ag^+	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Mg^{2+}	$4,0 \cdot 10^{-12}$
Ca^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Zn^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-10}$
Cu^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Pb^{2+}	$1,6 \cdot 10^{-8}$

É melhor não pensarmos em espécies apróticas como absolutamente incapazes de doar ou receber prótons. Analisamos a questão em termos de constante de ionização e quando examinamos as constantes dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ podemos concluir que são realmente muito pequenas para serem levadas em consideração. Esse quadro, contudo, já se altera para os demais metais da lista anterior.

Em contraste com as espécies apróticas existem aquelas que apresentam tendência de doar e receber prótons ao mesmo tempo, são as espécies denominadas **anfólitos**. Quando se dissolve bicarbonato de sódio (NaHCO_3) em água, temos uma solução contendo íons Na^+ e HCO_3^- . O comportamento do íon sódio não será considerado pois, como já citado, ele é aprótico, mas o íon bicarbonato participa **simultaneamente** dos equilíbrios:

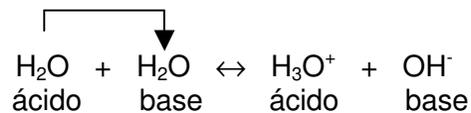


Apenas observando essas equações químicas não podemos prever se a solução do anfólito será ácida ou alcalina, pois não dispomos aqui das constantes desses equilíbrios para dizer qual deles é mais eficiente: o que produz íons H_3O^+ ou íons OH^- . Você saberia mostrar que em solução de KH_2PO_4 ocorrem equilíbrios químicos com a participação de um anfólito?

Não é difícil dar outros exemplos de anfólitos. Simplesmente observe que eles derivam da reação de neutralização parcial entre um ácido e uma base.

4.5. Produto iônico da água

Independentemente dos equilíbrios existentes em solução aquosa, resultantes dos solutos dissolvidos, sempre ocorre um equilíbrio químico envolvendo as moléculas do próprio solvente água:



no qual uma molécula de água atua como ácido enquanto que outra atua como base. Esse equilíbrio é denominado auto-ionização da água e sua constante, representada por K_w , é denominada constante do produto iônico da água.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Essa expressão indica que as concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- em qualquer solução aquosa estarão sempre interrelacionadas, ou seja, conhecendo-se uma calcula-se a outra.

Como em água pura o equilíbrio ácido-base envolve apenas moléculas de próprio solvente, temos que :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] \\ K_w &= 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Essa condição define uma solução neutra. Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ a solução será ácida e quando $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ a solução será básica ou alcalina.

Em geral, para soluções de ácido ou de base relativamente concentradas o equilíbrio de dissociação do próprio solvente é ignorado. Contudo, se as concentrações dos solutos forem menores que $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a auto-ionização da água passa a ser importante.

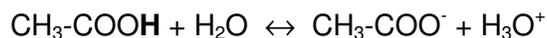
4.6. Força de ácidos e bases

O ácido acético, constituinte do vinagre, é usado na alimentação humana, enquanto que ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, utilizados industrialmente, são perigosos e devem ser manipulados com muito cuidado.

Poderíamos explicar que essa diferença decorre do fato do ácido acético ser um **ácido fraco** e o ácido clorídrico ser um **ácido forte**. Bem, ao classificar algo fazendo comparações do tipo forte-fraco ou grande-pequeno, sempre se corre o risco de ser subjetivo e para discutir a força dos ácidos temos de fazê-lo em base mais científica.

Sabemos que as propriedades dos ácidos e das bases são decorrentes da presença dos íons H_3O^+ e OH^- , respectivamente, em suas soluções. Quanto maior a eficiência com que um ácido produz H_3O^+ , e uma base produz OH^- , maior será sua força. Como sempre estamos envolvidos com um sistema em equilíbrio, essa eficiência será numericamente traduzida por uma **constante de equilíbrio**.

Vamos considerar o caso do ácido acético $\text{CH}_3\text{-COOH}$, que atua como ácido porque pode doar um próton (os hidrogênios do grupo CH_3 não participam). Será que ele é um bom produtor de íon H_3O^+ ?



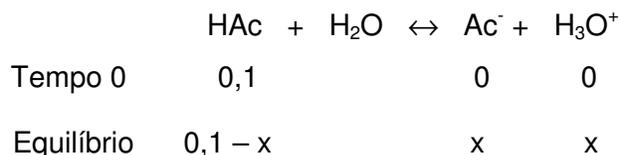
A constante desse equilíbrio vale $1,78 \cdot 10^{-5}$

$$\frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Fica fácil perceber que, se a relação entre produtos e reagentes é expressa por um número tão pequeno quanto 0,0000178, o equilíbrio está deslocado para a esquerda, no sentido dos reagentes. O equilíbrio foi atingido num ponto em que o ácido acético mantém a grande maioria de suas moléculas intactas, totalmente desfavorável para a produção de íons H_3O^+ . O ácido acético é um ácido fraco por que no equilíbrio de sua solução aquosa existem poucos íons H_3O^+ .

A força de um ácido, sua capacidade em doar prótons e produzir íons H_3O^+ , é quantificada pela constante de equilíbrio de dissociação, simbolizada por **Ka**.

Ao se diluir 6g de HAc² em água para se preparar 1 litro de solução 0,1 mol L⁻¹, qual será a situação uma vez atingido o equilíbrio químico?

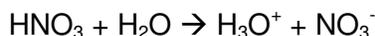


$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{(x)^2}{(0,1 - x)}$$

Resolvendo essa equação quadrática encontramos que **x**, que é a concentração de H₃O⁺, será igual a 1,32 10⁻³ mol L⁻¹ e a concentração do ácido acético, HAc, não dissociado será 0,0987 mol L⁻¹. Observe, portanto, que ao se atingir o equilíbrio apenas 1,3% das moléculas atuaram efetivamente como doadoras de prótons. Esse valor 1,3% é conhecido como **grau de ionização**.

E os ácidos fortes como HCl, HNO₃, HClO₄?

Para essas substâncias, a tendência em doar prótons é tão elevada que o equilíbrio se encontra quase que totalmente deslocado no sentido dos produtos, o de formação de íon H₃O⁺. A reação inversa é de magnitude desprezível e como em termos práticos a reação ocorre num único sentido, pode-se dizer que não existe equilíbrio, ou então que ocorre equilíbrio com constante Ka infinita.



Havíamos citado que o íon NO₃⁻ era uma espécie aprótica e veremos que isso está de acordo com o comportamento do ácido forte HNO₃. O íon nitrato sendo aprótico não terá, uma vez formado, nenhuma tendência em atuar como base, para receber prótons e provocar a reação inversa, estabelecendo um sistema em equilíbrio. Não é de se estranhar, portanto, que espécies apróticas façam parte de ácidos e bases fortes.

A mesma abordagem é aplicada ao se tratar de bases fortes e fracas. A amônia NH₃ apresenta uma constante igual a 1,78 10⁻⁵ para o equilíbrio:



² Por facilidade, o ácido acético será expresso daqui para frente através da fórmula HAc, a qual evidentemente não é válida pelas regras oficiais de nomenclatura química.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

A constante desse equilíbrio é representada por **Kb**, para indicar que se trata da constante de dissociação de uma base³. Do mesmo modo que o ácido acético, a amônia é uma base fraca pois apenas 1,3% de suas moléculas atuam efetivamente como base recebendo 1 próton da molécula de água.

Em resumo, somente poderemos comparar a força de ácidos e bases conhecendo os valores de suas constantes de dissociação no solvente empregado.

As constantes de equilíbrio em geral, e sobretudo as constantes de dissociação dos ácidos e bases, são também rotineiramente representadas pela notação **pKa** e **pKb**, que significam **-log Ka** e **-log Kb**, respectivamente. O pKa do ácido acético é $-\log 1,78 \cdot 10^{-5}$, ou seja, 4,76.

Na tabela 2 são apresentadas as constantes de ionização de alguns ácidos e bases.

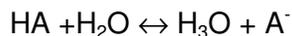
Tabela 2. Constantes de dissociação de alguns ácidos e bases

Ácido acético	$K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$
Ácido carbônico	$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$
	$K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Ácido cianídrico	$K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$
Ácido fórmico	$K_a = 1,78 \cdot 10^{-4}$
Ácido fosfórico	$K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$
	$K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
	$K_{a3} = 1 \cdot 10^{-12}$
Ácido sulfídrico	$K_{a1} = 5,7 \cdot 10^{-8}$
	$K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-13}$
Amônia	$K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$
Cafeína	$K_b = 4,1 \cdot 10^{-4}$
Cocaína	$K_b = 2,6 \cdot 10^{-6}$
Creatina	$K_b = 1,9 \cdot 10^{-11}$
Morfina	$K_b = 7,4 \cdot 10^{-7}$
Nicotina	$K_b = 7 \cdot 10^{-7}$
Quinina	$K_{b1} = 1,1 \cdot 10^{-6}$
	$K_{b2} = 1,4 \cdot 10^{-10}$
Estricnina	$K_{b1} = 10^{-6}$
	$K_{b2} = 2 \cdot 10^{-12}$
Uréia	$K_b = 1,5 \cdot 10^{-14}$

³ apenas por acaso Kb do NH₃ é numericamente igual a Ka do ácido acético

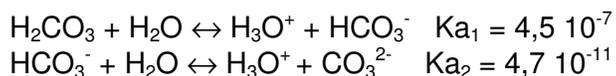
4.7. Ácidos polipróticos

Nos exemplos precedentes os ácidos foram, em sua maior parte, participantes de equilíbrio nos quais apenas um próton era doado a uma base:



Por esse motivo, ácidos representados pela fórmula genérica HA são denominados **ácidos monopróticos**. Ácidos que se dissociam em mais de uma etapa de equilíbrio são denominados **ácidos polipróticos**.

Quando o ácido carbônico H_2CO_3 é dissolvido em água os seguintes equilíbrios são estabelecidos:



Sem esquecer que nas soluções aquosas um terceiro equilíbrio está sempre presente:



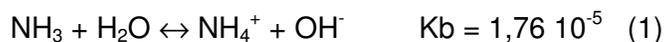
O íon bicarbonato HCO_3^- , produzido na primeira etapa de equilíbrio do ácido carbônico H_2CO_3 , é capaz de doar um segundo próton numa segunda etapa, o que torna o ácido carbônico um **ácido diprótico**. Cada etapa de equilíbrio apresenta sua constante de equilíbrio própria

É importante ressaltar que não se pode distinguir os íons H_3O^+ provenientes da primeira e da segunda etapa de equilíbrio. Os íons H_3O^+ presentes no meio apresentam um único valor de concentração, igual tanto para a primeira como para a segunda etapa do equilíbrio. Como outros exemplos de ácidos dipróticos temos: ácido sulfídrico, H_2S ; ácido sulfuroso H_2SO_3 ; ácido sulfúrico H_2SO_4 . O ácido fosfórico H_3PO_4 é um exemplo de ácido triprótico.

4.8. Constantes de equilíbrio de pares conjugados

A base NH_3 forma um par conjugado com o ácido NH_4^+ e sempre que esse par estiver envolvido em um equilíbrio em uma solução podemos dizer que se trata do **sistema $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$** .

Esse sistema será representado indistintamente pelos equilíbrios:



Ambas as equações expressam a mesma situação, podendo-se optar por uma ou por outra, dependendo sobretudo de nosso interesse em ressaltar a natureza da solução que temos em mão.

Se prepararmos uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ sabemos que 98,7% das moléculas de NH_3 permanecem inalteradas. Uma forma de evidenciar isso é representar o sistema $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, neste caso, pela expressão 1, empregando a constante K_b para caracterizar numericamente esse sistema em equilíbrio.

Caso tenhamos uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl estamos envolvidos com o mesmo sistema $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ do exemplo anterior, mas podemos empregar a equação química 2 e ressaltar a total predominância dos íons NH_4^+ em solução pela constante K_a .

Como não poderia deixar de ser, as constantes K_a e K_b de um par conjugado estão relacionadas. Para um par conjugado qualquer HA/A^- , demonstra-se facilmente que:

$$K_w = K_{a(\text{HA})} \cdot K_{b(\text{A}^-)}$$

Isso quer dizer que se temos K_a para um componente do par conjugado podemos imediatamente calcular K_b do outro componente.

Encontramos nos livros texto de Química valores tabelados de K_b igual a $1,76 \cdot 10^{-5}$ para amônia, mas não o valor de K_a para o ácido NH_4^+ , porém se necessitarmos desta última podemos facilmente calculá-la:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

Através da expressão anterior verificamos que, quanto maior a força de uma das espécies do par conjugado, menor será a força do outro componentes do par.

4.9. Potencial de hidrogênio - pH

Muitas vezes, poderemos estar preocupados com o efeito de concentrações muito baixas de íon H_3O^+ . A concentração de íons hidrogênio é um fator que afeta os processos químicos e biológicos que ocorrem nos sistemas naturais.

Uma planta que se desenvolve bem se a concentração de íons H^+ no solo é $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, poderá ser prejudicada se essa concentração aumentar para $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, o que a primeira vista não pareceria uma alteração tão grande assim.

Como forma de facilitar a manipulação de baixas concentrações de íons H_3O^+ , evitando o incômodo de se trabalhar com muitos zeros a esquerda ou expoentes negativos, foi definido o parâmetro *potencial de hidrogênio* ou abreviadamente **pH**.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

O cálculo do pH de uma solução aquosa sempre será efetuado por essa fórmula. O problema para o calcular o pH é na verdade o cálculo da concentração de íons H_3O^+ num determinado sistema. Define-se também:

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} \quad \text{ou} \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

A partir da equação $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ deduz-se facilmente que:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

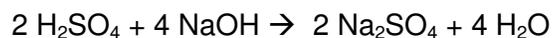
4.10. Neutralização – um termo que pode confundir

Definimos em 4.4 a neutralidade de uma solução pela igualdade:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

o que corresponde a pH 7,0 a 25°C.

Freqüentemente empregamos frases como: *para neutralizar um ácido.. para neutralizar uma base....* Neste contexto neutralizar significa **reagir totalmente com**. Assim 2 mols de H_2SO_4 são *neutralizados* por 4 mols de NaOH:

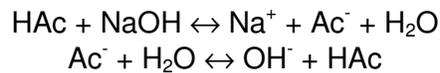


É preciso salientar que embora em 100 mL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de HCl tenha muito mais íons H_3O^+ que uma solução de HAc, ambas as soluções serão *neutralizadas* por 100 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1} , pois essa base será capaz de reagir com todos os íons H_3O^+ dessas soluções: os que estão presentes em solução e todos aqueles que podem ser produzidos.

Mesmo que ambos os ácidos HCl e HAc tenham sido *neutralizados*, ou melhor, tenham reagido totalmente com NaOH, a condição final será diferente em cada um deles. Para o HCl a solução final conterá apenas íons apróticos Na^+ e Cl^- , de modo que ai sim:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

No caso do HAc, contudo, temos na solução final, além dos íons Na^+ também íons acetato, que não são apróticos e atuam como base:



Note, portanto, que quando uma solução de ácido acético esta *neutralizada* por NaOH, esse termo significando que o ácido reagiu totalmente com essa base, a solução final será alcalina e seu pH maior que 7.

Quando *neutralizamos* NH_3 com HCl o produto final são íons Cl^- , apróticos e íons NH_4^+ , os quais, conforme já sabemos atuam como ácido. Portanto, quando a amônia for *neutralizada* por HCl, ou seja, quando a amônia reagir totalmente com HCl, sem sobrar nada, seu pH será menor que 7,0.

Assim, o pH ao final de *neutralizações* de ácidos e bases poderá ser maior, menor ou igual a 7,0. Somente no caso de reação completa entre ácido e bases fortes, em cuja solução final exista apenas íons apróticos, o pH final será 7,0.

4.11. Cálculos em sistemas de equilíbrio ácido-base

Vamos supor que temos uma solução aquosa na qual existem espécies não apróticas, participantes de diferentes equilíbrios. Para definir completamente essa solução necessitamos determinar a concentração de todas as espécies presentes.

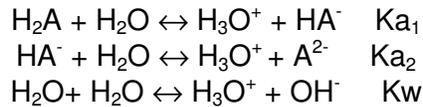
O cálculo das concentrações das espécies em solução varia em complexidade e pode ser efetuado por método gráfico, ou algébrico. O cálculo “exato” das concentrações das espécies presentes em equilíbrio é efetuado pela resolução de um sistema de equações. Essas equações são escritas em função de:

Equações de constantes de equilíbrio

Equação de balanço de massa

Equação de balanço de cargas

Suponha-se por exemplo uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de um ácido H_2A , na qual ocorrem os equilíbrios:



Para caracterizar completamente esse sistema em equilíbrio temos que calcular as concentrações de todas espécies presentes: H_2A ; HA^- ; A^{2-} ; H_3O^+ ; OH^- . São 5 incógnitas e apenas 3 equações de constantes de equilíbrio e é necessário se dispor de um sistema de cinco equações.

Como foram dissolvidos $0,1 \text{ mol}$ de H_2A no preparo da solução, as espécies H_2A , HA^- e A^{2-} presentes no equilíbrio tiveram forçosamente uma origem comum. Nessa condição:

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

expressão essa que se denomina **balanço de massa**.

Por outro, lado existem diversas espécies carregadas em solução, os íons, mas a carga total da solução é zero e a solução é eletricamente neutra. Para tanto:

$$\begin{array}{l} \text{Concentração total de} \\ \text{cargas negativas} \end{array} = \begin{array}{l} \text{concentração total de} \\ \text{cargas positivas} \end{array}$$

$$[\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Essa equação é denominada de **balanço de cargas** devendo-se observar que a concentração da espécie A^{2-} foi multiplicada por 2 porque cada mol de A^{2-} fornece 2 mols de cargas elétricas negativas.

Obtém-se um sistema não linear de cinco equações com cinco incógnitas:

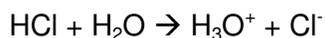
$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \\ K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ 0,1 \text{ mol L}^{-1} &= [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \\ [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] &= [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

A resolução completa desse sistema de equações pode ser efetuada por meio de microcomputador, ou manualmente se algumas simplificações são introduzidas para facilitar o cálculo. Serão apresentados a seguir cálculos em sistema ácido-base, apresentando cálculos completos e as simplificações usualmente empregadas.

4.11.1. Soluções de ácidos e bases fortes

Este é caso mais simples pois não envolve um equilíbrio químico.

Considere por exemplo uma solução 0,25 mol L⁻¹ de HCl. Se 0,25 mols de HCl são dissolvidos em água para se obter 1 L de solução temos ao final apenas os produtos da equação:



ou seja 0,025 mols de HCl se convertem integralmente em 0,025 mols de H₃O⁺ e 0,025 mols de Cl⁻. Portanto:

$$[\text{HCl}] = 0 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,025 \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{Cl}^-] = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 0,025$$

$$[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \log 1/0,025 = 1,60$$

Observe que neste caso nem deveríamos nos preocupar com a concentração do íon OH⁻, pois ela não tem significância frente à elevada concentração de íons H₃O⁺ produzidos pelo HCl.

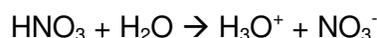
O pH de soluções de ácidos e bases fortes pode, portanto, ser calculado diretamente a partir das próprias concentrações analíticas do ácido forte, **Ca**, ou da base forte, **Cb**. Isso é possível porque um ácido forte produz efetivamente todo H₃O⁺ que sua concentração molar prediz, e o mesmo ocorre com a base forte. Assim, para um ácido monoprotico ou base monoácida:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{C_a} \quad \text{pOH} = \log \frac{1}{C_b}$$

4.11.2. Soluções muito diluídas de ácidos fortes

Qual seria o pH de uma solução 10^{-8} mol L⁻¹ de HNO₃? Pela aplicação direta do que foi exposto no item anterior seria 8, indicando uma solução alcalina e isso é um absurdo.

Como o ácido nítrico é um ácido forte não existe um equilíbrio, mas uma reação num único sentido:



Em se tratando de uma solução concentrada de HNO₃ nem cogitaríamos de considerar a ocorrência de íon OH⁻. Entretanto, para uma solução tão diluída como a que estamos considerando, a concentração de íon OH⁻ passa a ser importante e deve ser levada em conta em uma equação de balanço de cargas:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

sabemos que $[\text{NO}_3^-] = 10^{-8}$ mol L⁻¹ e que $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

expressão essa que resulta na equação quadrática:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-8} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

cuja resolução fornece o valor:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

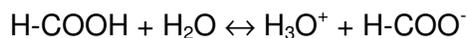
$$\text{pH} = 6,98$$

Como não podia deixar de ser, uma solução muito diluída de HNO₃ é ácida e apresenta um pH inferior a 7, embora muito próximo a ele.

4.11.3. Soluções de ácidos monoproticos e bases monoácidas fracos

Ácidos e bases são considerados fracos, quando nas soluções dos mesmos se estabelece um sistema de equilíbrio que “impede” a conversão total de moléculas de ácido em íons H₃O⁺. Fica claro então, que os cálculos envolvem agora uma constante de equilíbrio.

Exemplo: solução 0,2 mol L⁻¹ de ácido fórmico, H-COOH



As espécies químicas em solução participantes de equilíbrio serão: H-COOH; H-COO⁻; H₃O⁺ e OH⁻. Como são quatro incógnitas é necessário estabelecer um sistema de quatro equações:

$$1,78 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} = \text{Constante de dissociação}$$

$$10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{produto iônico da água}$$

$$0,2 \text{ mol L}^{-1} = [\text{H-COOH}] + [\text{H-COO}^-] \quad \text{Balanço de massa}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H-COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{Balanço de cargas}$$

A resolução desse sistema fornece os seguintes valores:

$$[\text{H-COOH}] = 0,1941 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H-COO}^-] = 0,0059 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,70 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0059 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2,23$$

Como se trata de um ácido fraco, uma vez atingido o equilíbrio, apenas uma fração pequena das moléculas do ácido se dissocia para formar íons H₃O⁺. Por outro lado, mesmo se tratando de solução de ácido fraco a concentração de íon OH⁻ pode ser considerada desprezível, a equação de balanço de cargas para todos os efeitos torna-se:

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

e a equação de balanço de massa:

$$[\text{H-COOH}] = 0,2 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$
$$1,78 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,2 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (1,78 \cdot 10^{-4})[\text{H}_3\text{O}^+] - 0,2 \cdot 1,78 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0059 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 2,23$$

A concentração de íons H_3O^+ em uma solução de ácido fraco de concentração analítica C_a é obtida pela resolução da equação quadrática:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - C_a \cdot K_a = 0$$

Como o valor de K_a é usualmente pequeno admite-se que o produto $K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ possa ser considerado desprezível. Deste modo a equação anterior se torna:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

O cálculo da concentração de H_3O^+ em uma solução de ácido fórmico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ por meio dessa fórmula simplificada resulta em:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{0,2 \cdot 1,78 \cdot 10^{-4}} = 0,0060 \text{ mol L}^{-1}$$

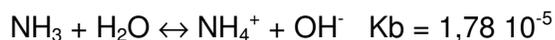
$$\text{pH} = 2,22$$

o que representa um erro positivo de 1,47% na concentração de H_3O^+ e 0,45% no pH.

A equação simplificada pode ser empregada no lugar da expressão quadrática na maioria das aplicações práticas.

Exemplo: Solução $0,14 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$

Na solução da base fraca NH_3 ocorre o equilíbrio:



e as quatro espécies presentes no equilíbrio serão NH_3 , NH_4^+ , OH^- e H_3O^+ . As equações empregadas para cálculo exato das concentrações são:

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$0,14 \text{ mol L}^{-1} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad \text{Balanço de massa}$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{Balanço de cargas}$$

A resolução desse sistema de equações fornece os seguintes valores:

$$[\text{NH}_3] = 0,1384 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,0016 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,0016 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,37 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,20$$

Esses dados estão de acordo com que se espera de uma solução de uma base fraca. A concentração de íons OH^- é relativamente baixa, pois quando o equilíbrio é atingido apenas 1,14% das moléculas de NH_3 lançadas à água efetivamente se dissociaram, enquanto que 98,86% permaneçam inalteradas. A concentração de H_3O^+ é totalmente desprezível e a equação de balanço de cargas torna-se:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$$

e a de balanço de massa:

$$[\text{NH}_3] = 0,14 - [\text{OH}^-]$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,14 - [\text{OH}^-]}$$

donde:

$$[\text{OH}^-]^2 + (1,78 \cdot 10^{-5})[\text{OH}^-] - 0,14 \cdot 1,78 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$[\text{OH}^-] = 0,00157 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 0,00157$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,37 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,20$$

Portanto, a concentração de íons OH^- em uma solução de base fraca de concentração analítica C_b pode ser calculada a partir da equação quadrática:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b \cdot C_b = 0$$

O produto $K_b \cdot [\text{OH}^-]$ pode ser considerado como desprezível e assim:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{0,14 \cdot 1,78 \cdot 10^{-5}} = 0,00158 \text{ mol L}^{-1}$$

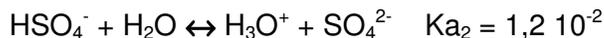
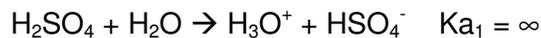
$$\text{pH} = 11,20$$

4.11.4. Um caso especial: Soluções de ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico H_2SO_4 é um ácido muito importante do ponto de vista industrial, bastando como exemplo citar sua utilização na fabricação de fertilizantes fosfatados.

Por facilidade o ácido sulfúrico chega a ser considerado um ácido diprótico forte. Assim, uma solução $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 seria também $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_3O^+ , resultando em um valor de pH igual à 1,30. Na verdade, para sermos bem exatos, não é assim tão simples.

O ácido sulfúrico tem uma primeira etapa de dissociação como um ácido forte e uma segunda com uma constante de equilíbrio que caracterizaria um ácido medianamente forte:



A rigor, não podemos considerá-lo como ácido diprótico forte e vejamos quais as opções para se estabelecer um sistema de equações:

Em uma solução H_2SO_4 teremos, em princípio, as espécies H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_3O^+ e OH^- . Podemos então escrever que:

$$K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$\text{Balanço de massa: } 0,025 = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

Como a primeira etapa de dissociação é a de um ácido forte não existirão no meio moléculas de H_2SO_4 não dissociadas e $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$, portanto:

$$0,025 = 0 + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$0,025 = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{Balanço de cargas: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{Produto iônico da água: } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

A resolução desse sistema de equações nos fornece:

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,01815 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,00684 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 3,14 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,03184 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1,50$$

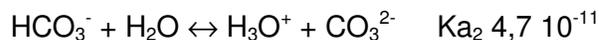
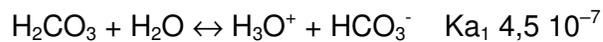
Veja, portanto, que ao considerarmos o ácido sulfúrico como um ácido diprótico forte estamos ignorando a ocorrência de uma segunda etapa de dissociação, com uma constante de

equilíbrio. Isso introduz um erro apreciável no cálculo de $[H_3O^+]$ e, conseqüentemente, no cálculo do pH.

4.11.5. Soluções de ácidos polipróticos

O cálculo exato das concentrações das espécies presentes em soluções de ácidos polipróticos está bem relacionado ao dos ácidos monopróticos. Basta estabelecer um sistema de equações, introduzindo tantas equações a mais quantas forem as etapas de equilíbrio de dissociação do ácido poliprótico.

Exemplo: Solução $0,45 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2CO_3



As espécies presentes nesse equilíbrio serão: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ e OH^- . Estabelecemos um sistema de cinco equações para encontrar os cinco valores de concentração. As fórmulas das constantes de equilíbrio nos fornecem 2 equações e as outras três serão obtidas do balanço de massa, balanço de cargas e do produto iônico da água:

$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{Produto iônico da água}$$

$$0,45 \text{ mol L}^{-1} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \text{Balanço de massa}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad \text{Balanço de cargas}$$

A resolução desse sistema de 5 equações fornece:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,4496 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 4,498 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,700 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,498 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,223 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3,35$$

Mesmo tendo duas etapas de equilíbrio de dissociação o ácido carbônico é um ácido bastante fraco pois no equilíbrio apenas 0,09% de suas moléculas efetivamente se dissociam.

Na prática costuma-se calcular o pH apenas considerando a primeira etapa de dissociação do ácido H_2CO_3 utilizando a expressão simplificada:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} C_a} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,45} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

pH=3,35

em que K_{a_1} é a constante da primeira etapa de dissociação e C_a a concentração analítica do ácido carbônico. Para o H_2CO_3 o método simplificado deu resultado idêntico ao do método exato, mas isso não pode ser tomado como regra.

Na tabela que se segue são fornecidas as concentrações das espécies em equilíbrio em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de alguns ácidos polipróticos, bem como os valores de pH calculados a partir das concentrações exatas de H_3O^+ . Observe por exemplo, que o cálculo do pH de solução de ácido oxálico, baseado apenas na primeira etapa de dissociação, dá o valor 1,15, o qual, embora pareça não muito diferente do valor exato de 1,30 corresponde a um erro 45% na concentração de H_3O^+ . A diferença entre os valores exatos e aproximados de pH depende dos valores absolutos e das relações entre as constantes de equilíbrio.

Ácidos dipróticos	mol L ⁻¹					pH	
	[H ₂ A]	[HÁ ⁻]	[A ²⁻]	[H ₃ O ⁺]	exato	simpl.	
Oxálico							
Ka ₁ =5,0 10 ⁻²	--	0,0499	0,0499	6,38. 10 ⁻⁵	0,0500	1,30	1,15
Ka ₂ =6,4 10 ⁻⁵							
Sulfuroso							
Ka ₁ =1,7 10 ⁻²	--	0,0664	0,0336	6,80 10 ⁻⁸	0,0336	1,47	1,38
Ka ₂ =6,8 10 ⁻⁸							
Maleíco							
Ka ₁ =1,0 10 ⁻²	--	0,0730	0,0270	5,50 10 ⁻⁷	0,0270	1,57	1,50
Ka ₂ =5,5 10 ⁻⁷							
Tartárico							
Ka ₁ =9,6 10 ⁻⁴	--	0,0907	0,0093	2.88 10 ⁻⁵	0,0094	2,03	2,00
Ka ₂ =2,9 10 ⁻⁵							
Ácidos tripróticos	[H ₃ A]	[H ₂ A ⁻]	[HA ²⁻]	[A ³⁻]	[H ₃ O ⁺]	PH	pH
Cítrico							
Ka ₁ =8,7 10 ⁻⁴	0,0911	0,0089	1,79 10 ⁻⁵	8,04 10 ⁻⁹	0,0089	2,05	2,03
Ka ₂ =1,8 10 ⁻⁵							
Ka ₃ =4,0 10 ⁻⁶							
Fosfórico							
Ka ₁ =7,5 10 ⁻³	0,0761	0,0239	6,20 10 ⁻⁸	2,60 10 ⁻¹⁸	0,0239	1,62	1,56
Ka ₂ =6,2 10 ⁻⁸							
Ka ₃ =1,0 10 ⁻¹²							

4.11.6. Soluções de sais

Nos itens anteriores foram dados exemplos com substâncias moleculares que atuaram como ácidos e bases tais como: ácido acético, ácido fórmico e amônia.

Quando dissolvemos um sal em água as espécies resultantes, cátions e ânions, podem interagir com moléculas do solvente água doando ou recebendo prótons. Entretanto, quando são apróticas, tais espécies não apresentam nenhum comportamento ácido-base. Como exemplo desse último caso podem ser citadas as soluções de NaCl, KCl, KNO₃, CaCl₂, MgCl₂,

KClO₄, pois todos os cátions e ânions desses sais são espécies apróticas. Deste modo as soluções aquosas desses sais terão pH igual a 7,0.

Em termos práticos o íon sulfato SO₄²⁻, também pode ser considerado como aprótico pois apresenta Kb 8,33 10⁻¹³, de modo que sais como Na₂SO₄, CaSO₄, MgSO₄ e K₂SO₄ apresentarão soluções praticamente neutras, com pH muito próximo a 7,00.

Caso um ou mais íon provenientes do sal não sejam apróticos deve-se analisar a situação e verificar a natureza da solução resultante. Soluções onde ocorrem um ou mais equilíbrios ácido base resultam em soluções ácidas alcalinas ou mesmo neutras, tudo dependendo das magnitudes das constantes dos equilíbrios.

É preciso identificar quais são as espécies presentes em solução para então definir quais os possíveis sistemas em equilíbrio presentes.

Exemplo: Solução 0,25 mol L⁻¹ de acetato de sódio

O acetato de sódio produz em solução íons Na⁺ e Ac⁻, mas como o íon Na⁺ é aprótico, sua concentração no meio permanece 0,25 mol L⁻¹ e a análise do caso se concentra apenas no comportamento do íon Ac⁻. Assim:



Verifica-se que a solução de acetato de sódio apresenta uma **reação alcalina**, pH superior a 7,0. O equilíbrio é governado pelo sistema HAc/Ac⁻, do mesmo modo que em uma solução 0,25 mol L⁻¹ HAc, definido pela constante de equilíbrio Ka(HAc) = 1,78 10⁻⁵.

As espécies em equilíbrio serão HAc, Ac⁻, H₃O⁺ e OH⁻ e na montagem do sistema de equações temos:

$$K_a = 1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]}$$

$$0,25 = [HAc] + [Ac^-]$$

$$[OH^-] + [Ac^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$$

$$[OH^-] + [Ac^-] = 0,25 + [H_3O^+]$$

$$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$$

Resolvendo-se esse sistema de quatro equações, calculamos as concentrações exatas das espécies químicas em solução 0,25 mol L⁻¹ NaAc:

$$[HAc] \quad 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Ac^-] \quad 0,2499 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] \quad 8,44 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] \quad 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Na^+] \quad 0,25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} \quad 9,07$$

O cálculo do pH de uma solução de acetato de sódio pode ser feito de modo simplificado, considerando apenas o equilíbrio:



através da expressão simplificada para cálculo de pH de soluções de bases fracas:

$$[\text{Ac}^-] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_b(\text{Ac}^-) = K_w/K_a(\text{HAc}) = 10^{-14}/1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b(\text{Ac}^-) = \sqrt{5,62 \cdot 10^{-10}}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{Ac}^-) \cdot [\text{Ac}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0,25 \cdot 5,62 \cdot 10^{-12}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,47 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9,07$$

Exemplo: Solução $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$

Uma solução do sal cloreto de amônio NH_4Cl contém íons Cl^- , que sendo apróticos, podem ser descartados em equilíbrios ácido-base. O íon NH_4^+ , contudo, atua como ácido:



Portanto, a solução de cloreto de amônio tem reação ácida e pH menor que 7,00. O cálculo das concentrações das espécies presentes em uma solução de NH_4Cl tem como ponto de partida a constante de equilíbrio do sistema $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, que é normalmente tabelada como $K_b(\text{NH}_3) = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

Montando um sistema de equações, poderemos calcular as concentrações exatas das espécies presentes na solução $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$:

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$0,15 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,15 + [\text{OH}^-]$$

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

As concentrações das espécies químicas em solução 0,15 mol L⁻¹ NH₄Cl e o valor do pH serão:

[NH ₃]	9,18 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹
[NH ₄ ⁺]	0,14999 mol L ⁻¹
[H ₃ O ⁺]	9,18 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹
[OH ⁻]	1,09 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹
pH	5,04

O cálculo do pH de uma solução 0,15 mol L⁻¹ de NH₄Cl pode ser feito de forma simplificada, através da equação que fornece a concentração de H₃O⁺ em soluções de ácidos fracos:



$$K_a(\text{NH}_4^+) = K_w/K_b(\text{NH}_3)$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-14}/1,78 \cdot 10^{-5} = 5,62 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a(\text{NH}_4^+) \cdot [\text{NH}_4^+]} = \sqrt{5,62 \cdot 10^{-10} \cdot 0,15}$$

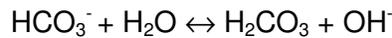
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5,04$$

Como 1 mol do sal NH₄Cl contém 1 mol de íon NH₄⁺, uma solução 0,15 mol L⁻¹ em NH₄Cl será também 0,15 mol L⁻¹ em NH₄⁺. É preciso tomar cuidado, porque na fórmula indicada utiliza-se a concentração do íon que atua como ácido, e não a concentração do sal. Veja que no caso de uma solução 0,15 mol L⁻¹ (NH₄)₂SO₄, a concentração do ácido NH₄⁺ é 0,30 mol L⁻¹.

Exemplo: Solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂CO₃

Este sal uma vez dissolvido em água fornece os íons K⁺ e CO₃²⁻. Como o íon K⁺ é aprótico o problema fica restrito aos equilíbrios envolvendo íon CO₃²⁻:



O íon carbonato é uma base que recebe prótons em duas etapas de equilíbrio. Na verdade estamos envolvidos com sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, cujos equilíbrios são governados pelas duas constantes de dissociação do ácido carbônico H_2CO_3 que são: $K_{a1}=4,5 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2}=4,7 \cdot 10^{-11}$.

Ao estabelecer o sistema de equações notamos que são praticamente idênticas a do ácido carbônico, ocorrendo variação apenas na equação de balanço de cargas, com a inclusão da concentração de K^+ , igual a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{Produto iônico da água}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Balanço de massa}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Balanço de cargas}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 0,20 = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

A resolução desse sistema de equações nos fornece as concentrações exatas das espécies presentes nesse equilíbrio e o valor de pH:

H_2CO_3	$2,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
HCO_3^-	$4,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
CO_3^{2-}	$0,0955 \text{ mol L}^{-1}$
OH^-	$4,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
H_3O^+	$2,22 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
pH	11,65

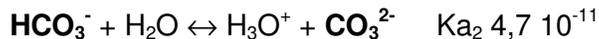
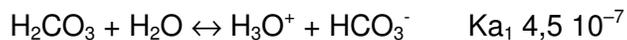
Na prática, para o cálculo de pH de uma solução de Na_2CO_3 podemos fazer uma simplificação, evitando a resolução de um sistema de equações, ao considerar apenas a primeira etapa de dissociação do íon CO_3^{2-} :



e usando a fórmula simplificada para pH de bases fracas:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{K_{b1} [\text{CO}_3^{2-}]}$$

Uma questão meio delicada é o cálculo de K_{b1} para o íon CO_3^{2-} . Veja que neste cálculo simplificado estamos trabalhando com um equilíbrio do par conjugado $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ e foram fornecidas as constantes do ácido carbônico:



Como para qualquer par conjugado vale a equação:

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

Observando onde se localizam os componentes do par conjugado com que estamos trabalhando, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, constatamos que o valor de K_{b1} será calculado através de K_{a2} :

$$10^{-14} = K_a(\text{HCO}_3^-) \cdot K_{b1}(\text{CO}_3^{2-})$$

$$K_a(\text{HCO}_3^-) = K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

$$K_{b1} \text{CO}_3^{2-} = 10^{-14} / 4,7 \cdot 10^{-11} = 2,13 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 0,15}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2,25$$

$$\text{pH} = 11,75$$

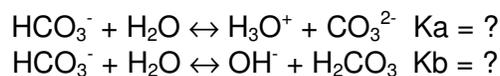
O uso da equação simplificada resulta em um erro de 25,3% na concentração de OH⁻ e uma diferença de 0,1 unidades no pH. Todos os sais que resultarem em apenas um íon com comportamento ácido-base poderão ter o pH de suas soluções calculadas pelo modo simplificado, desde que se aceite, evidentemente, o erro introduzido.

4.11.7. Soluções de anfólitos

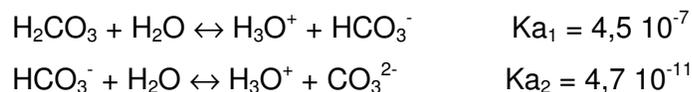
Como já visto anteriormente, soluções de sais provenientes de reações incompletas de neutralização resultam em soluções de anfólitos. Nessas soluções coexistem, em geral, um equilíbrio produtor de íons H₃O⁺ e outro de íons OH⁻, quase sempre derivados de uma das espécies iônicas que constituem um sal. Por vezes, um sal como NH₄CN pode ter comportamento anfólito.

Exemplo: Solução 0,1 mol L⁻¹ KHCO₃

Na solução de bicarbonato de potássio vamos analisar o comportamento do íon bicarbonato HCO₃⁻, pois o íon K⁺ é aprótico. Dois equilíbrios se estabelecem em solução aquosa:



Não podemos deduzir se a reação do meio é ácida ou alcalina, pois sem conhecer os valores de K_a e K_b, não podemos dizer qual desses equilíbrios está mais deslocado no sentido dos produtos da reação. Essas constantes terão de ser obtidas a partir dos valores das constantes do ácido carbônico H₂CO₃ pois essas constantes é que são tabeladas e servirão sempre como referência para qualquer solução relacionada com o sistema H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻:



Fica fácil perceber, que a constante K_a do anfólito é igual a 4,7 · 10⁻¹¹, pois na verdade corresponde ao K_{a2} do ácido carbônico. Quanto a K_b, nota-se que o par conjugado

$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ está presente no equilíbrio cuja constante é K_{a1} assim, como temos K_a e precisamos de K_b :

$$K_w = K_b(\text{HCO}_3^-) \cdot K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

$$K_b = 10^{-14}/4,5 \cdot 10^{-7} = 2,22 \cdot 10^{-8}$$

Embora tanto K_a como K_b sejam de magnitudes relativamente baixas, o valor de K_b é maior do que K_a , e assim podemos prever uma reação ligeiramente alcalina para solução de KHCO_3 . Para calcular as concentrações exatas das espécies em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KHCO_3 , montamos um sistema de equações em tudo similar ao da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ K_2CO_3 , com uma alteração no balanço de cargas, pois aqui a concentração de K^+ é $0,1$ e não $0,2 \text{ mol L}^{-1}$:

$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{Produto iônico da água}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Balanço de massa}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Balanço de cargas}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 0,10 = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

A resolução desse sistema fornece os seguintes valores exatos de concentração:

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	$1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
$[\text{HCO}_3^-]$	$0,098 \text{ mol L}^{-1}$
$[\text{CO}_3^{2-}]$	$0,001 \text{ mol L}^{-1}$
$[\text{OH}^-]$	$2,17 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$4,61 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
pH	8,33

A forma simplificada de se calcular o pH de uma solução de anfólito é através da expressão:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{\text{Ka} \cdot \text{Kw}}{\text{Kb}}}$$

onde Ka é a constante de equilíbrio que produz H_3O^+ e Kb é a constante do equilíbrio que produz OH^- . Já vimos como essas constantes foram calculadas para prever a natureza da solução de bicarbonato de potássio.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{4,7 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-14}}{2,22 \cdot 10^{-8}}} = 4,60 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8,34$$

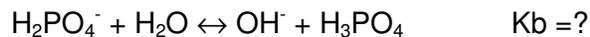
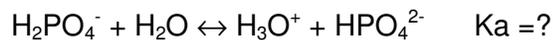
Essa fórmula, cuja dedução não será efetuada aqui, indica que o pH de uma solução de anfólito é independente da sua concentração. O cálculo exato das concentrações no equilíbrio para soluções de KHCO_3 , a diferentes concentrações, será apresentado na tabela a seguir.

Observe que, à medida em que a concentração analítica do íon HCO_3^- aumenta, no equilíbrio as concentrações das espécies H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} variam, mas as concentrações de H_3O^+ e OH^- permanecem constantes.

Espécies químicas em solução	Concentração de KHCO_3 em mol L^{-1}		
	0,05	0,10	0,20
	----- mol L^{-1} -----		
H_2CO_3	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$
HCO_3^-	0,0489	0,098	0,195
CO_3^{2-}	$4,99 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002
OH^-	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
H_3O^+	$4,64 \cdot 10^{-9}$	$4,61 \cdot 10^{-9}$	$4,60 \cdot 10^{-9}$
pH	8,33	8,33	8,34

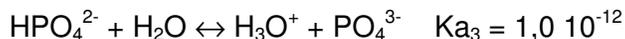
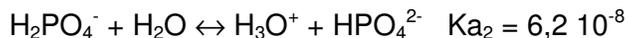
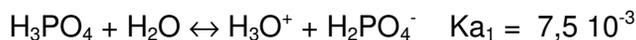
Exemplo: Solução 0,12 mol L⁻¹ de KH₂PO₄

Pela dissolução desse sal temos o íon K⁺, que é aprótico e o íon H₂PO₄⁻, que uma vez em solução estabelece os equilíbrios:

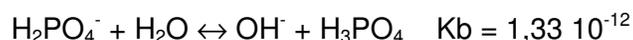
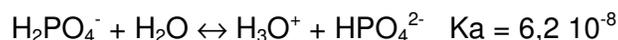


Assim, com essa única informação não podemos determinar se a solução em questão será ácida ou alcalina, pois ainda não sabemos qual desses equilíbrios é mais eficiente: o que produz H₃O⁺ ou aquele que produz OH⁻. Isso só poderá ser decidido se conhecermos os valores de K_a e de K_b.

Bem, o íon H₂PO₄⁻ é um componente do sistema: **H₃PO₄/ H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻**. Esse sistema é caracterizado numericamente pelas constantes de dissociação do ácido fosfórico:



Será através dessas constantes que encontraremos as constantes dos equilíbrios que estamos buscando, pois K_a do anfólito corresponde exatamente à K_{a2} do H₃PO₄. Por outro lado, o K_b terá que ser calculado através de K_{a1}, porque é na primeira dissociação do H₃PO₄ que estão os componentes do par conjugado H₃PO₄/H₂PO₄⁻, presentes no equilíbrio produtor de OH⁻ do anfólito:



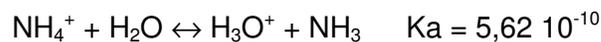
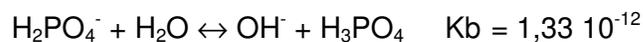
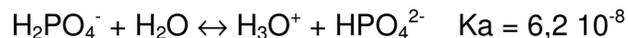
Conclui-se, portanto, que uma solução de KH_2PO_4 terá reação ácida. Seu pH pode ser calculado simplificadamente pela expressão:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}} = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-12}}} = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

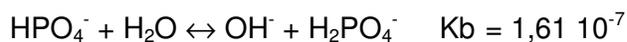
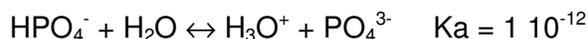
$$\text{pH} = 4,66$$

Exemplo: Soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Nos casos anteriores de soluções de sais sempre tínhamos um dos íons sendo aprótico, o que determinava a ocorrência de um ou dois equilíbrios ácido base em solução. Entretanto, essa situação não é obrigatória; todos os íons de um sal podem doar ou receber prótons, como ocorre com soluções dos fosfatos de amônio resultantes da neutralização parcial do ácido fosfórico pela amônia. Esses sais apresentam interesse agrônômico, visto que constituem os fertilizantes fosfato de monoamônio, MAP, e fosfato de diamônio, DAP. Para analisar as soluções de fosfato de monoamônio, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, quanto ao comportamento ácido-base são considerados três equilíbrios:



Vemos que tanto os equilíbrios que produzem H_3O^+ como OH^- são governados por constantes de equilíbrio muito pequenas, com ligeira vantagem para produção de H_3O^+ , indicando que a solução desse sal será ligeiramente ácida. Para o sal $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ os equilíbrios serão:



Comparando este sal com o anterior, vemos que aqui ocorre ligeira predominância para a produção de OH^- , de modo que a solução aquosa de fosfato diamônio será ligeiramente alcalina. Para o cálculo exato das concentrações das espécies envolvendo o **sistema $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$** são sempre empregadas as três constantes de dissociação do ácido fosfórico. No caso das soluções de fosfatos de amônio terá que ser considerada ainda a constante de dissociação da amônia para elaboração do sistema de equações.

Neste caso, como temos três constantes, para empregar a fórmula de cálculo do pH das soluções de anfólitos, desprezamos a constante de menor magnitude, seja K_a ou K_b .

4.11.8. Soluções tampão

Soluções de ácido acético e acetato de sódio de mesma concentração são na verdade como as diferentes faces de uma mesma moeda:

Espécies no equilíbrio	NaAc 0,25 mol L ⁻¹ mol L ⁻¹ no equilíbrio	HAc 0,25 mol L ⁻¹
[HAc]	1,18 10 ⁻⁵	0,2479
[Ac ⁻]	0,2499	0,0021
[H ₃ O ⁺]	8,44 10 ⁻¹⁰	0,0210
[OH ⁻]	1,18 10 ⁻⁵	4,76 10 ⁻¹²
[Na ⁺]	0,25	0,00
pH	9,07	1,68

Examinando os dados da tabela anterior fica claro que as soluções de acetato de sódio e de ácido acético representam posições extremas de equilíbrio do sistema HAc/Ac^- . A solução de acetato de sódio nada mais é que o sistema HAc/Ac^- deslocado em relação ao íon acetato Ac^- , que corresponde a 99,99% das espécies presentes, enquanto que o ácido acético representa o mesmo sistema deslocado para a produção de HAc, que constitui 99,2% da concentração dissolvida.

Quando adicionamos ácido a uma solução de acetato de sódio, consumimos o íon OH^- e causamos uma alteração no equilíbrio. Em resposta a esta ação, ou seja à diminuição da concentração de OH^- , íons Ac^- reagem com a água para repor os íons OH^- . Isso é possível pois o íon Ac^- predomina no equilíbrio e constitui uma **reserva de base**. A reposição de íons OH^- faz com que o sistema resista ao abaixamento de pH devido à adição de íons H_3O^+ .

O mesmo tipo de raciocínio pode ser aplicado quando adicionamos íons OH^- a uma solução de ácido acético e consumimos íons H_3O^+ , pois a elevada proporção de moléculas de HAc não dissociadas atua como uma **reserva de ácido**. A reposição de íon H_3O^+ faz com que o sistema resista a uma previsível elevação de pH.

Se considerarmos agora o sistema HAc/Ac^- , não nos seus pontos extremos de equilíbrio, mas com concentrações significativas de ácido HAc e base Ac^- teremos um equilíbrio com reserva ácida e reserva básica suficiente para que o pH do meio resista tanto às adições de íons OH^- como H_3O^+ . Teremos o que se denomina **solução tampão** ou um **sistema tampão**.

Uma solução tampão representa uma situação do equilíbrio ácido-base em que as concentrações das espécies do par conjugado são de ordem de grandeza similar. Quanto mais próxima de 1 a relação entre concentrações dos pares conjugados, melhor fica caracterizada a ação tampão do sistema.

Na prática uma solução tampão pode ser preparada de várias formas. Podemos preparar uma solução com ácido fraco e com um sal contendo o ânion desse ácido, ou com uma base fraca e um sal contendo um cátion dessa base. Podemos também partir de uma solução de ácido fraco e neutralizá-lo parcialmente, em torno de 50%, com uma base forte, por exemplo ácido fórmico com NaOH . Uma terceira opção é uma solução na qual se misturam dois sais como NaHCO_3 e Na_2CO_3 . O objetivo é conseguir uma solução onde os componentes de um par conjugado estejam em concentrações similares.

Exemplo: Uma solução $0,18 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ é uma solução tampão.



Nesse equilíbrio as concentrações exatas das espécies e o pH correspondente serão:

$$[\text{NH}_3] = 0,17998 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,2002 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,243 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,601 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9,20$$

Note que as concentrações no equilíbrio de NH_4^+ e NH_3 diferem muito pouco das concentrações analíticas desses íons calculadas a partir dos solutos. Como:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

rearranjando:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Assim, incorrendo em geral em um erro muito pequeno, podemos calcular $[\text{OH}^-]$ pela equação da constante de equilíbrio K_b , admitindo-se que as concentrações de NH_3 e NH_4^+ no equilíbrio sejam aquelas dedutíveis diretamente das concentrações analíticas dos solutos.

$$[\text{OH}^-] = 1,78 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,18}{0,20} = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4,80$$

$$\text{pH} = 9,20$$

Supondo que a 1000 mL dessa solução tampão fossem adicionados volumes crescentes de solução 1 mol L^{-1} de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, teríamos os valores de concentração e pH exibidos na tabela que se segue. Observe que o pH da solução tampão varia relativamente pouco pela

adição de HCl, principalmente quando se compara à adição do mesmo ácido a água pura com pH 7,00.

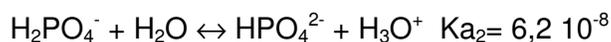
Espécies	ml de HCl 0,1 mol L ⁻¹ adicionados				
	1	5	20	50	100
	Concentração no equilíbrio em mol L⁻¹				
[NH ₄ ⁺]	0,2003	0,2015	0,2060	0,2150	0,2300
[NH ₃]	0,1797	0,1785	0,1740	0,1650	0,1500
[H ₃ O ⁺]	6,269 10 ⁻¹⁰	6,375 10 ⁻¹⁰	6,785 10 ⁻¹⁰	7,688 10 ⁻¹⁰	9,477 10 ⁻¹⁰
[OH ⁻]	1,598 10 ⁻⁵	1,584 10 ⁻⁵	1,533 10 ⁻⁵	1,434 10 ⁻⁵	1,277 10 ⁻⁵
pH	9,20	9,20	9,17	9,11	9,02
pH*	4,00	3,30	2,70	2,32	2,04

(*)Valores de pH resultantes da adição de HCl à 1000 mL de água pura

A fórmula simplificada para cálculo de [H₃O⁺] ou [OH⁻] em uma solução tampão será derivada portanto do simples rearranjo algébrico da fórmula da constante de equilíbrio característica do par conjugado envolvido.

Exemplo: Solução 0,025 mol L⁻¹ KH₂PO₄ e 0,027 mol L⁻¹ Na₂HPO₄

Sabemos se tratar de uma solução tampão porque, sendo os íons Na⁺ e K⁺ espécies apróticas, o equilíbrio ácido base que atua na solução se deve ao par conjugado H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻, cujas concentrações são similares. Esse par conjugado se refere à segunda etapa de ionização do ácido fosfórico:



$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,20 \cdot 10^{-8} \frac{0,025}{0,027} = 5,74 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7,24$$

Observe que, quem define o pH da solução tampão é a constante de equilíbrio do par conjugado envolvido, uma vez que a relação entre as concentrações deve estar idealmente próxima de 1.

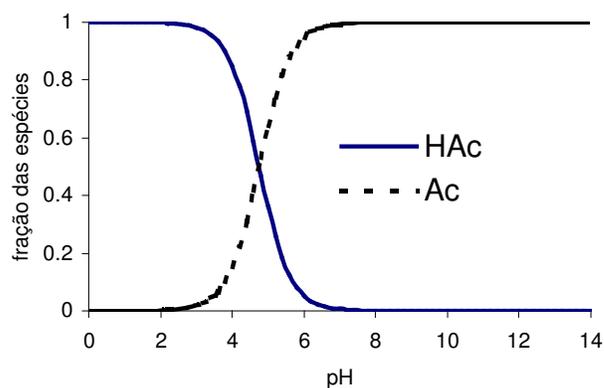
Admite que uma solução é tampão quando a relação entre concentrações variar entre 0,1 a 10. Quanto mais próxima de 1 for essa relação, maior será a **eficiência** da solução tampão, ou seja, menor a variação de pH por unidade de concentração de OH^- ou H_3O^+ adicionada. Quanto maiores forem as concentrações das espécies da solução tampão ela resistirá a maiores quantidades de ácido ou base adicionados, ou seja maior será a **capacidade** da solução tampão.

Não daremos nenhuma fórmula para pH de soluções tampão; é só identificar o equilíbrio químico envolvendo as espécies do par conjugado presente na solução e rearranjar a fórmula da constante desse equilíbrio. Os sistemas tampão são fundamentais nos sistemas biológicos. O pH do sangue venoso, transportador de CO_2 , é somente um pouco menor que o do sangue arterial, pois um sistema tampão, formado por HPO_4^{2-} , proteínas e hemoglobina, mantém o pH ao redor de 7,4.

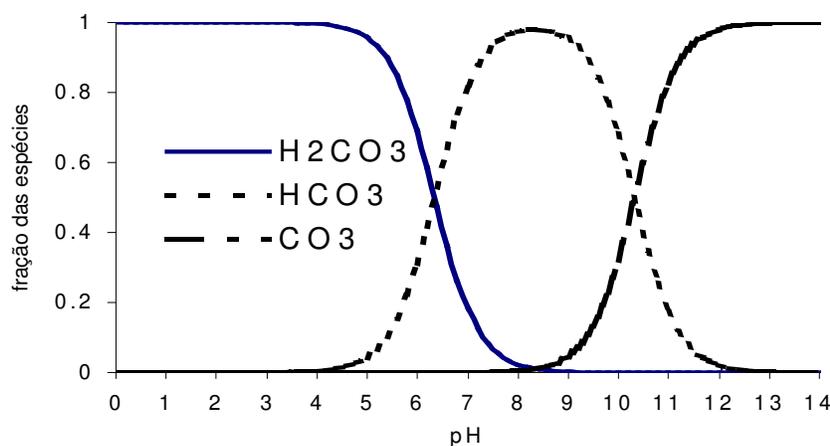
4.11.9. Representação gráfica

As concentrações das espécies em equilíbrio ácido-base podem ser expressas em função do pH. Isso é bastante conveniente porque o pH é uma medida facilmente efetuada e através dele pode-se definir diretamente a posição de um sistema em equilíbrio.

Começemos com o ácido monoprotico fraco, ácido acético. No equilíbrio existem apenas duas espécies derivadas do mesmo, HAc e Ac^- . O gráfico mostra que partindo-se de uma solução de ácido acético e elevando seu pH vamos progressivamente aumentando a concentração do íon acetato, Ac^- , e diminuindo a concentração de HAc . O ponto onde as duas linhas se cruzam, $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$, corresponde ao pH 4,76, que é igual ao pK_a do ácido acético. Essa figura permite uma visão geral do sistema HAc/Ac^- . Quando o pH for superior a 7,0 temos no meio praticamente apenas o íon Ac^- .

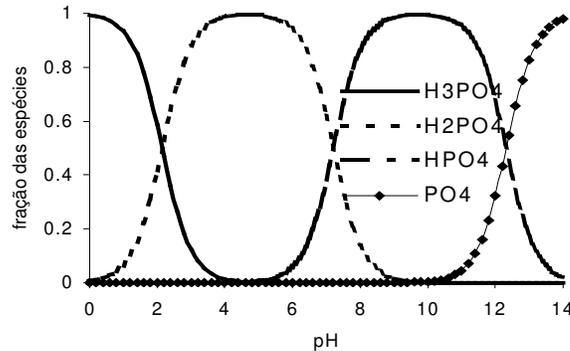


Vejamos agora o sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, referente ao ácido diprótico H_2CO_3 . O gráfico indica que se o pH do meio for inferior a quatro a espécie que predomina é o ácido carbônico e que uma solução onde predomine os íon CO_3^{2-} só será possível se o pH do meio for superior a 12. Praticamente não existem íons CO_3^{2-} em solução se o pH for inferior a 8. Isso nos leva a uma informação interessante: quando aplicamos carbonato de cálcio, CaCO_3 , a um solo ácido e atingimos um pH por volta de 6, existirão na solução do solo íons HCO_3^- e H_2CO_3 , mas não íon CO_3^{2-} . Os pontos de cruzamento das linhas correspondem ao pKa_1 e pKa_2 do ácido carbônico.



Ao considerar o sistema derivado do ácido fosfórico temos quatro espécies contendo fósforo, mas as considerações serão similares. Veja, por exemplo, que quer apliquemos

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ao solo como fonte de fósforo, se o pH do meio estiver entre 5 e 6, a espécie fosfatada que predominará será o ânion H_2PO_4^-



Em todos os gráficos anteriores, o ponto de interseção das linhas corresponde a uma igualdade de concentração de pares conjugados; esses pontos portanto correspondem a sistemas tampão de eficiência máxima. Note que, com as espécies H_2CO_3 e HCO_3^- pode-se obter um sistema tampão que tenderá a manter o pH constante ao redor de 6,2, enquanto que com o par $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_3\text{PO}_4$ teríamos também um sistema tampão com controle do pH em torno de 2.

Problemas

1. Justificar o comportamento ácido-base das espécies químicas indicadas a seguir: HCO_3^- ; CN^- ; H_2PO_4^- ; HS^- ; NH_3 ; K^+ ; SO_4^{2-} ; Cl^- ; PO_4^{3-} ; HBr ; CO_3^{2-} ; HCN ; HPO_4^{2-} ; Ca^{2+} ; NH_4^+ ; NO_3^- .
2. Escrever pares conjugados com as espécies citadas na questão 1.
3. Dê exemplos de sais que quando em solução só dão origem a espécies apróticas.
4. Considerando os componentes de um par conjugado, quanto mais forte a constante de dissociação do ácido mais fraca será a constante de dissociação da base. Deduza a expressão que pode justificar isso.

5. Indicar e justificar a natureza das soluções dos seguintes sais: NH_4Cl ; KCl ; KH_2PO_4 ; Na_2CO_3 ; Mg_2SO_4 ; NaNO_3 .

6. Qual a diferença quanto ao comportamento ácido-base das soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl e NH_4NO_3 ?

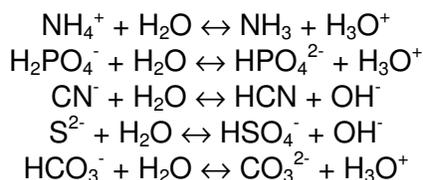
7. O pH de uma solução de solo é 5,76. Calcule a concentração dos íons H^+ e OH^- da solução.

8. Complete o quadro:

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol L}^{-1}$	$[\text{OH}^-] \text{ mol L}^{-1}$	pOH
2,5			
	$1,2 \cdot 10^{-5}$		
		$4,3 \cdot 10^{-3}$	
			4,7
9,3			
	$6,0 \cdot 10^{-3}$		

9. Qual volume de solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ do ácido forte HCl será necessário para neutralizar 1 L de solução da base forte NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$? E se fosse solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ do ácido fraco HAc ? Qual seria pH da solução final em cada caso: maior menor ou igual a 7,0?

10. Calcular o valor das constantes de equilíbrio das reações a seguir:



11. Tem-se 1 L de solução de HCl pH 3,0. Quantos mols de HCl deverão ser neutralizados para elevar o pH até 4. E para elevar de pH 6 a 7 ?

12. Uma solução de ácido nítrico $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tem o mesmo pH de uma solução de ácido fórmico. Qual a concentração desta última? (Observação: este problema deve ser resolvido empregando-se a equação quadrática para cálculo de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Qual o erro quando se utiliza a equação simplificada?)

13. Uma solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético tem pH 2.84. Qual a constante de dissociação do ácido acético?

14. Transferem-se 25 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se o volume. Pede-se: a concentração de HCl, de H^+ , OH^- e o pH da solução diluída.

15. Transferem-se 25 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, HAc, para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se o volume. Pede-se: a concentração de HAc, de H^+ , OH^- e o pH da solução diluída.

16. Compare os resultados obtidos nos 2 problemas anteriores.

17. Considerando soluções de mesma concentração das bases CN^- e CO_3^{2-} qual delas tem o pH mais elevado?

18. São misturados 25 mL de NaOH $0,45 \text{ mol L}^{-1}$ e 50 mL de HCl $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e o volume é completado a 500 mL com água destilada. Qual o pH da solução final?

19. Qual a natureza das soluções aquosas de KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , NaHCO_3 ?

20. Transferem-se 100 mL de solução 1 mol L^{-1} de NH_3 para um balão de 1000 mL. O que poderia se juntar a esse balão para se ter uma solução tampão (existem duas possibilidades, pelo menos)? Qual seria a região de pH dessa solução?

21. São transferidos para um balão volumétrico de 500 mL : 20 ml de solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 e 50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_4 . Quando o volume for completado com água destilada qual será o pH da solução?

22. Qual par conjugado poderia ser empregado para se preparar uma solução tampão que controlasse o pH próximo a 8?

23. A um balão de 250 mL são adicionados 25 mL de solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e **50 mL de solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH** , completando-se o volume. Qual o pH da solução obtida?

24. A um balão de 250 mL são adicionados 25 mL de solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e **25 mL de solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH** , completando-se o volume. Qual o pH da solução obtida?

25. Qual seria o novo pH da solução obtida no problema 5.24 se a ela adicionássemos 2 mL de solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH? E se fossem 2ml de solução $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.

5. EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE E PRECIPITAÇÃO

Trataremos aqui da dissolução e da precipitação de eletrólitos pouco solúveis no solvente água. Neste caso, estabelece-se um equilíbrio químico, sujeito às mesmas leis comentadas anteriormente, mas com uma característica especial: como coexistem as fases líquida e sólida trata-se de um **equilíbrio heterogêneo**.

Existem sais e hidróxidos facilmente solúveis, um exemplo familiar é o sal cloreto de sódio. Também existem compostos que colocados em contato com água praticamente não se dissolvem e são denominados insolúveis, tais como o carbonato e o sulfato de cálcio. Na realidade, como veremos mais adiante, não existe um composto totalmente insolúvel, sendo esse termo via de regra reservado para aqueles eletrólitos com solubilidade inferior a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

5.1. Tentando entender a dissolução de eletrólitos

Neste item temos de fazer uso de alguns conceitos de Termodinâmica.

Compostos iônicos no estado sólido consistem de um arranjo espacial de íons, formando o que se chama retículo cristalino ou cristal, um arranjo estável de cátions e ânions. Para promover a dissolução de um cristal iônico, o solvente age por meio de dois processos: primeiramente ele tem que sobrepujar a energia de estabilização do retículo cristalino. A água é um solvente com constante dielétrica, ϵ , relativamente elevada e quando ela se introduz entre os íons atua como um isolante e enfraquece a energia de associação entre os íons. Uma vez separados, o solvente tem que impedir que os íons voltem a se associar, o que é feito através do processo de **solvatação**. Lembrando que a molécula de água é um dipolo, fica fácil de perceber como isso ocorre: moléculas de água rodeiam um cátion, direcionando suas regiões negativas para ele. Os ânions, por sua vez, são rodeados por moléculas de água, com suas regiões positivas direcionadas a eles. Pela lei de Coulomb, a força de atração ou repulsão **F** entre duas cargas elétricas **q**, separadas por uma distância **d**, é dada pela expressão:

$$F = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{q^+ \cdot q^-}{d^2}$$

No retículo cristalino existem muito mais interações a serem consideradas que num simples par de íons. Num cristal de cloreto de sódio, um íon é atraído pelos 6 vizinhos mais

próximos e repelido pelos 12 vizinhos seguintes. A soma desses efeitos geométricos é avaliada pela constante de Madelung, A, que aparece na equação Born-Landé para a energia de estabilização do retículo cristalino, U_o :

$$U_o = \left[\frac{A N Z^+ Z^- e^2}{4 \pi \epsilon_o r_o} \right] \cdot 1 - \frac{1}{n}$$

os outros parâmetros da equação são: o número de Avogadro (N); as cargas dos íons (Z); a carga do elétron (e); a distancia r entre os íons e uma constante n.

Como para qualquer processo, a tendência de espontaneidade para a solubilização é indicada por um valor negativo da variação de energia livre, ou seja, $\Delta G_{\text{solução}} < 0$. Vamos analisar como o valor de ΔG varia lembrando que:

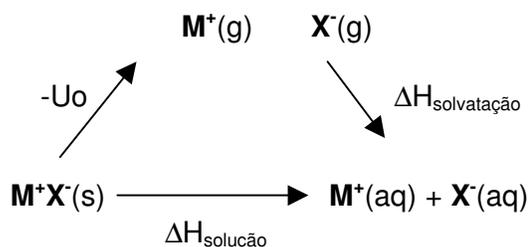
$$\Delta G_{\text{solução}} = \Delta H_{\text{solução}} - T \cdot \Delta S_{\text{solução}}$$

Na dissolução ocorre sempre um aumento da desordem, portanto, existirá sempre um aumento de entropia na dissolução: $\Delta S_{\text{solução}} > 0$. Vemos claramente que isso favorece $\Delta G_{\text{solução}} < 0$, e a dissolução espontânea do composto iônico. Deste modo, a condição de $\Delta G_{\text{solução}} < 0$ fica dependente praticamente do sinal de $\Delta H_{\text{solução}}$.

Se $\Delta H_{\text{solução}} < 0$ o processo é especialmente favorecido, pois tudo está contribuindo para que $\Delta G_{\text{solução}}$ seja negativo. Quando isso ocorre observamos que a solução aquece pela dissolução do eletrólito.

Quando $\Delta H_{\text{solução}} > 0$ evidentemente não vai ser favorecida a condição de dissolução, isto é $\Delta G < 0$. Se $\Delta H_{\text{solução}}$ for ligeiramente positiva a dissolução ocorre, mas se for muito positiva, a ponto de superar o valor de $-T\Delta S$, em termos absolutos, o composto será insolúvel, como BaSO_4 , CaF_2 , entre outros.

Se quisermos avançar na interpretação do processo de solubilização, podemos analisá-lo como um ciclo termodinâmico de HABER-BORN. Neste ciclo vamos considerar que a separação completa dos íons do retículo cristalino, sem que ocorra nenhuma interação entre os mesmos, corresponde à colocá-los sob a forma gasosa.



A entalpia do processo global de dissolução, $\Delta H_{\text{solução}}$, é o resultado da soma de dois termos:

$$\Delta H_{\text{solução}} = -U_o + \Delta H_{\text{solvatação}}$$

U_o , entalpia de dissociação dos íons do retículo cristalino, que corresponde à energia de estabilização do retículo cristalino e $\Delta H_{\text{solvatação}}$, a entalpia de solvatação, que se refere à introdução dos íons no solvente.

Dois fatores contribuem para a entalpia de solvatação: a habilidade inerente ao solvente em se coordenar fortemente aos íons envolvidos (solventes polares são capazes de se coordenar com eficiência através da interação íon-dipolo) e o tipo de íon, particularmente seu tamanho, que determina a força e o número de interações íon-dipolo.

A energia de estabilização do retículo cristalino também depende do tamanho dos íons, e a interação íon-íon é bem mais forte que a interação íon dipolo. Ocorre que como existem muitas interações íon-dipolo, a grosso modo pode-se afirmar que a energia de estabilização do retículo cristalino e a entalpia total de solvatação são de ordem de grandeza comparáveis. Assim sendo, a entalpia de solução pode ser negativa ou positiva:

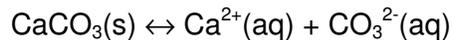
Sal	Energia ret. cristalino	$\Delta H_{\text{solvatação}}$ cátion	$\Delta H_{\text{solvatação}}$ ânion	$\Delta H_{\text{solução}}$
	-----	kcal mol ⁻¹	-----	
KCl	-168,5	-183,24	+18,85	+ 4,11
KOH	-190,5	-183,24	-21,30	-13,69

Sais insolúveis são, em geral, aqueles com maiores disparidades de tamanho entre cátions e ânion. A energia de estabilização do retículo cristalino é favorecida pela similaridade de tamanho dos raios do cátion e do ânion. A presença de um cátion ou de um ânion muito

grande tende a desestabilizar o retículo. Além disso, quando um dos íon é pequeno a entalpia de solvatação é favorecida.

5.2. Existem sais insolúveis mesmo?

Quando o sal CaCO_3 é posto em contato com água, observa-se que uma fração sólida se deposita no fundo do recipiente e permanece em contato com a fase líquida. Por mais insolúvel que fosse esse sal, a fase líquida no recipiente não seria água pura, pois sempre teríamos uma solução, ainda que muito diluída, de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} . Uma porção muito pequena de CaCO_3 consegue se dissolver e dizemos que a solução se tornou saturada. Nesse sistema ocorre o equilíbrio químico:



onde a abreviação **aq** indica que os íons estão solvatados.

Nesse equilíbrio, um sentido (\rightarrow) indica a reação de dissolução e o outro (\leftarrow) o de formação ou precipitação do composto pouco solúvel. Deste modo, neste nosso sistema ocorre a contínua dissolução de CaCO_3 , formando íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} e, simultaneamente, a associação dos mesmos para formação do sal sólido.

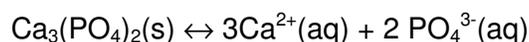
Como todo equilíbrio químico, este também é caracterizado por uma constante de equilíbrio, denominada **constante do produto de solubilidade**, representada por **K_s** .

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

Para o carbonato de cálcio essa constante vale $4,8 \cdot 10^{-9}$. Vejamos outros exemplos:



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$$



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2,1 \cdot 10^{-33}$$

Note que os coeficientes das espécies na equação química aparecem sempre como expoentes dos valores de concentração na expressão da constante de equilíbrio.

O fato da fase sólida $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ ou $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ não aparecer na equação da constante de equilíbrio não deve causar estranheza. Quando uma quantidade desses sais é adicionada a um volume de água, não importa o quanto permaneça depositado no fundo de um recipiente: a quantidade que pode ser dissolvida na solução sobrenadante, a uma certa temperatura, será sempre a mesma.

É importante salientar desde já, que essa constante é empregada para caracterizar numericamente tanto a dissolução como a precipitação de um eletrólito pouco solúvel. As questões básicas quando estamos dissolvendo um eletrólito pouco solúvel são:

quanto dele se dissolve em água ?

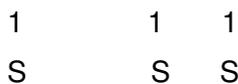
qual a concentração de seus íons na solução saturada?

quais são os fatores que afetam esse processo?

5.3. Cálculo da solubilidade de um eletrólito pouco solúvel

A quantidade do eletrólito pouco solúvel que se dissolve no solvente água, denominada, **solubilidade** e expressa pelo símbolo **S**, pode ser deduzida a partir da expressão de K_s .

As concentrações dos íons provenientes de um composto iônico pouco solúvel na solução saturada estarão obviamente relacionadas, pois se originam da mesma fonte, a massa de eletrólito que se dissolveu. Vejamos o caso do AgCl : cada mol que se dissolve produz 1 mol de Ag^+ e 1 mol de Cl^- . Quando **S** mols se dissolvem temos:



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

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

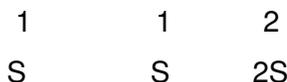
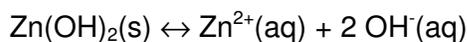
$$K_s = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Quando 1 mol de Zn(OH)_2 se dissolve resulta em 1 mol de Zn^{2+} e 2 mols de OH^- . Quando S mols se dissolvem temos:



$$[\text{Zn}^{2+}] = \text{S} \quad [\text{OH}^-] = 2\text{S} \quad K_s = (\text{S})(2\text{S})^2 \quad K_s = 4(\text{S})^3$$

$$\text{S} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{4}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Conseguimos dissolver $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol Zn(OH)_2 em 1 L de água a 25°C e obtemos uma solução que é $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol Zn^{2+} e $4,4 \cdot 10^{-6}$ mol OH^- .

Note que, calculando a solubilidade a partir de **K_s** obtemos também a concentração dos íons na solução saturada. Não vale a pena decorar uma fórmula para cálculo da solubilidade; melhor será deduzí-la a cada oportunidade. Na Tabela 3 aparecem os valores da constante do produto de solubilidade para alguns compostos iônicos pouco solúveis.

Infelizmente, esse cálculo simples de solubilidade a partir do **K_s** tem aplicação restrita ao pressupor que nenhum outro equilíbrio atua no meio, a não ser o de dissolução-precipitação. Na verdade devemos computar os efeitos da força iônica do meio e os muitos outros equilíbrios que podem estar associados, alguns com efeitos desprezíveis, pois suas constantes são de baixa magnitude, outros, porém, que não podem deixar de ser considerados.

5.4. Efeitos sobre o equilíbrio de dissolução-precipitação

Temperatura

O efeito da temperatura sobre a solubilidade é variável; algumas substâncias têm com a elevação de temperatura um maior grau de dissolução, enquanto para outros ocorre o oposto. Lembrando do princípio de Le Chatelier, se um sal se dissolve absorvendo energia, e, conseqüentemente, resfriando o meio deveremos promover elevação de temperatura para favorecer o processo de dissolução.

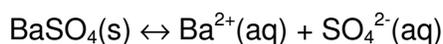
Tabela. 3. Produto de solubilidade de alguns compostos pouco solúveis à temperaturas entre 18 e 25°C.

Substância	Ks	Substância	Ks
Al(OH) ₃ amorfo	$1,3 \cdot 10^{-33}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
AlPO ₄	$6,3 \cdot 10^{-19}$	PbCO ₃	$7,4 \cdot 10^{-14}$
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Cd(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-14}$	Pb(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Cd ₃ (PO ₄) ₂	$2,5 \cdot 10^{-11}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$8,0 \cdot 10^{-43}$
CdS	$8,0 \cdot 10^{-27}$	PbS	$8,0 \cdot 10^{-28}$
CaCO ₃	$2,8 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ (OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-14}$
CaCO ₃ calcita	$4,5 \cdot 10^{-9}$	Hg(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-26}$
CaCO ₃ aragonita	$6,0 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	NiCO ₃	$6,6 \cdot 10^{-9}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Ni ₃ (PO ₄) ₂	$5 \cdot 10^{-31}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	NiS	$2,0 \cdot 10^{-26}$
CrPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-17}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
Cu ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-37}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,0 \cdot 10^{-33}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
Fe(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-38}$		

Como toda constante de equilíbrio Ks varia com a temperatura. Para saber a solubilidade de um sal em diferentes temperaturas teremos de dispor dos valores de suas constantes Ks nessas mesmas temperaturas.

Efeito do íon comum

O efeito do íon comum é uma simples aplicação do princípio de Le Chatelier. No equilíbrio químico em uma solução saturada do sal BaSO₄, cujo Ks vale $1,1 \cdot 10^{-10}$, as concentrações de Ba²⁺ e SO₄²⁻ serão iguais a $1,05 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹



Se 10 mL de solução 2 mol L⁻¹ do sal solúvel BaCl₂ forem adicionados a 1 L da solução saturada, isso corresponde a um aumento significativo da concentração de Ba²⁺, uma perturbação ao estado de equilíbrio. O sistema irá reagir no sentido de minimizar o impacto provocado, promovendo a reação entre íons SO₄²⁻ e Ba²⁺ para formar BaSO₄ sólido. O efeito da adição de um íon comum ao equilíbrio de dissolução-precipitação, no caso Ba²⁺, é o de diminuir a solubilidade do sal pouco solúvel.

Qual é a intensidade dessa diminuição? Como poderemos calcular o valor da solubilidade do BaSO₄ nessa nova situação de equilíbrio? Note que agora a proporção dos íons na solução saturada será alterada e apenas a concentração de SO₄²⁻ nos dará a indicação de qual a massa do sal está dissolvido, pois ele só pode ser proveniente da dissolução do sal:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S$$

Nesta nova situação de equilíbrio ainda é válida a relação:

$$1,1 \cdot 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Desprezando a variação de volume, a concentração de Cl⁻ no meio será 0,04 mol L⁻¹ e pelo balanço de cargas elétricas temos:

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

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]/2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = S + 0,02$$

portanto:

$$1,1 \cdot 10^{-10} = S \cdot (S + 0,02)$$

$$1,1 \cdot 10^{-10} = S^2 + 0,02 S$$

em geral para simplificar o cálculo desprezamos a parcela S² e então:

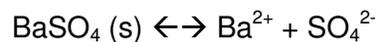
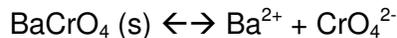
$$S = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Vemos então que a solubilidade do BaSO₄ cai de 1,05 10⁻⁵ mol L⁻¹ para 5,5 10⁻⁹ mol L⁻¹, sob efeito da adição do íon comum Ba²⁺.

O problema considerado a seguir, fornece exemplo interessante de cálculo envolvendo o conceito de solubilidade de sais pouco solúveis.

BaSO₄ sólido está em equilíbrio com sua solução saturada. Quais as concentrações dos íons no novo equilíbrio que se estabelece ao se adicionar BaCrO₄ sólido à mesma? K_s BaSO₄ = 1,1 10⁻¹⁰; K_s BaCrO₄ = 8,5 10⁻¹¹

Trata-se aqui de competição entre dois equilíbrios



Pelo balanço de cargas podemos escrever que:

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

Podemos colocar essa equação apenas em termos de concentração de bário, a partir das equações de produto de solubilidade, portanto temos que:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{8,5 \cdot 10^{-11}}{[\text{Ba}^{2+}]} + \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

Resolvemos facilmente essa equação do segundo grau e encontramos que:

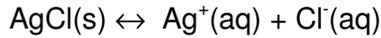
$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= 6,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 7,88 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Efeito da força iônica - efeito dos íons não comuns

Quando íons diferentes daqueles que compõem um sal pouco solúvel são adicionados à solução saturada desse sal não temos um efeito direto de deslocamento de equilíbrio como no caso de íons comuns. Mas qual seria então esse efeito dos íons não comuns ao retículo cristalino? Qual seria, por exemplo, a solubilidade do AgCl em uma solução 0,01 mol L⁻¹ de NaNO₃?

Aumentando-se a concentração de íons na solução saturada estaremos aumentando a força iônica μ do meio e isso significa diminuir o coeficiente de atividade f_i e a atividade dos íons em solução.

Necessitamos lembrar aqui que constantes de equilíbrio para serem realmente constantes, variando apenas com a temperatura e não com a presença de outros íons no meio, devem ser expressas em termos de atividade:



S mols S mols S mols

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

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

Como $[\text{Ag}^+] = S$ e $[\text{Cl}^-] = S$

$$K_s = S^2 f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-}$$

$$S = \sqrt{\frac{K_s}{f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-}}}$$

A força iônica μ do meio será determinada pelos íons Na^+ e NO_3^- , pois a contribuição dos íons Ag^+ e Cl^- será desprezível devido a suas baixas concentrações na solução saturada:

$$\mu = \frac{1}{2}[0,01(-1)^2 + 0,01(+1)^2] = 0,01$$

$$\log f_i = -0,509 (z_i)^2 \sqrt{\mu}$$

$$\log f_{\text{Ag}^+} = -0,509 (+1)^2 \sqrt{0,01} = -0,89$$

$$\log f_{\text{Cl}^-} = -0,509 (-1)^2 \sqrt{0,01} = -0,89$$

$$S = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,89 \cdot 0,89}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Verifica-se que ocorre um aumento de 15% na solubilidade do AgCl.

Diminuir a atividade, ou seja, a concentração efetiva dos íons numa solução saturada, leva a fase sólida a se dissolver para se contrapor àquela ação. Assim, o efeito do aumento da força iônica através de íons não comuns é o de aumentar a solubilidade.

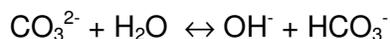
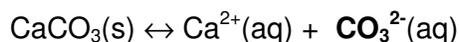
Poderia aqui surgir uma dúvida: quando adicionamos íons comuns ao equilíbrio de dissolução-precipitação vimos que ocorre diminuição de solubilidade do sal. Mas neste caso, com íons comuns ao sal pouco solúvel, também aumentamos a força iônica do meio, o que levaria a um aumento da solubilidade.

Mas afinal a solubilidade aumenta ou diminui? A diminuição da solubilidade pelo efeito do íon comum é muito maior que o aumento da mesma pela variação da força iônica, de modo que o efeito líquido do íon comum é mesmo o de diminuir a solubilidade do sal pouco solúvel.

Efeito da concentração de íons hidrogênio – efeito do pH

Quando o íon OH^- é um constituinte do eletrólito pouco solúvel como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, entre outros, o aumento de pH e, conseqüentemente, da concentração de OH^- no meio pode ser considerado como um efeito do íon comum.

Estamos interessados aqui no efeito do pH num caso mais específico: quando um dos íons do sal pouco solúvel, uma vez liberado do retículo para a solução participa de um equilíbrio ácido-base:



Temos aqui uma associação de equilíbrio de dissolução-precipitação com equilíbrio ácido-base. Os cálculos das concentrações exatas das espécies desse sistema são feitos da maneira usual, ou seja, estabelecendo um sistema de equações:

$$K_s = 4,8 \cdot 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

A resolução desse sistema nos fornece:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,221 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{HCO}_3^-] = 9,150 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

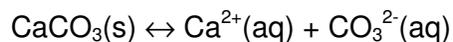
$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,771 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,116 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 8,960 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{Ca}^{2+}] = 1,273 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

O pH dessa solução saturada é 9,95 e a concentração de cálcio nos indica que a solubilidade do CaCO_3 é $1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Para efetuar o cálculo da solubilidade de modo simplificado teremos de ignorar o fato do íon carbonato ser uma base:

Cada mol de CaCO_3 que se dissolve resulta em 1 mol de Ca^{2+} e 1 mol de CO_3^{2-} . Quando S mols se dissolvem (S = solubilidade):



$$1 \quad 1 \quad 1$$

$$S \quad S \quad S$$

Portanto:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S$$

$$K_s = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s}$$

$$S = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Concluiríamos então, ser possível dissolver $6,9 \cdot 10^{-5}$ mols de CaCO_3 em 1 L de água, obtendo-se uma solução $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Ca^{2+} e $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em CO_3^{2-} . Esse valor representa praticamente a metade do valor exato.

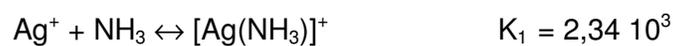
Note que a falha básica desse procedimento é admitir que as concentrações do íon cálcio e do íon carbonato são iguais, o que não é correto, visto que um é uma espécie aprótica e outro uma base, respectivamente. Os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} são separados do retículo cristalino em quantidades iguais, mas, enquanto o íon Ca^{2+} permanece como tal, o íon CO_3^{2-} reage com água dando origem ao íon HCO_3^- e até mesmo à molécula de H_2CO_3 .

Tínhamos calculado que o pH de uma solução saturada de CaCO_3 é 9,95. Qual seria a solubilidade desse sal se o pH do meio fosse elevado a 11,0 com NaOH ?

O aumento de pH, ou seja, da concentração de íons OH^- , irá afetar diretamente os equilíbrios referentes ao íon CO_3^{2-} , no sentido de aumentar a concentração desse íon pelo deslocamento do equilíbrio para a esquerda. Por sua vez, o aumento de concentração de CO_3^{2-} favorece a formação do sólido CaCO_3 , o que indica que a elevação de pH causará uma diminuição da solubilidade do CaCO_3 .

Efeito da formação de complexos

A solubilidade de um eletrólito pouco solúvel será afetada, se no meio existir um agente capaz de formar complexos com os íons constituintes do sal. No fundo se trata de uma competição entre equilíbrios:



À medida que os íons Ag^+ são liberados na solução, eles participam de um equilíbrio de formação de complexos. Por uma simples aplicação do princípio de Le Chatelier percebe-se que, se íons Ag^+ são retirados da solução para formar complexos, a concentração deles vai diminuir. Para minimizar esse efeito, a fase sólida AgCl vai se dissolver, repor os íons Ag^+ , e assim neutralizar a perturbação sobre o equilíbrio de dissolução-precipitação. Portanto, espécies complexantes aumentam a solubilidade de um eletrólito pouco solúvel.

É interessante verificar o efeito do aumento da concentração de íons Cl^- sobre a dissolução do AgCl . Em primeiro lugar há que se considerar o efeito do íon comum, mas não se pode esquecer que o íon Cl^- também forma complexos com o íon Ag^+ , tais como: AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , entre outros. Na verdade, conforme se observa experimentalmente, à medida que se aumenta a concentração de Cl^- na solução saturada de AgCl provoca-se uma diminuição da solubilidade pelo efeito do íon comum, mas, continuando-se a aumentar a concentração do íon Cl^- , aparece o efeito da formação de cloro-complexos de prata e a solubilidade do AgCl aumenta.

5.5. Precipitação

Nos itens anteriores consideramos o equilíbrio de dissolução de eletrólitos pouco solúveis, ou seja, o composto pouco solúvel existia e desejávamos saber a extensão com que dissolvia, bem como outras questões relacionadas.

Vamos agora considerar o equilíbrio de dissolução-precipitação sob outro aspecto: o de formação de substâncias pouco solúveis. Suponha que temos 1 litro de solução de BaCl_2 0,004 mol L^{-1} , a qual para nossos objetivos será considerada apenas como solução 0,004 mol L^{-1} de Ba^{2+} . Adicionamos uma gota (0,05 mL) de solução 0,002 mol L^{-1} em SO_4^{2-} e desejamos saber se ocorre precipitação de BaSO_4 .

Se o sal BaSO_4 é insolúvel, porque não haveria de ocorrer obrigatoriamente a precipitação? A resposta é: ocorrerá precipitação apenas se as concentrações de Ba^{2+} e SO_4^{2-} no meio atenderem a uma condição:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \geq K_s$$

Podemos até imaginar que BaSO_4 sólido se forme e imediatamente se dissolve, até que a dissolução não seja mais possível porque o meio ficou saturado em íons Ba^{2+} e SO_4^{2-} . Neste ponto então o sal começaria a se precipitar.

A capacidade de um sal se dissolver já foi discutida quando tratamos de dissolução de eletrólitos pouco solúveis. Nos estudos sobre precipitação empregamos o mesmo equilíbrio e a mesma constante do produto de solubilidade K_s . O composto só irá se precipitar se a solução estiver saturada em íons Ba^{2+} e SO_4^{2-} .

A resolução de problemas sobre a questão de um eletrólito se precipitar ou não se enquadra basicamente dentro de uma das duas possibilidades discutidas a seguir:

- temos a concentração de um dos íons e calculamos a concentração mínima do outro:

Exemplo: Se tivermos uma solução $0,004 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$ qual deverá ser a concentração de SO_4^{2-} necessária para saturar o meio?

$$\begin{aligned}K_s &= 1,0 \cdot 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\1,0 \cdot 10^{-10} &= (0,004)[\text{SO}_4^{2-}] \\[\text{SO}_4^{2-}] &= 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

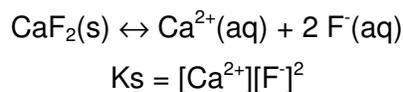
Essa é a concentração de íon sulfato exigida para se dar início à precipitação. Vejamos como aquela gota de $0,05 \text{ mL}$ determina a concentração final de sulfato:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,05 \text{ mL} \times 0,002 \text{ mol L}^{-1}}{1000 \text{ mL}} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Apenas 1 gota de solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ de SO_4^{2-} adicionada a 1 litro de solução $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ de Ba^{2+} é suficiente para que ocorra precipitação de BaSO_4 .

- temos as concentrações dos dois íons e pergunta-se se a precipitação ocorre ou não.

Exemplo: Em uma solução a concentração de Ca^{2+} é $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a de F^- é $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Irá ou não ocorrer a precipitação de CaF_2 cujo valor de K_s é $4,0 \cdot 10^{-11}$?



Com as concentrações fornecidas calcula-se o valor do produto:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (2,3 \cdot 10^{-4}) \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^2 = 7,4 \cdot 10^{-10}$$

Como:

$$7,4 \cdot 10^{-10} > 4,0 \cdot 10^{-11} \quad (\text{concorda que é maior mesmo?})$$

o valor de K_s foi ultrapassado e o sal CaF_2 se precipita.

Veja que na precipitação estamos envolvidos com o mesmo equilíbrio químico da solubilização, mas aqui as questões básicas são outras: tendo-se uma solução contendo íons A de um sal pouco solúvel AB, qual deverá ser a concentração mínima do íon B nessa solução para que se inicie a precipitação do sal AB?

Aqui a princípio não temos um sal pouco solúvel em mãos mas queremos obtê-lo. Nos problemas de precipitação nunca empregaremos obviamente a expressão de K_s em função da solubilidade S.

5.6. O processo de formação de precipitados

Os cálculos anteriores, fazendo uso da constante do produto de solubilidade, K_s , parecem nos dar um critério infalível para decidir se uma precipitação ocorre ou não. Na prática, como sempre, as coisas são um pouco diferentes.

Quando temos concentrações insuficientes dos íons formadores de um sal pouco solúvel a solução está **insaturada** e a precipitação não ocorre. As concentrações podem ser tais, que é atingido o produto de solubilidade, mas ainda assim a precipitação não ocorre e a solução se torna **supersaturada**. Assim, a condição de ser atingido o valor de K_s é necessária, mas nem sempre suficiente. Um composto pouco solúvel se precipita quando as partículas atingem um tamanho crítico e esse tamanho é determinado pela velocidade de dois processos:

- formação de núcleos primários que são pequenas partículas formadas pela união inicial dos íons
- crescimento dos núcleos primários

Quando efetuamos uma precipitação em laboratório o objetivo é separar a fase sólida em um meio filtrante como papel de filtro. Para tanto, é necessário que os cristais sejam de tamanho relativamente grande e que também sejam puros. Essa condição é conseguida com a formação inicial de um pequeno número de núcleos primários, que tem condições de crescer e

formar cristais grandes. Na prática, em geral, isso significa trabalhar com soluções diluídas de reagentes, misturados um ao outro lentamente e sob agitação.

Os precipitados obtidos quase sempre são impuros devido a diferentes processos, tais como, oclusão de íons estranhos no retículo cristalino ou por precipitação posterior de uma outra substância contaminante.

Problemas

1. Calcule a solubilidade dos seguintes compostos iônicos pouco solúveis

- a) Ag_2CrO_4 $K_s = 1,9 \cdot 10^{-12}$
- b) MgNH_4PO_4 $K_s = 2,6 \cdot 10^{-13}$
- c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$
- d) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $K_s = 8,9 \cdot 10^{-12}$

2. O produto de solubilidade do hidróxido de cálcio é $5,5 \cdot 10^{-6}$. Qual será a concentração de íons Ca^{2+} numa solução aquosa saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

3. O produto de solubilidade do sulfato de chumbo é $1,6 \cdot 10^{-8}$. Quais serão as concentrações de Pb^{2+} e SO_4^{2-} quando 1 mol de PbSO_4 for adicionado a 1L de água? E se forem 2 moles?

4. Qual o produto de solubilidade do sal Ag_2S , sabendo-se que a concentração de prata, Ag^+ , na solução saturada desse sal é $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$?

5. Para saturar 15 ml de água são necessários 0,02 g de BaF_2 , Qual o produto de solubilidade desse sal?

6. Qual a solubilidade do sal $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em água pura e em solução $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ CaCl_2 ? Explique em termos de equilíbrio químico a diferença. $K_s \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-29}$

7. Se o pH de uma solução saturada de CaCO_3 é 9,95 calcular de modo simplificado o K_s desse sal. Considerar apenas a primeira ionização do íon CO_3^{2-}

8. Calcular o pH mínimo para a precipitação de Fe(OH)_3 numa solução $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. $K_s \text{ Fe(OH)}_3 = 4 \cdot 10^{-38}$.

9. 500 mL de uma solução $0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ foram misturadas a 500 mL de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$. Calcular as concentrações dos íons em equilíbrio e massa de precipitado formado. $K_s \text{ CaSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-4}$

10. Uma solução de íons Cd^{2+} na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ tem seu pH ajustado para 8,85. Pergunta-se se haverá ou não precipitação de Cd(OH)_2 , cujo K_s é $2 \cdot 10^{-14}$.

11. Calcular a solubilidade do Mg(OH)_2 em água pura e em solução pH 12.

$$K_s \text{ Mg(OH)}_2 = 8,9 \cdot 10^{-12}$$

12. Qual o pH mínimo para a precipitação do Fe(OH)_3 em uma solução $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$?

$$K_s \text{ Fe(OH)}_3 = 4 \cdot 10^{-38}$$

13. Calcular a concentração mínima de Ag^+ em g L^{-1} para possibilitar o início de precipitação do AgCl em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- .

$$K_s \text{ AgCl} = 2,8 \cdot 10^{-10}$$

14. Qual o pH a partir do qual pode ter início a precipitação do Mg(OH)_2 em solução contendo 120 mg L^{-1} de MgCl_2 ?

$$K_s \text{ Mg(OH)}_2 = 8,9 \cdot 10^{-12}$$

15. Qual das duas substâncias abaixo relacionadas é mais solúvel?

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \quad K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$$

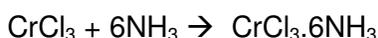
$$\text{AlPO}_4 \quad K_s = 6,3 \cdot 10^{-19}$$

16. Qual é o pH mínimo necessário para a precipitação dos hidróxidos de Cu^{++} numa solução que contém $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{++} e 10 mol L^{-1} de Zn^{++} ?

6. EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

6.1. Introdução

Compostos estáveis, com existência independente e com ligações químicas que obedecem às regras de valência, podem reagir entre si para formarem produtos com propriedades completamente diferentes dos compostos iniciais. A existência desses compostos intrigou os químicos a ponto deles serem denominados complexos. Por exemplo, na reação:



o sal CrCl_3 é constituído pelo cátion Cr^{3+} que, sendo trivalente, combina com 3 ânions Cl^- . Por outro lado, na molécula de amônia, NH_3 , átomos de hidrogênio formam 3 ligações covalentes com o átomo de nitrogênio. Assim, é de certo modo surpreendente que eles reajam entre si para formar um composto novo.

Na reação:



forma-se um produto no qual o cobalto deixa de apresentar o comportamento típico íon Co^{3+} , como ser precipitado pelos íons S^{2-} ou OH^- , e passa a constituir um ânion de um sal de potássio.

Pode-se demonstrar que um complexo foi formado através de diferentes meios. A separação e análise de compostos cristalinos, como resultado da preparação de complexos é uma evidência de sua formação, assim como a mudança nas propriedades químicas de íons metálicos em solução. Medidas de condutividade elétrica também indicam a formação de complexos: a adição de dois mols de glicina a um mol de acetato de cobre faz decrescer a condutividade elétrica da solução pela formação de um complexo não iônico. Espectros de absorção de radiação visível e UV de íons complexados são, em geral, diferentes dos espectros de aquo-complexos, tanto em relação a comprimentos de onda de máxima absorção como intensidade de absorção. Resinas de troca aniônica não adsorvem o íon Zn^{2+} e a retenção desse metal em meio de HCl evidencia a formação do complexo $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Além dos processos citados a formação de complexos pode ser também detectada através de variação de pH, atividade ótica, solubilidade, entre outros.

O conhecimento do equilíbrio de complexação sempre foi importante no âmbito agrônomico. A matéria orgânica do solo é uma fonte de ligantes orgânicos que, atuando como agentes complexantes de elementos nutrientes, têm papel importante na disponibilidade deles às plantas. Por outro lado, equilíbrios e complexação governam o comportamento de elementos potencialmente tóxicos no solo. É imprescindível estar ciente, por exemplo, que na presença de íon Cl^- , o íon Cd^{2+} ocorre preferencialmente nas formas de cloro-complexos como CdCl^+ , CdCl_2 ou CdCl_3^- , ou seja, pode atuar como espécie neutra ânion ou mesmo cátion. Ainda, fertilizantes são aplicados sob a forma de quelatos, o que favorece a manutenção dos nutrientes sob formas disponíveis as plantas.

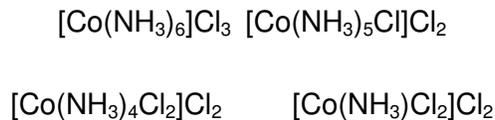
6.1.1. Histórico

Um dos complexos mais antigos que se conhece é o pigmento empregado em pintura denominado Azul da Prússia, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Outros complexos também são conhecidos desde há muito tempo: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1753; K_2PtCl_6 , 1760-65; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 1798.

Desde essa época, muitas teorias foram propostas para se explicar a estrutura dos complexos e muito da atração por esses compostos derivava das cores exibidas pelos complexos dos metais de transição. Ao final do século XIX identificava-se, por exemplo, complexos como:



Coube a Alfred Werner, prêmio Nobel de química em 1913, elucidar que a estrutura desses complexos coloridos era, respectivamente:



Por meio das fórmulas, observa-se que no complexo amarelo a molécula de amônia ocupa seis posições em uma estrutura octaédrica em torno do íon Co^{3+} e que nos demais elas podem ser substituídas por átomos de cloro. O cloro aparece no complexo tanto ligado covalentemente, quando substitui a amônia, como aparece também como íon cloreto, Cl^- . Essa duplicidade de comportamento do cloro pôde ser provada por Werner, ao reagir esses complexos com íon Ag^+ e observar que quantidades diferentes de AgCl eram precipitadas, uma

vez que apenas o íon Cl^- pode reagir com Ag^+ . A ocorrência das cores verde e violeta para o mesmo complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ficou explicada pela ocorrência de isômeros *cis* e *trans*.

6.2. Teorias sobre a formação de complexos

Diferentes teorias foram elaboradas para explicar a formação dos complexos, demandando considerável esforço na área de Química Inorgânica. Os estudos de Werner e seus contemporâneos, seguidos pelas idéias de Lewis e Sidgwick sobre ligações envolvendo pares de elétrons, levaram à idéia de que *ligantes são grupos que de algum modo podem doar pares de elétrons para íons metálicos ou outros receptores*, formando o que se denominou ligação coordenada. Alguns dos exemplos mais comuns de ligantes são: NH_3 , H_2O , CO , Cl^- , CN^- .

Muitos ligantes, mas não todos, são espécies providas de pares de elétrons não compartilhados que podem ser doados, enquanto que em outros ligantes estão envolvidos elétrons π , como ocorre nos cristais de tetrafenilborato de potássio. Se o ligante apresenta apenas um par de elétrons para ser doado ele é chamado de monodentado; se tiver dois pares bidentado, e assim por diante. Exemplos: amônia, NH_3 , monodentado; etilenodiamina, $\text{N}^{\text{H}_2}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{\text{H}_2}$; bidentado; EDTA, hexadentado. Embora a molécula de água tenha dois pares de elétrons não compartilhados, ela funciona como ligante monodentado, pois quando um deles é usado o outro não se ajustará a uma geometria favorável para ser também utilizado. Na molécula de etilenodiamina, dois átomos de nitrogênio estão suficientemente separados, para que ambos possam ser doadores de elétrons.

Linus Pauling desenvolveu a *teoria de ligação de valência (valence bond theory)* definindo a formação de um complexo como uma reação entre uma base de Lewis, o ligante, e um ácido de Lewis, um metal ou íon metálico. Essa teoria teve muito sucesso nos anos de 1930 a 1940 em razão de sua simplicidade e habilidade em explicar a formação de muitos complexos. Contudo, apresentava falhas ao não explicar a ocorrência dos estados excitados e essa deficiência foi fatal para a teoria, pois não permite interpretar o fenômeno da absorção de luz visível, um dos aspectos mais notáveis da formação de tantos complexos que exibem uma ampla gama de cores.

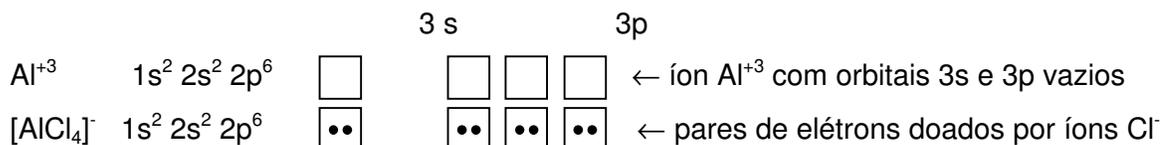
A chamada *teoria do campo cristalino (crystal field theory)* vinha sendo desenvolvida a partir de 1929, fundamentando-se na interação puramente eletrostática entre íons metálicos positivos e as cargas negativas de ânions de moléculas polares. Neste caso, não haveria associação alguma entre elétrons e orbitais, quer de ligantes ou de metal. A interpretação das

propriedades dos complexos pela teoria do campo cristalino levou à necessidade de introdução do conceito de covalência na mesma dando origem por volta de 1940 à *teoria do campo ligante* (*ligand field theory*) que acabou por suplantá-la a partir de 1950 a teoria de ligação de valência de Pauling. Usar o conceito de covalência significou admitir um certo grau de sobreposição (*overlapping*) de orbitais de ligante e metal, o qual se levou às últimas consequências, ou seja, sobreposição total, acaba por definir a formação de orbitais moleculares nos complexos e à *teoria do orbital molecular*.

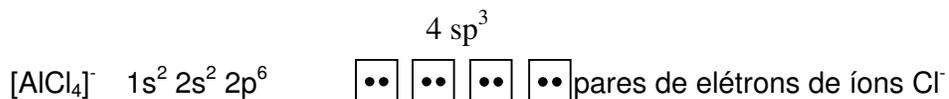
6.2.1. Número de coordenação. Estrutura geométrica

Nos compostos de coordenação de metais, um íon metálico atua em geral como receptor de vários pares de elétrons. O número de pares de elétrons que podem ser compartilhados pelo íon metálico é denominado **número de coordenação (NC)**, que pode variar de 1 a 12. O número 1 não sendo na verdade representativo de um complexo pois se refere a pares iônicos. Em termos práticos, o número de coordenação varia de 2 a 9, sendo o valor 6 o mais importante. O número de coordenação não se estabelece para satisfazer nenhum requisito de carga elétrica, seja dos ligantes ou do íon central.

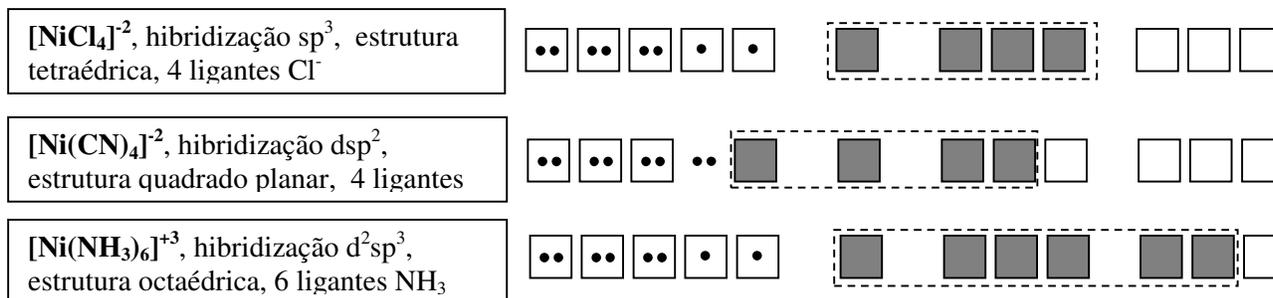
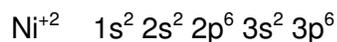
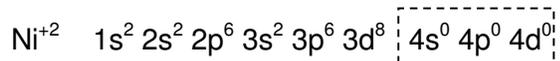
Na formação do complexo de alumínio, pela teoria de ligação de valência, quatro ligantes Cl^- doam 1 par de elétrons cada um, ocupando orbitais vazios do íon Al^{+3} :



No complexo AlCl_4^- as 4 ligações são equivalentes, o que está em desacordo com o exposto. Deve ser introduzido aqui o conceito de *hibridização*. Assim 1 orbital **s** e 3 orbitais **p** se combinam para formar 4 orbitais híbridos **sp³** equivalentes entre si e distribuídos no espaço nas direções dos vértices de um tetraedro.



Várias outras combinações de orbitais s, p e d são possíveis e a geometria do complexo e o número de coordenação podem variar dependendo do ligante como nos exemplos a seguir para o íon Ni^{+2} , que tem configuração eletrônica d^8 .

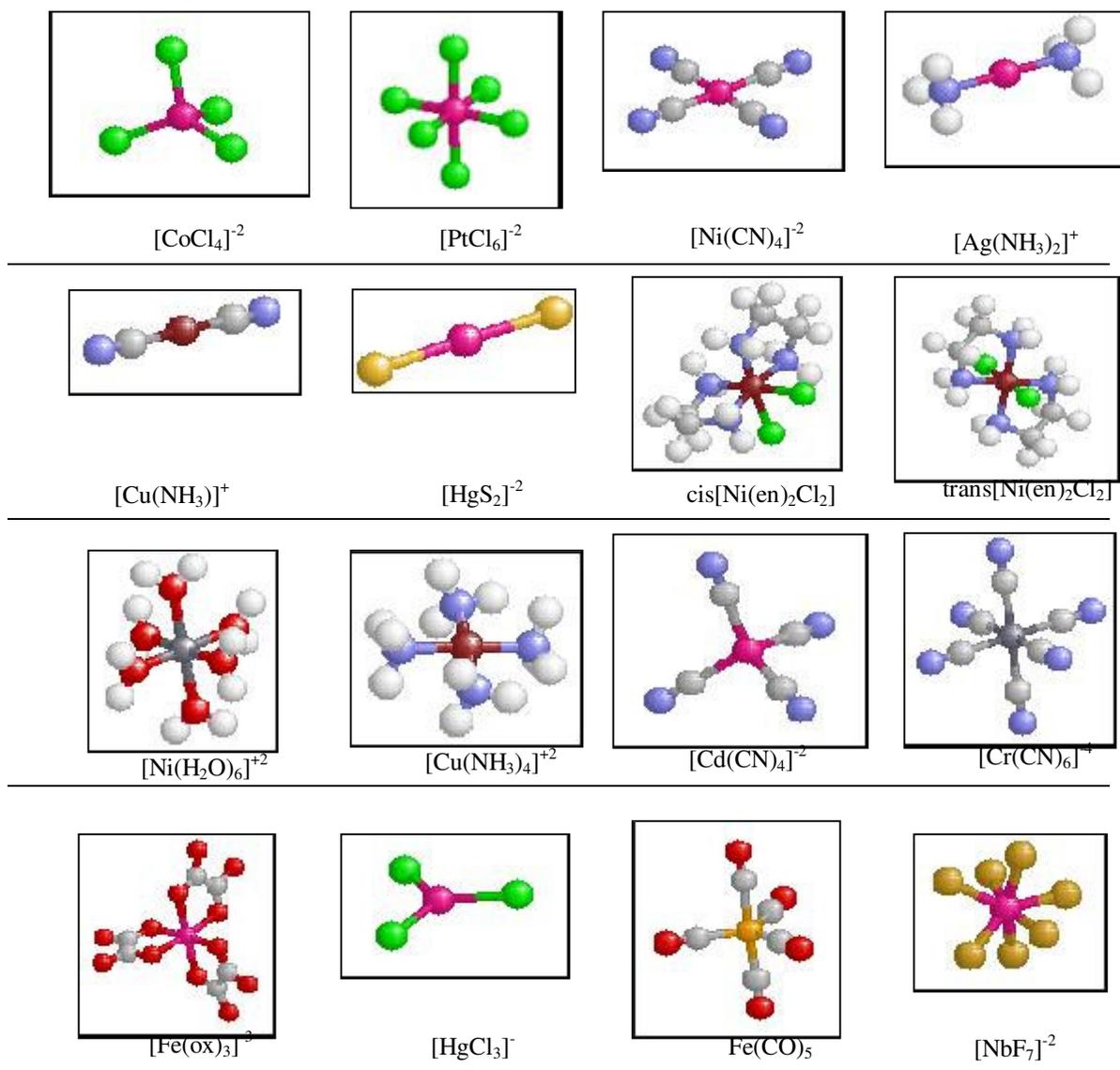


O íon Ni^{+2} formou complexos com diferentes estruturas e números de coordenação. Para tanto, diferentes hibridizações dos orbitais do íon foram propostas.

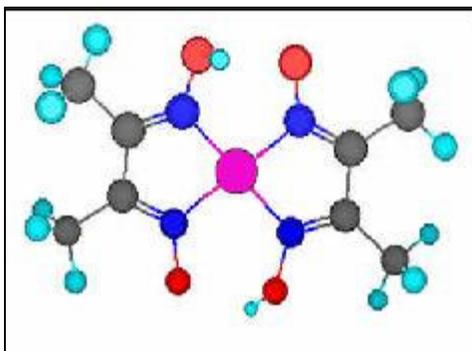
Algumas das estruturas geométricas mais comuns, definidas pelos ligantes ao redor do íon metálico central, são as seguintes:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Linear	$[\text{MnCl}_6]^{-3}$	Octaedro
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	Tetraedro	$[\text{NbF}_7]^{-2}$	Bipiramide trigonal
$[\text{AlF}_6]^{-3}$	Octaedro	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$	Quadrado planar
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{-2}$	Tetraedro	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	Tetraedro
$[\text{CoCl}_4]^{-2}$	Tetraedro	$[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$	Octaedro
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{-4}$	Octaedro	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	Octaedro
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	Octaedro	$[\text{Ni}(\text{ox})_2]$	Quadrado planar
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	Linear	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	Quadrado planar
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	Quadrado planar	$[\text{MnCl}_6]^{-3}$	Octaedro
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	Octaedro	$[\text{PtCl}_4]^{-2}$	Tetraedro
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$		$[\text{PtCl}_6]^{-2}$	octaedro
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{-3}$	Octaedro	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$	Tetraedro
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{-3}$	Octaedro	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	Tetraedro
$[\text{FeCl}_4]^-$	Tetraedro	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$	Tetraedro
$[\text{HgCl}_3]^-$	Trigonal planar	$[\text{PtCl}_4]^{-2}$	Tetraedro

Algumas das estruturas são apresentadas na figura a seguir.



Pode-se ver, na figura, que o íon Ni²⁺ ao centro sendo complexado por duas moléculas de dimetilgloxima, é um ligante bidentado, resultando numa estrutura quadrado planar. Átomos de nitrogênio doam pares de elétrons.



Constantes de equilíbrio

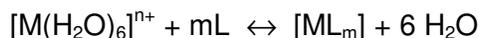
A água é um excelente ligante e, portanto, em solução aquosa um íon metálico nunca esta livre, mas sempre complexado pela água, ou seja, forma-se um aquo-complexo. Usando água na qual moléculas contem o isótopo ^{18}O , é possível observar a reação abaixo, inclusive podendo-se medir a velocidade.



A formação de aquo-complexos pode ter conseqüências interessantes. Na cromeação de metais, íons Cr^{+6} são reduzidos inicialmente a Cr^{+3} , os quais em seguida são reduzidos a Cr metálico. Pode-se perguntar então, porque não se começa o processo com íons Cr^{+3} ? A resposta é: **porque não funciona**.

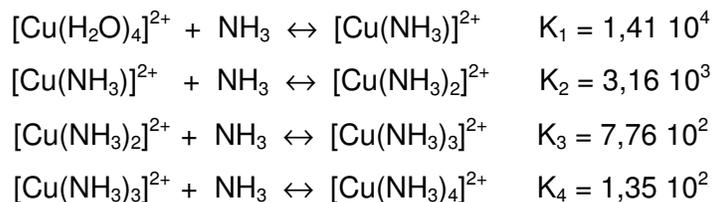
Os cientistas observaram que começar com Cr^{+3} não dá certo, devido a formação de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, a partir do qual o cromo metálico não pode ser obtido. Ao se reduzir, o Cr^{+6} forma um filme de Cr^{+3} sobre a superfície do metal, impedindo que ocorra a formação do complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$.

A complexação de um metal em solução aquosa por um ligante L sempre corresponde à reação:

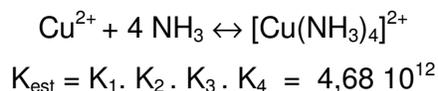


na qual, moléculas do ligante água podem ser substituídas total ou parcialmente por um ligante L. Em geral, por facilidade, essa reação é apresentada sem indicar o metal como aquo-complexo, mas simplesmente M^{n+} . Se um complexo troca seu ligante por outro instantaneamente ele é denominado **lábil**, se essa troca é demorada ele é chamado **inerte**.

A constante de equilíbrio da reação anterior, representada abreviadamente por K_{est} , recebe o nome de **constante de estabilidade** do complexo formado entre o metal M e o ligante L. Para ligantes monodentados existem diferentes e sucessivas constantes de estabilidade, correspondentes a progressiva substituição de moléculas de água por ligante .



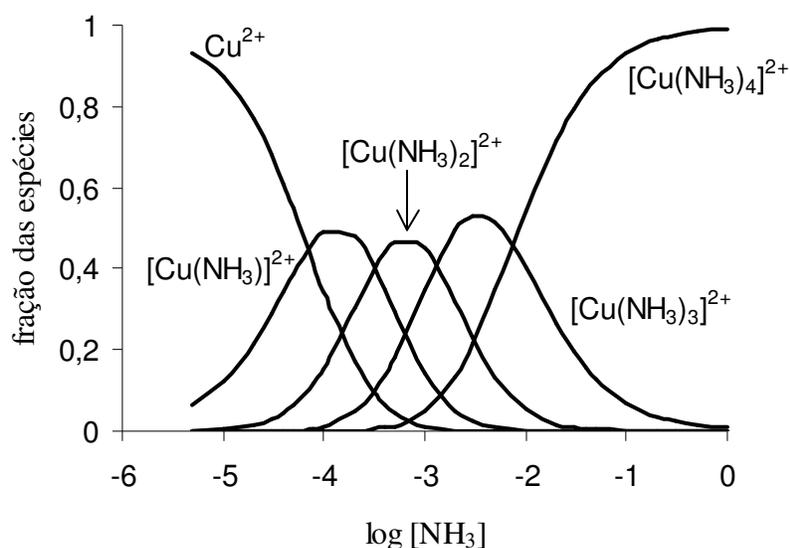
Todas essas etapas podem ser resumidas numa etapa global:



A magnitude das constantes de estabilidade decresceu de K_1 até K_4 e essa tendência pode ser explicada admitindo que, no início, o íon Cu^{2+} se coordena muito mais eficientemente com o ligante NH_3 que com o ligante água. À medida que a afinidade eletrônica do metal é satisfeita, contudo, diminui sua tendência de se coordenar a novas moléculas de NH_3 .

A proporção em que cada espécie ocorre em solução pode ser relacionada à concentração livre de NH_3 no sistema. Gráficos que exprimem essa relação são bastante ilustrativos do comportamento do metal no equilíbrio mostrando, por exemplo, que sob grande excesso de NH_3 praticamente todo cobre se acha complexado na forma de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Uma solução de sulfato de cobre num tubo de ensaio apresenta cor azul clara característica do íon $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Ao adicionar algumas gotas de amônia observa-se o aparecimento de cor azul escura intensa: formou-se o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, mais estável que o aquo-complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Também se pode dizer que o ligante NH_3 apresenta maior afinidade com o metal que o ligante H_2O . Em seqüência adiciona-se solução de EDTA e a cor azul intensa no tubo de ensaio desaparece, pois se formou o quelato $[\text{Cu-EDTA}]^{2-}$, mais estável que o amino-complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



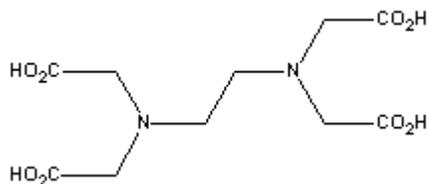
O íon Cu^{2+} apresenta, portanto, maior afinidade com o ligante EDTA do que com o ligante NH_3 . Fica evidente assim, que reações de complexação podem ser consideradas como uma competição entre ligantes por um íon metálico. Será formado o complexo para o qual é maior a afinidade entre metal e ligante; este complexo será o mais estável e apresentará a constante de estabilidade mais elevada.

Quelação

Quando um ligante contém dois ou mais átomos doadores de elétrons ele é um ligante polidentado e sua molécula se une ao metal por mais de um ponto, formando um complexo de estrutura cíclica que recebe o nome particular de **quelato**. Quelatos são mais estáveis que os formados por ligantes monodentados. A seguir são apresentados alguns agentes quelantes de interesse, inclusive aqueles usados como fonte de micronutrientes.

EDTA

Ácido etilenodiaminotetracético.



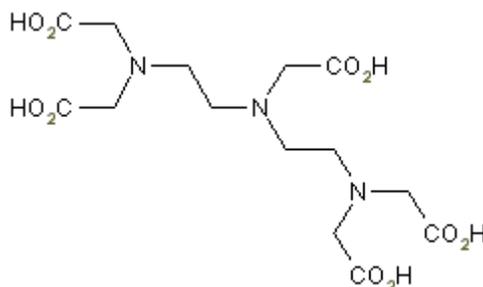
Comercializado na forma de ácido e sal di, tri ou tetrassódico tem uso amplo, da indústria farmacêutica à limpeza industrial. Produtos contendo EDTA não são adequados para quelação de ferro a pH maior que 6,5 e como alternativa são usados tanto HEEDTA ou DHEG

O EDTA é o arquétipo do agente sintético quelante. Os grupos coordenadores no EDTA são dois nitrogênios amino e quatro oxigênios carboxílicos que são capazes de “abraçar” completamente um íon metálico como Fe(III) e satisfazer os requisitos para uma coordenação octaédrica desse íon. O EDTA foi o primeiro agente quelante sintético usado para manter ferro solúvel em soluções hidropônicas, embora sua efetividade seja limitada a pH inferior a 6,5. Do mesmo modo, aplicações ao solo são restritas a solos ácidos e ligeiramente ácidos, o que limita seu uso para controlar deficiência de micronutrientes em solos calcários onde elas são mais severas. Quelatos Fe-EDTA são usados em aplicações foliares de micronutrientes. Usado em fontes de micronutrientes como quelatos contendo: 13% Cu; 9-14% Zn; 10% Fe; 12% Mn.

O EDTA é um agente complexante muito estudado devido à sua extrema importância analítica. Inúmeros metais podem ser determinados por volumetria de complexação, sobretudo cálcio e magnésio em amostras de interesse agrônômico como tecido vegetal, calcário e fertilizantes. O EDTA também é classificado como um ácido fraco poliprótico cujas constantes de ionização são: $K_{a1} = 1,02 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 2,14 \cdot 10^{-3}$; $K_{a3} = 6,92 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}$

DTPA

Ácido dietilenotriamino pentacético.

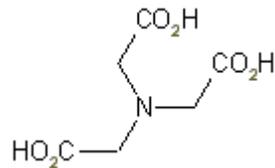


Comercializado como sal pentassódico, forma quelatos mais estáveis que o EDTA com ferro e zinco. O DTPA se coordena a íon Fe(III) através de 4 grupos carboxilatos e 3 nitrogênio de grupos amino, situados nos ápices de uma bipirâmide pentagonal. Complexos de DTPA são

altamente estáveis e resistentes à oxidação e, portanto, são usados no branqueamento por peróxidos. Em fertilizantes quelatizados aparece em produtos com 10% Fe.

NTA

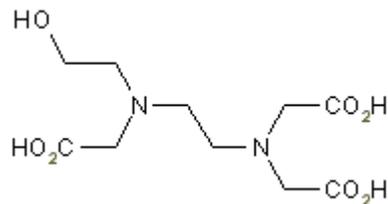
Ácido nitriloacético.



Uma única molécula de NTA apresenta número insuficiente de grupos de coordenação para quelatar metais de transição como Fe e Zn. Conseqüentemente, mais de uma molécula de NTA é necessária para formar um complexo, ou então o metal forma ligações adicionais com água ou íons OH⁻, mas nesse caso aumenta-se a tendência do metal se precipitar, em vez de formar complexo. O NTA, comercializado como ácido ou sal trissódico, forma complexos metálicos ligeiramente menos estáveis que os de EDTA e é usado em detergentes líquidos.

HEEDTA

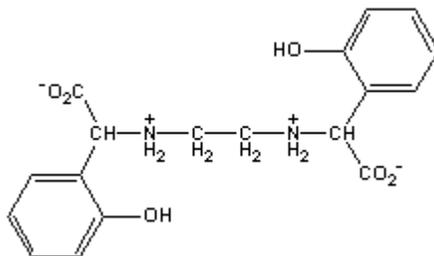
Ácido N-hidroxi etilenodiamino triacético.



Encontrado como sal tri ou tetrassódico, é usado principalmente em preservação de emulsão de látex devido a sua habilidade em seqüestrar ferro até pH 10 e cálcio acima de pH 6. Aparece em fertilizantes quelatizados com 6% Fe e 9% Cu.

EDDHA

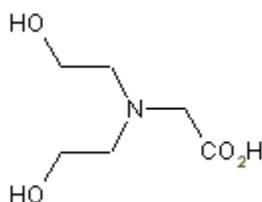
Ácido etilenodiamino di(o-hidroxifenil acético)



Devido às fortes ligações entre os grupos fenólicos e cátions metálicos, como Fe(III), os quelatos desse tipo são muito mais fortes que aqueles puramente carboxílicos como EDTA.

DHEG

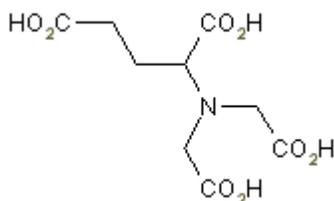
N,N-Di-(Hidroxietyl) Glicina.



Comercializado como sal de sódio, é um agente sequestrante para ferro entre pH 6 e 12. DHEG não complexa cálcio e é usado no tingimento de tecidos.

GLUDA

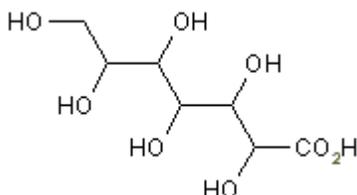
Ácido Glutâmico –ácido N, N-Diacético.



Reagente de uso geral, formando complexos com estabilidade similar ao NTA. Encontrado como sal tetrassódico

Gluco heptonato

Acido Glucoheptonico.



Comercializado como sal de sódio, complexa com eficiência cálcio e ferro em meio fortemente básico. Útil para desenferrujamento em meio alcalino. Usado em fertilizantes quelatizados de Fe.

A quelação de metais pelo EDTA

Vale a pena considerar detalhes do equilíbrio envolvendo o EDTA, pois assim pode entender o comportamento de agentes quelantes similares. O EDTA atua como ligante na forma de ânion do ácido etilenodiaminotetracético, representados simplifiadamente por Y^{4-} e H_4Y , respectivamente. O ácido EDTA, ou H_4Y , é um composto pouco solúvel. Em laboratório, soluções de EDTA são em geral preparadas a partir do sal dissódico desse ácido, Na_2H_2Y .

Ao complexar um metal, a forma desprotonada da molécula de EDTA, o ânion Y^{4-} atua como um ligante hexadentado, coordenando-se ao íon metálico e resultando em uma estrutura octaédrica. Deste modo, o EDTA forma complexos 1:1 com muitos metais.

Sendo H_4Y um ácido tetraprótico apresenta 4 etapas de ionização cujas constantes são:

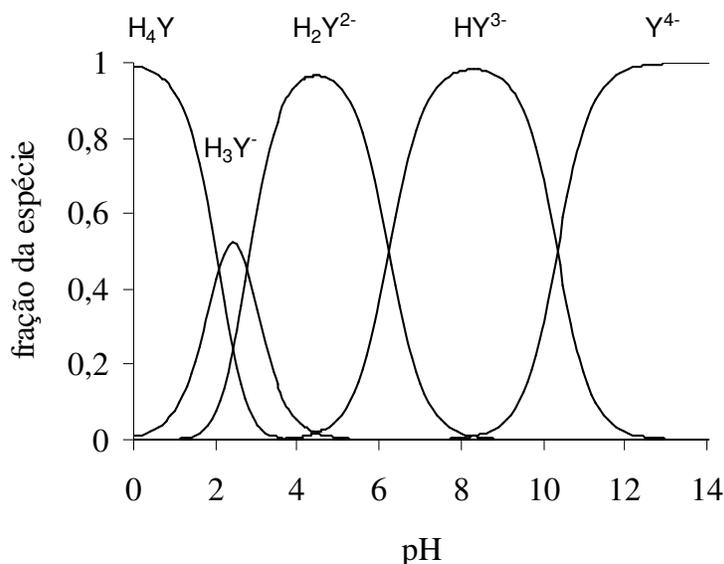
$$K_{a_1} = 8,51 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a_2} = 1,78 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a_3} = 5,75 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a_4} = 4,57 \cdot 10^{-11}$$

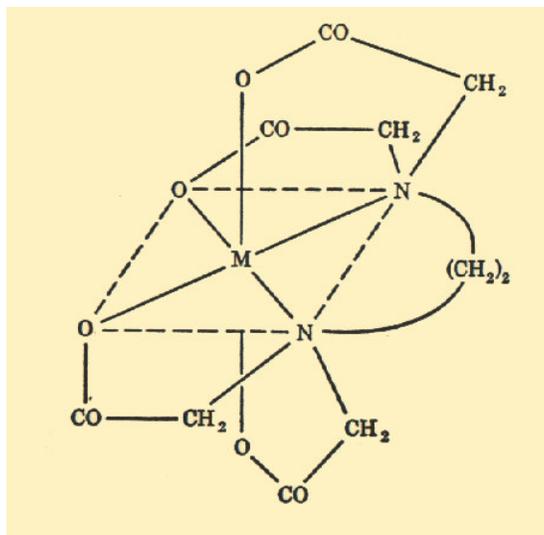
O gráfico que indica a fração das formas de EDTA em função do pH do meio é mostrado a seguir. Uma solução do sal solúvel $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ apresenta pH 4,5 e nota-se através da figura que 96,6% do íon H_2Y^{2-} permanece nessa forma em solução pois ele se dissocia relativamente pouco.



A forma Y^{4-} predomina apenas a valores de pH relativamente elevados. Os valores numéricos da fração dessa espécie são mostrados a seguir, pois serão utilizados em cálculos a serem discutidos posteriormente.

pH	Fração de Y^{4-}	pH	Fração de Y^{4-}
1	3,6637E-18	8	0,00447
2	1,9880E-14	9	0,04363
3	1,6147E-11	10	0,31366
4	2,4752E-09	11	0,82049
5	2,4740E-07	12	0,97859
6	1,6689E-05	13	0,99781
7	0,00039	14	0,99978

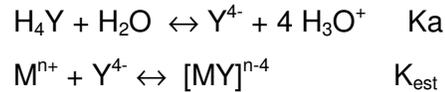
O EDTA forma complexos incolores com cátions incolores. Com cátions cuja solução é colorida a cor é em geral acentuada. A maioria dos complexos é formada instantaneamente com exceção de crômio III que reage muito lentamente com EDTA à temperatura ambiente, mas sob ebulição forma um complexo estável $[CrY]^-$. Também Fe(III) e Al(III) reagem lentamente com EDTA à temperatura ambiente. Na figura a seguir pode-se observar como os grupos coordenadores do EDTA se posicionam ao redor da espécie complexada



Constantes de estabilidade para quelatos de alguns metais são mostrados a seguir.

Íon metálico	log K_{est}	Íon metálico	log K_{est}
Fe^{3+}	25,1	Al^{3+}	16,13
Th^{2+}	23,2	La^{3+}	15,50
Hg^{2+}	21,8	Fe^{2+}	14,33
Cu^{2+}	18,8	Mn^{2+}	13,79
Ni^{2+}	18,62	Ca^{2+}	10,70
Pb^{2+}	18,04	Mg^{2+}	8,69
Zn^{2+}	16,50	Sr^{2+}	8,63
Cd^{2+}	16,46	Ba^{2+}	7,76
Co^{2+}	16,31	Ag^{2+}	7,3

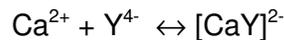
Mesmo em condições de laboratório é difícil ter apenas um equilíbrio em solução e nos sistemas naturais, solução do solo, por exemplo, a questão é muito mais complexa. Quando EDTA atua na complexação de um metal M a situação mais simples é coexistirem os equilíbrios:



Além do equilíbrio de complexação, a forma aniônica do EDTA, Y^{4-} , participa de um equilíbrio ácido-base. Uma elevação de pH, ou seja, consumo do íon H_3O^+ , provocará deslocamento do equilíbrio ácido-base para a direita, favorecendo o aumento da concentração de Y^{4-} e, conseqüentemente, do complexo $[\text{MY}]^{n-4}$.

Para um determinado valor de pH, a concentração de metal na forma complexada dependerá da constante de estabilidade do complexo a ser formado.

Considere-se, por exemplo, a formação do quelato $[\text{Ca-EDTA}]^{2-}$ a pH 2, para concentrações iniciais $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ do sal dissódico $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$.



$$K_{\text{est}} = 5,01 \cdot 10^{10} = \frac{[\text{CaY}]^{2-}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

Atingido o equilíbrio, as equações de balanço de massa são:

$$\begin{aligned} [\text{CaY}]^{2-} + [\text{Ca}^{2+}] &= 0,2 \text{ mol L}^{-1} & [\text{CaY}]^{2-} &= x & [\text{Ca}^{2+}] &= 0,1-x \\ [\text{CaY}]^{2-} + [\text{Y}^{4-}] &= 0,1 \text{ mol L}^{-1} & & & [\text{Y}^{4-}] &= (0,2-x). \end{aligned}$$

A pH 2, a fração da concentração de EDTA que ocorre no equilíbrio sob a forma Y^{4-} será de apenas $2 \cdot 10^{-14}$, portanto:

$$[\text{Y}^{4-}] = (0,2-x) \cdot 2 \cdot 10^{-14}$$

donde:

$$5,01 \cdot 10^{10} = \frac{x}{(0,1-x)(0,2-x) \cdot 2 \cdot 10^{-14}}$$

Resolvendo-se essa equação:

$$[\text{CaY}]^{2-} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

A pH 2 cerca de 0,02% do íon Ca^{2+} se encontra complexado. Se esse cálculo fosse efetuado para o íon Fe^{+3} , nas mesmas condições de concentração e pH, a complexação seria praticamente 100%, podendo-se dizer que, no fundo, tudo se resume a um confronto entre constantes de equilíbrio. Sempre que o ligante participar de um equilíbrio ácido-base, dependendo da magnitude da constante de estabilidade do metal, existirá um pH mínimo onde a complexação é considerada efetiva para finalidades analíticas, ou seja, onde a competição com íon H_3O^+ não impede que mais de 99,9% do metal esteja na forma complexada.

Para finalidades práticas, pode-se dizer que acima de pH 6-7 a maioria dos metais se encontra complexada pelo EDTA em sua totalidade. Supondo-se, como exemplo, uma solução que é $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em EDTA; $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ Mn^{+2} ; $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em Ca^{+2} e $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ Mg^{+2} , pede-se qual será a situação da mesma quando for atingido o equilíbrio. Admitindo-se que o pH não restringe a formação de complexos desses metais:

0,03 mols Mn^{+2} reagem com 0,03 mols de EDTA, sobrando 0,03 mols de EDTA livre

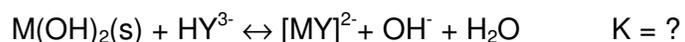
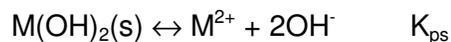
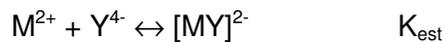
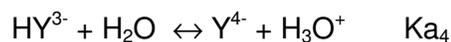
0,03 mols de EDTA vão reagir com 0,03 mols Ca^{+2} sobrando 0,01 mol Ca^{+2} livre

0,04 mols Mg^{+2} vão permanecer como íons livres

Esse resultado se deve os fato das constantes de estabilidade dos complexos entre EDTA e os metais envolvidos decrescerem na seqüência $\text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg}$.

Associação de equilíbrios

Uma situação mais complicada é aquela onde coexistem vários equilíbrios como: ácido-base, de complexação e de precipitação. Admitindo-se um sistema em que o pH do meio esteja ao redor de 8,3, no qual o EDTA predomina na forma HY^{3-} , uma questão a ser considerada é se um hidróxido metálico seria ou não dissolvido pela ação desse agente complexante.



Determinando-se o valor de K pode-se avaliar a tendência da reação ocorrer num ou noutro sentido.

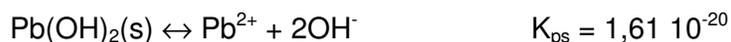
$$K = \frac{[MY]^{2-} \cdot [OH^-]}{[HY^{3-}]} = K_{\text{est.}} \cdot K_{\text{ps}} \cdot K_{a4} \cdot 1/K_w$$

Tomando como exemplo hidróxidos de Fe³⁺ e Ni²⁺, tem-se:

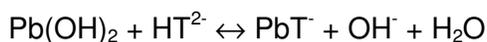
Hidróxido insolúvel	K _{ps}	K _{est}	K _{a4}	1/K _w	K
Fe(OH) ₃	1,0 10 ⁻³⁶	1,3 10 ²⁵	4,57 10 ⁻¹¹	10 ¹⁴	5,9 10 ⁻⁸
Ni(OH) ₂	6,5 10 ⁻¹⁸	4,2 10 ¹⁸			1,2 10 ⁵

As constantes obtidas indicam que a tendência do íon Fe³⁺ em ser complexado pelo EDTA suplanta a tendência dele ser precipitado como hidróxido. Não é o que ocorre com o íon Ni²⁺, que pode ser precipitado como Ni(OH)₂, mesmo estando complexado com EDTA.

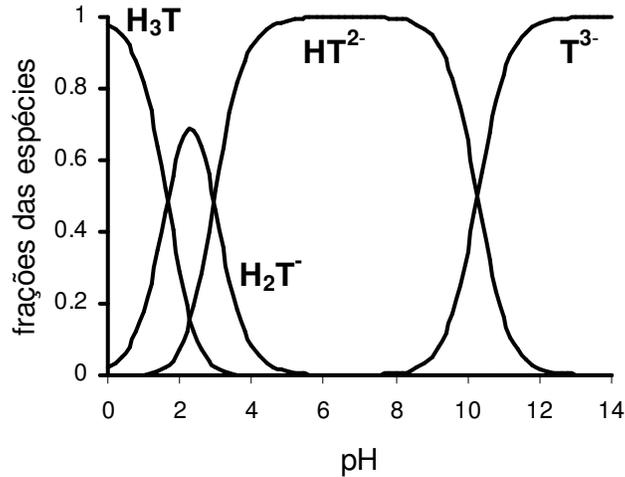
Uma questão prática de interesse ambiental: suponha-se que um solo esteja contaminado com chumbo o que não é uma situação desejável. Entretanto, como o pH do solo é 8 este metal está na forma de hidróxido muito pouco solúvel e, portanto, praticamente inócuo.



Entretanto, não se pode assegurar é se esse composto de chumbo vai permanecer insolúvel para sempre. Um agente quelante, por exemplo, o ácido nitriloacético, NTA, constituinte comum de detergentes, pode entrar em contato com esse composto. Qual a possibilidade de ocorrer a reação:



e o chumbo passe a ser mobilizado no ambiente na forma de um complexo e possa ser absorvido pelos seres vivos? Embora este pudesse ser o tema de um experimento, cálculos de equilíbrio permitem fazer previsões.



O ácido nitriloacético, aqui representado por H_3T , é triprótico e, portanto, tem 3 etapas de dissociação. Como o pH do meio é 8, a forma que predomina é HT^{2-} conforme mostrado na figura onde aparecem as curvas de distribuição das espécies do ácido nitriloacético em função do pH. Assim, para facilitar o cálculo, pode-se desprezar as etapas de dissociação das formas H_3T e H_2T^- . Os equilíbrios relacionados ao problema e suas constantes são:



Somando-se membro a membro as equações 1, 2, 3 e 4' chega-se à equação cuja constante se busca:



$$K = \frac{[PbT][OH^-]}{[HT^{2-}]}$$

$$K = K_{ps} \cdot K_a \cdot K_{est} \cdot 1/K_w = 2,07 \cdot 10^{-5}$$

Como o pH do meio é 8 pode-se calcular que:

$$\frac{[\text{PbT}^-]}{[\text{HT}^{2-}]} = \frac{K}{[\text{OH}^-]} = \frac{2,07 \cdot 10^{-5}}{10^{-6}} = 20,7$$

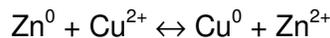
Nessa condição, o ácido nitriloacético praticamente ocorre nas formas PbT^- e HT^{2-} e assim calcula-se que a forma PbT^- corresponde a 95% da concentração do detergente presente no meio. Portanto, embora a constante da reação não favoreça dissolução do hidróxido, a contínua renovação da solução de detergente pode atuar efetivamente como mobilizador de chumbo no meio ambiente, processo que diminui acentuadamente com o abaixamento do pH.

7. EQUILÍBRIOS DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

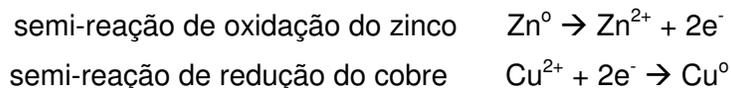
7.1. Introdução

Existe uma analogia conceitual entre reações ácido-base e reações de oxidação-redução. Do mesmo modo com que ácidos e bases são interpretados em termos de transferência de prótons, **oxidantes** e **redutores** são definidos em termos de transferência de elétrons. Desde que não existem elétrons livres, uma oxidação tem que ser acompanhada sempre por uma redução.

Uma lâmina de zinco mergulhada em uma solução de íons cobre se dissolve e fica recoberta por cobre metálico

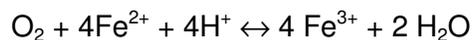


Nesta reação o zinco perde 2 elétrons quando passa da forma elementar, Zn^0 , para forma de cátion Zn^{2+} . Estes 2 elétrons só puderam ser doados pelo zinco, porque podiam ser recebidos pelo cobre na forma iônica, transformando-se em íon Cu^0 . Podemos subdividir a reação anterior nesses dois processos para melhor entendimento:



Diremos que o cobre **RE**cebeu 2 elétrons e se **RE**duziu, enquanto que o zinco cedeu 2 elétrons e se oxidou. Como o zinco foi oxidado pelo cobre, o íon Cu^{2+} é o **agente oxidante** e o zinco é um **agente redutor**.

Neste outro exemplo:



o íon Fe^{2+} passa para íon Fe^{3+} , ou seja tornou-se mais positivo porque cedeu elétrons e portanto se oxidou, ou melhor, foi oxidado pelo oxigênio.

Como consequência da transferência de elétrons, ocorre a alteração do estado de oxidação das espécies participantes da reação de oxidação-redução e então dizemos que ocorre alteração no **número de oxidação** das espécies. É fácil perceber essa mudança nos íons, o número de oxidação corresponde a sua carga, mas observe que para o oxigênio a

alteração não é tão evidente. Na verdade existem algumas regras para estabelecer o número de oxidação de espécies carregadas ou não:

- Em todo composto a soma algébrica do número de oxidação é zero
- Nos íons, cátions e ânions, a soma algébrica do número de oxidação é igual à carga elétrica do íon
 - O número de oxidação do oxigênio gasoso, e de toda substância simples, é zero
 - O número de oxidação do hidrogênio é +1 (com exceção dos hidretos metálicos)
 - Na molécula de água e na maioria dos compostos o número de oxidação do oxigênio é -2, com exceção dos peróxidos, como H_2O_2 .

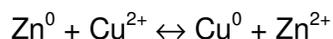
Vemos, portanto, que cada átomo de oxigênio na molécula de O_2 recebe 2 elétrons, ao passar de número de oxidação zero para -2 na molécula de água. Como temos 2 átomos de oxigênio serão 4 elétrons recebidos no total. O oxigênio **RE**cebe elétrons e assim se **RE**duz, atuando portanto como **oxidante** sobre o íon Fe^{2+} . Esses 4 elétrons por sua vez foram cedidos pelos 4 íons Fe^{2+} que passaram a Fe^{3+} . O íon Fe^{2+} cedeu elétrons, se oxidou e atuou como **redutor**.

No exemplo anterior podemos observar que a reação foi balanceada com base na regra de que *o número total de elétrons cedidos tem que ser igual ao número total de elétrons recebidos*.

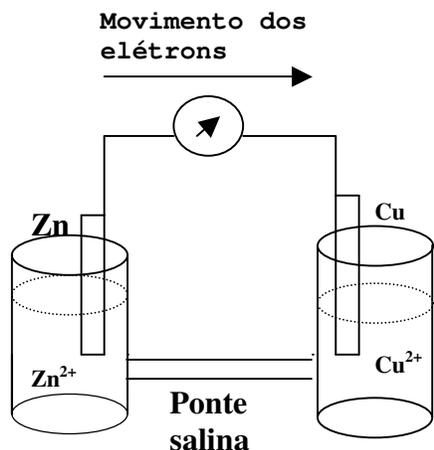
Quando uma espécie atua como oxidante ou redutor? Isso depende da natureza das espécies envolvidas, pois no confronto entre ambas aquela que tiver maior tendência a receber elétrons recebe, forçando a outra a doar. Para se ter um critério de comparação teremos que estabelecer um referencial, como veremos mais adiante.

7.2. Célula eletroquímica galvânica

Uma reação de oxidação-redução pode ser conduzida de uma forma em que a tendência de reação possa ser quantificada. Isso é feito em uma célula eletroquímica, onde as semi-reações ocorrem em recipientes separados, as *semi-células*. Voltando à reação:



Quando lâminas de cobre e zinco metálico ficam em contato com as soluções de seus respectivos íons, e essas lâminas, chamadas **eletrodos**, são ligadas através de um fio condutor temos uma célula eletroquímica. Os elétrons fluem do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre poderemos ligar os eletrodos aos terminais de um motor elétrico e produzir trabalho. No nosso esquema temos inserido no circuito elétrico um voltímetro que nos dará a medida do potencial elétrico entre os eletrodos.



O fluxo de elétrons de uma semi-célula a outra provocaria uma região com falta e outra com excesso de cargas negativas. A ponte salina, constituída por um sal como KCl ou KNO₃, permite a movimentação de íons entre as semi-células e garante a eletroneutralidade do sistema.

Os eletrodos recebem nomes especiais: aquele onde ocorre a oxidação é denominado de **ânodo** e onde ocorre a redução é o **catodo**. No nosso exemplo o eletrodo de zinco é o ânodo e o de cobre o catodo. Esse sistema é denominado **célula galvânica** e nela ocorre uma reação de oxidação redução espontânea que pode produzir trabalho útil, como fornecer energia para uma calculadora eletrônica.

Se fornecermos energia elétrica por meio de uma fonte externa aos eletrodos, forçaremos a reação inversa:



e daí teríamos o processo denominado de **eletrólise** e, neste caso teríamos uma **célula eletrolítica**

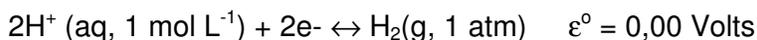
Na nossa célula se as concentrações de Zn²⁺ e de Cu²⁺ nos copos fossem 1,0 mol L⁻¹ leríamos no voltímetro 1,10 Volts e essa voltagem iria variar conforme a concentração dos íons em solução.

Trabalhando em condições padrão, com soluções na concentração 1 mol L⁻¹, a voltagem lida será denominada de **potencial padrão da célula**, simbolizada por $\Delta \epsilon^\circ$.

O valor de $\Delta \epsilon^\circ$ pode ser considerado como a soma algébrica dos potenciais padrão de cada semi-reação, os **potenciais de eletrodo**:

$$\Delta \epsilon^\circ = \epsilon_{\text{Cu}} - \epsilon_{\text{Zn}}$$

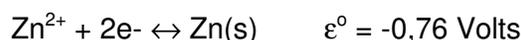
Não podemos medir potenciais de eletrodo individualmente, mas apenas diferenças de potencial entre dois eletrodos. Entretanto, se tomarmos uma semi-reação como referência, e a ela atribuímos o valor zero, as diferenças de potencial medidas nos darão os potenciais da outra semi-reação, que ocorre nesta célula eletroquímica. A semi-reação tomada como padrão é por convenção a seguinte:



Os potenciais padrão de algumas semi-reações são mostrados na tabela a seguir.

Semi-reação	Potencial padrão de eletrodo a 25°C Volts
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	-0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,82

Imagine uma célula eletroquímica similar à anteriormente descrita, mas constituída por eletrodos de prata e de zinco mergulhados nas soluções de seus íons, ambas na concentração de 1 mol L^{-1} . Quem doaria e quem receberia elétrons? Para saber isso, tomamos os potenciais padrões das semi-reações envolvidas, que como se pode perceber, são sempre escritas por convenção como redução.

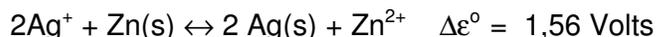
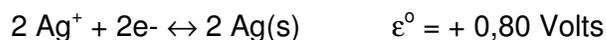


Evidentemente para a reação global acontecer uma dessas semi-reações tem que ser invertida para atuar como reação de oxidação, pois alguém tem que doar elétrons. Como escolher?

Quando calculamos $\Delta\varepsilon^{\circ}$ para a reação completa, através da soma algébrica dos potenciais padrão individual, temos que obter um valor positivo e para isso temos que inverter a semi-reação do zinco:



Vemos então que quem atua como doador de elétrons é o zinco; o zinco é, portanto oxidado, sendo também o agente redutor. Para escrever corretamente a reação completa temos que ajustar o número de elétrons doados e recebidos:



Perceba que essa é a única possibilidade de se obter $\Delta\varepsilon^{\circ} > 0$ e que ao multiplicar a semi-reação da prata por 2 não foi alterado seu valor de ε° ; ele jamais seria multiplicado por 2 também. Dispomos assim de um processo para descobrir o sentido espontâneo de qualquer reação de oxidação-redução, dispondo dos potenciais padrão.

7.3. Equação de Nernst

Não poderemos obviamente ficar condenados a trabalhar sempre nas condições padrão e obter sempre apenas $\Delta\varepsilon^{\circ}$. Temos que trabalhar com soluções com outras concentrações que não 1 mol L^{-1} . Se na célula eletroquímica de zinco-prata as soluções tivessem concentrações $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{Ag}^+$ e $0,07 \text{ mol L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ qual seria o valor da diferença de potencial entre os eletrodos? Para isso é que existe a equação de Nernst: para calcular o valor de $\Delta\varepsilon$, que é o potencial da célula eletroquímica em condições variáveis de concentração:



$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

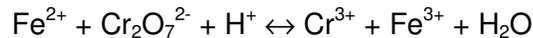
na qual o valor 0,0592 é válido para a temperatura de 25°C e **n** é o número de elétrons envolvidos. Então:

$$\Delta\varepsilon = 1,56 - 0,0592/2 \cdot \log (0,12)^2/0,07$$

$$\Delta\varepsilon = 1,58 \text{ Volts}$$

Note que na equação de Nernst está incluído o quociente das concentrações dos produtos da reação e as concentrações dos reagentes, como se fosse a constante de equilíbrio. Por isso mesmo, a concentração de prata foi elevada ao quadrado, pois seu coeficiente na equação química é 2, e não entrou nenhum valor para Zn e Ag sólidos.

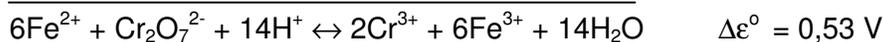
Exemplo: Verificar se a reação química a seguir ocorre espontaneamente, balancear a mesma e calcular o potencial para concentrações de reagentes e produtos iguais a 0,1 mol L⁻¹.



Examinando as semi-reações envolvidas:



vemos que é necessário inverter a semi-reação do ferro para que o valor de E da reação global seja positivo. Multiplicamos a semi-reação do ferro por 6 para ajustar o número de elétrons doados e recebidos, sem contudo alterar o valor do seu potencial padrão de eletrodo.



$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}$$

$$\Delta\varepsilon = 0,53 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[0,1]^2 \cdot [0,1]^6}{[0,1] \cdot [0,1] \cdot [0,1]^{14}}$$

$$\Delta\varepsilon = 0,45 \text{ V}$$

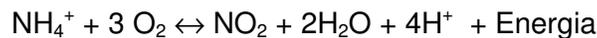
Uma célula eletroquímica pode iniciar sua operação com quaisquer valores de concentração de reagentes e a medida em que a reação se processa a tendência é atingir o ponto de equilíbrio. Quando o equilíbrio é atingido o quociente da equação de Nernst corresponde a constante de equilíbrio da reação e o potencial da célula torna-se zero. Deste modo temos:

$$\log K = \frac{\Delta \epsilon^{\circ} n}{0,0592}$$

7.4. Reações de oxidação-redução importantes

Certas bactérias utilizam a reação de oxidação do íon NH_4^+ para obtenção de energia no processo denominado de nitrificação. Neste processo, o nitrogênio amoniacal, NH_4^+ , é transformado em nitrogênio nítrico NO_3^- , em duas etapas:

Oxidação enzimática por nitrossomonas:

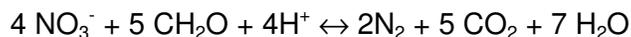


Oxidação enzimática por nitrobacter:



A nitrificação é um processo muito importante, que ocorre quando se aplica uma fonte de nitrogênio amoniacal ao solo, que, como se observa pelas equações, é um processo que provoca acidificação. O fertilizante sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tem portanto motivos de sobra para acidificar o solo, não é mesmo?

A concentração de oxigênio na atmosfera do solo pode ser baixa em solos mal drenados e isso tem importantes conseqüências tais como a redução de NO_3^- a N_2 no processo denominado de denitrificação:

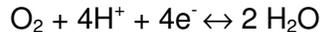


Observe que um composto orgânico atuou como redutor, pois o carbono de sua molécula foi oxidado, passando de número de oxidação zero para +4

Um dos processos de oxidação-redução mais prejudiciais é a corrosão. O processo de corrosão consiste na formação de uma célula eletroquímica onde na superfície do metal ocorre uma reação de oxidação, constituindo um ânodo:



A reação catódica pode ser entre outras, aquela em que o oxigênio atua como receptor de elétrons:



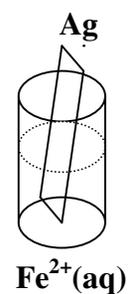
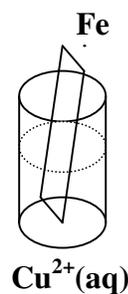
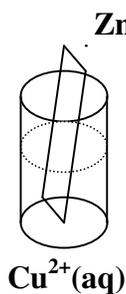
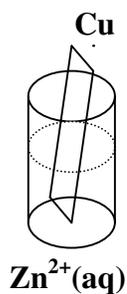
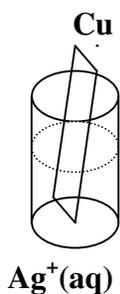
Na cultura de arroz inundado o solo é mantido submerso em água e importantes transformações podem ocorrer. Em condições anaeróbias:



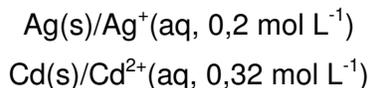
As plantas absorvem ferro como nutriente na forma Fe^{2+} , mas o aumento de sua concentração provoca toxicidade, e isso é tido como uma das limitações do rendimento de arroz irrigado no Brasil. É interessante observar que na raiz de arroz existe uma região de oxidação que transforma Fe^{2+} em Fe^{3+} , o qual em seguida se precipita na epiderme. Trata-se de uma notável adaptação fisiológica que permite a planta se proteger da toxicidade de Fe^{2+} , Mn^{2+} e sulfetos, que ocorrem em condições anaeróbias.

Problemas

1. Calcule o número de oxidação dos elementos indicados nos seguintes compostos: Na_2CrO_4 ; SO_3 ; SO_2 ; Cl_2 ; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; CO_3^{2-} ; $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$; KMnO_4 ; O_3 ; O_2 ; CO_2 ; CO .
2. O nitrogênio se apresenta sob diferentes números de oxidação em espécies como: N_2O_3 , N_2O_5 , NH_3 ; NH_4^+ , N_2O , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, N_2 , NO_2^- . Escreva-as em ordem crescente de número de oxidação.
3. O que acontecerá com as lâminas metálicas mostradas a seguir, quando imersas nas soluções contendo os íons indicados?



4. Uma célula eletroquímica é formada por eletrodos:



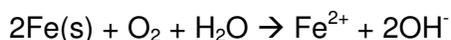
Representar esquematicamente essa célula; indicar catodo e ânodo, o sentido dos movimentos dos elétrons; calcular o potencial e balancear a reação química que ocorre espontaneamente na célula.

5. A determinação de carbono orgânico em solos é conduzida por reação com íon dicromato em meio ácido:



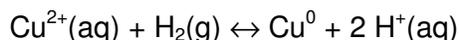
Pede-se para: balancear a equação química, indicar quem é o agente oxidante, quem é o agente redutor. Mostre que o íon Cl^- também pode reagir com o dicromato, sendo por isso mesmo um interferente na determinação do carbono orgânico.

6. A corrosão do ferro metálico é uma reação de oxidação-redução, forma-se uma célula galvânica onde o ferro atua como ânodo:



Para evitar a corrosão usa-se aço galvanizado, recobrimdo o ferro com uma película de zinco. Explique esse processo em termos de uma reação de oxidação redução.

7. Mostre que a constante de equilíbrio da reação abaixo é igual a $3 \cdot 10^{11}$



8. Em uma célula galvânica cobre-prata mediu-se o potencial obtendo-se 0,433 Volts. Qual a concentração do íon Cu^{2+} se a concentração de Ag^+ é $0,12 \text{ mol L}^{-1}$?