

EQUILÍBRIOS IÔNICOS

Prof. Gianluca C. Azzellini

Instituto de Química – USP



ÍNDICE

1. Equilíbrios Iônicos.....	03
2. Equilíbrios Ácido-Base.....	03
2.1 Conceito Ácido-Base de Arrhenius.....	03
2.2 Conceito Ácido-Base de Brønsted-Lowry.....	05
2.3 Conceito Ácido-Base de Lewis.....	08
2.4 Auto Ionização da Água.....	09
2.5 A Escala de pH.....	13
2.6 Constantes de Equilíbrio de Ácidos e Bases Fracos.....	18
2.7 Soluções Salinas e pH: Reações de Hidrólise de Íons.....	26
2.8 Efeito do Íon Comum e Sistemas Tampão.....	32
3. Equilíbrios Envolvendo Sais Pouco Solúveis.....	38
4. Equilíbrios de Íons Complexos.....	42
5. Bibliografia.....	48

Equilíbrios Iônicos

1. Equilíbrios Iônicos

No capítulo anterior (Material Suplementar: Equilíbrio Químico) estudamos os fundamentos do equilíbrio químico particularmente utilizando sistemas gasosos. Entretanto, os princípios do equilíbrio se aplicam a todos os tipos de sistemas químicos, assim como nas mudanças de estado físico (mudança de fase). Neste capítulo estudaremos os equilíbrios que se estabelecem em sistemas nos quais íons estão envolvidos, sendo conhecidos como *equilíbrios iônicos*.

Os equilíbrios iônicos podem ser subdivididos em três categorias: a) equilíbrios ácido-base, b) equilíbrios envolvendo sais pouco solúveis e c) equilíbrios de íons complexos.

2. Equilíbrios Ácido-Base

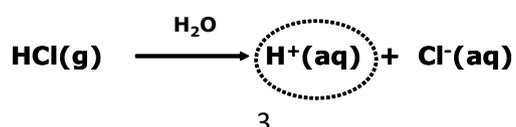
Podemos inicialmente nos perguntar o que torna uma substância um ácido ou uma base? A resposta na verdade não é tão simples e direta como poderíamos imaginar e a abrangência desta classificação depende do *conceito* ácido-base utilizado. Na medida em que as reações ácido-base foram sendo investigadas e melhor compreendidas nasceu a necessidade de *conceitos ácido-base* que descrevessem as particularidades de alguns tipos de compostos neste tipo de reações e conseqüentemente nos equilíbrios nos quais estas espécies participam.

Vamos inicialmente nos ater aos equilíbrios iônicos que ocorrem principalmente em *meio aquoso* e que envolvem de alguma forma a molécula de água que é o solvente.

2.1 Conceito Ácido-Base de Arrhenius

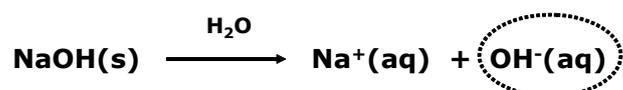
Consideremos dois processos que geram espécies eletrolíticas; a dissolução de cloreto de hidrogênio gasoso (HCl(g)) e de hidróxido de sódio sólido (NaOH(s)) em água.

No primeiro caso temos uma espécie molecular, ou seja, formada por ligações covalentes e que não possui íons em sua estrutura, que ao ser dissolvida em água se *ioniza* formando íons conforme representado na equação abaixo:



Observamos que a ligação entre o H e o Cl se rompe de forma heterolítica, resultando em íons $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

O NaOH sólido, por sua vez, é um sólido iônico formado por íons Na^+ e Cl^- que através da atração eletrostática se mantêm unidos no retículo cristalino. Como já visto ao longo do curso ao ser colocado em água estes íons presentes no retículo do sólido se *dissociam* formando íons solvatados como representado abaixo:



Segundo o **conceito ácido-base de Arrhenius** um ácido é uma substância que em solução aquosa se *ioniza* produzindo íons $\text{H}^+(\text{aq})$ e uma base, por sua vez, é uma substância que se *dissocia* liberando íons $\text{OH}^-(\text{aq})$. Nas equações representativas da ionização do HCl e da dissociação do NaOH mostradas acima os íons H^+ e OH^- são destacados por um círculo justamente para evidenciar a formação destas duas espécies iônicas que caracterizam respectivamente ácidos e bases segundo o conceito de Arrhenius.

O cátion H^+ pode existir no estado gasoso ($\text{H}^+(\text{g})$), porém quando formado em água não existe como espécie individual e a notação simplificada $\text{H}^+(\text{aq})$ representa na verdade o *íon hidrônio*, H_3O^+ , que se origina da reação:



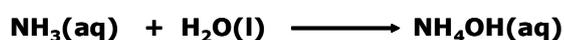
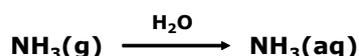
O íon hidrônio forma ligações de hidrogênio com moléculas de água pode originar hidratos de formula geral $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ sendo $n=2, 3$ ou 4 . Para $n=2$, por exemplo, teríamos o hidrato H_5O_2^+ . Em solução aquosa ácida existe uma distribuição destes vários hidratos, porém para a nossa finalidade neste capítulo tanto a estrutura como a distribuição dos hidratos do íon hidrônio não precisam ser consideradas.

Portanto, apesar de muitos textos ainda apresentarem a representação $\text{H}^+(\text{aq})$, neste texto utilizaremos preferencialmente a representação H_3O^+ por se tratar da representação da espécie real que existe em solução aquosa.

2.2 Conceito Ácido-Base de Brønsted-Lowry

O conceito de Arrhenius é válido para um grande número de compostos que seguem esta definição, porém existem vários casos de substâncias que não apresentam íons OH^- e que a sua dissolução em água resulta em um aumento da concentração de íons OH^- . O exemplo característico deste fenômeno é a dissolução de amônia (NH_3) em água.

Para explicar este processo foi postulado inicialmente a existência do composto NH_4OH que seria fruto da reação de amônia com água:



Que então se ionizaria segundo:

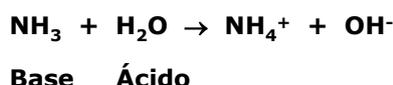


A espécie NH_4OH , por sua vez nunca foi identificada o que significa que podemos supor esta espécie em termos de uma simplificação para explicar o processo de formação de íons OH^- mas ela necessariamente não é real. Na verdade NH_4OH é a representação do complexo molecular $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Em virtude deste tipo de comportamento, o conceito ácido-base foi ampliado independentemente por J.N. Brønsted e T.M. Lowry de forma a incluir estes casos.

Segundo este conceito um ácido é um *doador* de prótons e uma base uma substância *aceptora* de prótons. Logo é um conceito que se baseia na transferência de H^+ e é independente da existência ou não de íons OH^- . Outro aspecto relevante desta teoria é que pela definição, os sistemas ácido-base não ficam mais restritos ao meio aquoso, apenas à transferência de H^+ independentemente da natureza do meio.

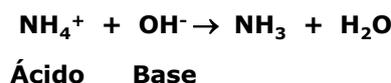
Considerando o caso da amônia temos agora o seguinte sistema ácido-base:



Pela equação observamos que a molécula de H₂O *doa* um próton para a molécula de NH₃, portanto H₂O é o ácido e NH₃ a base. Ao transferir o próton a molécula de água gera o íon OH⁻ e ao incorporar o próton a molécula de NH₃ resulta no íon NH₄⁺ (íon amônio).

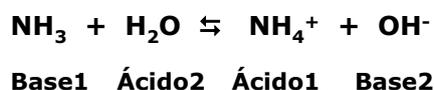
Esta reação não é completa, ou seja, nem toda a amônia presente em solução reage com a água para formar os íons amônio, em solução ainda persiste uma quantidade de amônia molecular solvatada.

Estudamos no capítulo anterior (Material Suplementar: Equilíbrio Químico) que quando uma reação não é completa existe um equilíbrio entre reagentes e produtos. Portanto esta reação ácido-base é uma *reação em equilíbrio* e que também devemos considerar a reação inversa:



Neste caso o íon NH₄⁺ é o ácido, pois este transfere o próton para o íon OH⁻ que, portanto, é a base regenerando assim os reagentes NH₃ e H₂O.

Podemos então para um sistema ácido-base em equilíbrio verificar que existem duas espécies com características ácidas e duas com características básicas sendo formado um par ácido-base de cada lado da equação:



A substância básica dos reagentes resulta no ácido dos produtos e o ácido dos reagentes se transforma na base dos produtos. O termo ácido-base *conjugados* se refere justamente à correspondência ácido-base que se estabelece entre os reagentes e produtos.

Neste sistema em particular temos os seguintes *pares ácido-base conjugados*:



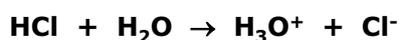
Uma vez que as reações ácido-base podem ser completas ou representar sistemas em equilíbrio, podemos definir a *força* das substâncias ácido-base quanto à extensão da reação:

- **ácidos ou bases fortes** são substâncias que reagem *completamente não resultando* em um sistema ácido-base em equilíbrio. Isto significa que ionizam ou dissociam completamente, ou seja, são eletrólitos fortes.

- **ácidos ou bases fracos** são substâncias que reagem *parcialmente resultando* em um sistema ácido-base em equilíbrio. Isto significa que ionizam ou dissociam parcialmente, ou seja, são eletrólitos fracos.

Consideremos duas substâncias ácidas HCl e HF.

Ao dissolvermos HCl em água ocorre a ionização completa (ou praticamente completa) e HCl é classificado como um *ácido forte*, o processo pode ser indicado como:



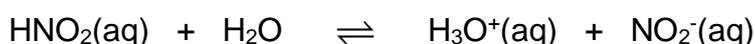
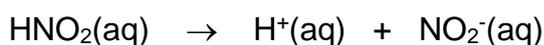
Ao dissolvermos HF em água a ionização é parcial e se forma um sistema em equilíbrio, sendo o HF classificado como um *ácido fraco*, o processo pode ser representado:



Exemplo 1 HNO₂ é um eletrólito fraco. Mostre como ele se enquadra na classificação de Arrhenius e Brønsted-Lowry e os pares conjugados que são formados na sua ionização em água.

Resolução:

HNO₂ corresponde ao ácido nitroso. Como ele é uma substância ácida e sabendo que é um eletrólito fraco significa também que ele pode ser classificado como um ácido fraco. É um ácido na classificação de Arrhenius pois se ioniza em água formando íons H⁺(aq) ou mais propriamente H₃O⁺:



No sistema de Brønsted-Lowry também é um ácido, pois transfere um próton (*doador de próton*) para a água.

Os pares conjugados são:

a) HNO₂(ácido) – NO₂⁻(base); b) H₂O(base) – H₃O⁺(ácido)

2.3 Conceito Ácido-Base de Lewis

Os conceitos ácido-base que estudamos até aqui envolvem íons H⁺ e OH⁻. Lewis propôs um conceito ainda mais geral baseados na estrutura eletrônica das espécies envolvidas. Neste conceito um **ácido de Lewis** é uma espécie *acceptora de pares de elétrons* e uma base de Lewis é uma espécie *doadora de pares de elétrons*. Nesta definição um ácido de Lewis é uma espécie, portanto, que apresenta orbitais vazios de energia adequada para acomodar o par de elétrons da base. Por sua vez a base apresenta pares de elétrons não compartilhados (pares de elétrons livres) que podem ser doados ao ácido.

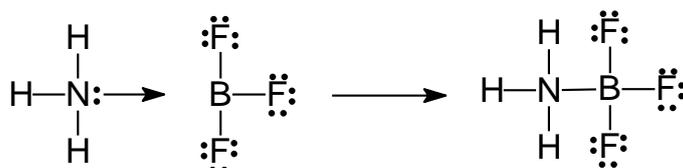
Uma reação ácido base de Lewis pode ser representada por:



Onde **B:** representa a base de Lewis (espécie *doadora* de pares de elétrons) e **A** o ácido de Lewis (espécie *acceptora* do par de elétrons).

O composto formado na reação ácido base de Lewis **B:A** é denominado em muitos casos de **aduto** ou **composto de adição**.

Um exemplo clássico da formação de um aduto do tipo ácido-base de Lewis é a reação entre NH_3 e BF_3 :



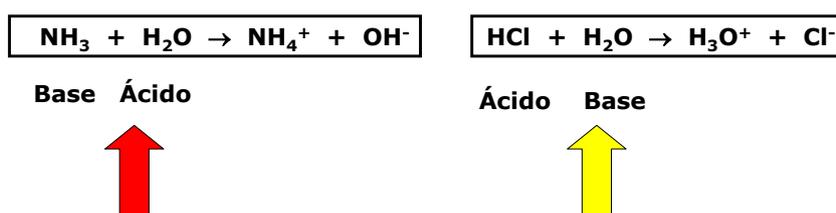
Utilizando esta definição ácido-base verificamos que o íon OH^- uma base de Brønsted-Lowry também é uma base de Lewis pois o ânion OH^- possui pares de elétrons livres e participa de reações com H^+ uma espécie com o orbital s vacante. Da mesma forma a molécula de água é uma base de Brønsted-Lowry, mas também uma base de Lewis, isso fica claro na formação do íon hidrônio (faça as estruturas de Lewis para o íon OH^- e água e verifique os pares de elétrons livres).

Por sua vez HCl um ácido de Arrhenius e Bronsted-Lowry não é um ácido de Lewis, já que apresenta o octeto completo e não apresenta orbitais vacantes que permitam a interação com pares de elétrons, mas HCl quando se ioniza gera H^+ que é um ácido de Lewis como já discutimos. Vemos através destes exemplos simples que além de mais abrangente a teoria ácido-base de Lewis indica de forma mais efetiva a espécie que realmente participa do processo ácido-base.

A teoria ácido-base de Lewis será novamente abordada neste capítulo, no tópico relacionado aos íons complexos.

2.4 Auto Ionização da Água

A água possui propriedades anfotéricas, ou seja, ela pode ser uma substância ácida ou básica. Esta afirmação pode ser exemplificada utilizando novamente os exemplos da dissolução de HCl e NH_3 na água e o conceito de Bronsted-Lowry:



Esta dualidade pode ser explicada em função da força ácido-base das espécies envolvidas e pelo fato da água apresentar uma estrutura particular que permite que ela seja tanto ácido como base. Como NH_3 é uma base mais forte que a água, a água ao se ionizar transfere prótons para a molécula de amônia (base mais forte) e portanto é um ácido. Vemos aqui que usamos o conceito de Brønsted-Lowry, porém a explicação do ponto de vista estrutural da formação do íon amônio recai na definição de Lewis, já que a amônia por possuir pares de elétrons livres pode doar estes pares para o íon H^+ proveniente da ionização da água. Repare que o processo de ionização da água também resulta na formação de OH^- .

HCl é um ácido mais forte que a água, ao ser dissolvido em água ele se ioniza e o próton é transferido para a água que agora exerce o papel de base. Estruturalmente, já vimos que a água pode doar pares de elétrons livres para o cátion H^+ proveniente do HCl .

A água por ser anfotérica apresenta uma propriedade importante que é o processo de *auto ionização*, que corresponde na verdade que é consequência de uma reação ácido-base entre as próprias moléculas de água:



Pela equação acima, percebemos que uma das moléculas de água transfere um próton (se ioniza, é um ácido) para outra molécula de água (recebe o próton, é a base). Este processo, entretanto, ocorre apenas em uma *extensão muito limitada* no sentido direto, o que significa que se trata de um processo em equilíbrio em que o equilíbrio está essencialmente deslocado no sentido dos “reagentes”. Como é um processo em equilíbrio podemos representar a respectiva expressão da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

No Capítulo 17 aprendemos que para um sistema em que temos líquidos puros a atividade do líquido é 1 (ou ainda que a concentração do líquido puro é uma constante) e a expressão da constante de equilíbrio pode ser reduzida à:

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

Ou de forma simplificada:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

A constante K_w é denominada de *constante de ionização da água* (o subscrito W é derivado do inglês *water*) e como ela representa o produto das concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- esta expressão é conhecida como produto iônico da água.

O valor do *produto iônico da água* é $1,0 \times 10^{-14}$ a $25^\circ C$ uma vez que:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$$

Como trata-se de uma constante de equilíbrio este valor muda com a mudança da temperatura. Abaixo são apresentados alguns valores de K_w em função da temperatura.

T (°C)	K_w
0	1.1×10^{-15}
10	2.9×10^{-15}
25	1.0×10^{-14}
37*	2.4×10^{-14}
45	4.0×10^{-14}
60	9.6×10^{-14}

Estes valores são indicativos, como esperado, que a ionização da água é um processo endotérmico. A temperatura de $37^\circ C$ é ressaltada com um asterisco, pois se trata da temperatura corpórea nos humanos e sabemos da importância da água nos sistemas vivos (pense no que ocorre com o equilíbrio iônico da água quando o indivíduo está com febre). O produto iônico da água é válido não só para a água líquida pura mas também para soluções diluídas aquosas.

As soluções aquosas são definidas como neutras, ácidas e básicas tomando como parâmetro as concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- e a auto ionização da água:

Neutras: $[H_3O^+] = [OH^-]$

Ácidas: $[H_3O^+] > [OH^-]$

Básicas: $[H_3O^+] < [OH^-]$

Para a temperatura de 25°C temos:

Solução	Condição	25 °C	
ácida	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] > 1 \times 10^{-7}$	$[OH^-] < 1 \times 10^{-7}$
neutra	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$	$[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$
básica	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] < 1 \times 10^{-7}$	$[OH^-] > 1 \times 10^{-7}$

Como o produto iônico da água é uma constante em uma determinada temperatura conhecendo a concentração de H_3O^+ podemos facilmente calcular a concentração de íons OH^- e vice-versa.

Exemplo 2

A concentração de íons OH^- de uma solução diluída de um produto de limpeza é $2,5 \times 10^{-4} M$ a 25°C. Calcule a concentração de íons H_3O^+ e classifique esta solução como ácida, básica ou neutra.

Resolução:

O produto iônico da água a 25°C é:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Nesta solução diluída do produto de limpeza a concentração de OH^- é $2,5 \times 10^{-4} M$. Substituindo este valor na expressão de equilíbrio resulta:

$$K_w = [H_3O^+][2,5 \times 10^{-4}] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,5 \times 10^{-4}} = 4,0 \times 10^{-11} M$$

O resultado nos mostra que esta solução é básica, pois $[H_3O^+] < [OH^-]$, e $[OH^-] > 1,0 \times 10^{-7}$ a 25°C.

2.5 A Escala de pH

Uma forma mais conveniente de expressar a concentração de íons H_3O^+ em soluções aquosas diluídas é através da *escala de pH*.

O pH de uma solução é definido como o valor do logaritmo de base 10 (log) da concentração molar de H_3O^+ multiplicado por -1:

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

Como $-\log x = \log 1/x$ temos que pH:

$$\text{pH} = \log(1/[\text{H}_3\text{O}^+])$$

Este tipo de cálculo pode também ser aplicado para a $[\text{OH}^-]$, neste caso temos pOH:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Logo de forma inversa, conhecendo o pH e pOH podemos obter as respectivas concentrações molares de H_3O^+ e OH^- :

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

Consideremos novamente a expressão da constante de auto-ionização da água:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Aplicando $-\log$ aos dois membros da equação:

$$-\log K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-])$$

$$-\log K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] + (-\log[\text{OH}^-]))$$

Que resulta em:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

Portanto a soma dos valores de pH e pOH devem ser igual a 14 para satisfazer a constante de ionização da água.

Quando a solução é neutra $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Portanto calculando os valores de pH e pOH temos como resultado:

$$\mathbf{pH = 7,0 \text{ e } pOH = 7,0}$$

e portanto $pH + pOH = 14$.

Exemplo 3

Um determinado refrigerante apresenta $[H_3O^+] = 3,4 \times 10^{-3} M$. Calcule o pOH desta solução.

Resolução:

Existem dois caminhos convergentes para a resolução deste problema: i) podemos calcular a $[OH^-]$ pelo produto iônico da água e calcular pOH; ii) calculamos o pH e depois pela relação $pH + pOH = 14$, obtemos o pOH.

i)

$$\begin{aligned}K_w &= [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \\K_w &= [3,4 \times 10^{-3}][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \\[OH^-] &= 2,94 \times 10^{-12}\end{aligned}$$

Conhecendo $[OH^-]$ obtemos pOH:

$$pOH = -\log[OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} = \log \frac{1}{[2,94 \times 10^{-12}]} = 11,53$$

ii)

$$pH = -\log[H_3O^+] = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = \log \frac{1}{[3,4 \times 10^{-3}]} = 2,46$$

$$pH + pOH = 14$$

$$2,46 + pOH = 14$$

$$pOH = 11,53$$

Exemplo 4:

Peixes são muito susceptíveis ao pH da água. Dependendo da espécie, pHs inferiores a 4,5 levam à morte dos peixes, Calcule a $[H_3O^+]$ em um aquário em que o pH é 4,5.

Resolução:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,5} = 3,16 \times 10^{-5} M$$

Podemos agora classificar as soluções neutras, ácidas e básicas em função da escala de pH:

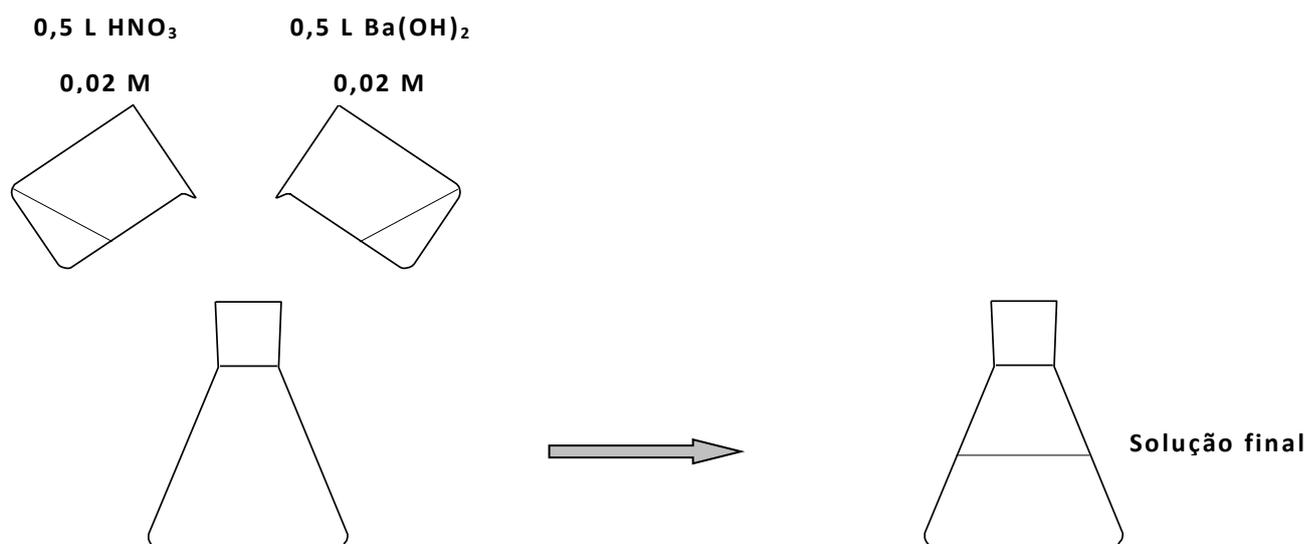
Neutra: pH= 7

Ácida: pH< 7

Básica: pH> 7

Exemplo 5 (integrando conceitos):

Foi realizada a seguinte reação conforme esquematizado abaixo:



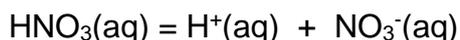
Qual é o pH e o pOH da solução final? Esta solução é ácida, básica ou neutra? Justifique.

Dado: HNO_3 e $Ba(OH)_2$ são eletrólitos fortes.

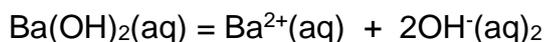
Resolução:

Trata-se de uma reação ácido-base entre ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de cálcio $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Como ambos são eletrólitos fortes podemos representar as seguintes equações representativas das espécies presentes em solução para o ácido e a base:



e



Nestas equações observamos que o HNO_3 é um ácido *mono* prótico (significa que existe apenas um hidrogênio na estrutura que é ionizável) e que cada mol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ao dissociar origina dois mols de íons OH^- .

Precisamos conhecer as concentrações finais HNO_3 e $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Inicialmente temos 0,5L de HNO_3 e $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ambas 0,02M. O volume final é 1,0L, portanto:

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$(0,02M) \times (0,5L) = (M_2) \times (1,0L)$$

$$M_2 = 0,01M$$

(ou simplesmente observamos que o volume final é o dobro, logo a concentração final equivale à metade).

A reação ácido-base pode ser escrita apenas indicando os íons que efetivamente participam do processo:

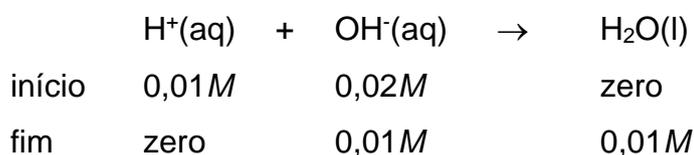


As concentrações finais dos reagentes são:

$$[\text{H}^+] = 0,01$$

$$[\text{OH}^-] = 0,02$$

Vemos que a reação ácido-base de neutralização apresenta a proporção de 1:1, como a $[H^+]$ é $0,01M$ e $[OH^-]$ é $0,02M$, significa que neste caso HNO_3 é o reagente limitante, logo temos $Ba(OH)_2$ em excesso molar:



(obs: acima para a água é indicada a variação de $mols.L^{-1}(M)$ apenas em função da reação de neutralização. Estritamente falando, a concentração de água é sempre $55,5 M$ uma vez que a água é o solvente da reação).

Conhecendo a concentração final proveniente da substância básica ($0,01 M$) podemos calcular o pOH.

Em princípio a $[OH^-]_{TOTAL}$ é:

$$[OH^-]_{TOTAL} = [OH^-]_{ionização\ água} + [OH^-]_{base}$$

Como $[OH^-]_{ionização\ água} = 1,0 \times 10^{-7} M$:

$[OH^-]_{ionização\ água} \ll [OH^-]_{base}$ e não precisa ser considerada, então:

$$[OH^-]_{TOTAL} = [OH^-]_{base}$$

Como o produto iônico da água é uma constante:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_w = [H_3O^+][0,01] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-12}$$

Portanto, podemos concluir que o efeito da adição de um ácido ou base em água nada mais é do que o deslocamento do equilíbrio iônico da água segundo o Princípio de Le Chatelier que estudamos no capítulo 17. Neste caso, o excesso final de íons OH^- da reação aumenta

a concentração de OH^- logo o equilíbrio se desloca produzindo uma diminuição na concentração dos íons H^+ .

Conhecendo $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}^+]$ calculamos pOH e pH:

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log[0,01]$$

$$pOH = 2,0$$

$$pH = -\log[\text{H}^+] = -\log[1,0 \times 10^{-12}]$$

$$pH = 12,0$$

Ou simplesmente calculamos pOH (ou pH) e fazemos:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 2,0 = 14$$

$$pH = 12$$

Como $\text{pH}_{\text{solução}} > 7$ e $\text{pOH}_{\text{solução}} < 7$ a solução é *básica*.

2.6 Constantes de Equilíbrio de Ácidos e Bases Fracos

Ao longo do capítulo já definimos que ácidos e bases fracos são substância que não se ionizam/dissociam completamente (eletrólitos fracos) e conseqüentemente suas soluções correspondem a sistemas em equilíbrio. Na verdade, a grande maioria dos ácidos e bases são *fracos*; os fortes constituindo apenas um conjunto muito pequeno de substâncias. Conhecendo os poucos fortes, podemos por exclusão conhecer quais são os fracos.

Os ácidos fortes:**HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ e H₂SO₄ (apenas 1ª ionização)**

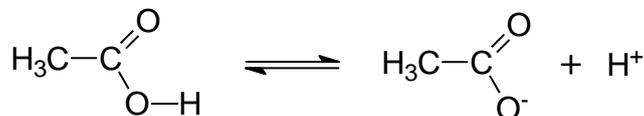
Portanto, os demais ácidos inorgânicos e orgânicos (com raras exceções em função da substituição na molécula) são ácidos fracos.

Estruturalmente os ácidos orgânicos são definidos pela existência do grupo carboxila (COOH):



Onde R é um grupo orgânico (ou H, no caso do ácido metanóico).

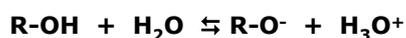
A ionização se dá no grupo OH da carboxila, exemplificando para o ácido acético:



Existem outras funções orgânicas que também apresentam um comportamento ácido, por exemplo, os alcoóis:



Ou

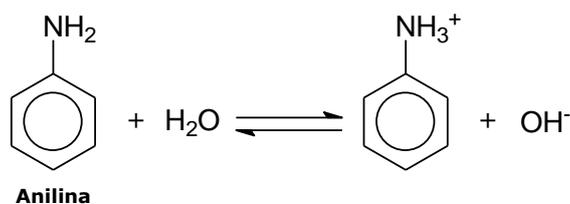


Entretanto os álcoois são ácidos muito mais fracos que os respectivos ácidos carboxílicos.

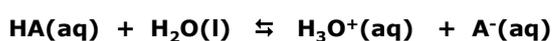
As bases fortes:**Hidróxidos 1A: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH****Hidróxidos 2A: Sr(OH)₂ e Ba(OH)₂**

Portanto, as demais bases inorgânicas e as aminas são bases fracas (igualmente ao caso dos ácidos existem outras classes de compostos orgânicos que também podem apresentar propriedades de bases fracas, porém o comportamento característico é o das aminas). As aminas são definidas pelo grupo R₃-N sendo R um grupo orgânico ou H (quando todos os grupos R são H, temos a amônia, quando ao menos um dos grupos R é um grupo orgânico, temos uma amina orgânica).

Vamos exemplificar a natureza básica das aminas com a anilina, uma amina aromática:



Consideremos agora um *ácido fraco* de fórmula genérica **HA**, o processo de ionização em água resulta no equilíbrio:

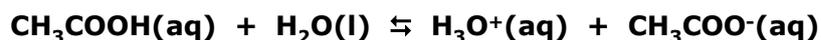


A expressão da constante de equilíbrio é obtida da mesma forma que já aprendemos no capítulo 17; para esta reação temos:

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

Normalmente utilizamos o subscrito *A* na constante para indicar que a constante se refere ao sentido da reação que representa o processo de ionização do ácido fraco. Esta constante recebe a designação geral “*constante ácida*”. Note que a água não é representada na constante de equilíbrio pois é o solvente e sua concentração não varia (é um líquido cuja atividade é 1).

Exemplificando novamente para o ácido acético, temos:



A expressão da constante é mostrada abaixo e o valor obtido experimentalmente a 25°C é $1,8 \times 10^{-5}$.

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Como a constante tem o valor muito menor que 1, é um indicativo que a ionização do ácido é apenas parcial como esperado para um ácido fraco.

Para uma *base fraca* de fórmula genérica **B**, o processo de ionização em água resulta no equilíbrio:

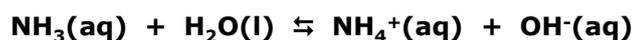


A expressão da constante de equilíbrio para esta reação é:

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Similarmente ao que foi mencionado para a constante de um ácido fraco, utilizamos o subscrito *B* na constante para indicar que está se refere ao sentido da reação que representa o processo da reação da base fraca, e esta constante recebe o nome geral de “*constante básica*”.

Exemplificando agora para a amônia temos:



A expressão da constante é mostrada abaixo e o valor obtido experimentalmente a 25°C é $1,8 \times 10^{-5}$ (observe que coincidente, o valor numérico da K_B da amônia é o mesmo do K_A do ácido acético):

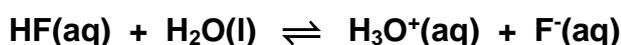
$$K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Exemplo 6:

Qual é o pH de uma solução 0,25 M de HF sabendo que sua constante ácida é $3,5 \times 10^{-4}$.

Resolução:

A ionização do HF pode ser representada:



Para determinar o pH precisamos calcular $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Para calcular esta concentração precisamos utilizar a expressão da constante de equilíbrio:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 3,5 \times 10^{-4}$$

Considerando que a quantidade de HF que se ioniza é x e que a proporção estequiométrica obedece a proporção de 1:1:1 podemos expressar a variação de concentração antes do HF se ionizar e na situação de equilíbrio:

	HF(aq)	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺ (aq)	+	F ⁻ (aq)
Início	0,25M		zero		zero
Equilíbrio	0,25-x		x		x

Substituindo as concentrações de equilíbrio na expressão resulta:

$$K_A = \frac{[x][x]}{[0,25 - x]} = \frac{[x^2]}{[0,25 - x]} = 3,5 \times 10^{-4}$$

Como o valor da constante é muito pequeno comparado com o valor da concentração inicial ($3,5 \times 10^{-4}$ versus $0,25 = 2,5 \times 10^{-1}$; temos a razão $0,25/K_A \approx 710$) o valor de x dever ser muito

pequeno comparado com a concentração, então podemos simplificar a equação assumindo o termo $0,25-x=0,25$. Efetuando esta simplificação, e resolvendo a equação resultante calculamos o valor de x :

$$\frac{[x^2]}{[0,25]} = 3,5 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 8,8 \times 10^{-5} \Rightarrow x = \sqrt{8,8 \times 10^{-5}} = 9,4 \times 10^{-3}$$

Podemos agora calcular o pH desta solução:

$$[H_3O^+] = 9,4 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 9,4 \times 10^{-3}$$

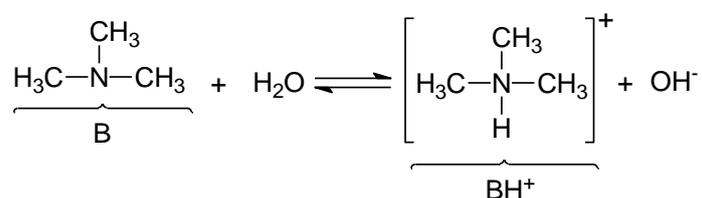
$$pH = 2,0$$

Exemplo 7:

Determine K_B para a trietilamina ($N(CH_3)_3$) sabendo que a porcentagem de ionização de uma solução $3,0 \times 10^{-2} M$ é 4,85%.

Resolução:

Abaixo é representado o equilíbrio que se estabelece em uma solução aquosa de trietilamina:



Representando a trietilamina e o cátion trimetil-amônio simplificadamente por **B** e **BH⁺** temos a respectiva expressão da constante de equilíbrio:

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Portanto para calcular K_B precisamos determinar as concentrações de todas as espécies presentes no equilíbrio.

	B(aq)	\rightleftharpoons	BH ⁺ (aq)	+	OH ⁻ (aq)
Início	$3,00 \times 10^{-2} M$		zero		zero
Equilíbrio	$3,00 \times 10^{-2} - x$		x		x

Sabemos que a porcentagem de ionização (neste caso ionização no sentido de formação de íon, não por ruptura heterolítica de ligações como no caso dos ácidos, mas por ser a espécie aceptora de prótons da água) é 4,85%, logo apenas 4,85% da quantidade inicial de trietilamina forma íons trimetil-amônio. Portanto, $x = 0,0485 \times 3,0 \times 10^{-2} = 1,46 \times 10^{-6}$.

	B(aq)	\rightleftharpoons	BH ⁺ (aq)	+	OH ⁻ (aq)
Início	$3,00 \times 10^{-2} M$		zero		zero
Equilíbrio	$(3,00 \times 10^{-2} - 1,46 \times 10^{-3}) =$ $2,85 \times 10^{-2}$		$1,46 \times 10^{-3}$		$1,46 \times 10^{-3}$

Neste caso não podemos desconsiderar o valor de x em $(3,00 \times 10^{-2} - x)$, pois não existe uma diferença apreciável entre os valores.

Substituindo as concentrações de equilíbrio na expressão da constante obtemos o valor de K_B :

$$K_B = \frac{[1,46 \times 10^{-3}][1,46 \times 10^{-3}]}{[2,85 \times 10^{-2}]} = \frac{[1,46 \times 10^{-3}]^2}{[2,85 \times 10^{-2}]} = \frac{[2,13 \times 10^{-6}]}{[2,85 \times 10^{-2}]} = 7,46 \times 10^{-5}$$

Uma vez definidos K_A e K_B e sabendo que estas constantes assumem valores pequenos, muitas vezes torna-se mais conveniente utilizar estes valores na forma dos respectivos logaritmos negativos de base 10 (-log). Portanto podemos definir pK_A e pK_B :

$$pK_A = -\log K_A$$

$$pK_B = -\log K_B$$

Exemplo 8:

Qual é o ácido mais forte HOBr ou HOCl? Justifique.

HOX	pK_A
HBrO (ácido hipobromoso)	8,69
HClO (ácido hipocloroso)	7,46

Resolução:

Calculando o K_A para cada ácido temos:

$$pK_A = -\log K_A$$

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

Para HOBr resulta:

$$K_A^{HOBr} = 10^{-8,69} = 2,0 \times 10^{-9}$$

Para HOCl resulta:

$$K_A^{HOCl} = 10^{-7,46} = 3,5 \times 10^{-8}$$

Uma vez que a constante de ionização ácida do HOCl é maior que do HOBr e pelo fato de serem equações de equilíbrio do mesmo tipo, no sentido que ambos são ácidos monoproticos e não existem termos de concentração elevados à potencias diferentes no numerador ou denominador, podemos afirmar seguramente que HOCl é um ácido mais forte que HOBr.

Portanto vemos que quanto maior o valor de pK_A menor é o valor de K_A e mais fraco é o ácido. A mesma relação é válida entre pK_B e K_B .

2.7 Soluções Salinas e pH: Reações de Hidrólise de Íons

Quando dissolvemos um sal em água o pH da solução pode ser ácido, neutro ou básico. Quando realizamos uma reação entre um ácido e uma base, formamos água e um sal, e conseqüentemente o pH da solução também pode ser ácido, neutro ou básico.

O esquema abaixo nos mostra o pH de uma solução de sal em função da *força* do ácido e da base que reagem resultando na sua formação:

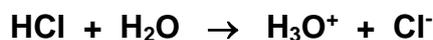
Reação Ácido-Base	Tipo de Solução
Ácido Forte + Base Forte	Neutra
Ácido Forte + Base Fraca	Ácida
Ácido Fraco + Base Forte	Básica

i) Sais que originam soluções neutras

A reação de HCl com NaOH resulta na formação de NaCl e a *solução final é neutra*.

HCl e NaOH são eletrólitos fortes e conseqüentemente ácido e base fortes.

Como HCl é um ácido forte temos a reação:



Isto significa que a reação é completa e que o ânion Cl^- é uma *base conjugada muito fraca* e não se estabelece um equilíbrio pois Cl^- não mostra tendência para reagir com H_3O^+ .

Para NaOH temos a dissociação completa:



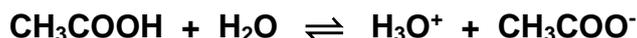
Este comportamento se deve ao fato que Na^+ é um ácido conjugado muito fraco e não se estabelece o equilíbrio; Na^+ não reage com OH^- .

Portanto sais formados por um ácido forte e uma base forte resultam na neutralização entre H_3O^+ e OH^- produzindo água e seus contra-íons (neste exemplo Na^+ e Cl^-) não participam de reações com H_3O^+ e OH^- encontrando-se apenas solvatados em solução.

ii) Sais que originam soluções básicas

Consideremos a reação de ácido acético e hidróxido de sódio. Nesta reação forma-se acetato de sódio e a *solução é básica*. Aqui a base continua sendo um eletrólito forte, porém o ácido é fraco. O comportamento dos íons da base já foi discutido acima.

Analisando o processo de ionização do ácido acético (CH₃COOH):

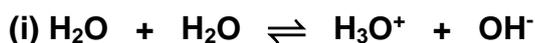


Como ácido acético se encontra apenas parcialmente ionizado, significa que o ânion acetato (CH₃COO⁻) apresenta uma forte tendência de reagir com H₃O⁺ tanto que o equilíbrio se encontra deslocado para a esquerda. Acetato, porém, ainda é classificada como uma base fraca, pois a reação não é completa com H₃O⁺ o que fica evidenciado pela existência do equilíbrio. Portanto, CH₃COO⁻ é uma base mais forte que Cl⁻ e a água.

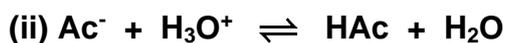
Se agora dissolvermos acetato de sódio (NaAc) (o sal proveniente da reação de hidróxido de sódio com ácido acético) em água temos um eletrólito forte que produz íons sódio (Na⁺) e acetato (Ac⁻):



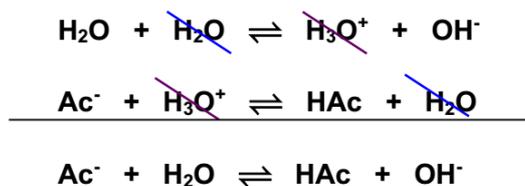
Como a solução é aquosa existe o equilíbrio iônico da água:



Os íons acetato então reagem com os íons H₃O⁺ formando um ácido fraco:



Somando estas duas equações temos:



Vemos que a reação global corresponde a reação do acetato com a água, por isso estas reações são denominadas de *reações de hidrólise*. Esta reação também revela que o deslocamento do equilíbrio iônico da água resulta em um aumento na concentração de OH⁻ logo a solução é básica.

Como a hidrólise do acetato corresponde a soma de duas outras reações se soubermos as constantes destas reações podemos também determinar a constante da hidrólise do acetato.

A equação **i** é a auto ionização da água cuja constante é K_W , enquanto a equação **ii** é a inversa da ionização do ácido acético logo $(K_A)^{-1}$. Portanto, a constante de hidrólise K_H ou K_B da *base conjugada* é:

$$K_H = K_B^{Ac^-} = K_W \times \frac{1}{K_A} = 1,0 \times 10^{-14} \times \frac{1}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10}$$

Desta dedução podemos abstrair uma relação muito importante e conveniente:

$$K_W = K_A \times K_H$$

ou

$$K_W = K_A \times K_B^{BaseConjugada}$$

Através desta equação, conhecendo a constante de dissociação ácida a constante de hidrólise da base conjugada pode ser determinada facilmente sem a necessidade da realização de experimentos.

Exemplo 9:

a) Ácido cianídrico (HCN) é um ácido fraco. Mostre através das expressões de equilíbrios que o produto da constante de ionização ácida e da hidrólise da base conjugada (CN⁻) é igual a K_W .

Resolução:

A ionização ácida do HCN e a respectiva expressão da constante de ionização são mostrados a seguir:



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

A hidrólise do íon cianeto e a respectiva expressão da constante de equilíbrio são mostradas abaixo:



$$K_B^{\text{CN}^-} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$$

Fazendo o produto das duas expressões de equilíbrio resulta:

$$K_A \times K_B^{\text{CN}^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{\text{HCN}} \times \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$$

Cancelando os termos comuns no numerado e denominador, temos:

$$K_A \times K_B^{\text{CN}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W$$

b) Calcule o pH de uma solução de cianeto de sódio $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$. $K_A \text{ HCN} = 4,0 \times 10^{-10}$

CN^- é a base conjugada de um ácido fraco, o que significa que participam de uma reação de hidrólise. A reação de hidrólise e a respectiva expressão da constante de equilíbrio já foram mostradas em a). Para determinar o pH precisamos obter através da constante de equilíbrio $[\text{OH}^-]$ e pOH. Para tal precisamos determinar a constante de hidrólise.

$$K_A \times K_B^{\text{CN}^-} = K_W$$

$$K_B^{\text{CN}^-} = \frac{K_W}{K_A}$$

$$K_B^{\text{CN}^-} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

Para determinar $[\text{OH}^-]$ analisamos a condição que se estabelece no equilíbrio:

	CN^-	\rightleftharpoons	HCN	+	OH^-
Início	$1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$		zero		zero
Equilíbrio	$(1,0 \times 10^{-2} - x)$		x		x

Como já fizemos anteriormente podemos considerar $(1,0 \times 10^{-2} - x) = 1,0 \times 10^{-2}$, substituindo os valores na expressão de equilíbrio temos:

$$K_B^{\text{CN}^-} = \frac{[x][x]}{1,0 \times 10^{-2}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{1,0 \times 10^{-2}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

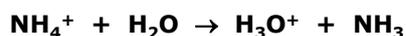
$$x^2 = 2,5 \times 10^{-7} = \sqrt{2,5 \times 10^{-7}} = 5,0 \times 10^{-4}$$

Como $[\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-4}$, temos $\text{pOH} = 3,3$ e $\text{pH} = 10,7$. Portanto, como esperado a solução é básica.

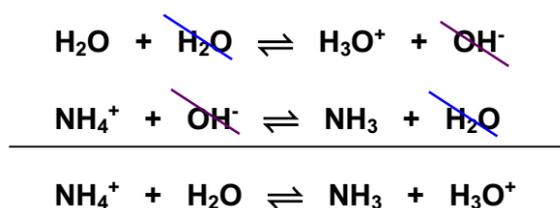
iii) Sais que originam soluções ácidas

Quando temos um sal formado da reação de um ácido forte com uma base fraca, por analogia ao que estudamos no caso anterior teremos um *ácido conjugado* que participa da reação de hidrólise.

Supondo cloreto de amônio o sal proveniente de HCl (ácido forte) e amônia (base fraca) a reação de hidrólise pode ser representada por:



Podemos mostrar que a reação de hidrólise do íon amônio é a soma de dois processos como mostrado à seguir:



Da mesma forma que desenvolvemos para o caso dos sais que formam soluções básicas, temos que a equação i é a auto ionização da água cuja constante é K_W , enquanto a equação ii é a inversa da ionização da amônia logo $(K_B)^{-1}$. Portanto, a constante de hidrólise K_H ou neste caso K_A do ácido conjugado K_A é:

$$K_H = K_A^{NH_4^+} = K_W \times \frac{1}{K_B} = 1,0 \times 10^{-14} \times \frac{1}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10}$$

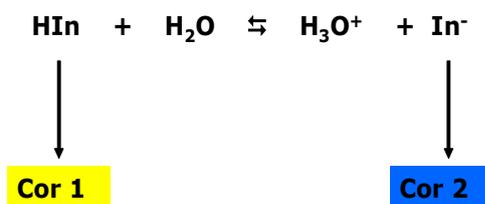
A constante de hidrólise do íon amônio resulta numericamente igual à do íon acetato uma vez que, como já vimos ao longo deste capítulo as constantes ácida e básica de HAc e NH_3 apresentam o mesmo valor numérico e a constante e K_W acaba sendo dividido pelo mesmo número para resultar no valor de K_H .

Muitas soluções salinas de cátions metálicos como de alumínio e ferro resultam em soluções ácidas, já que estas espécies são classificadas como ácidos de Lewis o que pode ser representado por uma reação de hidrólise similar à apresentada pelo íon amônio. Estudaremos a hidrólise destes tipos de íons metálicos com mais detalhes quando abordarmos os equilíbrios dos íons complexos.

iv) Reações de Neutralização e pH

As reações ácido-base geralmente são denominadas de reações de neutralização. Ao longo do curso já vimos a técnica volumétrica conhecida como titulometria. Uma solução de uma amostra *desconhecida* de uma base é *titulada* com uma solução *conhecida* de um ácido ou vice-versa. A determinação do ponto final da titulação ou determinação do ponto de equivalência que significa que toda base reagiu estequiometricamente com o ácido normalmente é feita através de indicadores ácido-base. Estes indicadores ácido-base são substâncias que apresentam cores diferentes em função do pH do meio. Um indicador

ácido-base também é uma base ou ácido fraco. Abaixo mostramos um equilíbrio para um indicador de fórmula genérica HIn:



Como o ácido fraco (HIn) e a base conjugada (In^-) apresentam cores diferentes e temos um sistema em equilíbrio, a variação do pH do meio a medida que a titulação ocorre resulta em um deslocamento das concentrações das formas HIn e In^- ao longo do processo da titulação. Conhecendo o pH no qual temos o ponto de equivalência da reação ácido-base podemos escolher um indicador adequado que tenha uma cor característica neste pH em detrimento da cor em outros pHs e usá-lo para determinar o fim da reação através de um sinal visual.

Apesar das reações ácido-base receberem o nome genérico de reações de *neutralização*, sabemos agora que nem sempre o pH final de uma reação ácido base é *neutro*. Reações ácido base que resultam em pH neutro são as que ocorrem entre um ácido forte e uma base forte pois os íons do sal não hidrolisam. Já a reação entre amônia e ácido clorídrico produz NH_4^+ quem hidrolisa gerando um ponto de equivalência no qual o pH é ácido. A escolha do indicador recai em compostos em que no ponto de equivalência exista uma relação:

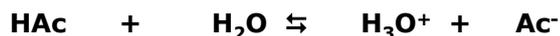
$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10 \text{ ou } [\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 10$$

de forma que exista a predominância de uma das formas do indicador e por consequência de uma das cores características do indicador em função do pH.

2.8 Efeito do Íon Comum e Sistemas Tampão

i) Efeito do Íon Comum

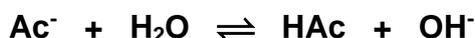
Abaixo representamos mais uma vez o equilíbrio que se estabelece quando dissolvemos ácido acético (HAc) em água:



O que acontece quando a uma solução de ácido acético quando adicionamos acetato de sódio? Ao adicionarmos acetato de sódio estamos inserindo íons Na^+ que não existiam no meio reacional e íons acetato. Os íons Na^+ não interferem no equilíbrio iônico da água ou no equilíbrio de ionização do ácido acético, os íons acetato, por sua vez, segundo o princípio de Le Chatelier deslocam o equilíbrio acima para a esquerda e podem ter influência no equilíbrio iônico da água. Considerando inicialmente apenas o equilíbrio de ionização do HAc, se este equilíbrio é deslocado para a esquerda para *atenuar* o aumento da concentração de Ac^- , significa que também íons H_3O^+ são consumidos para formar mais HAc e então espera-se que ocorra uma diminuição da acidez da solução ou aumento do pH. Portanto o chamado **efeito do íon comum** se refere ao deslocamento do equilíbrio de uma reação iônica causada pela adição ou retirada de um ou mais íons que participam do referido equilíbrio.

O mesmo comportamento descrito acima para a adição acetato ocorre quando adicionamos um ácido forte (H_3O^+). O equilíbrio também se desloca para a esquerda formando mais HAc, um ácido fraco, e conseqüentemente o aumento da acidez não é tão acentuada porque parte dos íons H_3O^+ adicionados agora estão na molécula HAc na forma não ionizada.

Quando dissolvemos acetato de sódio em água os íons acetato hidrolisam conforme o equilíbrio que descrevemos no item 2.6.:



Se a esta solução adicionarmos mais acetato, agora o equilíbrio se desloca para a direita segundo o princípio de Le Chatelier. Como resultado do deslocamento do equilíbrio a solução fica mais básica e o pH aumenta.

A adição de uma base forte (OH^-) desloca o equilíbrio para esquerda formando água e o meio não fica tão básico como ocorreria se não houvesse o deslocamento do equilíbrio.

ii) Sistemas Tampão

Na discussão do efeito do íon comum com o sistema HAc/Ac^- vimos que a adição de um ácido não aumenta a acidez de forma proporcional à concentração dos íons H_3O^+ assim como a adição de uma base forte não resulta na diminuição da acidez de forma proporcional à concentração dos íons OH^- adicionados, devido às reações de deslocamento do equilíbrio.

Se em um sistema HAc/Ac^- tivermos **uma concentração relativamente alta** destas duas espécies a adição de um ácido ou base irão resultar em variações de pH muito pequenas. O sistema químico que apresenta um pH relativamente constante quando da adição de um ácido ou base é denominado de **sistema tampão**. Fica claro que esta propriedade *tampão* não é ilimitada; o pH se mantém constante para um intervalo de concentração de ácido ou base adicionados.

Um sistema tampão será formado sempre por:

a) um ácido fraco e sua base conjugada

b) uma base fraca e seu ácido conjugado

Embora a simples dissolução de um ácido fraco em água (como HAc do exemplo acima) resulte na existência do ácido fraco e de sua base conjugada (Ac^- do exemplo acima) o efeito tampão só ocorre de forma efetiva se a uma solução do ácido fraco for adicionada uma concentração adicional de base conjugada. A preparação do tampão considerando o sistema HAc/Ac^- então é feito preparando-se uma solução de HAc e adicionando acetato de sódio (NaAc).

De forma similar a preparação de um tampão de uma base fraca e seu ácido conjugado requer que a uma solução da base fraca seja adicionado um sal que apresente o seu ácido conjugado. Podemos preparar um tampão, por exemplo, preparando uma solução de amônia (base fraca) e adicionando a esta solução cloreto de amônio (NH_4^+ o ácido conjugado).

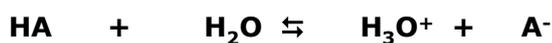
iii) pH do sistema tampão

Ao preparar uma solução tampão da forma que indicamos acima de forma qualitativa, qual é o pH da solução resultante? Pela discussão do efeito do íon comum percebemos que

independentemente da adição do ácido ou da base, a adição do íon comum ao equilíbrio do ácido ou da base fraca já resulta em um deslocamento do equilíbrio que altera o pH.

A determinação do pH de uma solução tampão é feita de forma simples utilizando a equação de Henderson-Hasselbach.

Para um ácido fraco genérico HA temos:



A constante de equilíbrio:

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

Isolando o termo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e aplicando $-\log$:

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$-\log K_A = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Na equação acima $-\log K_A = pK_A$ e $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$:

$$pK_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = pK_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

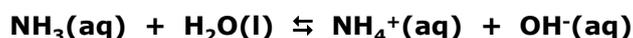
Portanto o pH de um sistema tampão formado por um ácido fraco e sua base conjugada depende do pK_A do ácido fraco e do log da razão das concentrações da base conjugada e do ácido fraco no equilíbrio.

Podemos escrever de forma mais geral a equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = pK_A + \log \frac{[\text{Base Conjugada}]}{[\text{Ácido}]}$$

Desta forma quando usamos um sistema formado por uma base fraca e o ácido conjugado da base fraca, devemos utilizar na equação de Henderson-Hasselbach os termos tomando como referência à espécie “ácida”, ou seja, o ácido conjugado.

Para o sistema tampão base fraca (NH_3)/ácido conjugado (NH_4^+):



O ácido é NH_4^+ e na equação de Henderson-Hasselbach o pK_A é referente ao K_A do NH_4^+ que é $5,5 \times 10^{-10}$ (calculamos este K_A quando tratamos da hidrólise) logo pK_A é 9,25 e a $[\text{Ácido}] = [\text{NH}_4^+]$ e $[\text{Base Conjugada}] = [\text{NH}_3]$.

Entretanto, é mais simples e indicado utilizar a equação de Henderson-Hasselbach deduzida para o equilíbrio de uma base fraca (tal qual foi feito para o ácido fraco); neste caso a equação vai definir o pOH do sistema tampão; e depois facilmente se determina o pH utilizando $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Abaixo é apresentada a equação de Henderson-Hasselbach para um tampão formado por uma base fraca e pelo ácido conjugado desta base fraca.

$$pOH = pK_B + \log \frac{[\text{Ácido Conjugado}]}{[\text{Base}]}$$

Exemplo 10

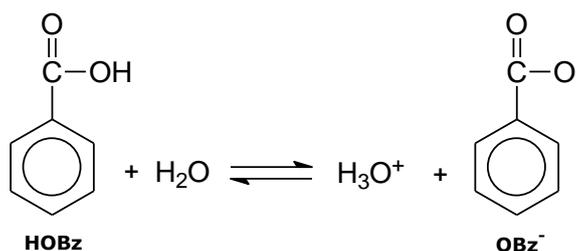
Calcule o pH de um sistema formado por ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{HOBz}$) 0,15M e benzoato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} = \text{NaOBz}$) 0,30M:

- sem utilizar a equação de Henderson-Hasselbach e;
- utilizando a equação de Henderson-Hasselbach.

Resolução:

Para calcular o pH sem a utilização da equação de Henderson-Hasselbach, precisamos determinar $[\text{H}_3\text{O}^+]$ através do sistema em equilíbrio que se estabelece nestas condições.

Para o ácido benzóico:



Como NaOBz se dissocia completamente, este sal contribui com uma concentração de $0,20M$ de OBz^- . Sabemos que a adição deste íon comum irá deslocar o equilíbrio de ionização do ácido benzóico, assumindo $[HOBz]=x$ a concentração de ácido que ioniza e sabendo da proporção estequiométrica de 1:1:1 da reação então $[H_3O^+]=x$ e $[OBz^-]=x$.

	HOBz	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	OBz^-
Início	$0,15M$		zero		$0,30M$
Equilíbrio	$0,15-x$		x		$0,30+x$

A expressão da constante de equilíbrio é:

$$K_A = \frac{[H_3O^+][OBz^-]}{[HOBz]} = 6,6 \times 10^{-5}$$

$$6,6 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30+x)}{(0,15-x)}$$

A $[OBz^-]$ é essencialmente proveniente da dissociação do NaOBz, pois a quantidade proveniente do equilíbrio deve ser muito pequena pois a constante de equilíbrio é muito pequena logo $x \ll 0,30$ e $(0,30+x) \approx 0,30$. A concentração de HOBz que ioniza deve ser também muito pequena pois o equilíbrio é deslocado para a esquerda devido à adição de NaOBz, portanto $x \ll 0,15$ e $(0,15-x) \approx 0,15$. Considerando estas aproximações a equação fica:

$$6,6 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30)}{(0,15)}$$

$$x = 3,3 \times 10^{-5} \Rightarrow [H_3O^+] = 3,3 \times 10^{-5} M$$

Conhecendo $[H_3O^+]$ calculamos pH:

$$pH = -\log(3,3 \times 10^{-5}) = 4,48$$

b) A equação de Henderson-Hasselbach é:

$$pH = pK_A + \log \frac{[BaseConjugada]}{[Ácido]}$$

$$K_A = 6,6 \times 10^{-5} \text{ e } pK_A = 4,18$$

No item a) já calculamos as concentrações no equilíbrio da base conjugada ($[OBz^-] = 0,30$) e do ácido ($[HOBz] = 0,15$), então:

$$pH = 4,18 + \log \frac{0,30}{0,15} = 4,18 + \log 2 = 4,18 + 0,30 = 4,48$$

Através deste exemplo, podemos concluir que para a grande maioria dos tampões não precisamos nos preocupar em calcular as concentrações **em equilíbrio** do ácido/base conjugada e da base/ácido conjugado, pois os sistemas tampão funcionam pela utilização de soluções concentradas destas espécies e podemos considerar as concentrações utilizadas na preparação do tampão como as encontradas no equilíbrio.

3. Equilíbrios Envolvendo Sais Pouco Solúveis

Os compostos podem ser classificados quanto a sua solubilidade em um determinado solvente como solúveis ou insolúveis. Os compostos insolúveis são aqueles apenas ligeiramente solúveis.

Quando consideramos uma solução saturada, por exemplo, de um sal pouco solúvel como o AgCl, verificamos que em 1,0L dissolvemos apenas 0,0019 g deste sal.

Nesta solução saturada o sólido que não se dissolveu se encontra em equilíbrio com os íons em solução de acordo com o equilíbrio representado a seguir:



A expressão da constante de equilíbrio para este sistema é:

$$K = \frac{[Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]}{[AgCl_{(s)}]}$$

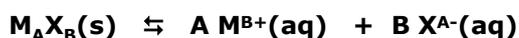
Entretanto sabemos que a concentração de um sólido corresponde a uma atividade unitária e não é representada na constante de equilíbrio. A expressão assume então a forma:

$$K_{PS} = [Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]$$

Esta expressão representa então o produto das concentrações dos íons que se encontram dissolvidos; recebendo o nome para compostos iônicos de *constante do produto de solubilidade*, que é especificado com o subscrito *PS* na constante.

Este equilíbrio, assim como vimos para o caso dos equilíbrios ácido-base, também corresponde a um equilíbrio em que estão envolvidos **íons**, logo os princípios do efeito do íon comum também se aplicam. Aumentando a concentração de um dos íons em solução o equilíbrio se desloca no sentido da formação de mais sólido (precipitado) e se diminuirmos a concentração dos íons presentes em equilíbrio, o sólido se dissolve para restabelecer a condição de equilíbrio.

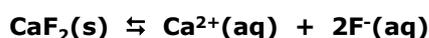
Para um sólido iônico insolúvel de fórmula genérica $M_A X_B$ temos:



A equação de K_{PS} assume a forma:

$$K_{sp} = [M^{B+}]^A [X^{A-}]^B$$

Portanto para fluoreto de cálcio um sólido pouco solúvel temos:



E a constante do produto de solubilidade é:

$$K_{PS} = [Ca^{2+}][F^{-}]^2$$

Exemplo 11:

A solubilidade do AgCl é $1,92 \times 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$. Calcule o valor da constante do produto de solubilidade (K_{PS}). Dado: Massa Molar AgCl = $143,32 \text{ g.mol}^{-1}$.

Resolução:

Para o cálculo do K_{PS} precisamos das concentrações molares dos íons dissolvidos.



Como a proporção AgCl : Ag⁺ : Cl⁻ é de 1:1:1 a solubilidade molar do AgCl é a mesma de cada um dos íons dissolvidos. A solubilidade molar do AgCl assume o mesmo valor da concentração molar, logo:

$$M = \frac{n}{V}$$

$$n = \frac{m}{MM}$$

$$M = \frac{m}{MM \cdot V} = \frac{C}{MM} = \frac{1,92 \times 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}}{143,32 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Então $[Ag^{+}] = [Cl^{-}] = 1,34 \times 10^{-5}$, e podemos calcular K_{PS} :

$$K_{PS} = [Ag^{+}_{(aq)}][Cl^{-}_{(aq)}]$$

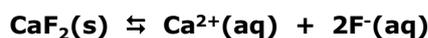
$$K_{PS} = (1,34 \times 10^{-5})(1,34 \times 10^{-5}) = 1,80 \times 10^{-10}$$

Exemplo 12:

Calcule a solubilidade molar do CaF_2 : a) em água pura; b) em solução 0,025M de NaF.

Dado: $K_{PS}\text{CaF}_2 = 3,9 \times 10^{-11}$.

Resolução:



Para calcular a solubilidade molar do CaF_2 precisamos conhecer as concentrações dos íons em solução. Pela equação temos a proporção $\text{CaF}_2:\text{Ca}^{2+}:\text{F}^{-} = 1:1:2$. Se consideramos x o número de mols de CaF_2 que se dissolve em um litro de água teremos x mols de Ca^{2+} e $2x$ mols de F^{-} .

A expressão do produto de solubilidade para este sal é:

$$K_{PS} = [\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}][\text{F}_{(\text{aq})}^{-}]^2 = 3,9 \times 10^{-11}$$

$$K_{PS} = [x][2x]^2 = 4x^3 = 3,9 \times 10^{-11}$$

$$x = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Portanto em 1,0L temos $2,1 \times 10^{-4}$ mols de CaF_2 dissolvidos em água.

b) A dissolução de CaF_2 em uma solução aquosa contendo NaF deve ser menor, pois agora temos em solução o íon comum fluoreto (F^{-}) proveniente da dissolução do NaF (eletrólito forte).

A quantidade total de íons fluoreto em um litro será 0,025 mols provenientes do NaF dissolvido mais $2x$ proveniente do CaF_2 . A expressão de K_{PS} assume a forma:

$$K_{PS} = [\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}][\text{F}_{(\text{aq})}^{-}]^2 = 3,9 \times 10^{-11}$$

$$K_{PS} = [x][2x + 0,025]^2 = 3,9 \times 10^{-11}$$

Como $(2x + 0,025) \approx 0,025$ pois a quantidade de x proveniente da dissolução de CaF_2 é muito pequena, então a expressão fica simplificada:

$$K_{ps} = [x][0,025]^2 = 3,9 \times 10^{-11}$$

$$x = 6,2 \times 10^{-8}$$

Portanto a solubilidade agora é de $6,2 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹.

Comparando as solubilidades molares em água pura e em solução de NaF:

$$\frac{M S_{H_2O}^{CaF_2}}{M S_{NaF(aq)}^{CaF_2}} = \frac{2,1 \times 10^{-4}}{6,2 \times 10^{-8}} = 3365,4$$

Esta comparação mostra que a solubilidade em água pura é consideravelmente maior que em uma solução em que se encontra um íon comum na concentração indicada neste problema.

4. Equilíbrios de Íons Complexos

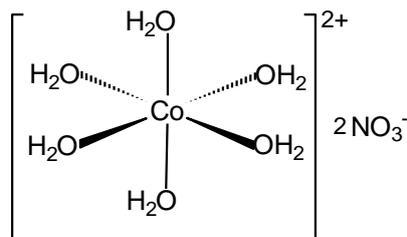
No início deste capítulo definimos ácidos e bases de Lewis e compostos formados por este tipo de substâncias.

Uma classe importante de compostos do tipo ácido-base de Lewis são aqueles formados por um cátion de um metal de transição d (*um ácido de Lewis*) e bases de Lewis que podem ser moléculas neutras ou íons.

Quando dissolvemos um sal de Co²⁺ em água como, por exemplo, Co(NO₃)₂ em água obtemos uma solução de cor rósea, o produto da dissolução pode ser representado por:



Uma análise mais detalhada mostra que na verdade a espécie Co²⁺(aq) é constituída pelo íon Co²⁺ e seis moléculas de água (do solvente): [Co(H₂O)₆]²⁺. Esta espécie é estável e de estrutura definida em que o íon Co²⁺ ocupa o centro e as moléculas de água ocupam os vértices de uma estrutura octaédrica:

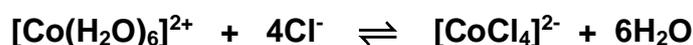


As moléculas de água são bases de Lewis (o átomo de oxigênio apresenta dois pares de elétrons livres) e formam um composto ácido-base de Lewis com o íon Co^{2+} , um ácido de Lewis.

A ligação que se estabelece entre uma base de Lewis e um *íon metálico* é denominada de *ligação coordenada* e os compostos são denominados de *compostos de coordenação*. As bases de Lewis que se formam as ligações coordenadas são chamadas de *ligantes*.

Quando a esta solução rósea de $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ são adicionados íons $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ em excesso a solução muda da cor rósea para um azul intenso. Uma análise da espécie que apresenta a cor azul mostra que também é uma espécie estável e de composição $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Neste caso a estrutura é a de um tetraedro em que o íon Co^{2+} ocupa o centro e os íons cloreto os vértices do tetraedro. Os íons cloreto também são bases de Lewis (apresentam três pares de elétrons livres) e apesar de esperarmos um composto formado apenas pela estabilização das cargas, ou seja, um íon Co^{2+} e dois ânions Cl^{-} temos dois cloretos adicionais na estrutura final. Estes quatro cloretos apresentam o mesmo tipo de ligação com o Co^{2+} e pelas características de ligação não correspondem a ligações iônicas mas sim a ligações coordenadas.

Se de alguma forma os íons Cl^{-} são retirados do meio a cor rósea é restabelecida. Podemos então representar esse processo por um equilíbrio:



Quando o composto de *coordenação* é um íon (vide acima, por exemplo, o cátion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e o ânion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$) eles recebem o nome de íons complexos.

Praticamente todas as soluções dos sais dos íons dos metais de transição são na verdade íons complexos formados pelo íon do metal e moléculas de água. Esta interação é tão forte que quando precipitamos um sal da solução estas moléculas de água se mantêm no sal sólido na forma de águas de hidratação (vide no rótulo dos frascos de muitos sais dos

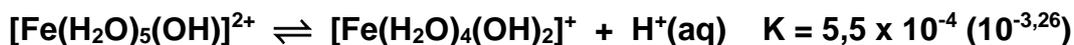
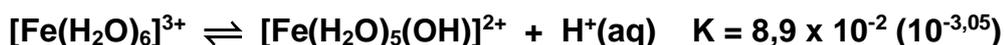
metais de transição que eles na verdade são hidratos de composição definida, por exemplo, nitrato de cobalto aparece como $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; sulfato de cobre aparece como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, etc.

i- íons complexos e hidrólise

Mencionamos que reações de hidrólise também ocorrem com íons metálicos.

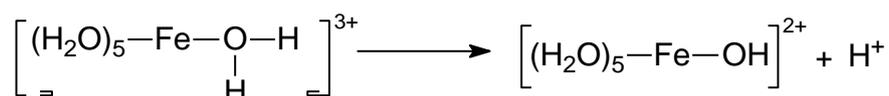
Soluções de íons $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ são normalmente ácidas e se ligeiramente aquecidas se mostram instáveis gerando um precipitado amarelado.

A espécie $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ na verdade é $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. As moléculas de água diretamente ligadas ao íon Fe^{3+} tem a energia de suas ligações modificadas pela ligação com o íon metálico e os hidrogênios se ionizam gerando íons H^+ e tornando o pH do meio ácido:



Os equilíbrios representados acima se constituem nos equilíbrios de ionização *sucessivos*, e notamos que na última etapa formamos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ insolúvel, que nada mais é que hidróxido de ferro hidratado

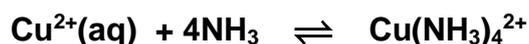
Abaixo particularizamos o processo de ionização da primeira etapa, enfatizando apenas a molécula de água coordenada que hidrolisa:



Vemos que a hidrólise da molécula de água deixa um íon hidróxido ligado ao íon Fe^{3+} e a carga total do complexo diminui. Após a terceira hidrólise temos um composto neutro que então precipita.

ii) Constantes de estabilidade

Ao adicionarmos solução de amônia a uma solução de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ percebemos uma forte intensificação da cor azul da solução. Esta intensificação é devida à formação do íon complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Podemos representar a formação deste íon complexo através do processo em equilíbrio:



A constante de equilíbrio para esta reação de complexação é:

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

Esta constante é chamada de *constante de formação* ou mais comumente de *constante de estabilidade*.

Quando nos referimos a constante de estabilidade utilizamos ao invés de K_f o símbolo β com um subscrito que indica o número de ligantes que se ligaram ao íon metálico. Neste exemplo teríamos:

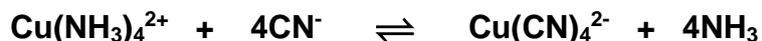
$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

O subscrito é 4 porque as moléculas de água ligantes (não mostradas no aquo-complexo, pois ao serem liberadas na forma dos produtos não entram na constante pois é o próprio solvente) são substituídas por 4 moléculas de NH_3 .

A constante de *instabilidade* corresponde a “desconstrução” do complexo, ou seja, a reação inversa na qual o complexo perde os 4 ligantes NH_3 e conseqüentemente corresponde ao inverso da constante de estabilidade:

$$K_{\text{instab}} = \beta_{-4} = \frac{1}{\beta_4}$$

Dependendo da natureza dos ligantes (bases de Lewis) coordenadas, estes podem ser substituídos por outros ligantes:



Exemplo 13:

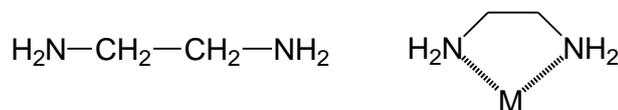
Calcule a constante de formação do complexo $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ a partir do complexo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

Dados: $\beta_6 \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} = 1,2 \times 10^9$; $\beta_3 \text{Ni}(\text{en})_3^{2+} = 1,3 \times 10^{18}$

en= etilenodiamina = $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_2$

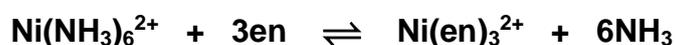
Resolução:

A etileno diamina é um ligante que apresenta em uma mesma molécula “duas” bases de Lewis em suas extremidades, o que permite que um único ligante estabeleça duas ligações coordenadas com o metal:



Significa que uma molécula de **en**, substitui duas moléculas de NH_3 no complexo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, logo a estequiometria 1:3 mostrada abaixo.

O equilíbrio que desejamos obter a constante de equilíbrio é:



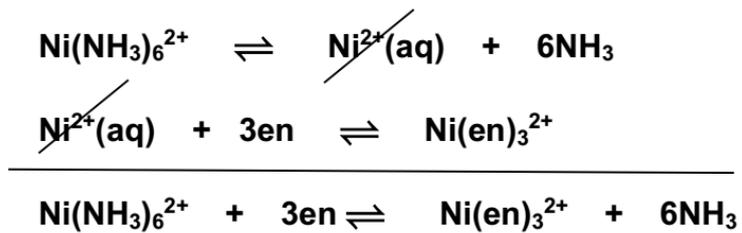
Temos dois outros equilíbrios fornecidos:



e



Invertendo a) e somando com b) temos a reação desejada:



Portanto K para esta reação é

$$K = \frac{1}{\beta_6} \times \beta_3 = \frac{1}{1,2 \times 10^9} \times 1,3 \times 10^{18} = 1,1 \times 10^9$$

5. Bibliografia

- ❑ J.B. Russell, “Química Geral”, Caps. 16 e 17, MacGraw-Hill do Brasil, 1982.

- ❑ A. Voguel, “Química Analítica Qualitativa”, Cap. I, tópicos I-1 à I-34., Editora Mestre Jou, 5ª Edição, 1981.

- ❑ J.C. Kotz e P.M. Treichel Jr, “Chemistry and Chemical Reactivity”, Chapters 17 & 18, Thomson, 5th Edition, 2003. (Obs: Existe versão traduzida pela editora Thomson do Brasil, 2005).

- ❑ D.C. Harris, “Análise Química Quantitativa”, Caps. 8, 9 e 10, Editora LTC, 7ª Edição, 2008.

- ❑ R.H. Petrucci, W.S. Hardwood, F.G. Herring, J.D. Madura, “General Chemistry – Principles and Modern Applications”, Chapters 16, 17 & 18, Pearson, 9th Edition, 2007.

- ❑ A. Burrows, J. Holman, A. Parsons, G. Pilling, G. Price, “Chemistry³ – Introducing Inorganic, Organic and Physical Chemistry”, Chapter 16, Oxford University Press, 2009. (Obs: Existe versão traduzida pela Editora LTC, 2012).

- ❑ K.W. Whitten, K.D. Gailey, R.E. Davis, “General Chemistry”, Chapters 18, 19 & 20, Cengage Learning Publishing, 6th Edition, 1999.

- ❑ J.D. Lee “Concise Inorganic Chemistry”, Chapters 2 & 7, Chapman Hall, 4th Edition, 1991. (Obs: Existe versão traduzida da 4ª e 5ª Edições pela Edgard Blücher Editora).