



Instituto de Química de São Carlos

Química Geral

(7500012)

Tópico III - Equilíbrio Químico

1

Equilíbrios Homogêneos em Meio Aquoso

2

Solução Tampão

Definição

São soluções preparadas com ácidos fracos e seu sal correspondente ou bases fracas e o sal correspondente.

Solução tampão ácida:

Ácido acético + Acetato de sódio



3

Aplicações

- Impedir a variação do pH pela adição de pequenos volumes de ácidos ou bases e manter o pH praticamente constante.
- Aplicações: soluções aquosas de aplicações variadas que necessitam de resistência à variação de pH.
- No campo farmacêutico: manutenção do pH de soluções, permitir a solubilização de fármacos, permitir a estabilidade química e compatibilidade fisiológica.

4

Classificação**Solução tampão ácida:**

- ácido fraco + sal correspondente
- $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$

Solução tampão básica:

- base fraca + sal correspondente
- $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$

Solução tampão salina:

- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$
- $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4$

5

Mecanismo de Funcionamento

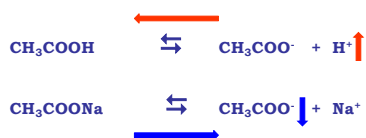
- Meio ácido: $\uparrow [\text{H}^+]$



6

Mecanismo de Funcionamento

- Meio ácido: ↑ [H⁺]



7

Mecanismo de Funcionamento

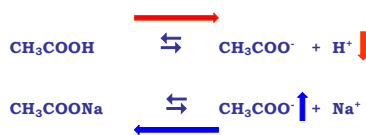
- Meio básico: ↑ [OH⁻]



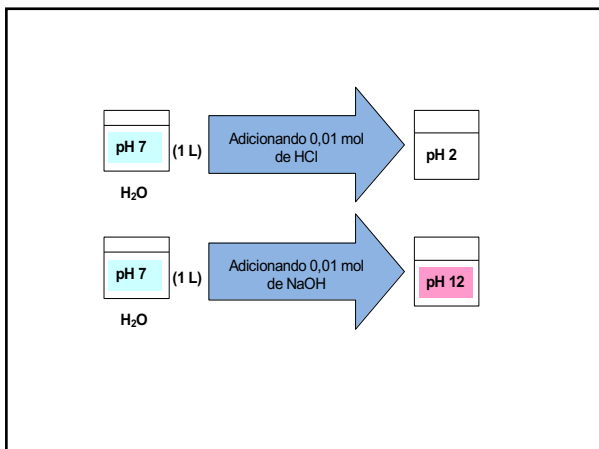
8

Mecanismo de Funcionamento

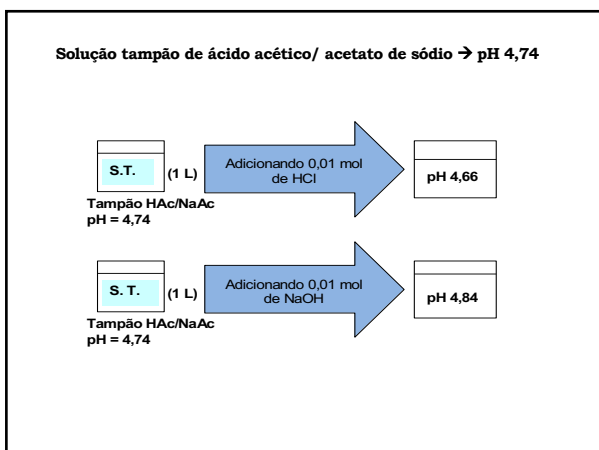
- Meio básico: ↑ [OH⁻]



9



10



11

Capacidade de tamponamento

Capacidade de uma solução tampão em resistir às mudanças de pH. Número de moles de H⁺ ou OH⁻ que devem ser adicionados a um litro de solução tampão de modo a reduzir ou aumentar o valor do pH em uma unidade.

Tampão ácido:

- pH de capacidade de tamponamento = pK_a ± 1

Tampão básico:

- pOH de capacidade de tamponamento = pK_b ± 1

Sendo: pH + pOH = 14

12

Cálculo do pH de solução tampão

Baseado no equilíbrio químico e depende do K_a ou pK_a do ácido e do K_b ou pK_b da base, utilizados para preparar o tampão. Está fundamentada na equação de Henderson-Hasselbalch.

Tampão Ácido:
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{n_{sal}}{n_{ácido}} \right)$$

Tampão Básico:
$$pOH = pK_b + \log \left(\frac{n_{sal}}{n_{base}} \right)$$

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

13

Exercícios:

7) Uma solução tampão foi preparada adicionando-se 25 mL de NaAc 0,05 M e 45 mL HAc 0,01 M ($pK= 4,74$).

- O que é e como pode ser preparada uma solução tampão? Explique.
- Calcule o pH dessa solução. Essa solução pode ser considerada adequada para ser usada como solução tampão? Explique.
- Indique os equilíbrios químicos envolvidos no mecanismo da solução tampão quando se adicionam gotas de hidróxido de sódio 0,01 M.

8) Uma solução tampão foi preparada adicionando-se 5 mL de NH_4OH 0,10 M e 55 mL NH_4Cl 0,15 M. Considerando-se a capacidade tamponante da solução, esta solução tampão pode ser considerada adequada? Explique.

14

Exercícios:

9) Calcule a concentração molar de uma solução de NH_4Cl necessária para obter um valor de pH 5,35. Indique a equação iônica balanceada da dissociação ou hidrólise do NH_4Cl .

10) Uma solução tampão foi preparada adicionando-se 35 mL de NH_4OH 0,075 M e 35 mL NH_4Cl 0,100 M.

- Calcule o pH da solução. Essa solução pode ser utilizada como tampão? Explique.
- Indique os equilíbrios químicos envolvidos no mecanismo da solução tampão e explique qual é o efeito da adição de uma pequena quantidade de solução de NaOH 0,1 M.

11) Qual a mudança de pH provocada pela adição de 0,02 mol de NaOH a um litro de um tampão contendo 0,5 M de acetato de sódio e 0,5 M de ácido acético.

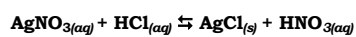
15

Equilíbrios Heterogêneos em Meio Aquoso

16

Equilíbrio Heterogêneo

Reações de Precipitação: Ocorrem com a mistura de compostos químicos, em solução, e que leva a formação de um composto insolúvel ou precipitado.

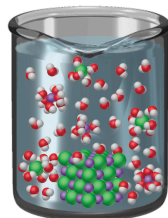


17

Conceitos Gerais

- **Dissolução:** soluto + solvente → solução.
- **Cristalização:** solução → soluto + solvente.
- **Saturação:** a cristalização e a dissolução estão em equilíbrio.
- **Solubilidade:** é a quantidade de soluto necessária para formar uma solução saturada.
- **Supersaturada:** é uma solução formada quando dissolve-se mais soluto do que em uma solução saturada.

18

Conceitos Gerais

White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

19

Fatores que afetam a solubilidadeInterações soluto-solvente

- Os solutos polares tendem a se dissolver em solventes polares.
- Líquidos miscíveis: misturam-se em quaisquer proporções.
- Líquidos imiscíveis: não se misturam.
- As forças intermoleculares são importantes: água e etanol são miscíveis porque as ligações de hidrogênio quebradas em ambos os líquidos puros são reestabelecidas na mistura.
- “O número de átomos de carbono em uma cadeia afeta a solubilidade: quanto mais átomos de C, menos solúvel em água.”

20

Fatores que afetam a solubilidadeInterações soluto-solvente

- O número de grupos -OH dentro de uma molécula aumenta a solubilidade em água.
- Generalização: “semelhante dissolve semelhante”.
- Quanto mais ligações polares na molécula, mais facilmente ela se dissolve em um solvente polar.
- Quanto menos polar for a molécula, mais dificilmente ela se dissolve em um solvente polar e melhor ela se dissolve em um solvente apolar.

21

Fatores que afetam a solubilidade

Interação soluto-solvente

TABELA 13.3 Solubilidades de alguns alcoóis em água e hexano

Alcool	Solubilidade em H ₂ O*	Solubilidade em C ₆ H ₁₄
CH ₃ OH (metanol)	∞	0,12
CH ₃ CH ₂ OH (etanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (propanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (butanol)	0,11	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (pentanol)	0,030	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (hexanol)	0,0058	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (heptanol)	0,0008	∞

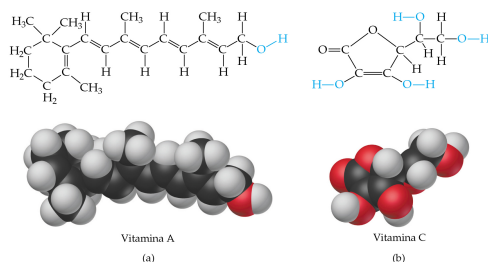
* Expresso em mol de álcool/100 g de solvente a 20 °C. O símbolo de infinito indica que o álcool é completamente miscível em solvente.

White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

22

Fatores que afetam a solubilidade

Interação soluto-solvente



White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

23

Fatores que afetam a solubilidade

Interações soluto-solvente

- As redes cristalinas sólidas não se dissolvem porque as forças intermoleculares fortes no sólido não são reestabelecidas em nenhuma solução.

Efeitos da pressão

- A solubilidade de um gás em um líquido é uma função da pressão do gás.

24

Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos da pressão



White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

25

Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos da pressão

- Quanto maior a pressão, mais próximas as moléculas de gás estarão do solvente e maior a chance da molécula de gás atingir a superfície e entrar na solução.
 - Conseqüentemente, quanto maior for a pressão, maior a solubilidade.
 - Quanto menor a pressão, menor a quantidade de moléculas de gás próximas ao solvente e menor a solubilidade.
- Se S_g é a solubilidade de um gás, k é uma constante e P_g é a pressão parcial de um gás, então, a Lei de Henry nos fornece:

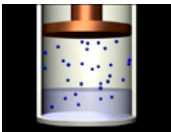
$$S_g = kP_g$$

26

Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos da pressão

- As bebidas carbonadas são engarrafadas com uma pressão parcial de $CO_2 > 1 \text{ atm}$.
- Ao abirmos a garrafa, a pressão parcial de CO_2 diminui e a solubilidade do CO_2 também diminui.
- Conseqüentemente, bolhas de CO_2 escapam da solução.



White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

27

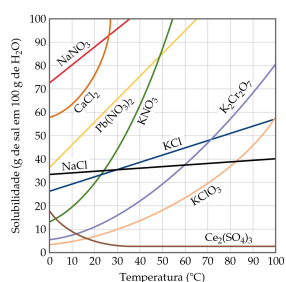
Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos de temperatura

- A experiência nos mostra que o açúcar se dissolve melhor em água quente do que em água fria.
- Geralmente, à medida que a temperatura aumenta, a solubilidade dos sólidos aumenta.
- Algumas vezes, a solubilidade diminui quando a temperatura aumenta (por exemplo $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$).

28

Fatores que afetam a solubilidade



29

Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos de temperatura

- A experiência nos mostra que as bebidas carbonadas ficam insípidas ao serem aquecidas.
- Conseqüentemente, os gases se tornam menos solúveis à medida que a temperatura aumenta.
- A poluição térmica: se os lagos se aquecem muito, o CO_2 e o O_2 tornam-se menos solúveis e ficam indisponíveis para as plantas ou animais.

30

Fatores que afetam a solubilidade

Mudanças de energia e formação de solução

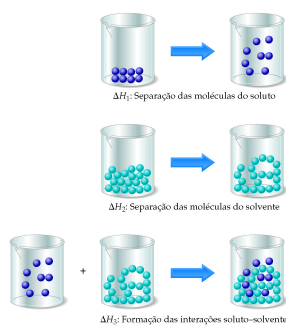
- Há três fases de energia na formação de uma solução:
 - a separação das moléculas do soluto (ΔH_1),
 - a separação das moléculas do solvente (ΔH_2),
 - a formação das interações soluto-solvente (ΔH_3).
- Definimos a variação de entalpia no processo de dissolução como:

$$\Delta H_{\text{dissol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

- O ΔH_{soln} pode tanto ser positivo como negativo, dependendo das forças intermoleculares.

31

Fatores que afetam a solubilidade



White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

32

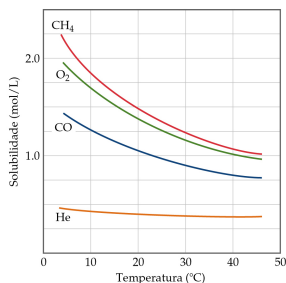
Fatores que afetam a solubilidade

Mudanças de energia e formação de solução

- A quebra de forças intermoleculares é sempre endotérmica.
- A formação de forças intermoleculares atrativas é sempre exotérmica.
- Para determinarmos se o ΔH_{dissol} é positivo ou negativo, consideramos os comprimentos de todas as interações soluto-soluto e soluto-solvente:
 - ΔH_1 e ΔH_2 são ambos positivos.
 - ΔH_3 é sempre negativo.
 - É possível termos tanto $\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ quanto $\Delta H_3 < (\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

33

Fatores que afetam a solubilidade



White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

34

Equilíbrio Químico



Como todo equilíbrio, esse também obedece a lei da ação das massas:

$$K = \frac{[A^+]^b [B^-]^a}{[A_b B_a]}$$

Onde: $K [A_b B_a] = [A^+]^b [B^-]^a$

Como a concentração de $A_b B_a$, que é um sólido (corpo de fundo) e é constante, ($K [A_b B_a]$), é denominado de constante do produto de solubilidade ou K_{ps} .

35

Relação entre o K_{ps} e as concentrações molares nas formas iônicas

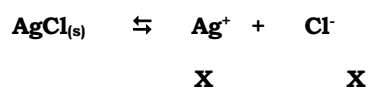
1º Exemplo:	EQUAÇÕES:
$AB (s) \rightleftharpoons \underset{M}{A^+_{(aq)}} + \underset{M}{B^-_{(aq)}}$	$[A^+] = [B^-]$ $(M).(M) = M^2$ $K_{ps} = [A^+].[B^-]$ $K_{ps} = (M).(M)$ $K_{ps} = M^2$ $M = \sqrt{K_{ps}}$
	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

36

1º Exemplo: Calcular a concentração molar de Ag^+ e Cl^- numa solução saturada de $\text{AgCl}_{(s)}$ a 25°C . $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$

37

1º Exemplo: Calcular a concentração molar de Ag^+ e Cl^- numa solução saturada de $\text{AgCl}_{(s)}$ a 25°C . $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

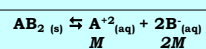
$$K_{ps} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{X}^2$$

$$X = \sqrt{k_{ps}} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

38

2º Exemplo:

EQUAÇÕES:



$$[\text{A}^{+2}] = 2[\text{B}^-]$$

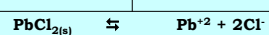
$$(\mathbf{M}).(2\mathbf{M})^2 = 4\mathbf{M}^3$$

$$K_{ps} = [\text{A}^{+2}].[\text{B}^-]^2$$

$$K_{ps} = (\mathbf{M}).(2\mathbf{M})^2$$

$$K_{ps} = 4\mathbf{M}^3$$

$$\mathbf{M} = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$$

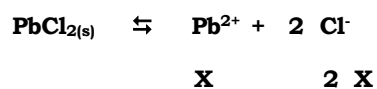


39

- **2º Exemplo:** Calcular a concentração molar de Pb^{2+} e Cl^- numa solução saturada de $\text{PbCl}_2(\text{s})$ a 25°C . $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-4}$

40

- **2º Exemplo:** Calcular a concentração molar de Pb^{2+} e Cl^- numa solução saturada de $\text{PbCl}_2(\text{s})$ a 25°C . $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-4}$



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [2 \text{Cl}^-]^2$$

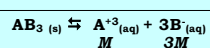
$$K_{ps} = X \cdot (2X)^2 = 4X^3$$

$$X = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{4}} = 0,0293 \text{ mol/L}$$

41

3º Exemplo:

EQUAÇÕES:



$$[\text{A}^{3+}] = 3[\text{B}^-]$$

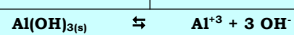
$$(M) \cdot (3M)^3 = 27M^4$$

$$K_{ps} = [\text{A}^{3+}] \cdot [3\text{B}^-]^3$$

$$K_{ps} = (M) \cdot (3M)^3$$

$$K_{ps} = 27M^4$$

$$M = \sqrt[4]{K_{ps}/27}$$

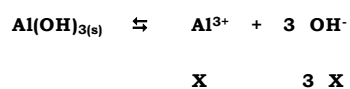


42

3º Exemplo: Calcular a concentração molar de Al^{3+} e OH^- numa solução saturada de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ a 25°C . $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-32}$

43

3º Exemplo: Calcular a concentração molar de Al^{3+} e OH^- numa solução saturada de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ a 25°C . $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-32}$



$$K_{ps} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [3 \text{OH}^-]^3$$

$$K_{ps} = X \cdot (3X)^3 = 27 X^4$$

$$X = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{2,0 \cdot 10^{-32}}{27}} = 5,22 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

44

Produto de solubilidade de sais

Substância:	Fórmula:	Kps
Hidróxido de alumínio	Al(OH)_3	$2,0 \times 10^{-32}$
Carbonato de bário	BaCO_3	$4,9 \times 10^{-9}$
Cromato de bário	BaCrO_4	$1,2 \times 10^{-10}$
Oxalato de bário	BaC_2O_4	$2,3 \times 10^{-8}$
Sulfato de bário	BaSO_4	$1,0 \times 10^{-10}$
Carbonato de cálcio	CaCO_3	$4,8 \times 10^{-9}$
Oxalato de cálcio	CaC_2O_4	$2,3 \times 10^{-9}$
Hidróxido de magnésio	Mg(OH)_2	$5,9 \times 10^{-12}$

45
