


## 267325-equilibrio quimico-livro online

Ana Carolina Batista Barcellos

### Related papers

[Download a PDF Pack](#) of the best related papers 



[Equilíbrio Químico](#)

Binu gg

[Composite C M Y CM MY CY CMY K Físico-Química Livro não-consumível Componente curricular: Quím...](#)

Marcelo Moreira

[Exercícios sobre Deslocamento de Equilíbrio com Gabarito](#)

Vitória Luiza

GENILSON PEREIRA SANTANA

# EQUILÍBRIO QUÍMICO

O AUTOR

Copyright © 2013 Genilson Pereira Santana

PUBLICADO PELO O AUTOR

[WWW.CLUBEDAQUIMICA.COM](http://WWW.CLUBEDAQUIMICA.COM)

Nenhuma parte desta publicação pode ser gravada, armazenada em sistema eletrônico, fotocopiada, reproduzida por meios mecânicos em outros quaisquer sem autorização prévia do autor/editor

*Primeira impressão, March 2013*

# Sumário

1	<i>Cálculos estequiométricos para Química Analítica</i>	13
1.1	<i>Mol</i>	14
1.2	<i>Soluções</i>	15
1.3	<i>Concentração em unidades físicas</i>	16
1.4	<i>Concentração em mol L<sup>-1</sup></i>	16
1.5	<i>Diluições</i>	17
1.6	<i>Porcentagem</i>	18
1.7	<i>Partes por milhão e parte por bilhão</i>	18
1.8	<i>Exercícios</i>	19
2	<i>Atividade e coeficiente de atividade</i>	23
2.1	<i>Exercícios</i>	28
3	<i>Equilíbrio Químico</i>	31
3.1	<i>Lei da ação das massas</i>	32
3.2	<i>Estudo cinético do equilíbrio químico</i>	34
3.3	<i>Equilíbrio e termodinâmica</i>	36



3.4	<i>Fatores que afetam o equilíbrio</i>	39
3.5	<i>Exercícios</i>	40
4	<i>A água como solvente</i>	43
4.1	<i>O pH da água pura</i>	44
4.2	<i>Exercícios</i>	48
5	<i>Estratégias para cálculo de equilíbrio</i>	51
5.1	<i>O balanço de massa</i>	51
5.2	<i>Balanço de carga</i>	53
5.3	<i>Exercícios</i>	54
6	<i>Ácidos e bases fortes</i>	57
6.1	<i>Estratégia de cálculo do pH</i>	58
6.2	<i>Mistura de ácidos fortes com bases fortes</i>	61
6.3	<i>Exercícios</i>	63
7	<i>Ácidos e bases fracos</i>	65
7.1	<i>Estratégia para o cálculo do valor de pH de um ácido fraco</i>	65
7.2	<i>Grau de dissociação</i>	69
7.3	<i>Sal de ácidos e bases fracos</i>	70
7.4	<i>Soluções tampão</i>	73
7.5	<i>Exercícios</i>	78

8	<i>Ácidos Polipróticos</i>	83
8.1	<i>Diagrama de distribuição</i>	86
8.2	<i>Tampão de ácidos polipróticos</i>	89
8.3	<i>Sais de ácidos polipróticos</i>	91
8.4	<i>Exercícios</i>	93
9	<i>Equilíbrio de solubilidade</i>	95
9.1	<i>Previsão de precipitação</i>	96
9.2	<i>Cálculo de solubilidade</i>	97
9.2.1	<i>Efeito do íon comum</i>	99
9.2.2	<i>Precipitação Fracionada</i>	101
9.3	<i>Solubilidade de sal de ácidos monopróticos fracos</i>	104
9.4	<i>Interações ácido-básicas de complexação</i>	106
9.5	<i>Exercícios</i>	109
10	<i>Equilíbrio de complexação</i>	113
10.1	<i>Diagramas de distribuição</i>	115
10.2	<i>Constantes condicionais</i>	118
10.3	<i>Efeito de outros agentes complexantes</i>	122
10.4	<i>Exercícios</i>	125
11	<i>Equilíbrio de oxi-redução</i>	129
11.1	<i>Balanceando uma reação de oxi-redução</i>	129

11.2	<i>Células eletroquímicas</i>	131
11.3	<i>Força eletromotriz</i>	132
11.4	<i>Eletrodo padrão de referência</i>	135
11.5	<i>Representação abreviada das células</i>	136
11.6	<i>A equação de Nernst</i>	137
11.7	<i>Cálculo da constante de equilíbrio</i>	139
11.8	<i>Exercícios</i>	141

## *Unidades SI*      147

.1	<i>Comprimento e massa</i>	148
.2	<i>Unidades derivadas do SI</i>	148
.3	<i>Volume</i>	148
.4	<i>Densidade</i>	149
.5	<i>Exercícios</i>	150

## *Revisão resumida de matemática*      151

.6	<i>Notação Científica ou exponencial</i>	151
.7	<i>Adição e subtração</i>	152
.8	<i>Multiplicação e divisão</i>	154
.9	<i>Potências e raízes</i>	154
.10	<i>Logaritmo</i>	155
.11	<i>Antilogaritmo</i>	156
.12	<i>Logaritmos naturais</i>	156

.13	<i>Operações algébricas</i>	157
.14	<i>Equação do segundo grau</i>	157
.15	<i>Exercícios</i>	158
	<i>Tabelas de constantes</i>	159
	<i>Referências Bibliográficas</i>	173
	<i>Índice Remissivo</i>	177



*À Luana, Gianluca e Giulia.*



## Introdução

A inspiração para escrever este livro foi devido à falta de referências bibliográficas em português na área de química analítica, especialmente, equilíbrio químico. A importância de conhecer a teoria dos equilíbrios químicos se deve ao fato de que eles podem ser utilizados para o entendimento de diversos aspectos da nossa vida cotidiana e estudos científicos mais apurados.

Ao pensarmos como Samuel Johnson em *The Life of Samuel Johnson* escrito por James Boswell: "*Nada é pequeno demais para uma criatura tão pequena quanto o homem. É mediante o estudo das pequenas coisas que alcançamos a grande arte de termos o mínimo de desgraças e o máximo de felicidades possíveis*", teremos condições de entender diversas reações complicadas que ocorrem ao nosso redor.

Por exemplo, o aparecimento da vida na Terra segundo a ciência ocorreu na água através de uma reação química, que após algum tempo entrou em equilíbrio. O meio ambiente, que é considerado hoje como uma das principais preocupações da humanidade, tem, na determinação das espécies químicas dos elementos em sistemas aquáticos, por especificação, uma das formas de avaliação da toxicidade dos diversos contaminantes na natureza.

As reações de oxidação-redução, usadas na proteção de diversos materiais da corrosão, conservação de alimentos, processos de desintoxicação, etc. encontram na teoria dos equilíbrios químicos uma explicação para os diversos produtos formados e não formados. Na medicina, a cura de alguns tipos de doenças também encontra muitas explicações nos equilíbrios. Por exemplo, o tratamento da doença de Wilson, que é causada pelo acúmulo de cobre nas células do cérebro, pode ser feito com o uso do  $Na_2CaEDTA$ . O funcionamento desta droga é baseado em uma reação de complexação.





## Cálculos estequiométricos para Química Analítica

O Sistema Internacional (SI), que é formado por sete unidades básicas fundamentais (Tabela 1.1), vem sendo adotado em praticamente todo o mundo. Inúmeras outras unidades úteis, como volt, hertz, coulomb e joule têm sua origem a partir dessas unidades básicas.

Quantidade Física	Nome da unidade	Abreviatura
Massa	quilograma	kg
Comprimento	metro	m
Tempo	segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Quantidade de substância	mol	mol
Corrente elétrica	ampère	A
Intensidade luminosa	candela	cd

A palavra estequiometria (ou equações químicas) vem do grego stoikheion (elemento) e metriä (medida, de metron).

Tabela 1.1: Unidades básicas do Sistema Internacional

Para expressar quantidades medidas muito pequenas ou grandes em termos de poucos dígitos são usados os prefixos juntamente com as unidades básicas (Tabela 1.2).

Prefixo	Símbolo	Significado	Exemplo
Mega-	M	$10^6$	1 megâmetro (Mm) = $1 \times 10^6$ m
Quilo-	k	$10^3$	1 quilômetro (km) = $1 \times 10^3$ m
Deci-	d	$10^{-1}$	1 decímetro (dm) = 0,1 m
Centi-	c	$10^{-2}$	1 centímetro (cm) = 0,01 m
Mili-	m	$10^{-3}$	1 milímetro (mm) = 0,001 m
Micro-	m*	$10^{-6}$	1 micrômetro (mm) = $1 \times 10^{-6}$ m
Nano-	n	$10^{-9}$	1 nanômetro (nm) = $1 \times 10^{-9}$ m
Pico-	p	$10^{-12}$	1 picômetro (pm) = $1 \times 10^{-12}$ m
Femto-	f	$10^{-15}$	1 femtômetro (fm) = $1 \times 10^{-15}$ m

Tabela 1.2: Alguns Prefixos do SI

**Exemplo 1.1** *Expresse o comprimento de onda da radiação amarela de cerca de  $5,9 \times 10^{-7}$  m em quantidade de dígitos menor.*

*Essa quantidade pode ser expressa em termos de nano, para isso basta*

$$\text{comprimento de onda} = 5,9 \times 10^{-7} \times 10^9 = 590 \text{ nm}$$

### 1.1 Mol

Qualquer experiência química simples envolve a reação de números de átomos ou moléculas. Assim, tornou-se conveniente definir um novo termo, mol, para designar um número grande e fixo de entidades químicas fundamentais, comparável à grandeza que deve estar envolvida na experiência. Na realidade, o mol é tido no SI como a unidade para uma das grandezas dimensionalmente independentes, cuja unidade é mol. Um mol de átomos de qualquer elemento é definido como a quantidade de matéria contendo o mesmo número de átomos de carbono em exatamente 12 g de  $^{12}\text{C}$  puro. Este número é chamado constante de Avogadro,  $N_A$ <sup>1</sup>:

$$\text{mol} (^{12}\text{C}) = N_A \cdot \text{massa} (^{12}\text{C}) \quad (1.1)$$

$$12 \text{ g mol}^{-1} = N_A \cdot \text{u.m.a} \quad (1.2)$$

Considerando agora um mol de átomos de algum outro elemento, de massa atômica  $MM$ , a massa média de um átomo desse elemento é  $MM$ ; *uma* e a massa de um mol de tais átomos é  $N_A \times MM$  uma ou, simplesmente,  $\text{g mol}^{-1}$ . Em outras palavras, a massa em gramas de um mol de átomos de um elemento é igual à massa atômica e pode ser considerado com tendo a unidade  $\text{g mol}^{-1}$ .

Um mol de algumas substâncias contém o mesmo número de átomos ou moléculas de outra substância. O número de mols de uma substância é calculado da seguinte forma:

$$N \text{ mols} = \frac{\text{gramas}}{Ar(\text{g mol}^{-1})} \quad (1.3)$$

Ou

$$N \text{ mols} = \frac{m}{Ar} \quad (1.4)$$

Às vezes, é usada a quantidade em milimol, assim o mais conveniente é representar deste modo:

$$N \text{ mols} = \frac{\text{miligramas}}{Ar(\text{mg mol}^{-1})} \quad (1.5)$$

**Exemplo 1.2** *Qual a massa de 1 mol de glicose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?*

*A massa molecular de uma substância se calcula pela adição das massas atômicas dos respectivos átomos:*



Figura 1.1: O termo molar (do latim moles, que significa "grande massa") foi inicialmente introduzido na química pelo químico alemão August Wilhelm Hofmann, por volta de 1865.

$$^1 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



Figura 1.2: O uso da terminologia "mol", é geralmente atribuído ao físico-químico alemão Wilhelm Ostwald.

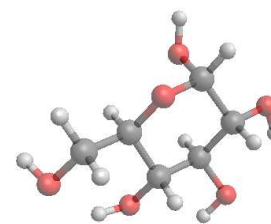


Figura 1.3: Glicose

$$\begin{aligned}
 6 \text{ átomos de C} &= 6 \times 12,011 = 72,0 \\
 12 \text{ átomos de H} &= 12 \times 1,0079 = 12,0 \\
 6 \text{ átomos de O} &= 6 \times 15,9994 = 96,0 \\
 \text{Total} &= 180,0 \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

**Exemplo 1.3** Quantos mols e milimols de ácido benzóico (MM 122,1 g mol<sup>-1</sup>) estão contidos em 2,00 g do ácido puro?

Vamos utilizar a notação HBz para simbolizar o ácido benzóico, assim podemos escrever:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol de HBz} & \text{-----} & 122,1 \text{ g} \\
 x \text{ mol} & \text{-----} & 2 \text{ g}
 \end{array}$$

$$x = 0,0164 \text{ mol de HBz}$$

Para obtermos o número de milimols, basta dividir pela prefixo correspondente que neste caso é 1000. Assim,

$$\text{quantidade em milimol} = 0,0164 \times 1000 = 16,4 \text{ mmol de HBz}$$

## 1.2 Soluções

Em uma solução de uma substância em outra, a substância dissolvida é denominada soluto. A substância na qual o soluto é dissolvido denomina-se solvente. Quando a quantidade relativa de uma substância numa solução é muito maior do que a da outra, a substância presente em maior quantidade é geralmente considerada como o solvente. Quando as quantidades relativas das duas substâncias são da mesma ordem de grandeza, torna-se difícil, e, de fato, é arbitrário decidir qual substância é o solvente.

Existem muitos tipos possíveis de pares soluto-solvente. Uma mistura de dois pares satisfaz nossa definição de solução, desta forma podemos ter:

1. líquido em líquido
2. sólido em líquido
3. gás em líquido
4. líquido em sólido
5. gás em sólido
6. sólido em sólido

Devemos chamar a atenção para os três primeiros que são comuns de seres encontrados. Os três últimos são menos frequentes e formam as chamadas soluções sólidas



Figura 1.4: Ácido benzóico



Figura 1.5: Soluções

### 1.3 Concentração em unidades físicas

Quando são empregadas unidades físicas, as concentrações das soluções são, geralmente, expressas em:

1. Concentração em  $g L^{-1}$  é expressa como massa de soluto por unidade de volume de solução (por exemplo, 20 g de por L de solução);
2. Composição percentual, ou seja, número de gramas do soluto por 100 gramas de solução;

### 1.4 Concentração em $mol L^{-1}$

A concentração em  $mol L^{-1}$  é o número de mols do soluto contidos em um litro de solução,

A IUPAC recomenda para soluções aquosas o uso da unidade  $mol L^{-1}$  (Dobbs (1989.))

$$[conc.] = \frac{N.mols}{V(L)} \quad (1.6)$$

**Exemplo 1.4** Calcule a concentração de  $H_2SO_4$  em  $mol L^{-1}$  de uma solução contendo 49,04 g de em um litro de solução.

$$[Conc.] = \frac{N. mols}{V} = \frac{massa}{MM \cdot V} = \frac{49,04 g}{98,08 g mol^{-1} \cdot 1 L} = 0,500 mol L^{-1}$$

**Exemplo 1.5** Uma solução é preparada através da dissolução de 1,26 g de  $AgNO_3$  em 250 mL. Calcule a concentração em  $mol L^{-1}$  do nitrato de prata. Quantos milimols foram dissolvidos?

$$[Conc.] = \frac{1,26 g}{169,9 g mol^{-1} \cdot 0,250 L} = 0,0297 mol L^{-1}$$

como

$$N. milimols = (29,7 mmol mL^{-1})(250 mL) = 7,425 mmols$$

**Exemplo 1.6** Quantas gramas de NaCl por mL estão contidos em uma solução 0,250 em  $mol L^{-1}$ ?

$$[Conc.] = \frac{m}{MM \cdot V} \implies \frac{m \cdot MM}{V} = g L^{-1}$$

Logo

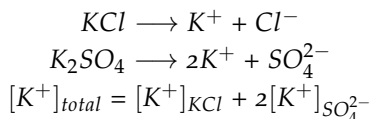
$$[Conc.] = 0,25 mol L^{-1} \cdot 58,44 mol L^{-1} = 14,61 g L^{-1}$$

**Exemplo 1.7** Quantas gramas de  $Na_2SO_4$  podem ser pesados para preparar 500 mL de solução 0,100  $mol L^{-1}$ ?

$$massa = [Conc.] \cdot MM \cdot V$$

$$m = 0,100 \cdot 142 \cdot 0,5 = 7,10 g$$

**Exemplo 1.8** Calcule a concentração de íons potássio em grama por litro depois da mistura de 100 mL de KCl a  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  e 200 mL de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .



$$[\text{K}^+]_{\text{total}} = \frac{N_{\text{mols}} \times V_{\text{KCl}}}{V_{\text{total}}} + \frac{2 \cdot N_{\text{mmol}} \times V_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{total}}}$$

$$[\text{K}^+]_{\text{total}} = \frac{100 \times 0,25}{300} + \frac{2 \times 200 \times 0,100}{300} = 0,21 \text{ mol L}^{-1}$$

### 1.5 Diluições

Os químicos, na maioria das vezes, realizam operações de diluições para obter soluções com concentrações menores. Normalmente isso é realizado com soluções estoques para o preparo de curvas de calibração ou medida do analito.

**Exemplo 1.9** Deseja-se preparar uma curva de calibração para uma determinação espectroscópica de permanganato. Quantos mL de uma solução  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de são necessários para preparar 100 mL outras soluções  $1,00 \times 10^{-1}$ ,  $2,00 \times 10^{-3}$ ,  $5,00 \times 10^{-3}$  e  $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ?

Uma solução 100 mL de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KMnO}_4$  pode conter:

$$M \cdot V = M' \cdot V'$$

$$100 \text{ mL} \times 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol mL}^{-1} = 0,100 \text{ mmol de } \text{KMnO}_4$$

$$x = 100 \text{ mL da solução de } 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ de } \text{KMnO}_4$$

o mesmo tipo de cálculo deverá ser realizado para as outras soluções, assim teremos:

$$2,00, 5,00 \text{ e } 10 \text{ mL, respectivamente.}$$

**Exemplo 1.10** Qual volume de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  deve ser adicionado a 50 mL de  $\text{NaOH}$  a  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  para se obter uma solução  $\text{OH}^-$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ?

Sabemos que o número de mmol de  $\text{OH}^-$  final contido em  $(50 + v_{\text{adicionado}})$  mL é dado por

$$n \text{ mol } \text{OH}^-_{\text{total}} = n \text{ mol } \text{OH}^-_{\text{NaOH}} + 2xn \text{ mol } \text{OH}^-_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$$

Reescrevendo e substituindo os valores tem-se

$$[\text{OH}^-] \times (50 + v_{\text{adicionado}}) = [\text{OH}^-] \times 50 + 2x[\text{OH}^-] \times v_{\text{adicionado}}$$

$$0,5 \times (50 + v_{\text{adicionado}}) = 0,3 \times 50 + 2 \times 0,4 \times v_{\text{adicionado}}$$

$$v_{\text{adicionado}} = 33 \text{ mL}$$

## 1.6 Percentagem

Frequentemente a concentração é expressa em termo de percentagem (parte por 100, %). Infelizmente, esta prática é fonte de ambiguidades, pois a percentagem pode ser expressa de várias formas, as três mais comuns são:

$$\% \text{ peso(massa/massa)} = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa sol.}} \times 100\% \quad (1.7)$$

$$\% \text{ peso(volume/volume)} = \frac{\text{volume soluto}}{\text{volume sol.}} \times 100\% \quad (1.8)$$

$$\% \text{ peso(peso/volume)} = \frac{\text{massa soluto}}{\text{volume sol.}} \times 100\% \quad (1.9)$$

**Exemplo 1.11** Calcule o volume de HCl necessário para preparar 100 mL de solução 6,0 mol L<sup>-1</sup> a partir da solução concentrada, no rótulo é indicado que ele tem 37%.

Inicialmente temos que calcular a massa de ácido para preparar os 100 mL, que pode ser calculada da seguinte forma:

$$[\text{HCl}] = \frac{\text{Mols}}{V(\text{L})} = \frac{\text{massa}}{\text{MM} \cdot V(\text{L})}$$

ou seja;

$$\text{massa} = [\text{HCl}] \times \text{MM} \times V(\text{L}) = 6 \times 36,5 \times 0,1 = 21,9 \text{ g}$$

Acontece que

$$\begin{array}{rcl} 21,9 \text{ g de HCl} & \text{-----} & 37\% \\ x \text{ g} & \text{-----} & 100\% \end{array}$$

$x = 59,19 \text{ g}$  a serem pesadas

Ao verificar a Tabela 1.3 nota-se que a densidade do ácido clorídrico é de 1,19 g mL<sup>-1</sup>, então podemos calcular o volume necessário para preparar a solução de ácido clorídrico:

$$\begin{aligned} \text{densidade} &= \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \\ \text{volume} &= \frac{\text{massa}}{\text{densidade}} = \frac{59,19}{1,19} = 49,74 \text{ mL} \end{aligned}$$

## 1.7 Partes por milhão e parte por bilhão

Para o caso de soluções muito diluídas, é conveniente expressar os resultados em parte por milhão:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa sol.}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} \text{ppt} &= \text{mg g}^{-1} = \text{g kg}^{-1} \\ \text{ppm} &= \mu\text{g g}^{-1} = \text{mg kg}^{-1} \\ \text{ppb} &= \text{ng g}^{-1} = \mu\text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

ácido	Fórmula	densidade (g mL <sup>-1</sup> )
Acético	H <sub>3</sub> COOH	1,05
Clorídrico	HCl	1,19
Fluorídrico	HF	1,15
Nítrico	HNO <sub>3</sub>	1,42
Perclórico	HClO <sub>4</sub>	1,67
Fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,71
Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,84

Tabela 1.3: Densidade de alguns ácidos

em que  $C_{ppm}$  é a concentração em partes por milhão. As unidades de massa no numerador e denominador devem ser da mesma natureza. Para soluções muito diluídas, os resultados são expressos em parte por bilhão  $10^9$  ou então como parte por trilhão.

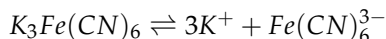
**Exemplo 1.12** Qual é a molaridade de  $K^+$  em uma solução aquosa que contém 63,3 ppm de  $K_3Fe(CN)_6$ , cuja massa molecular é  $329,2 \text{ g mol}^{-1}$ . 63,3 ppm significa que na solução existe  $63,3 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  de  $K_3Fe(CN)_6$ . Logo

$$1 \text{ ppm} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ ppb} = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[K_3Fe(CN)_6] = \frac{m}{MM \cdot V} = \frac{63,3 \times 10^{-3}}{329,21} = 1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

sabe-se



Então, a concentração de  $K^+$  será

$$[K^+] = 3 \times 1,92 \times 10^{-4} = 5,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Unidade	Abreviatura	m/m	m/vol.	vol./vol.
Partes por milhão 1 ppm = $10^{-4}\%$	ppm	mg kg <sup>-1</sup> $\mu \text{ g}^{-1}$	mg L <sup>-1</sup> $\mu \text{ g mL}^{-1}$	$\mu \text{ L}^{-1}$ nL L <sup>-1</sup>
Partes por bilhão 1 ppb = $10^{-7}\% = 10^{-3}$ ppm 1 ppb = $10^{-3}$ ppm	ppb	$\mu \text{ kg}^1$ ng g <sup>-1</sup>	$\mu \text{ g L}^{-1}$ ng mL <sup>-1</sup>	n L <sup>-1</sup> pL mL <sup>-1</sup>

Tabela 1.4: Unidade comunitárias usadas para expressar as concentrações dos elementos em partes por milhão e partes por bilhão

## 1.8 Exercícios

1. Calcule a massa necessária para preparar as seguintes soluções:

- 250 mL de  $NaNO_3$  a 5%
- 500 mL de  $NH_4NO_3$  a 1,00%
- 25,0 mL de  $AgNO_3$  a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$
- 1,00 L de  $KCl$  a  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$



- e. 100 mL de  $K_2CrO_7$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .
2. Determine a massa de substâncias contidas nas seguintes soluções:
- 150 mL de  $NaNO_3$  a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$
  - 50 mL de  $HCl$  a  $0,02501 \text{ mol L}^{-1}$
  - 250 mL de  $AgNO_3$  a  $0,0984 \text{ mol L}^{-1}$
  - 1,00 L de  $KCl$  a  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$
  - 100 mL de  $K_2CrO_7$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .
3. Calcule a concentração molar de todos os cátions e ânions em uma solução preparada pela mistura de 10 mL de  $Mn(NO_3)_2$  a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  com 10 mL de  $KNO_3$  a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  e 10 mL de  $K_2SO_4$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .
4. Calcule a concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  para as seguintes soluções:
- 10,0 g de  $H_5O_4$  em 250 mL de solução,
  - 6,00 g de  $NaOH$  em 500 mL de solução e
  - 25,0 g de  $AgNO_3$  em 1,00 L de solução.
5. Calcule a massa em 500 mL das seguintes soluções:
- $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Na_2SO_4$
  - $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  e
  - $0,667 \text{ mol L}^{-1}$   $Ca(C_9H_6ON)_2$ .
6. Uma solução é preparada através da dissolução de 7,82 g de  $NaOH$  e 9,26 g de  $Ba(OH)_2$  em água e diluição para 500 mL. Qual é a concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  da solução como uma base?
7. Calcule quantos gramas são necessárias para preparar as seguintes soluções:
- 250 mL de  $KOH$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$
  - 1,00 L de  $K_2Cr_2O_7$   $0,0275 \text{ mol L}^{-1}$
  - 500 mL de  $CuSO_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$
8. Quantos mL de  $HCl$  (38 % peso/peso,  $d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$ ) são necessários para preparar 1 L de uma solução  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .
9. Calcule a concentração em  $\text{mol L}^{-1}$  das seguintes soluções comerciais:
- 70% de  $HClO_4$   $d = 1,668 \text{ g L}^{-1}$ ;
  - 69% de  $HNO_3$   $d = 1,409 \text{ g L}^{-1}$

- c. 85% de  $H_3PO_4$  d = 1,689 g  $L^{-1}$ ;
- d. 99,5% de  $H_2C_2H_3O_2$  d = 1,05 g  $L^{-1}$ ;
- e. 28% de  $NH_3$  d = 0,898 g  $L^{-1}$ .
10. Uma solução contendo 6,0  $\mu\text{mol}$  de  $Na_2SO_4$  em 25 mL. Quantos ppm de sódio existem nessa solução?
11. 100 mL de uma solução contendo 325 ppm de  $K^+$  foram utilizados para precipitar os íons boratos ( $BO_3^-$ ) existente em uma de solução de acetona. Se a solução de acetona tem um volume de 250 mL, qual é a concentração em mol  $L^{-1}$  de íons boratos?
12. Calcule a concentração em mol  $L^{-1}$  de uma solução contendo 1 ppm dos seguintes compostos:
- a.  $AgNO_3$ ;
- b.  $Al_2(SO_4)_3$ ;
- c.  $CaCO_3$ ;
- d.  $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ;
- e.  $HCl$ ;
- f.  $HClO_4$ .
13. Calcule a concentração em ppm da solução  $2,5 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  de:
- a.  $Cu^{2+}$ ;
- b.  $CaCl_2$ ;
- c.  $HNO_3$ ;
- d.  $KCN$ ;
- e.  $Mn^{2+}$ ;
- f.  $MnO_4^-$ .
14. Deseja-se preparar 1 L de uma solução contendo 1,00 ppm de  $Fe^{2+}$ . Quantos gramas de sulfato ferroso amoniacal,  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , deverão ser dissolvidos em 1 L? Qual é a concentração em mol  $L^{-1}$  da solução?
15. Uma amostra pesando 0,456 g foi analisada, sendo encontrados 0,560 mg de  $Cr_2O_3$ . Expresse a concentração em:
- a. Percentagem;
- b. Partes por mil;
- c. Partes por milhão.

16. Quantos gramas de  $NaCl$  deverão ser pesados para preparar 1 L de uma solução 100 ppm de:
- $Na^+$
  - $Cl^-$
17. Você tem 250 ppm de  $K^+$  em uma solução de  $KCl$ . Quantos mL dessa solução serão necessários para preparar um 1 L de  $Cl^-$   $0,00100 \text{ mol L}^{-1}$ .
18. Um litro de uma solução de  $KClO_3$  contém 500 ppm. Quantos ppm de  $K^+$  existe na solução?

## 2

### *Atividade e coeficiente de atividade*

A teoria da dissociação eletrolítica de Arrhenius foi formulada como uma tentativa para explicar as propriedades coligativas dos eletrólitos e a condutância das soluções iônicas. A teoria postula os seguintes pontos:

1. os ácidos, as bases e os sais quando dissolvidos em água se ionizam espontaneamente;
2. a carga total dos cátions é igual à dos ânions, permanecendo a solução eletricamente neutra;
3. o grau de dissociação é dado como dependendo da concentração e aumentando com a diluição, de sorte que somente em diluição infinita a ionização seria completa;
4. a condutividade da solução foi relacionada à fração ionizada.

A teoria da dissociação eletrolítica teve um enorme sucesso inicial na descrição do comportamento das soluções de eletrólitos fracos. Ela permitiu, por exemplo, determinar as constantes de ionização de ácidos e bases através de medidas da condutância das soluções. Considere-se uma solução diluída de um eletrólito fraco univalente  $AB$ . A ionização parcial do eletrólito pode ser assim representada:



A aplicação da lei de equilíbrio químico (sem consideração das atividades) permite escrever

$$K_c = \frac{[A^+][B^+]}{[AB]} \quad (2.1)$$

em que  $K_c$  é a constante de ionização em termos das concentrações. Sendo  $C$  a concentração molar total do eletrólito dissolvido e a fração ionizada;

$$K_c = \frac{(C\alpha)(C\alpha)}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (2.2)$$

Esta equação, conhecida como lei da diluição de Ostwald, foi usada para avaliar a constante de ionização de eletrólitos fracos em função da concentração molar e do grau de ionização.

A teoria da atração interiônica foi quantitativamente desenvolvida por Debye e Hückel. Esta teoria explica o comportamento das soluções dos eletrólitos fortes a partir da admissão de uma distribuição desigual dos íons determinada por atrações interiônicas. Em virtude da atração eletrostática entre os íons positivos e negativos, há, em média, mais positivos do que negativos em torno de cada íon negativo ou vice-versa. Em outros termos, cada íon, na solução, fica envolto por uma atmosfera iônica, centralmente simétrica, cuja carga resultante é oposta à do íon central. As propriedades do eletrólito são determinadas pela interação dos respectivos íons com suas atmosferas envolventes. A natureza da atmosfera é determinada pela concentração, carga de todas as espécies iônicas presentes na solução, temperatura e um dado solvente, as propriedades dependem apenas da concentração e da carga dos íons, e não da natureza de cada eletrólito.

A magnitude da atração interiônica é, obviamente, função da concentração e da carga dos íons; por exemplo, um íon divalente com sua dupla carga, exerce, necessariamente, uma atração eletrostática maior do que um íon univalente os efeitos da concentração e da carga dos íons encontra sua expressão quantitativa, denominada força iônica, uma quantidade introduzida por Lewis e Randall. A força iônica é uma medida do campo elétrico devido aos íons existentes na solução. é representada, pelo símbolo  $\mu$  e definida como:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_3Z_3^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (2.3)$$

em que  $C_1, C_2, C_3 \dots$  são as concentrações molares dos diferentes íons, e  $Z_1, Z_2, Z_3 \dots$  as cargas correspondentes.

**Exemplo 2.1** Calcule a força iônica de uma solução de  $KNO_3$  a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e outra de  $K_2SO_4$  também a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para o  $KNO_3$

$$\mu = \frac{C_{K^+} Z_{K^+}^2 + C_{NO_3^-} Z_{NO_3^-}^2}{2}$$

$$[K^+] = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \quad [NO_3^-] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\mu = \frac{0,2 \times 1^2 + 0,2 \times 1^2}{2} = 0,2$$

Para o  $K_2SO_4$



Figura 2.1: Petrus (Peter) Josephus Wilhelmus Debye



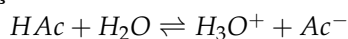
Figura 2.2: Erich Armand Arthur Joseph Hückel

$$\mu = \frac{C_{K^+} Z_{K^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2}{2}$$

$$[K^+] = 0,4 \text{ mol L}^{-1} \quad [SO_4^{2-}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\mu = \frac{0,4 \times 1^2 + 0,2 \times 2^2}{2} = 0,6$$

A teoria da atração interiônica foi, originariamente, desenvolvida para explicar o comportamento das soluções dos eletrólitos fortes, mas ela se tornou igualmente indispensável para tratamento quantitativamente mais exato dos equilíbrios químicos que envolvam os eletrólitos fracos. O comportamento dos cátions e ânions participantes de um equilíbrio químico é significativamente influenciado pela força iônica do meio; com o aumento da força iônica do meio, uma dada espécie iônica torna-se menos eficiente na determinação da posição do equilíbrio químico. Seja, por exemplo, uma solução de ácido acético que contenha nitrato de potássio. A presença do eletrólito forte exerce um papel significativo no estabelecimento da condição de equilíbrio na ionização do ácido acético



De fato, os íons  $H_3O^+$  e  $Ac^-$  estarão rodeados de partículas de carga oposta; então, a recombinação daquelas espécies iônicas, para a formação de moléculas não ionizadas de ácido acético será dificultada pelas atmosferas eletricamente carregadas formadas em torno dos íons  $H^+$  e  $Ac^-$ . O resultado é um maior grau de ionização do HAc. Os efeitos da força iônica são independentes da natureza do eletrólito adicionado. Assim, o grau de ionização do ácido acético será o mesmo em presença de  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $CaCl_2$  ou  $Na_2SO_4$ , para concentrações tais os eletrólitos mencionados que a força iônica seja idêntica em todos os casos.

O efeito da força iônica sobre o equilíbrio químico é quantitativamente descrito como o auxílio do conceito de atividade, definida pela equação

$$a = c_i f_i \quad (2.4)$$

em que,  $a_1$  é a atividade do íon,  $c_i$  a sua concentração e  $f_i$  o coeficiente de atividade. O coeficiente de atividade e portanto, também a atividade - variam com a força iônica - a constante de ionização termodinâmica de HAc é dada por

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{Ac^-}}{a_{HAc}} = \frac{[H^+][Ac^-] f_{H^+} f_{Ac^-}}{[HAc] f_{HAc}} \quad (2.5)$$

em que os coeficientes de atividades  $f_{H^+}$ ,  $Ac^-$  e  $f_{HAc}$  variam a força iônica, de modo a manter constante o valor de  $K_a$ .

O coeficiente de atividade de uma espécie iônica pode ser tomado como uma medida de sua eficiência no estabelecimento do equilíbrio do qual ele participa. Em soluções muito diluídas (força iônica diminuta), a eficiência do íon torna-se muito aproximadamente constante e, então, a atividade e a concentração praticamente constante e, então, a atividade e a concentração praticamente se identificam; o coeficiente de atividade torna-se igual a unidade. À medida que a força iônica aumenta, o íon torna-se menos eficiente, e o coeficiente de atividade diminui correspondentemente.

Para uma dada força iônica, o coeficiente de atividade de uma espécie iônica afasta-se tanto mais da unidade quanto maior é a carga do íon em questão. Os coeficientes de atividade das espécies moleculares neutras são, aproximadamente, iguais à unidade independentemente da força iônica.

Para íons de carga idêntica, os coeficientes de atividades são aproximadamente iguais, para a mesma força iônica. As pequenas diferenças observadas devem-se ao diâmetro efetivo dos íons hidratados.

**Debye-Hückel** - Em 1923, Debye e Hückel desenvolveram uma expressão teórica para calcular o coeficiente de atividade. A equação ficou conhecida como Equação de Debye-Hückel

$$-\log \gamma_i = \frac{0,51 x Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \alpha_i \sqrt{\mu}} \quad (2.6)$$

em que  $\gamma_i$  = coeficiente de atividade do íon considerado,  $Z_i$  = carga do íon,  $\mu$  = força iônica da solução e  $\alpha_i$  = raio do íon hidratado em nanômetro ( $10^{-9}$  m). As Constantes 0,51 e 3,3 são aplicadas para soluções aquosas a 25 °C.

**Exemplo 2.2** Calcule os coeficientes de atividade para o  $K^+$  e  $SO_4^{2-}$  em uma solução de  $K_2SO_4$  a 0,0020 mol  $L^{-1}$ .

Primeiramente devemos calcular a força iônica ( $\mu$ )

$$\mu = \frac{C_{K^+} x Z_{K^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} x Z_{SO_4^{2-}}^2}{2} = \frac{0,004 x 1^2 + 0,002 x 2^2}{2} = 0,006$$

Para encontrar os coeficientes de atividade devemos utilizar a equação 2.6, assim teremos:

$$\log \gamma_{K^+} = \frac{0,51 x 1^2 \sqrt{0,06}}{1 + 3,3 x 0,3 \sqrt{0,06}} = -3,66 x 10^{-2}$$

$$\gamma_{K^+} = 10^{-0,0366} = 0,92$$

$$\log \gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{0,51 x 2^2 \sqrt{0,06}}{1 + 3,3 x 0,4 \sqrt{0,06}} = -0,143$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,143} = 0,72$$

O valor de  $\gamma$  representa o quanto um íon está firmemente ligado à molécula de água. Os íons pequenos e altamente carregados se ligam às moléculas de solvente mais firmemente e possuem maiores raios de hidratação do que os íons maiores ou menos intensamente carregados. Cada íon, por exemplo, atrai as moléculas do solvente principalmente pela interação eletrostática entre o íon negativo e o pólo positivo do dipolo  $\text{H}_2\text{O}$ :

A Tabela 2.1 relaciona os tamanhos e os coeficientes de atividade de vários íons. Todos os íons de mesmo tamanho (a) e carga aparecem no mesmo grupo e possuem os mesmos coeficientes de atividade.

íons	(a, nm)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$\text{H}^+$	0,90	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{CHCO}_2^-, (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	0,80	0,966	0,931	0,912	0,85	0,82
$(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-, (\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}^+, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$	0,70	0,965	0,930	0,909	0,845	0,81
$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{CdCl}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_3^-$	0,50	0,965	0,929	0,907	0,835	0,80
$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}, (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	0,45	0,964	0,928	0,902	0,82	0,775
$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{SCN}^-, \text{OCN}^-, \text{HS}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_4^-, \text{MnO}_4^-, \text{HCO}_2^-$	0,40	0,964	0,927	0,901	0,815	0,77
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$	0,35	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
$\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+$	0,30	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	0,25	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	0,80	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$	0,60	0,870	0,749	0,675	0,485	0,405
$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{Hcitrato}^{2-}$	0,50	0,868	0,744	0,67	0,465	0,38
$\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$	0,45	0,867	0,742	0,655	0,455	0,37
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{lantanídeos}^*$	0,40	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
$\text{Citrato}^{3-}$	0,90	0,738	0,54	0,445	0,245	0,18
$\text{PO}_4^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^+$	0,50	0,728	0,51	0,405	0,18	0,115
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	0,40	0,725	0,505	0,395	0,16	0,095
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1,10	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
	0,50	0,57	0,31	0,20	0,048	0,21

\*Lantanídeos são os elementos 57-71 na tabela periódica.

Tabela 2.1: Coeficientes de atividade para soluções aquosas a 25 °C

Coeficientes de atividade de moléculas neutras, para concentrações inferiores a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a atividade de uma espécie neutra em solução coincide dentro de 1% com a sua concentração; portanto, o coeficiente de atividade de uma molécula neutra pode ser tomado como perfeitamente igual a unidade nos cálculos a respeito dos equi-



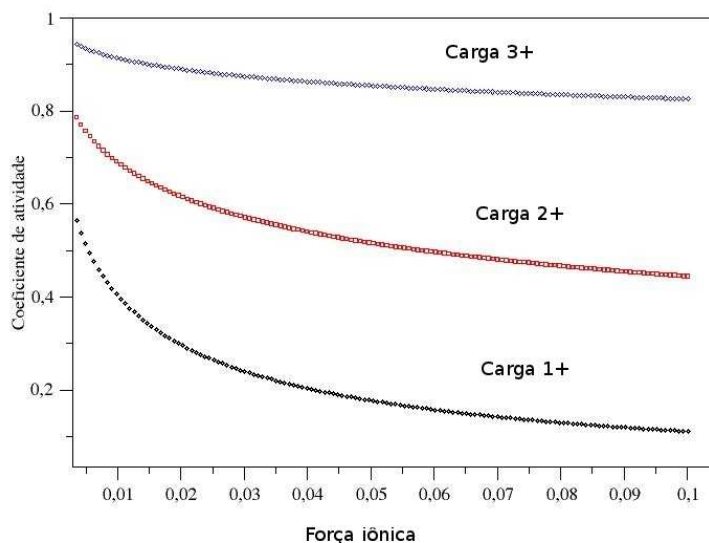


Figura 2.3: Coeficientes de atividade para diferentes íons carregados com um raio de hidratação constante de 500 pm. Em força iônica igual a 0,  $\gamma = 1$ .

líbrios.

Ao longo da faixa de forças iônicas de 0 a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o efeito de cada variável nos coeficientes de atividade é dado a seguir:

1. Com o aumento da força iônica, o coeficiente de atividade diminui (Figura 2.3). O coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) se aproxima da unidade quando a força iônica ( $m$ ) se aproxima de 0;
2. Com o aumento da carga do íon, aumenta o desvio da unidade de seu coeficiente de atividade. As correções na atividade são muito mais importantes para um íon com carga + 3 do que para um com carga +1 (Figura 2.3). Note que os coeficientes de atividade na Tabela 2.1 dependem da magnitude da carga, mas não de seu sinal.
3. Quanto menor for raio de hidratação do íon mais importante se tornam os efeitos da atividade.

### 2.1 Exercícios

1. Calcule a força iônica das seguintes soluções:

a.  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$

b.  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

c.  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$

- d.  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Al_2(SO_4)_3$  e  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Na_2SO_4$
2. Calcule a força iônica das seguintes soluções:
- a.  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de  $ZnSO_4$
- b.  $0,40 \text{ mol L}^{-1}$  de  $MgCl_2$
- c.  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LaCl_3$
- d.  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $K_2Cr_2O_7$
- e.  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Tl(NO_3)_3$  mais  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Pb(NO_3)_3$
3. Calcule o coeficiente de atividade dos íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  para uma solução de  $NaCl$  a  $0,00100 \text{ mol L}^{-1}$ .
4. Calcule o coeficiente de atividade de cada íon em uma solução contendo  $0,0020 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Na_2SO_4$  e  $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Al_2(SO_4)_3$ .
5. Calcule a atividade do em uma solução de  $KNO_3$  a  $0,0020 \text{ mol L}^{-1}$ .
6. Calcule a atividade de em uma solução de  $Na_2CrO_4$  a  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ .



### 3

## Equilíbrio Químico

A atividade central da Química é o estudo das reações químicas. Uma reação química é um fenômeno associado à transformação das substâncias. A ocorrência ou não de uma reação é detectada através de uma modificação direta ou indiretamente percebida no sistema. A formação de um precipitado, a mudança de cor, o desprendimento de um gás, etc., são modificações perceptíveis aos sentidos como: a mudança no índice de refração, condutividade elétrica, potencial de um eletrodo, etc., são percebidas por sensores colocados no meio reagente; modificações em reações auxiliares paralelas que ocorrem no meio podem ser evidências indiretas da ocorrência de uma dada reação.

As reações químicas são, em sua maioria, reações reversíveis que se processam em extensão maior ou menor, conforme o caso. Nestas reações, os produtos são capazes de reagir entre si reformando os reagentes. Em outras palavras, uma reação é reversível quando ele pode ter lugar tanto em um sentido como no outro. *As reações químicas tendem para um estado de equilíbrio chamado equilíbrio químico.* A posição de equilíbrio depende da natureza do sistema, das concentrações dos seus componentes, da temperatura, da pressão, etc. Para condições perfeitamente especificadas, o mesmo estado de equilíbrio é atingido qualquer que seja o sentido da reação reversível considerada.

O equilíbrio químico é um estado em que a velocidade com que desaparecem os reagentes é exatamente igual à velocidade de formação dos produtos; nestas condições, não há transformação aparente do sistema, mas as reações direta e inversa se processam simultaneamente a uma mesma velocidade.

O estudo das reações químicas envolve dois aspectos importantes: a cinética da reação e a posição do equilíbrio químico. A cinética química estuda o mecanismo e a velocidade das reações. O equilíbrio químico tem uma importância incomum na Química Analítica Quantitativa (Tabela 3.1). Este equilíbrio pode ser descrito em termos de considerações cinéticas ou termodinâmicas.

O equilíbrio rege diversos fenômenos, desde a duplicação de proteínas em células humanas até a ação da chuva ácida em minerais

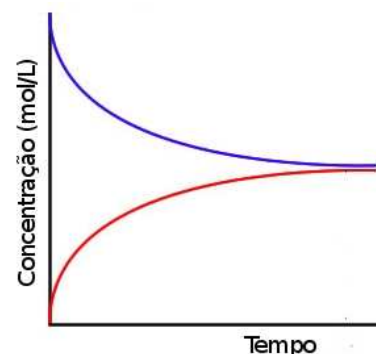
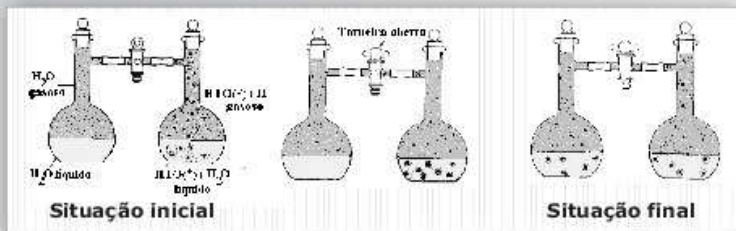


Figura 3.1: As reações químicas tendem para um estado de equilíbrio chamado equilíbrio químico

Um sistema está em equilíbrio quando :

- Tanto matéria como energia não estão sendo introduzidas ou removidas;
- As propriedades macroscópicas mensuráveis do sistema não variam com o tempo;
- As variações possíveis processam-se numa velocidade mensurável, como o constatado pela resposta a um pequeno distúrbio que provoca uma mudança nas propriedades observáveis, deixando-se depois que elas retornem aos seus valores iniciais, através da remoção da perturbação.



Comportamento de um sistema - água radioativa (HTO) e água pura

Tipo de equilíbrio	Exemplo	Expressão de equilíbrio
Dissociação da água	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$
Ionização de ácidos de ácidos fracos	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$
Solubilidade	$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$
Formação de complexos	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Reação de oxi-redução	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	$K_{redox} = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$

Tabela 3.1: Alguns equilíbrios importantes

Cineticamente, o equilíbrio é um estado dinâmico, em que cada espécie participante da reação se forma exatamente na mesma razão em que é consumida. Do ponto de vista termodinâmico, o equilíbrio é um estado de máxima estabilidade para o qual um sistema químico fechado tende a partir de quaisquer outros estados, através de transformações espontâneas na composição do sistema.

### 3.1 Lei da ação das massas

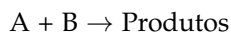
Fundamentalmente, a velocidade de uma reação química depende apenas de dois fatores, a saber: i) o número total de colisões por unidade de tempo entre as partículas (átomos, moléculas ou íons) das espécies químicas que participam da reação, ii) a fração de tais colisões que, efetivamente, promove a reação. A fração das colisões que dá lugar à reação, por sua vez, depende da temperatura e pode ser também afetada pela presença de substâncias estranhas que atuam como catalisadores. Porém, mantidas constantes as demais condições, a velocidade de uma reação é simplesmente função do número total de colisões por unidade de tempo entre as partículas das substâncias participantes da reação. A multiplicação do número de colisões por um dado fator acarreta uma correspondente multiplicação da

Ocorrência das reações químicas depende:

1. Afinidade química;
2. Colisões efetivas: são choques frontais bem orientados, capazes de provocar quebra de ligação e formação de novas ligações;
3. Energia de ativação: é a mínima energia necessária para iniciar uma reação química;
4. Complexo ativado: é um intermediário formado com a ajuda da energia de ativação que se apresenta instável.

velocidade de reação.

A lei da ação das massas estabeleceu uma relação quantitativa entre a velocidade de reação e a concentração dos reagentes. Ela postula que a velocidade de uma reação química é proporcional às concentrações molares dos reagentes. Então, considere-se uma reação do tipo:

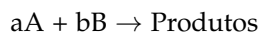


em que as espécies A e B reagem a uma velocidade finita e dão origem aos produtos da reação (não especificados). Se duplicasse subitamente a concentração de A, isto é, o número de partículas de A em um volume dado, é de supor que duplicaria, momentaneamente, o número de colisões por unidade de tempo entre A e B e, com isso, a velocidade de reação. Outro tanto ocorreria se, mantida constante a concentração de A, fosse duplicada a concentração de B. Se as concentrações de A e B fossem duplicadas ao mesmo tempo, haveria uma quadruplicação tanto do número de colisões por unidade de tempo entre A e B, quanto da velocidade de reação. Com base nessas considerações, a velocidade de reação (ou velocidade específica) pode ser expressa pela equação:

$$v = k[A][B] \quad (3.1)$$

em que  $v$  é a velocidade de reação,  $k$  a constante de velocidade, e  $[A]$  e  $[B]$  as concentrações molares de A e B, respectivamente.

O mesmo tratamento pode ser estendido a uma reação de tipo mais geral



em que as letras minúsculas representam os coeficientes estequiométricos das várias espécies envolvidas. Um raciocínio semelhante ao precedente conduz à equação

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (3.2)$$

Em conclusão, a lei da ação das massas postula que a velocidade de uma reação química é proporcional ao produto das concentrações das espécies reagentes; cada concentração elevada a uma potência igual ao número de partículas com que a respectiva espécie aparece na equação estequiométrica.

A lei da ação das massas mostra que a velocidade de uma reação é proporcional às concentrações dos reagentes, salvo no caso particular das reações de ordem zero, em que as variações de concentração são sem efeito. Como as substâncias que entram em reação vão sendo paulatinamente consumidas, é claro que a velocidade de reação deve diminuir continuamente no curso da reação. Teoricamente, seria necessário um tempo infinito para a velocidade cair a zero; prati-

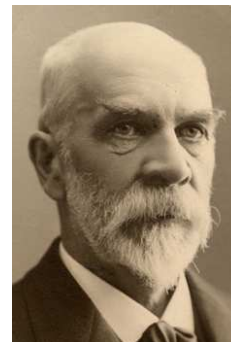


Figura 3.2: Cato Maximilian Guldberg

Todo equilíbrio químico segue um princípio fundamental introduzido por dois cientistas noruegueses Guldberg e Waage em 1864. Eles perceberam que a posição final de um equilíbrio químico não depende da massa dos produtos e reagentes, e sim da massa por volume. Para distinguir da unidade massa, os franceses na época criaram o termo "atividade de massa". Em termos modernos esse termo é denominado de concentração

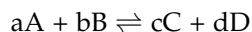


Figura 3.3: Peter Waage

camente, a velocidade torna-se, em geral, tão lenta após um certo tempo que a reação pode ser dada como completa após curto período de tempo finito.

### 3.2 *Estudo cinético do equilíbrio químico*

A lei da ação das massas tornou-se o fundamento da formulação quantitativa das velocidades de reação e, também, dos equilíbrios químicos. Consideremos uma reação reversível do tipo geral



A lei da ação das massas é aplicável à reação reversível tanto no sentido direto quanto no oposto. As velocidades das reações direta e oposta são dadas pelas equações:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad (3.3)$$

e

$$v_2 = k_2[C]^c[D]^d \quad (3.4)$$

A velocidade da reação direta é máxima no momento em que A e B são misturados e, então, diminui gradualmente à medida que os reagentes vão sendo consumidos. A velocidade da reação oposta é mínima no início e aumenta gradualmente à medida que aumentam as concentrações dos produtos, C e D. Portanto, a velocidade da reação direta tende a diminuir, ao mesmo tempo em que a velocidade da reação oposta tende a aumentar. Quando as duas velocidades se tornam iguais, o sistema entra em estado de equilíbrio. A partir desse instante, as concentrações das espécies A, B, C e D se mantêm constante. As reações direta e oposta não se detêm, mas passam a se processar a iguais velocidades. Isto significa o estabelecimento de um estado de equilíbrio não estático, mas dinâmico.

Na condição de equilíbrio, temos

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b = v_2 = k_2[C]^c[D]^d \quad (3.5)$$

em que os vários átermos referentes às concentrações representam, agora, os valores de equilíbrio. Mediante reagrupamento dos termos, a constante de equilíbrio é dada por:

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K_{eq}. \quad (3.6)$$

em que  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio (em termos de concentração) da reação considerada.

**Exemplo 3.1** *Escreva a equação de equilíbrio para as seguintes reações:*

- a.  $A + B \rightarrow C$   
 b.  $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$   
 c.  $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$   
 d.  $2A \rightleftharpoons C + D$

Solução

a.

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

b.

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

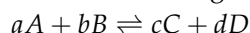
c.

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

d.

$$K = \frac{[C][D]}{[A]^2}$$

Para uma reação reversível com forma geral



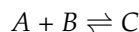
Com a seguinte equação de equilíbrio

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3.7)$$

Devem ser feitas as seguintes considerações:

1. A concentração de um sólido ou líquido puro é uma constante e, normalmente, são omitidos na expressão de equilíbrio
2.  $K_{eq}$  é i) única para cada tipo de reação; ii) independente das concentrações iniciais de produtos e reagentes, iii) depende da temperatura.
3. Se  $K_{eq}$  é grande (maior que 1) o sentido do equilíbrio será [Produtos] > [Reagente]
4. Se  $K_{eq}$  é pequeno (menor que 1) o sentido do equilíbrio será [Reagente] > [Produto]

**Exemplo 3.2** No equilíbrio A possui uma concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e B e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e C de  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ , determine o valor da constante sabendo que



Para calcular o valor da constante devemos substituir as concentrações na seguinte equação

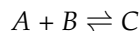
$$K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]}$$

$$K = \frac{0,7}{0,5 \cdot 0,2} = 7,0$$



**Exemplo 3.3** *Determine a concentração de todas as espécies em solução sabendo que foram misturados  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de A com B  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  de B para formar uma certa quantidade de C. Dados o valor da constante é da ordem 1000 e o volume final é de 1 L.*

Como podemos notar a reação envolvida nesse sistema é



O valor da constante extremamente alto permite considerar que o equilíbrio esteja praticamente deslocado para a direita. Assim,

	A	+	B	$\rightleftharpoons$	C
Início	0,2		0,4		
Final	x		0,2		0,2

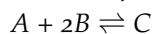
Devemos chamar a atenção para o fato de que A nesse sistema é o agente limitante; ou seja, como a reação é um mol de A reagem com um mol de B para formar um mol de C. Como temos apenas  $0,2 \text{ mol}$  de A para  $0,4 \text{ mol}$  de B no final apenas  $0,2 \text{ mol}$  de C deverá ser formada. Ao usar essa linha de raciocínio, chega-se aos valores das concentrações de B ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) e C  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Para encontrar a concentração de A após a reação devemos usar a equação de equilíbrio:

$$K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]}$$

Isolando a [A] tem-se

$$[A] = \frac{[C]}{k \cdot [B]} = \frac{0,2}{1000 \cdot 0,2} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 3.4** *Sabendo que no equilíbrio a concentração de A  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , B  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação*



A constante de equilíbrio para essa situação é

$$K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2}$$

Para calcular a constante de equilíbrio basta substituir os valores de concentração

$$K = \frac{10^{-7}}{0,1 \cdot 0,2^2} = 2,5 \times 10^{-7}$$

### 3.3 Equilíbrio e termodinâmica

A constante de equilíbrio pode ser considerada uma relação empírica entre as concentrações de produto e reagente ao invés de uma disposição de dados em tabelas.

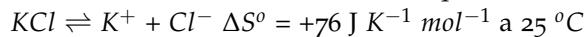
Para entendermos o que exatamente significa uma constante química, devemos recorrer aos princípios estabelecidos pelas leis da

termodinâmica, as quais predizem a espontaneidade de uma reação.

Dentre os parâmetros termodinâmicos, que são pré-requisitos ao entendimento da espontaneidade de uma reação, destacam-se a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

A entalpia de uma reação determina qual a quantidade de energia que deve ser absorvida ou liberada. Se o valor de  $\Delta H^o$  (entalpia padrão) for menor que zero (ou então, negativo), isso indica que o calor será liberado na reação. Por sua vez, quando o  $\Delta H^o$  é positivo significa que o calor é absorvido. O primeiro processo é chamado de reação exotérmica e o segundo de endotérmica.

A entropia determina uma desordem de forma quantitativa. Quanto maior a desordem, maior será a entropia. Em geral, um gás é mais desordenado (tem maior entropia) que um líquido, o qual é mais desordenado que um sólido. Por exemplo, íons de soluções aquosas são normalmente mais desordenados que um sal sólido:



$\Delta S^o$  é a variação na entropia (entropia dos produtos menos a entropia dos reagentes) quando todas as espécies estão em seu estado-padrão. O valor positivo de  $\Delta S^o$  indica que um mol de  $K^+$  mais um mol de  $Cl^-$  é mais desordenado do que um mol de  $KCl$  separado do solvente água.

Finalmente, a energia livre de Gibbs (padrão  $\Delta G^o$ ), que é definida pela reação:

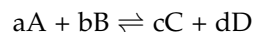
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.8)$$

estabelece a espontaneidade da reação. Uma reação será espontânea quando  $\Delta G^o$  for negativo.

A relação expressa na equação 3.3 por ser representada fora das condições padrão por

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln a_A \quad (3.9)$$

em que R é a constante dos gases ( $R = 8,314510 \text{ J } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T a temperatura em Kelvin e  $a_A$  a atividade de A. Para uma reação do tipo:



a variação de energia livre de Gibbs pode ser representada da seguinte forma:

$$\Delta G = a_C + a_D - a_A - a_B \quad (3.10)$$

para a reação podemos estabelecer que

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (3.11)$$

em que

$$\Delta G^{\circ} = cG_C^{\circ} + dG_D^{\circ} - aG_A^{\circ} - bG_B^{\circ} \quad (3.12)$$

A relação de atividade da equação 3.11 representa a K termodinâmica.

Se  $\Delta G = 0$  o sistema está em equilíbrio e a equação (3.11) será

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (3.13)$$

fazendo a mudança de base logarítmica e considerando as reações a 25 °C (298 K), teremos

$$\Delta G^{\circ} = -1,364 \log K \quad (3.14)$$

**Exemplo 3.5** Dadas as energias livres de Gibbs a 25 °C, calcule a constante de ionização ( $K_a$ ) do ácido acético .

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$	
	$\Delta G^{\circ}$ formação Kcal mol <sup>-1</sup>
$H^+$	0 (por definição)
$Ac^-$	-87,32
$HAc$	-93,80

Usando a definição de  $\Delta G^{\circ}$  teremos

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= G_H^{\circ} + G_{Ac^-}^{\circ} - G_{HAc}^{\circ} \\ &= 0 - 87,32 + 93,80 \\ &= 6,48 \text{ Kcal mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

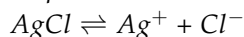
Substituindo esse valor na equação 3.14 chega-se

$$\begin{aligned} \log K_a &= -\frac{6,48}{1,364} = -4,75 \\ K_a &= 10^{-4,75} = 1,78 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

**Exemplo 3.6** Calcule a constante de solubilidade do AgCl.

	$\Delta G^{\circ}$ Kcal mol <sup>-1</sup>
$AgCl$	-26,224
$Ag^+$	18,430
$Cl^-$	-31,350

A solubilidade do AgCl é representada como:



E a variação de energia livre padrão

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= G_{Ag^+}^{\circ} + G_{Cl^-}^{\circ} - G_{AgCl}^{\circ} \\ \Delta G^{\circ} &= 18,430 - 31,350 + 26,224 \\ \Delta G^{\circ} &= 13,304 \text{ Kcal mol}^{-1} \\ \log K_{ps} &= 1,78 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

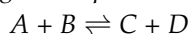
### 3.4 Fatores que afetam o equilíbrio

O tratamento termodinâmico do equilíbrio químico permite calcular rigorosamente o efeito que tem, por exemplo, a variação da temperatura sobre o valor numérico da constante de equilíbrio. Por outro lado, o princípio de Le Chatelier permite fazerem-se previsões qualitativas acerca dos efeitos de variações específicas sobre um sistema em equilíbrio e, finalmente, as próprias constantes de equilíbrios tabeladas se prestam para considerações quantitativas. O princípio de Le Chatelier pode ser assim enunciado: *Sempre que se aplicar um esforço sobre um sistema em equilíbrio, a posição de equilíbrio deslocar-se-á no sentido que minimiza ou anula o dito esforço.*

**Efeito da temperatura.** A variação da temperatura pode produzir modificações substanciais nos valores numéricos das constantes de equilíbrios. A influência da variação de temperatura sobre a posição de um equilíbrio químico pode ser qualitativamente prevista com ajuda do princípio de Le Chatelier. Quando se eleva a temperatura de um sistema em equilíbrio, o que há, de fato, é transferência de energia térmica ao sistema. A posição de equilíbrio se deslocará de maneira que seja consumida pelos menos uma parte da energia aportada ao sistema. Em outras palavras, a elevação da temperatura favorece um processo endotérmico sobre uma reação exotérmica.

**Efeito da concentração.** O princípio de Le Chatelier pode dar uma informação qualitativa a respeito da maneira como se desloca um equilíbrio químico como consequência de alterações nas concentrações das várias espécies que nele intervêm. Neste caso, o esforço sobre o sistema envolve uma variação de concentração e o equilíbrio se deslocará de modo a reduzir ao mínimo aquela variação. Assim, a remoção de um dos componentes de uma mistura em equilíbrio fará o sistema chegar a uma nova posição de equilíbrio movimentando-se na direção que restabeleça, em parte, a concentração do componente removido. Semelhantemente, a introdução, no sistema em equilíbrio, de uma quantidade adicional de um dos componentes deslocará o sistema em nova posição de equilíbrio no sentido em que seja consumida uma parte da substância adicionada.

**Exemplo 3.7** Considere o seguinte equilíbrio



A constante para essa reação é  $10^{-7}$ .

a) Sabendo que A e B tem concentração igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , determine a concentração de todas as espécies presentes no equilíbrio.

b) Nessa solução foi adicionado  $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de C, sabendo disso calcule novamente a concentração de todas as espécies presentes no equilíbrio.

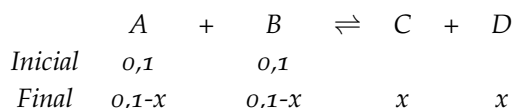
a) Primeiramente devemos considerar a seguinte situação de equilíbrio



Figura 3.4: Henri Louis Le Châtelier



Figura 3.5: Van't Hoff - Um aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a reação endotérmica. Uma redução da temperatura desloca para a reação exotérmica



A opção para a escolha desse sistema de equilíbrio foi baseada no valor da constante cujo valor indica que a reação está quase que totalmente deslocada para os reagentes. Sendo assim, podemos considerar que matematicamente a soma  $0,1-x = 0,1$ ; ou seja, a quantidade de  $x$  liberada para formar C e D é praticamente desprezível em relação a concentração inicial. Dessa forma, podemos afirmar que a concentração de A e B é aproximadamente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , bem como que  $[C]=[D]=x$ .

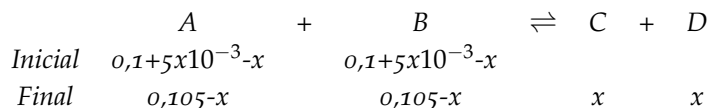
Para calcular o valor da constante devemos substituir as concentrações na seguinte equação

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$$x^2 = [A] \cdot [B] \cdot k$$

$$x = \sqrt{[A] \cdot [B] \cdot k} = \sqrt{0,1 \cdot 0,1 \cdot 10^{-7}} = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

b) A adição  $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de C faz com que o equilíbrio seja deslocado para o sentido dos reagentes, aumentando naturalmente a concentração de A e B para uma nova situação de equilíbrio. Assim



E a nova concentração de C e D será

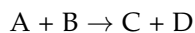
$$x = \sqrt{[A] \cdot [B] \cdot k} = \sqrt{0,105 \cdot 0,105 \cdot 10^{-7}} = 3,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Efeito de catalisadores.** A presença de um catalisador pode abreviar (ou retardar) o tempo necessário para que um sistema químico alcance o estado de equilíbrio. Porém, a presença de um catalisador afeta sempre em igual extensão as velocidades das reações diretas ou oposta. Isso significa que um catalisador é capaz de reduzir o tempo requerido para o estabelecimento do equilíbrio, mas, em nenhuma circunstância, poderá, afetar a constante de equilíbrio da reação considerada.

### 3.5 Exercícios

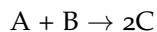
1. O  $A_2B$  se dissocia em passos, com constantes de dissociação de  $10^{-8}$  e  $10^{-15}$ , respectivamente. Escreva as reações parciais e totais da dissociação do  $A_2B$ , e calcule a constante total.

2. A e B reagem da seguinte forma:



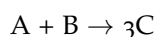
A constante é  $2,0 \times 10^3$ . Se  $0,30$  mol de A forem misturados em  $0,80$  mol de B em um  $1$  L, quais são as concentrações de A, B, C e D no equilíbrio?

3. A e B reagem da seguinte forma:



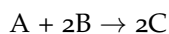
A constante K desta reação é  $5,0 \times 10^{-6}$ . Se  $0,40$  mol de A e  $0,70$  mol de B são misturados em  $1$  L, Quais são as concentrações de A, B e C no equilíbrio?

4. A e B reagem da seguinte forma:



A constante K desta reação é  $5,0 \times 10^{-6}$ . Se  $0,20$  mol de A e  $0,30$  mol de B são misturados em  $1$  L, Quais são as concentrações de A, B e C no equilíbrio?

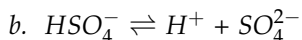
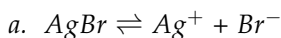
5. A e B reagem da seguinte forma:

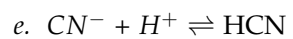
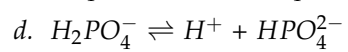
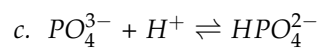


$$k = \frac{[C]^2}{[A].[B]^2}$$

Determine a concentração de A, B e C no equilíbrio, sabendo que  $0,1$  mol de A foi misturado com  $0,2$  mol de B em um volume de  $1000$  mL e  $K = 10^{10}$ .

6. Calcule a concentração de A e B presentes em uma solução de AB a  $0,1$  mol  $L^{-1}$ , cuja constante de dissociação seja de  $3,0 \times 10^{-6}$ .
7. Um mol de A reage com  $1$  mol de B para formar C e D. Sabendo que  $K = 4,0$ , quais os números de mols das A, B, C e D presentes no equilíbrio?
8. Três mols de A reagem com  $1$  mol de B para formar  $1/2$  C. Determine a concentração de A, B e C no equilíbrio. Dado  $K = 4,0$ .
9. Um mol de  $A_2$  e  $1$  mol de  $B_2$  reagem à temperatura de  $490$  °C. Qual será a concentração final de AB no frasco, quando o equilíbrio for atingido, sabendo que  $K_{eq} = 49,5$ .
10. Dados os valores abaixo, determine as respectivas constantes das reações:





Substância	$\Delta G^0$ formação Kcal $mol^{-1}$
$H^+$	0
$Ag^+$	18,430
$AgBr$	-22,930
$Br^-$	-24,574
$CN^-$	39,6
$HCN$	26,8
$HPO_4^{2-}$	-261,5
$H_2PO_4^-$	-271,3
$PO_4^{3-}$	-245,1
$HSO_4^-$	-179,94
$SO_4^{2-}$	-177,34

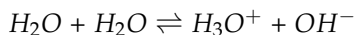
## 4

### A água como solvente

A água é, largamente, o mais importante solvente ionizante, e não pode ser considerada, na dissolução de eletrólitos, como um simples meio provedor do espaço para a movimentação das partículas de soluto. É a água como solvente que possibilita ao eletrólito manifestar as suas propriedades potenciais. Ela exerce um papel ativo na separação ou produção das partículas carregadas móveis no seio da solução. Para uma melhor compreensão do seu comportamento como solvente ionizante, é importante considerarmos as suas características estruturais e a suas mais relevantes propriedades.

A molécula de água é angular; seus parâmetros estruturais são  $d(H - O) = 0,96$  e  $\angle = 104^{\circ}40'$ . A magnitude do ângulo de interligação encontra explicação na hibridização  $sp^3$ , com dois pares solitários de elétrons ocupando duas das quatro posições tetraédricas. Em virtude de sua configuração assimétrica, a molécula de  $H_2O$  não tem existência discreta, a não ser na água em estado de vapor, quando apresenta, apenas, associação muito fraca. Porém, a água acha-se altamente associada aos estados líquido e sólido. A associação envolve a presença de ligações de hidrogênio.

No estado líquido, a água se ioniza e um próton é transferido de uma molécula para outra, resultando em um íon hidrogênio hidratado e um íon hidroxila:



A reação acima é uma forma simplificada, não revela o fato de que o próton está solvatado por moléculas de água. A energia requerida para a completa dissociação de  $H_3O^+$  em  $H_2O$  é três vezes maior que a energia requerida para quebrar a energia covalente entre o  $-H$  e o  $-OH$ .

A facilidade com que muitos eletrólitos se dissolvem em água é devida à elevada constante dielétrica deste solvente, que, por sua vez, se relaciona com a natureza polar da molécula de água, e à presença de dois pares eletrônicos livres na molécula  $H_2O$ , que pode assim funcionar como doadora em ligações coordenativas. Os processos

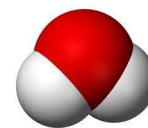


Figura 4.1: Molécula de água

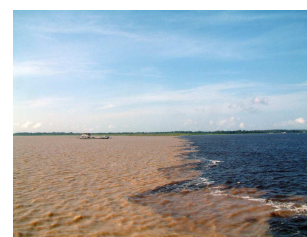
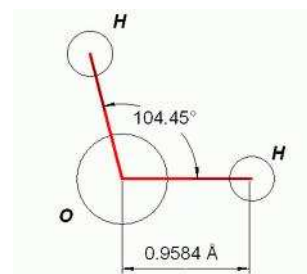


Figura 4.2: Encontro das águas (Manaus - Amazonas) um dos fenômenos físico-químico envolvendo a água.

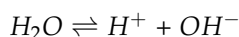


que ocorreram na dissolução dos eletrólitos compreendem, principalmente, a separação de íons preexistentes no caso de compostos iônicos, a ruptura de ligações covalentes no caso de compostos não-iônicos que se dissolvem e formam íons e, finalmente, a hidratação dos íons oriundos do soluto.

A ordem dos valores de hidratação para os cátions monovalentes é  $Na^+ > K^+ > Cs^+ > H^+$ , mas não há concordância quanto aos valores de hidratação efetivos.

#### 4.1 O pH da água pura

Para o estudo de equilíbrios químicos, o número de moléculas de água atacado não é relevante, assim, para simplificar as coisas todas as fórmulas de ionização da água serão apresentadas da seguinte forma:



em que o  $H^+$  e  $OH^-$  representam os íons hidratados. A constante de equilíbrio é representada por:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (4.1)$$

Em água pura, pode ser considerados apenas o íon  $H^+$  e o íon hidroxilas. Assim, o seu pH será determinado em função das concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$ , cujo valor no equilíbrio serão iguais:

$$[H^+] = [OH^-] \quad (4.2)$$

$$K_w = 1,00 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] = [H^+]^2 \text{ a } 25^\circ\text{C, ou seja}$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ molL}^{-1} \quad (4.3)$$

Para determinar o valor de pH devemos considerar a função  $p$ , que foi definida por Sørensen da seguinte forma

$$px = -\log x \quad (4.4)$$

**Exemplo 4.1** Determine a função  $p$  referente ao  $Cl^-$  sabendo que a concentração de  $NaCl$  é de  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ .

O  $NaCl$  é um eletrólito que em água é considerado forte; ou seja, ele é totalmente dissolvido. Dessa forma, podemos fazer a seguinte consideração:

	$NaCl$	$\rightarrow$	$Na^+$	$+$	$Cl^-$
Inicial	0,25				
Final			0,25		0,25

Usando o valor de  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  para a  $[Cl^-]$  e a definição de  $pX$ , podemos calcular o valor de  $p$  para o  $Cl$  da seguinte forma:



Figura 4.3: Sören Peter Lauritz Sørensen, bioquímico dinamarquês, nasceu em Havrebjerg a 9 de janeiro de 1868 e faleceu em Copenhaga a 12 de fevereiro de 1939. Realizou trabalhos sobre enzimas e proteínas e estabeleceu em 1909 o conceito de Potencial Hidrogeniônico (pH), como sendo o logaritmo negativo da concentração do íon hidrogênio.

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 0,25 = 0,60$$

**Exemplo 4.2** Calcule a concentração em mol L<sup>-1</sup> de Ag<sup>+</sup> sabendo que pAg é igual a 6,7.

Por definição

$$pAg = -\log[Ag^+]$$

Reescrevendo, tem-se

$$-pAg = \log[Ag^+]$$

Realizando a mudança de base, tem-se

$$[Ag^+] = 10^{-pAg} = 10^{-6,7} = 1,995 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Dessa forma, podemos calcular o valor de pH para uma solução de água pura será

$$pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-7} = 7,0 \quad (4.5)$$

**Exemplo 4.3** Calcule a função p para o produto iônico da água ( $K_w$ ) a 25 °C.

O produto iônico da água a 25 °C é  $10^{-14}$  assim a função p será dada da seguinte forma:

$$pK_w = -\log K_w = -\log 10^{-14} = 14,0$$

A mesma linha de raciocínio pode ser utilizada para calcular o valor de pOH; ou seja, considerando que  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ :

$$pOH = -\log[OH^-] = 7,00 \quad (4.6)$$

Substituindo na equação  $K_w = [H^+][OH^-]$  tem-se:

$$pH + pOH = 14 \quad (4.7)$$

Percebe-se claramente que existe uma relação entre  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  cujo resultado é  $10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ . Essa relação foi usada para a construção da escala de pH. A Tabela 4.1 mostra os valores das concentrações de  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  na escala de pH que varia de 0 a 14.

Nesses termos, quando a  $[H^+]$  é maior que  $[OH^-]$ , a solução é dita ácida; e se  $[OH^-]$  é maior que a  $[H^+]$ , a solução é dita básica. Observe que se  $[H^+]$  aumenta acima de  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , a  $[OH^-]$  diminui abaixo de  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , para obedecer à relação de equilíbrio estabelecida na Tabela 4.2.

Nota-se que a escala de pH está relacionada ao  $k_w$  cujo valor está diretamente relacionado à temperatura da água (Tabela 4.3).

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Carater da solução
1	$10^{-14}$	0	14	Ácida
$10^{-1}$	$10^{-13}$	1	13	
$10^{-2}$	$10^{-12}$	2	12	
$10^{-3}$	$10^{-11}$	3	11	
$10^{-4}$	$10^{-10}$	4	10	
$10^{-5}$	$10^{-9}$	5	9	
$10^{-6}$	$10^{-8}$	6	8	
$10^{-7}$	$10^{-7}$	7	7	Neutra
$10^{-8}$	$10^{-6}$	8	6	Básica
$10^{-9}$	$10^{-5}$	9	5	
$10^{-10}$	$10^{-4}$	10	4	
$10^{-11}$	$10^{-3}$	11	3	
$10^{-12}$	$10^{-2}$	12	2	
$10^{-13}$	$10^{-1}$	13	1	
$10^{-14}$	1	14	0	

Tabela 4.1: Relação entre as  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  e respectivos valores de pH e pOH

Ácida	Básica
$[H^+] > [OH^-]$ (definição)	$[OH^-] > [H^+]$ (definição)
$[H^+] > 10^{-7}$	$[OH^-] > 10^{-7}$
$[H^+] < 10^{-7}$	$[OH^-] < 10^{-7}$
pH < 7	pH > 7
POH > 7	pOH < 7

Tabela 4.2: Critério para soluções aquosas ácidas e básicas. ácida Básica

**Exemplo 4.4** Em algumas aplicações médicas, o valor de  $k_w$  a  $37^\circ\text{C}$  (temperatura corporal) é o mais apropriado que a  $25^\circ\text{C}$ . Sabendo disso, qual é o valor  $k_w$  nessas condições? Dado, na temperatura corporal o pH é 6,80.

A  $[H^+]$  para o pH de 6,80 é

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6,80} = 1,58 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$$

Considerando que  $[H^+] = [OH^-]$ , tem-se

$$k_w = (1,58 \times 10^{-7})^2 = 2,51 \times 10^{-14}$$

### O valor de pH correto

A definição de  $\text{pH} \simeq -\log[H^+]$  não é completamente correta. A definição real proposta por Sørensen é a seguinte:

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} = -\log[H^+] \gamma_{H^+}$$

$a_{H^+}$  é a atividade dos íons  $H^+$  e  $\gamma_{H^+}$  é o coeficiente de atividade de  $H^+$ .

T °C	pK <sub>w</sub>	T °C	pK <sub>w</sub>
0	14,92	35	13,68
5	14,72	40	13,53
10	14,54	45	13,40
15	14,34	50	13,26
20	14,17	55	13,14
25	14,00	60	13,02
30	13,83		

Tabela 4.3: Variação de  $K_w$  em função da temperatura (força iônica = 0)

Quando medimos o pH em um pH-metro, estamos medindo o logaritmo negativo da atividade do íon  $H^+$  e não a sua concentração. Por isso, IUPAC tem definido pH como uma leitura com solução tampão padrão (solpad):

$$pH = \frac{E - E_{solpad}}{RT(\ln 10)F} + pH_{solpad}$$

No caso da água pura, o valor de pH pode ser calculado da maneira correta deve levar em conta a atividade:

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = [H^+] \gamma_{H^+} [OH^-] \gamma_{OH^-}$$

As concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$  podem ser consideradas iguais. Como as concentrações dos dois íons são muito baixas, e os seus respectivos coeficientes podem ser considerados iguais a 1,0. Logo, no caso específico da água pura o pH será 7,00.

Por outro lado, o mesmo fato não pode ser considerado para uma solução de 0,1 mol  $L^{-1}$ . A concentração de  $H^+$  e  $OH^-$  serão as mesmas, mas os coeficientes de atividade são diferentes ( $\gamma_{H^+} = 0,83$  e  $\gamma_{OH^-} = 0,76$ ). Logo:

$$K_w = [H^+] \gamma_{H^+} [OH^-] \gamma_{OH^-}, \text{ como } [H^+] = [OH^-]$$

teremos:

$$10^{-14} = [H^+] 0,83 [H^+] 0,76 \implies [H^+] = 1,26 \times 10^{-7} \text{ mol } L^{-1}$$

e a Por fim o valor de  $pH = -\log a_{H^+} = 6,98$

Os dois casos mostram que o pH real da água pode ser alterado pela adição de um eletrólito forte. A pequena mudança no pH ocorre porque o  $KCl$  afeta as atividades do  $H^+$  e do  $OH^-$ . O pH muda 0,02 unidades dentro do limite de exatidão das medidas de pH, isso raramente é importante para considerações menos apuradas. No caso do cotidiano da química, em quase todos os casos, é feita a consideração de que o  $pH$  é calculado em função da concentração de  $H^+$  e não de sua atividade.



Figura 4.4: pHmetro

## 4.2 Exercícios

1. Porque é útil a escala de pH?
2. O que determina a acidez ou basicidade de uma solução?
3. Como você testaria a força de um ácido?
4. O que você entende por auto-ionização da água
5. O pH do cafezinho é normalmente 5,0. Qual a concentração em termos de  $H^+$  e  $OH^-$ ?
6.
  - a. Como você definiria pH e pOH?
  - b. Por que  $pH + pOH$  é igual a 14?
7. Calcule o pH da água pura nas temperaturas 0, 10, 25 e 50 °C.
8. O suco de tomate tem um pH de 4,2 e o suco de limão 2,2. Quantas vezes maior é a concentração do  $H^+$  no suco de limão?
9. Qual é o pH de uma solução de um álcali ( $BOH$ )  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , que se encontra 0,4% dissociada?
10. Uma solução  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  de um ácido fraco  $HA$  tem valor de  $pH = 4,55$ . Qual é o valor de  $K_a$  para esse ácido?
11. A concentração do suco de limão é  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Qual é o valor de pH de um refresco preparado com 20 mL de suco de limão e água suficiente para completar 200 mL.
12. Em um dia chuvoso na floresta Amazônica, um aluno do curso de química verificou que o seu pH da água de chuva era igual a 5,0. Para neutralizar 1 L dessa água com solução de  $KOH$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de quantos mL o aluno necessitaria ?
13. Calcule o pH de uma solução cuja concentração de íons  $OH^-$  seja:
  - a.  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
  - b.  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
  - c.  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
14. Em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o ácido acético está 1% ionizado. Calcule a concentração de
  - a.  $H^+$  e
  - b. pH.
15. Complete os espaços que estão faltando no quadro abaixo

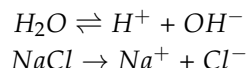
$[H^+]$ (mol $L^{-1}$ )	$[OH^-]$ (mol $L^{-1}$ )	pH	pOH	Ácido/Base
$10^{-9}$				
			3,00	
		0		
		11		
	$10^{-3}$			



## 5

# *Estratégias para cálculo de equilíbrio*

Uma questão crucial na química é saber prever a existência de determinada espécie em solução. O fato de um sal, por exemplo, NaCl ser misturado em água significa para o químico ter quatro íons em solução:

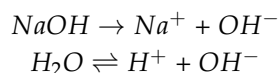


Outra necessidade importante do químico é saber estabelecer o número de variáveis necessárias para calcular qual a quantidade de íons após uma reação química. Nesse contexto, o estabelecimento de uma estratégia baseada nas espécies previstas em equilíbrio tornar os cálculos muito mais próximo da realidade observada. O cálculo da concentração espécies em solução podem ser feitas de diversas maneiras, sendo a mais utilizadas aquela baseada no balanço de massa e cargas.

### 5.1 *O balanço de massa*

O balanço de massa estabelece que a quantidade de todas as espécies em uma solução contendo um átomo particular (ou grupo de átomos) deve ser igual à quantidade desse átomo (ou grupo) liberado da solução. Ele é deduzido das informações sobre o sistema de equilíbrio de interesse

**Exemplo 5.1** *Determine o balanço de massa para uma solução aquosa de a 0,1 mol L<sup>-1</sup>.*



O balanço de massa será

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

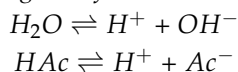
A  $[OH^-]$  e  $[H^+]$  não é considerada no balanço de massa, pois estão envolvida na autoionização da água. Para uma definição mais clara da concentração das duas espécies é necessário cálculos mais elaborados.

A forma de combinação de íons foi inicialmente proposta pelo suíço Berzelius em 1982, como parte de sua influência newtoniana. Ele tinha a intenção de comparar as forças mecânicas com forças químicas. Ele propôs um modelo dualístico para os compostos químicos, tendo como base sua visão de afinidade de sua teoria eletroquímica. Como resultado ele acreditava na existência de pares químicos (atualmente chamados de íons)

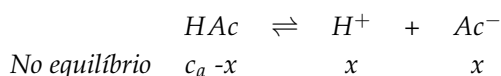


**Exemplo 5.2** Determine o balanço de massa para uma solução de ácido acético (HAc) a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ .

Como o HAc é um ácido monoprótico fraco apenas uma fração é ionizada pela água, representada da seguinte forma



Especificamente no caso do HAc devemos fazer considerar que apenas uma parcela estará ionizada. Nesse ponto devemos considerar que

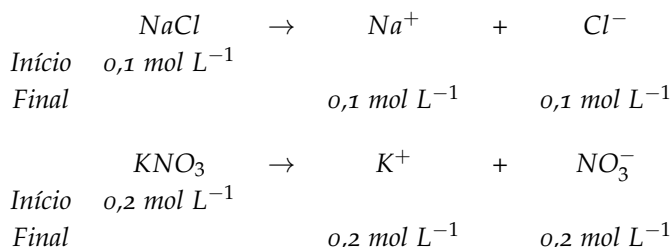


O balanço de massa deve levar em conta a condição de equilíbrio do HAc. Para isso, tem-se

$$0,25 = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

**Exemplo 5.3** Expresse o balanço de massa para a uma mistura feita com a adição de  $0,1 \text{ mol}$  de NaCl com  $0,2 \text{ mol}$  de  $\text{KNO}_3$  em  $1 \text{ L}$  de solução.

Para encontrar o balanço de massa dessa mistura devemos verificar se os dois sais ao serem misturados formam outra substância. Nesse caso específico ocorre pura e simplesmente um processo de dissolução dos dois sais em água:

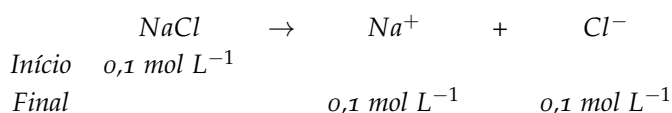


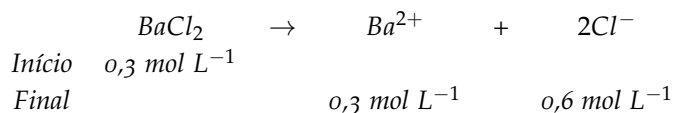
As reações acima mostram que existem quatro íons em solução, com as seguintes concentrações, expressas no balanço de massa

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= 0,1 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{Cl}^-] &= 0,1 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{K}^+] &= 0,2 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{NO}_3^-] &= 0,2 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

**Exemplo 5.4** Qual o balanço de massa para a mistura produzida pela adição de  $0,1 \text{ mol}$  de NaCl e  $0,3 \text{ mol}$  de  $\text{BaCl}_2$  em  $1 \text{ L}$  de água.

Para o determinar o balanço de massa dessa mistura, primeiramente devemos representar o processo de dissolução desses dois eletrólitos fortes em água:



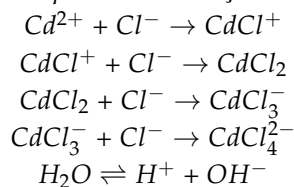


Como podemos perceber em solução temos duas fontes de  $\text{Cl}^-$ , o  $\text{NaCl}$  e  $\text{BaCl}_2$ , assim o balanço de massa deve escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 [\text{Na}^+] &= 0,1 \text{ mol L}^{-1} \\
 [\text{Ba}^{2+}] &= 0,3 \text{ mol L}^{-1} \\
 [\text{Cl}^-] &= 0,1 + 0,6 = 0,7 \text{ mol L}^{-1}
 \end{aligned}$$

**Exemplo 5.5** Determine o balanço de massa para o sistema constituído pelo  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ .

Considere um sistema no qual a concentração analítica de é  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ .



As concentrações de equilíbrio de todas as espécies nessa solução são:  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{CdCl}^+]$ ,  $[\text{CdCl}_2]$ ,  $[\text{CdCl}_3^-]$ ,  $[\text{CdCl}_4^{2-}]$ ,  $[\text{H}^+]$ , e  $[\text{OH}^-]$ , assim o balanço de massa em relação ao  $\text{Cd}^{2+}$  será

$$C = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+] + [\text{CdCl}_2] + [\text{CdCl}_3^-] + [\text{CdCl}_4^{2-}]$$

## 5.2 Balanço de carga

Nós sabemos que os eletrólitos em solução são eletricamente neutros, pois são resultados da dissolução de cargas negativas e positivas. Portanto, o número de  $\text{mol L}^{-1}$  de carga positiva = número de  $\text{mol L}^{-1}$  de carga negativa representa a condição de carga ou balanço de carga.

Qual é o balanço de carga de  $\text{Na}^+$  em uma solução? e no  $\text{Mg}^{2+}$  ou então no  $\text{PO}_4^{3-}$ ? A concentração de carga em solução é igual a concentração molar multiplicada por sua carga. Assim, a concentração molar de carga positiva em uma solução devida à presença de  $\text{Na}^+$  é

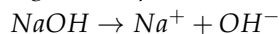
$$[\text{Na}^+] = c(\text{molL}^{-1}) \quad (5.1)$$

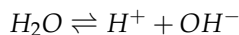
desse modo cada mol de  $\text{Mg}^{2+}$  contribui com 2 mols de carga positiva na solução:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 2c(\text{molL}^{-1}) \quad (5.2)$$

**Exemplo 5.6** Qual é o balanço de carga para uma solução de  $\text{NaOH}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Em solução existem as seguintes espécies:

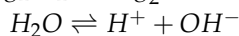
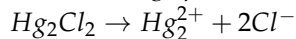




**Balço de carga**

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

**Exemplo 5.7** Qual é o balanço de carga para uma solução de  $Hg_2Cl_2$ .



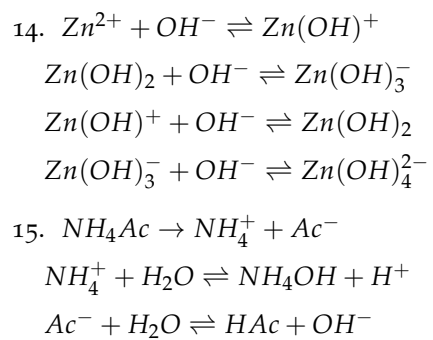
**balanço de massa**

$$[H^+] + 2[Hg_2^{2+}] = [Cl^-] + [OH^-]$$

### 5.3 Exercícios

Determine o balanço de massa e carga para:

1.  $C$  mol  $L^{-1}$  de  $KOH$  totalmente dissociado em água.
2.  $C$  mol  $L^{-1}$  de  $HClO_4$  totalmente dissociado em água.
3.  $C_1$  mol  $L^{-1}$  de  $KOH$  e  $C_2$  mol  $L^{-1}$  de  $HCl$
4.  $C$  mol  $L^{-1}$  de  $HCN$  parcialmente dissociado em água.
5.  $C_a$  mol  $L^{-1}$   $HCN$  e  $C_s$  mol  $L^{-1}$  de  $NaCN$  completamente dissociado em água.
6.  $C_1$  mol  $L^{-1}$  de  $HCN$  e  $C_2$  mol  $L^{-1}$  de  $NaOH$  completamente dissociado em água
7.  $C$  mol  $L^{-1}$  de  $NH_3$ . A solução contém  $NH_4^+$ ,  $NH_3$ , e  $OH^-$
8.  $C_1$  mol  $L^{-1}$  de  $Ag^+$ ,  $C_2$  mol  $L^{-1}$  de  $Br^-$  e  $C_3$  mol  $L^{-1}$  de  $NH_3$ .
9.  $C_1$  mol  $L^{-1}$  de  $NH_3$  e  $C_2$  mol  $L^{-1}$  de  $HAc$ .
10.  $C_1$  mol  $L^{-1}$  de  $H_3PO_4$ .
11.  $C_1$  mol  $L^{-1}$  de  $BaSO_4$  e  $C_2$  mol  $L^{-1}$  de  $H_2SO_4$ .
12.  $Ni^{2+} + CN^- \rightarrow Ni(CN)^+$   
 $Ni(CN)^+ + CN^- \rightarrow (NiCN)_2$   
 $Ni(CN)_2 + CN^- \rightarrow (NiCN)_3^-$   
 $Ni(CN)_3^+ + CN^- \rightarrow (NiCN)_4^{2-}$
13.  $CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$   
 $C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$   
 $HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$

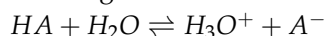




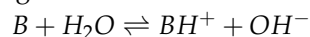
## 6

## Ácidos e bases fortes

Várias teorias sobre o que seria ácido e base foram propostas na literatura, provavelmente a mais familiar seja a teoria de Arrhenius, introduzida em 1884. Essa teoria propõe que um ácido é toda substância que libera um íon hidrogênio do tipo  $H^+$ . Assim, o comportamento de um ácido HA em água seria:



A base para Arrhenius liberaria íons  $OH^-$ . Por exemplo, uma base B se comportaria da seguinte forma:



A deficiência desta teoria é a sua validade para soluções das quais a água é o solvente.

Em 1923, dois químicos, J. N. Bronsted na Dinamarca e T. M. Lowry na Inglaterra propuseram independentemente uma teoria sobre ácidos e bases, que é particularmente muito utilizada na química analítica. De acordo com a teoria de Lowry-Bronsted, *um ácido é uma substância doadora de prótons, e uma base é uma substância receptora de prótons.*

Uma importante característica da teoria de Lowry-Bronsted é a ideia de que a espécie produzida quando um ácido perde um próton, a espécie deficiente resultante apresenta uma certa afinidade protônica e é, pois, uma base. A relação pode ser representada da seguinte maneira:

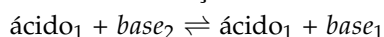


em que  $\text{ácido}_1$  e  $\text{base}_1$  são pares conjugados.

Similarmente, a base ao receber um próton produz um ácido conjugado, que é



Quando dois processos são combinados, o resultado é uma reação ácido-base, denominada neutralização:



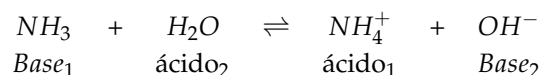
A extensão em que estas reações procedem depende das tendências relativas das duas bases em receber um próton (ou dos dois

A origem da palavra **ácida** é latina (**acidus**), cujo significado é azedo. A utilização dessa substância vem desde idades remotas, os árabes já utilizavam o  $HNO_3$  para separar a prata do ouro. **Robert Boyle** (1677-1691) usava extratos de vegetal como indicadores ácido-base. Somente em 1811, **Davy** conseguiu mostrar que o  $HClO$  continha oxigênio. A partir daí a natureza dos ácidos começou a ser descrita quimicamente com conceitos modernos

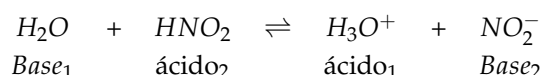


Figura 6.1: O dinamarquês Johannes Nicolaus Bronsted (1879-1947) nasceu em Varde; licenciando-se em Engenharia com apenas 20 anos em 1902. Seis anos depois doutorou-se na Universidade de Copenhague. Sua principal linha de pesquisa foi as interconversões termodinâmicas.

ácidos em doar um próton). Alguns solventes são doadores ou receptores de prótons e podem induzir o comportamento ácido ou básico dos solutos quando estes se dissolvem. Por exemplo, em soluções aquosas de amônia, a água pode doar um próton, atuando como ácido em relação ao soluto:



Nesta reação, a amônia  $\text{base}_1$  reage com a água, que funciona como  $\text{cido}_2$  para obter o par conjugado o íon amônio  $\text{cido}_1$  e o íon hidróxido, que é o par conjugado  $\text{base}_2$  do ácido, água. Por outro lado, a água atua como receptora de próton, ou seja é uma base em solução aquosa de ácido nitroso:



A base conjugada do ácido nitroso é o íon nitrito. O ácido conjugado da água é o próton hidratado  $\text{H}_3\text{O}^+$  é importante enfatizar que um ácido que doa um próton se torna uma base conjugada capaz de receber um próton para retornar ao ácido original.

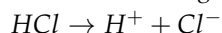
Um ácido forte se ioniza completamente, o que dá origem ao ácido conjugado do solvente, o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ou simplesmente  $\text{H}^+$ ). As bases fortes são substâncias que no estado sólido se dissolvem em água quase que completamente.

### 6.1 Estratégia de cálculo do pH

O cálculo do valor de pH das soluções aquosas de ácidos e bases fortes é bastante simples. Inicialmente as concentrações dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  deve ser calculada.

**Exemplo 6.1** Encontrar o valor de pH de uma solução de a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .

O HCl se ioniza completamente em água da seguinte forma:



Nos cálculos é necessário considerar o equilíbrio da água



Balanço de massa

$$0,05 = [\text{Cl}^-] \quad (6.1)$$

Balanço de carga

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (6.2)$$

Constante de ionização da água



Figura 6.2: O inglês Thomas Martin Lowry (1847-1936) estudou no Imperial College (Londres) de 1896 a 1913, sendo assistente de Henry Armstrong. Em 1904 assumiu a direção do Westminster Training College, e foi o primeiro professor de físico-química da Universidade de Cambridge. Como físico-químico trabalhou com a atividade óptica e em 1898 descreveu o fenômeno da mutarotação.

$$k_w = [H^+][OH^-] \quad (6.3)$$

Substituindo as equações 6.1 e 6.3 na equação 6.2 teremos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + 0,05 \quad (6.4)$$

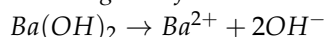
Como a solução é muito ácida a relação  $\frac{K_w}{[H^+]}$  pode ser desprezada. Sendo assim, a equação 6.4 ficará  $= 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e o valor de  $pH = 1,30$ .

**Exemplo 6.2** Encontrar o valor de  $pH$  e o  $pOH$  de uma solução de  $Ba(OH)_2$  a 0,10%.

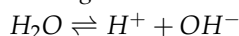
Considerando que a densidade da água é igual  $1,0 \text{ g mL}^{-1}$ , 0,1% significa que existem 0,1 g em 100 mL, logo a concentração de  $Ba(OH)_2$  será

$$[Ba(OH)_2] = \frac{\text{massa}}{ArV(L)} = \frac{0,1\text{g}}{171,3\text{g mol}^{-1} \cdot 0,1\text{L}} \quad (6.5)$$

O  $Ba(OH)_2$  se dissocia da seguinte forma



Existe também o equilíbrio da água



balanço de massa

$$[Ba^{2+}] = 0,00584 \text{ mol L}^{-1} \quad (6.6)$$

balanço de carga

$$2[Ba^{2+}] + [H^+] = [OH^-] \quad (6.7)$$

E finalmente, como última expressão, teremos a constante de equilíbrio da água (equação 6.3 -  $K_w = [H^+][OH^-]$ )

Substituindo a equação (6.6) e (6.3) em (6.7) teremos

$$2 \cdot 0,00584 + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (6.8)$$

Como a solução é muito básica a concentração de  $[H^+]$  é desprezível, logo

$$\frac{K_w}{[H^+]} = 1,168 \times 10^{-2} \quad (6.9)$$

$$[H^+] = 8,56 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

E o valor de  $pH = 12,07$

É fácil estabelecer uma relação geral entre a concentração de íon  $H^+$  de uma solução de um ácido forte e a concentração analítica do soluto, aplicável inclusive quando a solução é suficientemente diluída, torna necessário considerar a parte de íons originários da autoionização da água. Para uma solução de um ácido completamente ionizado, com concentração analítica  $C_a$ , as duas equações requeridas



para definir as concentrações  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  são a do produto iônico da água:

$$K_w = [H^+][OH^-] \text{ (equação 6.3)}$$

e do balanço de carga

$$[H^+] = C_a + [OH^-] \quad (6.10)$$

De acordo com a última equação, a concentração total de  $H^+$  é a soma da concentração de  $H^+$  fornecida pelo soluto (igual a  $C_a$ ) mais a concentração de  $H^+$  produzida pela autoionização da água (necessariamente igual é de  $OH^-$ ).

Substituindo a equação (6.3) em (6.10), obtém-se:

$$[H^+]( [H^+] - C_a ) = K_w \quad (6.11)$$

que é uma equação quadrática em  $[H^+]$ :

**ácido**

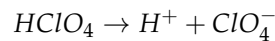
$$[H^+]^2 - C_a[H^+] - K_w = 0 \quad (6.12)$$

e base

$$[OH^-]^2 - C_b[OH^-] - K_w = 0 \quad (6.13)$$

**Exemplo 6.3** Determine o valor de pH de uma solução de  $HClO_4$  a  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

O sistema de reação entre o  $HClO_4$  e água é constituído da seguinte de forma:



balanço de carga

$$[ClO_4^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad (6.14)$$

balanço de massa

$$[H^+] = [OH^-] + [ClO_4^-] \quad (6.15)$$

Substituindo as equações (6.14) e (6.3) em (6.15) teremos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + 10^{-7} \quad (6.16)$$

Como a concentração de  $\frac{K_w}{[H^+]}$  é muito baixa, a relação não pode ser desprezada, logo teremos:

$$[H^+]^2 + 10^{-7}[H^+] - K_w = 0 \quad (6.17)$$

a

$$[H^+] = 1,618 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

e o  $pH = 6,79$ .

**Exemplo 6.4** Um estudante misturou 5 mL de  $Sr(OH)_2$  a  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  em

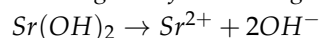
água até o volume chegar a 0,5 L. Qual o valor de pH e pOH dessa solução?

Primeiramente, devemos calcular a concentração em mol L<sup>-1</sup> de Sr(OH)<sub>2</sub> contidos em 0,5 L

$$massa = \frac{1\mu g \cdot 5mL}{1mL} = 5\mu g = 5 \times 10^{-6} g$$

$$[Sr(OH)_2] = \frac{massa}{Ar \cdot V} = \frac{5 \times 10^{-6}}{121,63 \cdot 0,5} = 8,22 \times 10^{-8} molL^{-1}$$

O Sr(OH)<sub>2</sub> se dissocia da seguinte forma em água



O balanço de massa para essa reação é

$$[Sr^{2+}] = 8,22 \times 10^{-8} molL^{-1}$$

O balanço de carga

$$[H^+] + 2[Sr^{2+}] = [OH^{-}]$$

Substituindo a [Sr<sup>2+</sup>] e k<sub>w</sub>/[H<sup>+</sup>] na equação de balanço de carga têm-se

$$\frac{k_w}{[OH^{-}]} + 2 \times 8,22 \times 10^{-8} = [OH^{-}]$$

Reescrevendo a equação acima chega-se

$$[OH^{-}]^2 - 16,44 \times 10^{-8} [OH^{-}] - k_w = 0$$

Resolvendo a equação de segundo grau chegamos ao valor de 2,11 × 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> para OH<sup>-</sup> presente em solução. Dessa forma o valor de pOH e pH são

$$pOH = -\log[OH^{-}] = 2,11 \times 10^{-7} = 6,67$$

$$pH = 14 - 6,67 = 7,32$$

As equações gerais (6.12 e 6.13) quando são usadas para calcular concentração de íons de um ácido ou de uma base quando a concentração é próxima de 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, tendo o comportamento mostrado na Figura 6.3.

## 6.2 Mistura de ácidos fortes com bases fortes

Vamos imaginar o seguinte sistema: um ácido forte e uma base forte, dissolvidos em água, sendo que, o sistema de reações será constituído da seguinte forma:



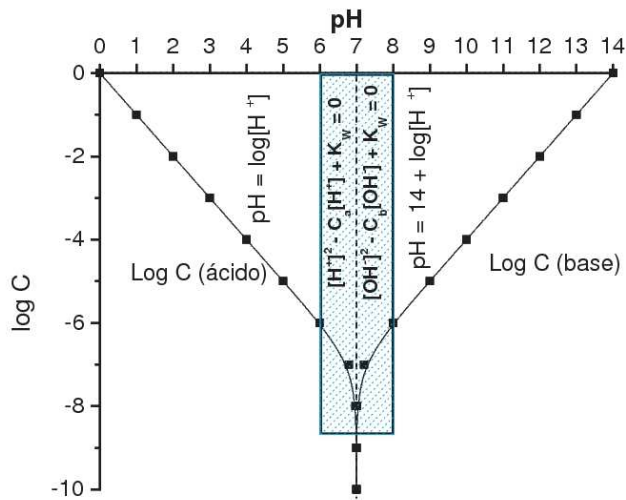
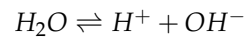
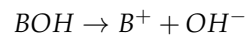


Figura 6.3: Valores de pH de soluções ácidas ou básicas em função da concentração.



O balanço de massa para esse sistema é o seguinte:

$$C_a = [A^-] \quad (6.18)$$

$$C_b = [B^+] \quad (6.19)$$

E o balanço de carga

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (6.20)$$

Existe também a relação  $K_w = [H^+][OH^-]$  (equação 6.3)

Substituindo as equações (6.18), (6.19) e (6.3) em (6.20), teremos

$$[H^+] + C_b = \frac{K_w}{[H^+]} + C_a \quad (6.21)$$

Se a concentração do ácido for igual à da base, têm-se

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (6.22)$$

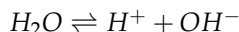
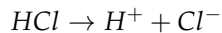
$$[H^+]^2 = K_w \quad (6.23)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad (6.24)$$

E o valor de pH = 7,00.

**Exemplo 6.5** Qual será o valor de pH se nós misturarmos 10 mL de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> com 20 mL de HCl 0,02 mol L<sup>-1</sup>.

O sistema de reações para esse caso será



balanço de massa

$$\frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{0,010 \times 10}{10 + 20} = 0,0033 \text{ mol L}^{-1} = [\text{Na}^+] \quad (6.25)$$

$$\frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{0,020 \times 20}{10 + 20} = 0,013 \text{ mol L}^{-1} = [\text{Cl}^-] \quad (6.26)$$

balanço de carga

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (6.27)$$

Substituindo as equações (6.25), (6.26) e (6.3) em (6.27), teremos:

$$[\text{H}^+] + 0,033 = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + 0,013 \quad (6.28)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + 0,0977 \quad (6.29)$$

Como  $\frac{K_w}{[\text{H}^+]}$  é muito menor que 0,00977 assim,  $[\text{H}^+] \approx 0,00977 \text{ mol L}^{-1}$  e o valor de  $\text{pH} = 2,00$ .

### 6.3 Exercícios

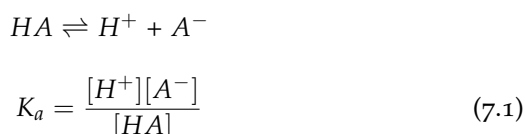
1. Calcule as concentrações de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , em uma solução contendo  $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{HCl}$  dissolvidos em 100 mL de água
2. Calcule as concentrações de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , em uma solução contendo  $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sólido, dissolvido em 100 mL de água.
3. Determine o valor de  $\text{pH}$ :
  - a. 0,05 mol de  $\text{HNO}_3$  misturados em 1,00 L de água destilada.
  - b. 0,03 mol de  $\text{KOH}$  adicionado em 100 mL de água destilada.
  - c.  $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ .
  - d.  $4,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução de  $\text{LiOH}$ .
  - e.  $1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ .
4. Calcule o  $\text{pH}$  das seguintes situações:
  - a. Se 10 mL de  $\text{HCl}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  forem misturados a 5 mL de  $\text{NaOH}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

- b. Se 10 mL de  $HNO_3$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  forem misturados a 10 mL de  $HNO_3$  a  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ .
- c. Se 20 mL de  $NaOH$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  forem misturados com 19,80 mL de  $HCl$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .
5. Calcule o pH e pOH de uma solução preparada pela adição de 0,100 mg de  $TIOH$  em 174 mL de destilada.
6. Calcule o pH de uma solução que foi preparada pela adição de 96,3 mL de  $TIOH$   $1,20 \text{ mol L}^{-1}$ , seguida da diluição para 750 mL.
7. Qual é o volume de  $NaOH$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  que deve ser adicionado para mudar o pH de 40 mL de uma solução de  $HCl$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  para 10,0?
8. Qual é o pH de uma solução contendo 0,070 mL de  $HCl$  36,0%, diluído para 500 mL? (dados:  $d = 1,179 \text{ g mL}^{-1}$ ).
9. Determine o pH de uma solução resultante da adição de 20 mL de  $Ca(OH)_2$   $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  em 30 mL de  $HCl$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .
10. Calcule o valor de pH quando 0,100 mmol de  $NaOH$  é adicionado em 30 mL de:
- a.  $H_2O$
- b.  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  de  $HCl$
- c.  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaOH$
11. 25 mL de  $HNO_3$   $0,200 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados em 30 mL de  $NaOH$  com concentração desconhecida. Sabe-se que ao final da mistura o pH da solução resultante é 11,35. Calcule a concentração inicial de  $NaOH$ .
12. Escreva as fórmulas das bases conjugadas dos seguintes ácidos:
- a.  $HCN$
- b.  $HCO_3^-$
- c.  $N_2H_5^+$
- d.  $C_2H_2OH$
13. Identifique em cada caso, retirando-se um próton, a base conjugada derivada do ácido:
- a.  $CN^-$
- b.  $CO_3^{2-}$
- c.  $N_2H_4$
- d.  $C_2H_5O^-$

## 7

# Ácidos e bases fracos

Muitos ácidos em solução são incompletamente dissociados ou ionizados, sendo denominados ácidos fracos. Um ácido que pode doar apenas um íon é chamado monoprotico, e a sua dissociação pode ser representada por:



Em solução aquosa, ácidos com  $K_a$  maiores que 1,0 são essencialmente dissociados ou ionizados para concentrações menores que  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e podem ser considerados como ácidos fortes. O caso limite, por exemplo, é o ácido iódico com  $K_a = 0,16$ . Ácidos com  $K_a$  menor que  $10^{-4}$  são basicamente não dissociados em soluções aquosas por causa da ionização da água, que produz mais íons  $H^+$  do que o ácido em questão.

### 7.1 Estratégia para o cálculo do valor de pH de um ácido fraco

O cálculo do valor de pH em solução aquosa de ácidos fracos é solucionado levando-se em conta a dissociação do ácido da seguinte forma:



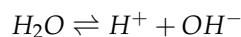
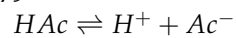
O balanço de massa para esse será dado pela expressão

$$C_a = [A^-] + [HAc] \quad (7.2)$$

Inicialmente, para a simplificação dos cálculos, poderemos fazer a consideração de que a concentração de  $[H^+] = [Ac^-]$ . Para os casos em que apenas 10% da concentração  $C_a$  é solúvel, comete-se um erro normalmente de 5% em considerar que a relação  $C_a = [HA]$ . Essa consideração é perfeitamente viável de ser feita para os mais variados casos. Para generalizar esse procedimento usualmente se despreza

quando a concentração inicial  $[HA]$  é  $\geq 1000 \times K_{eq}$ .

**Exemplo 7.1** Determine o valor de pH de uma solução de ácido acético a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , com  $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ .



Para esse sistema nós temos o seguinte balanço de massa

$$0,10 = [Ac^-] + [HAc] \quad (7.3)$$

O balanço de carga será

$$[H^+] = [Ac^-] + [OH^-] \quad (7.4)$$

Neste cálculo, devemos levar em conta a constante de ionização do ácido

$$k_a = 1,75 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad (7.5)$$

E a constante de ionização da água (equação 6.3)

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

Considerando que o pH da solução provavelmente seja ácido, podemos fazer a seguinte consideração para a equação 7.2.

$$[H^+] = [Ac^-] \quad (7.6)$$

Utilizando a relação concentração inicial é  $\geq 1000 \times K_{eq}$  na equação 7.4, teremos

$$[HAc] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad (7.7)$$

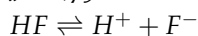
Finalmente substituindo na equação 7.5, poderemos calcular a  $[H^+]$

$$1,75 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{0,10} \quad (7.8)$$

$$[H^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = 2,88.$$

**Exemplo 7.2** Encontrar o valor de pH para uma solução de ácido fluorídrico a  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , cuja  $K_a = 6,75 \times 10^{-4}$ .



Para esse sistema, teremos as seguintes equações:

Balanço de massa

$$10^{-3} = [F^-] + [HF] \quad (7.9)$$

Balanço de carga

$$[H^+] = [F^-] + [HF] \quad (7.10)$$

como a solução é ácida podemos considerar:

$$[H^+] = [F^-] \quad (7.11)$$

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \quad (7.12)$$

Substituindo a equação 7.9 em 7.12 chega-se a:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{10^{-3} - [H^+]} \quad (7.13)$$

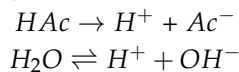
Desenvolvendo a equação 7.13 chegaremos na seguinte equação:

$$[H^+]^2 + 6,75 \times 10^{-4} [H^+] - 6,75 \times 10^{-7} = 0 \quad (7.14)$$

A concentração de  $[H^+]$  é  $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  depois de resolvida a equação de segundo grau, sendo o valor de  $\text{pH} = 3,26$ .

**Exemplo 7.3** Determine o valor de  $\text{pH}$  de uma solução de HAc a  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Uma das características importantes a ser observada em um equilíbrio químico é a relação entre a concentração e o valor da constante. Neste caso especificamente, nota-se que a concentração é menor que o valor da constante ácida; ou seja, a água nessa situação é capaz de ionizar completamente o HAc. Assim a situação de equilíbrio será



baseado nas reações podemos escrever o balanço de massa e carga da seguinte forma:

Balanço de massa

$$[\text{Ac}^-] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Balanço de carga

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

Rearranjando a duas equações tem-se

$$[H^+] = [OH^-] + 10^{-6}$$

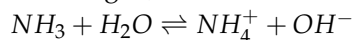
$$[H^+] = \frac{k_w}{[H^+]} + 10^{-6}$$

Como a solução possui uma acidez ainda razoavelmente alta, a relação  $\frac{k_w}{[H^+]}$  pode ser desprezada; ou seja,  $[H^+] = 10^{-6}$ . Sendo assim, o valor do  $\text{pH}$  será

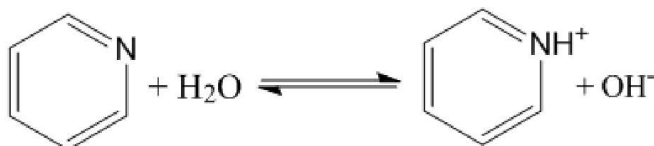
$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log 10^{-6} = 6,0$$



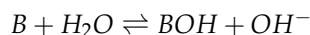
As bases solúveis fracas que se combinam somente com um próton recebem o mesmo tratamento matemático que os ácidos monoproticos. Por exemplo, quando a amônia é dissolvida em água, ele abstrai um próton da molécula de água, obtendo o íon amônio:



A mesma situação é observada para as aminas. Por exemplo, a piridina se comporta como uma base fraca em água, sendo representada da seguinte maneira:

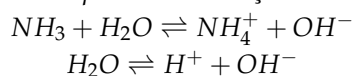


A ionização de uma base fraca pode ser generalizada da seguinte forma:



O mesmo procedimento realizado na determinação do valor de pH para ácidos fracos é utilizado para as bases fracas.

**Exemplo 7.4** Determinar o pH de uma solução de amônia  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .



Balanço de massa

$$0,010 = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (7.15)$$

Balanço de carga

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (7.16)$$

$$K_b = 1,75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (7.17)$$

Fazendo as seguintes considerações de que a  $[\text{H}^+]$  é desprezível, portanto a equação 7.16 será  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ , bem como, a relação concentração inicial é  $\geq 1000 \times K_{eq}$  na equação 7.16, logo a equação 7.17 ficará

$$1,75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,010} \quad (7.18)$$

A concentração de  $[\text{OH}^-] = 4,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e o  $\text{pH} = 10,62$ .

**Exemplo 7.5** Calcule a concentração de todas as espécies existentes em uma solução de piridina a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 7.2 Grau de dissociação

Dois parâmetros descritos para os ácidos fracos são muito importantes: o grau de formação e dissociação. O grau de dissociação é definido da seguinte forma:

$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{C_{HA}}$$

e

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_{HA}}$$

Sendo o  $C_{HA}$  o balanço de massas para o ácido HA:

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

assim

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

$$\frac{1}{\alpha_A} = \frac{[HA] + [A^-]}{[A^-]} \quad (7.19)$$

Sabemos que:

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

A equação acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{[H^+]}{K_a} = \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (7.20)$$

Substituindo a equação 7.20 na equação 7.19 teremos:

$$\alpha_A = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (7.21)$$

Podemos representar a equação 7.21 da seguinte forma também

$$1 - \alpha_A = \alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_{HA}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (7.22)$$

A Figura 7.1 mostra uma curva de distribuição para o ácido acético. Para o valor de pH 4,75 temos:

$$[HAc] = [Ac^-]$$

A partir dessa relação podemos substituir na equação da constante do ácido e obter:

$$k_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

Ou seja,

$$\begin{aligned}k_a &= [H^+] \\ -\log k_a &= -\log [H^+] \\ p k_a &= p H\end{aligned}$$

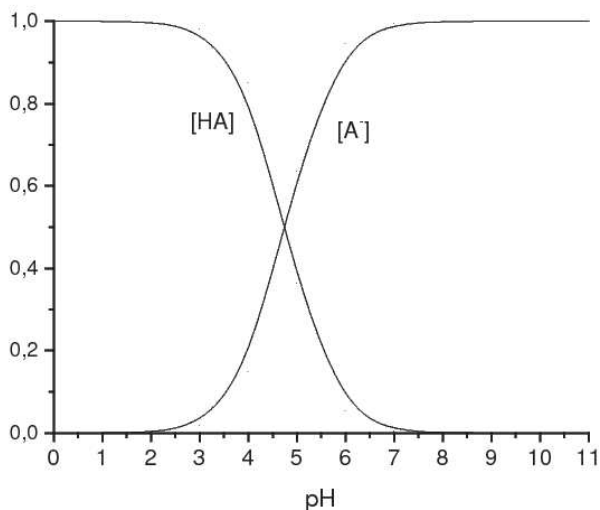


Figura 7.1: Simulação de uma curva de distribuição do ácido acético

**Exemplo 7.6** Uma solução de ácido (HB) com constante  $1,3 \times 10^{-3}$  foi preparada pela adição de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em um litro de água. Antes de completar o volume o pH da solução foi ajustado para 5,0. Pergunta-se: Qual a concentração das espécies protonada (HB) e não-protonada ( $B^+$ )?

Para calcular a concentração das espécies inicialmente teremos que determinar o  $\alpha_B$  ou o  $\alpha_{HB}$  no  $pH = 5,0$  ( $[H^+] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Optamos pela determinação do  $\alpha_B$

$$\alpha_B = \frac{k_a}{k_a + [H^+]} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{1,3 \times 10^{-3} + 10^{-5}} = 0,99$$

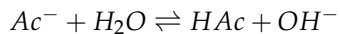
Como

$$\alpha_B = \frac{[B]}{c_a}$$

$$[B] = c_a \cdot \alpha_B = 0,5 \cdot 0,99 = 0,495 \text{ mol L}^{-1}$$

### 7.3 Sal de ácidos e bases fracos

O sal de ácido fraco, por exemplo, o  $NaAc$ , é um eletrólito forte, portanto se dissocia completamente. Mas, o ânion deste sal é uma base forte de Lowry-Bronsted, reagindo com a água formando:



O processo acima possibilita para a elevação de pH. Esta reação é conhecida como hidrólise. O equilíbrio químico para estes sistemas é idêntico aos de bases e ácidos fracos. A constante de equilíbrio pode ser escrita como:

$$K_b = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \quad (7.23)$$

O valor de  $K_b$  pode ser calculado de  $K_a$  do ácido acético e  $K_w$ , para isso é necessário multiplicamos a equação de equilíbrio

$$K_b = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} \quad (7.24)$$

como

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

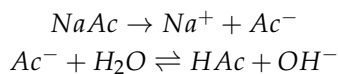
teremos

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad (7.25)$$

no caso do ácido acético

$$K_b = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,70 \times 10^{-10} \quad (7.26)$$

**Exemplo 7.7** Calcule o pH de uma solução de acetato de sódio a 0,10 mol L<sup>-1</sup>.



Balanço de massa

$$0,10 = [Na^+] \quad (7.27)$$

$$0,10 = [HAc] + [Ac^-] \quad (7.28)$$

Balanço de carga

$$[H^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-] \quad (7.29)$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \quad (7.30)$$

Substituindo as equações 7.27 e 7.28 na 7.29, tem-se a seguinte relação:

$$[H^+] + [HAc] = [OH^-] \quad (7.31)$$

Como a solução tem caráter básico, portanto a concentração de  $[H^+] \gg [OH^-]$  a equação 7.31 pode ser expressa como:

$$[HAc] = [OH^-] \quad (7.32)$$

Além disso, a relação da concentração inicial é  $\geq 1000 \times K_{eq}$ , logo a equação 7.28 pode ser reescrita como:

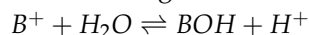
$$0,10 = [Ac^-] \quad (7.33)$$

Relacionando as equações 6.3, 7.30 e 7.32, teremos

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{0,1}} \quad (7.34)$$

Logo, a  $[H^+] = 1,32 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e o  $pH = 8,88$ .

No caso de sais provenientes de ácidos fortes e bases fracas, os sais são completamente dissociados; sendo que os cátions são ácidos de Lowry-Bronsted e se ionizam em água formado:



A constante de hidrólise pode ser representada por

$$K_a = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \quad (7.35)$$

Multiplicando por:

$$K_b = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]} \quad (7.36)$$

como:

$$[H^+][OH^-] = K_w \text{ equação 6.3}$$

e

$$\frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} = \frac{1}{K_b} \quad (7.37)$$

Teremos:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad (7.38)$$

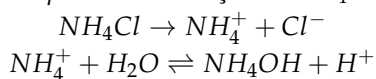
Para determinar o pH, devemos considerar também que  $[H^+]$  e se  $C \gg 1000 K_a$ , teremos

$$\frac{[H^+]^2}{C} = \frac{K_w}{K_b} = K_a \quad (7.39)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}} \quad (7.40)$$

Novamente, se  $C \approx 1000 K_a$ , devemos resolver a equação quadrática.

**Exemplo 7.8** Calcule o pH de uma solução de  $NH_4Cl$  a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ .



Balanço de massa

$$0,25 = [NH_4OH] + [NH_4^+] \quad (7.41)$$

$$0,25 = [Cl^-] \quad (7.42)$$

Balanço de carga

$$[NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad (7.43)$$

Devemos calcular o valor de  $K_a$  para isso podemos utilizar a equação 7.38, assim:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,7 \times 10^{-10} \quad (7.44)$$

Substituindo as equações 7.41 e 7.42 na equação 7.43 teremos:

$$[H^+] = [OH^-] + [NH_4OH] \quad (7.45)$$

Podemos considerar que a  $[OH^-]$  é desprezível logo podemos afirmar que:

$$[H^+] = [NH_4OH] \quad (7.46)$$

Aplicando a relação dada na equação 7.46 na equação de equilíbrio teremos:

$$K_a = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[H^+]^2}{0,25 - [H^+]} \quad (7.47)$$

Como a relação entre a  $K_a$  e a concentração do sal é muito maior do que 1.000 podemos simplificar a equação 7.47 para:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{0,25} \quad (7.48)$$

Agora temos condições de determinar o valor de pH. Assim:

$$[H^+] = \sqrt{5,7 \times 10^{-10} \cdot 0,25} = 1,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad (7.49)$$

Portanto, o valor de pH será 4,92.

## 7.4 Soluções tampão

Em algumas partes da química e, particularmente, na bioquímica é necessário que o valor de pH permaneça constante durante a realização de determinadas reações. Essa situação é alcançada através do

uso das soluções tampão, cujo pH é mantido constante com adição na mesma solução de um ácido ou base fraca com seu par conjugado.

Considere o sistema ácido acético-acetato. O equilíbrio é governado por:



A este sistema são adicionadas determinadas quantidades de ácido acético e acetato de sódio, por exemplo. A concentração de íons  $H^+$ , não é a igual à de acetato, logo ela é dada por:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad (7.50)$$

Tirando o log em ambos os lados da equação 7.50, teremos:

$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} \quad (7.51)$$

ou

$$K_a = \frac{[H^+]C_s}{C_a} \quad (7.52)$$

Para um tampão constituído de uma base fraca e seu ácido conjugado, a expressão que é normalmente utilizada para calcular o valor de pH é:

$$pH = (14 - pK_b) + \log \frac{C_b}{C_s} \quad (7.53)$$

**Exemplo 7.9** Calcule o pH de um tampão preparado pela adição de 10 mL de HAc a 0,10 mol L<sup>-1</sup> e 20 mL de NaAc a 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

Sabemos que o valor de  $pK_a$  para o ácido acético é 4,76, utilizando esse valor na equação 7.51 teremos

$$pH = 4,76 + \log \frac{0,1x\frac{10}{30}}{0,1x\frac{20}{30}} = 4,46 \quad (7.54)$$

**Exemplo 7.10** Uma solução tampão é composta por 0,20 mol L<sup>-1</sup> em ácido acético e acetato de sódio. Calcule a variação de pH quando é adicionado 1,0 mL de HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup> em 10 mL da solução tampão.

Para calcular o valor de pH, nós precisamos calcular as concentrações de e em função da adição de HAc. Logo, teremos:

$$mmol\ de = 0,2x10 + 1,0x0,1 = 2,1$$

$$mmol\ mmol\ de = 0,2x10 - 1,0x0,1 = 1,9\ mmols$$

Utilizando essa relação na equação 7.51, teremos

$$pH = 4,76 + \log \frac{1,9mmols/11mL}{2,1mmols/11mL} = 4,71 \quad (7.55)$$

Se nós compararmos esse valor com o valor de pH de 4,76 para uma solução desse tampão sem a adição de HCl, podemos perceber que ocorreu

uma variação de apenas -0,05; ou seja, praticamente não ocorreu variação no valor de pH.

**Exemplo 7.11** Calcule o volume de amônia concentrada e o peso do cloreto de amônio para preparar 100 mL de um tampão pH 10,0, se a concentração final do sal é 0,200 mol L<sup>-1</sup>.

Primeiramente, devemos calcular a massa de NH<sub>4</sub>Cl necessária para preparar 100 mL de solução 0,20 mol L<sup>-1</sup>. Sabemos que o número de milimols = 0,2x100 = 20,0 milimols. Para calcular a massa basta fazer

$$mg_{NH_4Cl} = 20 \text{ mmols} \times 53,5 \text{ mg mmol}^{-1} = 1,07 \times 10^3 \text{ mg} = 1,07 \text{ g}$$

A concentração de é calculada pela relação dada na equação 7.53.

$$10 = (14 - 4,76) + \log \frac{[NH_3]}{0,200 \text{ mmol L}^{-1}}$$

Logo a [NH<sub>3</sub>] = 1,16 mmol L<sup>-1</sup>

A concentração de uma solução de concentrada é, geralmente, 14,8 mol L<sup>-1</sup>.

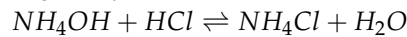
Portanto:

$$100 \text{ mL} \times 1,16 \text{ milimol L}^{-1} = 14,8 \text{ milimol L}^{-1} \times V(\text{mL}) \text{ de NH}_3$$

V = 7,8 mL de NH<sub>3</sub> serão necessários para preparar a solução com valor de pH igual a 10,0.

**Exemplo 7.12** Calcule a variação de pH que deverá ser tomada quando 10 mL de HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup> são adicionados a 30 mL de NH<sub>4</sub>OH a 0,2 mol L<sup>-1</sup>. pK<sub>b</sub> = 4,76.

O reage com o da seguinte forma:



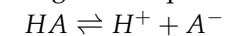
Podemos representar essa reação em termos numéricos da seguinte forma

HCl	NH <sub>4</sub> OH	NH <sub>4</sub> Cl	Situação na reação
10x0,1 mmols	30x0,2 mmols	0	Inicial
0	5 mmols	1 mmol	Final

No equilíbrio, existirá em solução e seu ácido conjugado (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Logo, o valor de pH será calculado pela equação 7.53:

$$pH = 14 - 4,76 + \log \frac{5/4}{1/40} = 9,94$$

A equação acima é chamada Henderson-Hasselbalch, ela é usada para calcular o pH de uma solução de ácido fraco com seu sal. Para o desenvolvimento de uma equação geral, vamos imaginar um sistema hipotético composto pelos seguintes equilíbrios:



Teremos como equações:

$$[H^+][A^-] = K_a[HA] \tag{7.56}$$



$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (7.57)$$

$$[A^-] + [HA] = C_A + C_{HA} \quad (7.58)$$

$$[Na^+] = C_A \quad (7.59)$$

Relacionando as equações 7.57 com as equações 7.58 e 7.59, chegaremos a duas novas equações:

$$[A^-] = C_A + [H^+] - [OH^-] \quad (7.60)$$

e

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] + [OH^-] \quad (7.61)$$

Substituindo as relações para  $[A^-]$  e  $[HA]$  na equação da constante de equilíbrio, teremos a seguinte equação geral:

$$C_A = \frac{(\frac{K_a}{[H^+]} + 1)([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]})}{\frac{K_a C_{HA}}{[H^+]} - 1} \quad (7.62)$$

Em termos práticos podemos utilizar a equação 7.51 para o calcular o valor de pH. O mecanismo de funcionamento da solução tampão pode se explicado da seguinte maneira: o pH é governado pela razão logarítmica das concentrações de sal e ácido

$$pH = constante + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (7.63)$$

Se a solução é diluída, a razão é mantida constante e o pH não varia. Se uma pequena quantidade de ácido forte é adicionada, o seu íon  $H^+$  combina com a mesma quantidade de  $A^-$ , e é formado  $HA$ , devido ao princípio de Le Chatelier. A variação da razão  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  é pequena e portanto o pH varia pouco. Se uma pequena quantidade de base forte é adicionada, ela combina com o  $HA$  e forma uma quantidade equivalente de  $A^-$ . Novamente, a razão  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  varia pouco, da mesma forma o pH.

A quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada sem variar o pH dependerá da capacidade da solução tampão. E isto é determinado pelas concentrações de  $HA$  e  $A^-$ . Em altas concentrações, o sistema sustenta mais a adição de ácido ou de bases fortes. A capacidade do sistema tampão depende também da razão  $\frac{[HA]}{[A^-]}$ . Ela é máxima quando a razão é uma unidade:

$$pH = pK_a + \log \frac{1}{1} = pK_a \quad (7.64)$$

Em geral, a capacidade do tampão é satisfeita em faixa de  $pH = pK_a \pm 1$ .

A capacidade do sistema tampão pode ser definida pelo índice de tampão (b) através da equação:

$$\beta = \frac{dC_{BOH}}{dpH} = -\frac{dC_{HA}}{dpH} \quad (7.65)$$

em que  $dC_{BOH}$  e  $dC_{HA}$  representam o número de mols por litro de base ou ácido, respectivamente, para variar o valor de pH de uma solução tampão.

A fórmula geral para o cálculo do índice de tampão de um ácido fraco  $HA$  é facilmente calculada através dos balanços de carga e de massas. O balanço de carga para uma solução contendo  $C_b$  mols de  $NaOH$  e  $C_a$  mols de  $HCl$  e  $C$  mols total de um ácido fraco com o seu par conjugado, será:

$$[H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-] + [Cl^-] \quad (7.66)$$

O balanço de massas será:

$$C_a = [Cl^-] \quad (7.67)$$

$$C_b = [Na^+] \quad (7.68)$$

$$C = [A^-] + [HA] \quad (7.69)$$

Podemos colocar também a equação da constante de equilíbrio.

$$[H^+] + [A^-] = K_a[HA] \quad (7.70)$$

Combinando as equações 7.69 e 7.70, teremos:

$$[A^-] = \frac{CK_a}{K_a + [H^+]} \quad (7.71)$$

Substituindo as relações dos balanços de massa e a equação 7.71, chega-se:

$$C_b = C_a + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] + \frac{CK_a}{K_a + [H^+]} \quad (7.72)$$

Por definição

$$pH = -\log[H^+] \quad (7.73)$$

Diferenciando a equação 7.73, teremos:

$$pH = -\frac{1}{2,303} \ln[H^+] \quad (7.74)$$

A equação 7.65 pode ser escrita como

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{d[H^+]} \frac{d[H^+]}{dpH} = -2,303[H^+] \frac{dC_b}{d[H^+]} \quad (7.75)$$

Agora, derivando a equação 7.72 em relação a  $[H^+]$  e  $C_b$  com  $C_a$  constante, em seguida substituindo o resultado na equação 7.75, podemos verificar que o índice de tampão será:

$$\beta = 2,303 \left( \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{CK_a[H^+]}{(K_a + [H^+])^2} \right) \quad (7.76)$$

**Exemplo 7.13** Calcule o índice de tampão para uma solução constituída de HAc e NaAc, ambos com concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Nesta solução foi adicionada uma solução de HCl  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

O valor de pH para esse tampão é:

$$pH = 4,76 + \log \frac{0,1}{0,1} = 4,76 \quad (7.77)$$

Já o índice de tampão pode ser determinado pela equação 7.76, sendo assim, teremos:

$$\beta = 2,303 \left( \frac{10^{-14}}{10^{-4,76}} + 10^{-4,76} + \frac{0,1 \times 1,75 \times 10^{-5} \times 10^{-4,76}}{(1,75 \times 10^{-5} + 10^{-4,76})^2} = 5,76 \times 10^{-2} \right) \quad (7.78)$$

Agora podemos substituir esse valor na equação 7.65, em que:

$$\beta = -\frac{dC_a}{dpH} = -\frac{\Delta C_a}{\Delta pH} \quad (7.79)$$

$$\Delta pH = -\frac{10^{-3}}{5,76 \times 10^{-2}} = -0,017 \quad (7.80)$$

A adição de HCl provocará uma variação de pH de  $pH = 4,76 - 0,017 = 4,78$  no pH do tampão.

A Figura 6.3 mostra o comportamento do índice de tampão para um tampão composto de ácido acético e acetato de sódio. Podemos notar que a capacidade de tamponamento aumenta é medida que a concentração de HAc e NaAc também aumenta.

## 7.5 Exercícios

Calcule o valor de pH para:

1. ácido acético  $5,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
2. ácido acético  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$
3. HCN  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

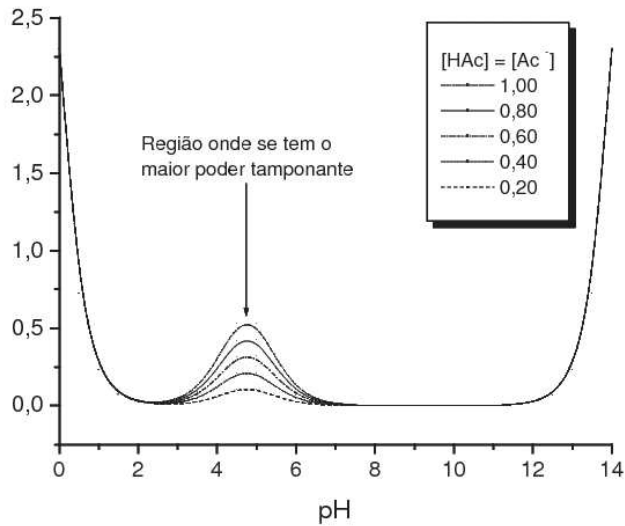


Figura 7.2: Variação do índice de tampão em função do pH. Cada curva representa a variação do índice de tampão em determinado valor de concentração de ácido acético e acetato de sódio. As duas concentrações do ácido e do seu sal são iguais

4.  $HF\ 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$
5. ácido acético  $10^{-6}\ mol\ L^{-1}$
6.  $HOCl\ 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$
7.  $NaCN\ 0,25\ mol\ L^{-1}$
8.  $NaF\ 5,0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$
9. Acetato de sódio  $10^{-3}\ mol\ L^{-1}$
10. Cloreto de amônio  $4,0 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$
11.  $NaHSO_4\ 0,1\ mol\ L^{-1}$
12. ácido acético  $2,5 \times 10^{-3}\ mol$  e  $2,0 \times 10^{-2}\ mol$  em um litro de água
13. Piridina  $10^{-2}$  e  $HCl\ 5,0 \times 10^{-3}\ mol$  em um litro de água.  $K_b = 1,4 \times 10^{-9}$
14.  $NH_3\ 10^{-5}\ mol$  e  $NH_4Cl\ 2,0 \times 10^{-5}\ mol$  em um litro de água
15. O grupo imidazol,  $C_3H_4N_2$ , é um importante constituinte de algumas enzimas que catalisam reações hidrolíticas. O imidazol é uma base que se ioniza, da seguinte forma:
 
$$C_3H_4N_2 + H_2O \rightleftharpoons C_3H_5N_2^+ + OH^-$$
 cujo valor de  $pK_a = 6,91$ . Determine o valor de pH para uma solução  $0,01\ mol\ L^{-1}$  de imidazol.
16. Uma solução foi preparada da seguinte forma: mistura de 2,20 g de  $KIO_3$  e 1,80 g de  $HIO_3$  em 100 mL. Depois de misturados, o valor de pH foi determinado. Sendo encontrados o  $pH = 1,32$ . Calcule o valor da constante de ionização do  $HIO_3$ .

17. Qual é o pH de uma solução que é preparada através da dissolução de 9,20 g de ácido láctico ( $90,08 \text{ g mol}^{-1}$ ) em 1 L.
18. Quais são os valores de pH de:
  - a. Uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$
  - b. Uma solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio.
19. O pH de um ácido acético é 3,26. Qual é a concentração de ácido acético?
20. Calcule o pH de uma solução de ácido iódico a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .
21. Encontre a concentração de todas as espécies de uma solução de piridina se o pH da solução for 7,55.
22. Calcule o pH de uma solução tampão preparado pela adição de 10 mL de ácido acético a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e 20 mL de acetato de sódio a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .
23. Calcule o pH de uma solução preparada pela adição de 25 mL de  $\text{NaOH}$  a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em 30 mL de ácido acético a  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ .
24. Uma solução tampão foi preparada com  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético e acetato de sódio. Calcule a variação de pH se forem adicionados 1,0 mL de  $\text{HCl}$  a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .
25. Calcule o volume de amônia concentrada ( $14,8 \text{ mol L}^{-1}$ ) e a massa do para se preparar 10 mL de uma solução tampão pH 10. A concentração final do sal deverá ser  $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ .
26. Uma amina,  $\text{RNH}_3$ , tem um  $pK_b$  de 4,20. Qual é o pH de uma solução desta base a  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ?
27. Calcule o pH de uma solução de  $\text{NaCN}$  a  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .
28. Calcule o pH da solução obtida pela adição de 12,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  e 6,0 mL de  $\text{NH}_4^+$  a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .
29. Calcule o pH de uma solução preparada com adição de ácido fórmico a  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  e formiato de sódio a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .
30. Um tampão ácido-acético-acetato de sódio de pH 5,00, em que a concentração de  $\text{NaAc}$  é  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule o pH depois da adição de 10 mL de  $\text{NaOH}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em 100 mL de solução tampão.
31. O Tris(hidroximetil)aminometano [ $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$  – Tris, ou THAM] é uma base fraca frequentemente usada para preparar tampões em bioquímica. Se  $K_b$  é  $1,2 \times 10^{-6}$  e  $pK_b$  é 5,92, qual é a massa de THAM necessária para que sejam utilizadas 100 mL de  $\text{HCl}$  a  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  no preparo de 1 L de solução tampão pH 7,40?

32. Para preparar um tampão fórmico ( $HCOOH/NaHCOO$ ), misturam-se 100 mL de solução  $23 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fórmico com 3 mL de solução  $15 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaOH$ . Calcular o pH da mistura.
33. Quantos mL de uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaAc$  se devem adicionar a 100 mL de uma solução  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $HAc$  para obter um tampão cujo pH seja 4,0?
34. Se as concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$  são desprezíveis mostre que:

$$\beta = 2,303 \frac{C_A C_{HA}}{C_A + C_{HA}}$$

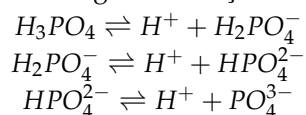
Considerando a concentração  $C_{HA}$  da espécie  $HA$  e  $C_A$  para  $A^-$ .



## 8

## Ácidos Polipróticos

Os ácidos polipróticos são ácidos que se ionizam liberando mais que um próton. O ácido fosfórico é um ácido tipicamente poliprótico. Em solução aquosa ocorrem as seguintes reações:



$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,11 \times 10^{-3} \quad (8.1)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,32 \times 10^{-8} \quad (8.2)$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,5 \times 10^{-11} \quad (8.3)$$

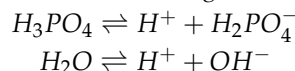
O cálculo da concentração de  $H^+$  de uma solução de um ácido poliprótico é complicado pela existência de várias etapas de dissociação. Um aspecto simplificador é o fato de as sucessivas etapas de dissociação serem reprimidas pelo  $H^+$  formado na primeira etapa. Uma outra simplificação se baseia nos valores decrescentes das sucessivas constantes de ionização. Em geral, o decréscimo é tão acentuado que somente a primeira dissociação precisa ser considerada nos cálculos. Este efeito é devido aos fatores eletrostáticos e estatísticos. Em virtude da atração eletrostática, a remoção de prótons sucessivas vezes de uma espécie  $H_nA$  é mais difícil. Do ponto de vista estatístico, compreende-se que, na primeira etapa da dissociação de  $H_nA$ , há  $n$  chances para um próton deixar a molécula, desde que sejam equivalentes todos os átomos de hidrogênio, mas há uma chance para a recombinação; a segunda etapa, as referidas chances são  $(n-1)$  e  $2$ , respectivamente. Assim, no caso de um ácido diprótico a relação  $\frac{K_1}{K_2}$ , quanto ao aspecto estatístico é que prevalece, pois as sucessivas constantes de ionização de ácidos dipróticos, na maioria dos casos,



diferem em extensão muito maior do que o efeito estatístico pode determinar sozinho. Há, porém, ácidos dipróticos cujas constantes de ionização não diferem grandemente, por exemplo, no caso do ácido succínico  $K_1 = 6,2 \times 10^{-5}$  e  $K_2 = 2,3 \times 10^{-6}$ .

**Exemplo 8.1** Calcule o pH de uma solução de  $H_3PO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Ao compararmos os valores das constantes do  $H_3PO_4$ , podemos perceber que  $K_{a1}$  é muito maior do que as duas constantes desse ácido. Sendo assim, para calcular o pH devemos considerar a seguinte reação:



Balanço de massa

$$0,1 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-]$$

Balanço de carga

$$[H^+] = [H_2PO_4^-] + [OH^-]$$

Podemos considerar que

$$[H^+] = [H_2PO_4^-]$$

Como a relação entre as concentrações do ácido e  $K_{a1}$  é aproximadamente 100. Desta forma, não podemos desconsiderar a  $[H_2PO_4^-]$ . Sendo assim, teremos:

$$7,11 \times 10^{-3} = \frac{[H^+]^2}{0,1 - [H^+]}$$

Ou seja:

$$[H^+]^2 + 7,11 \times 10^{-3} [H^+] - 7,11 \times 10^{-4} = 0$$

Sendo o  $pH = 1,63$

**Exemplo 8.2** Calcule a concentração de íons  $HS^-$  e  $S^{2-}$  numa solução saturada de gás sulfídrico, cuja concentração é de  $0,1075 \text{ mol L}^{-1}$

As constantes de dissociação do gás sulfídrico são:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9,6 \times 10^{-8}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \times 10^{-14}$$

Como a segunda constante de ionização é muito pequena, o que implica em afirmar que o valor de  $[S^{2-}]$  é muito extremamente pequeno. Assim,

somente a primeira ionização é representativa no equilíbrio. Além disso, podemos aplicar a seguinte consideração:

$$[H^+] = [HS^-]$$

Outra consideração plausível é que o grau de ionização do  $H_2S$  pode ser considerado desprezível. Logo:

$$[H_2S] = 0,1 \text{ molL}^{-1}$$

Combinando as equações temos

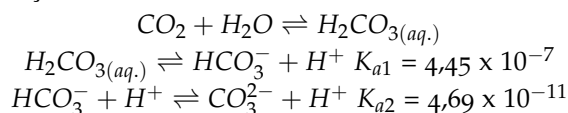
$$[HS^-] = \sqrt{k_{a1}[H_2S]} = \sqrt{9,6 \times 10^{-8} \cdot 0,1075} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

A partir daí, podemos calcular a  $[S^{2-}]$ :

$$[S^{2-}] = k_{a2} \frac{[HS^-]}{[H^+]} = 1,3 \times 10^{-14} \frac{1,02 \times 10^{-4}}{1,02 \times 10^{-4}} = 1,3 \times 10^{-14} \text{ molL}^{-1}$$

### Qual deve ser o pH da água de uma chuva?

Se nós pensamos em água pura, a resposta para essa pergunta seria 7,0 e atribuiríamos outros valores à poluição. Porém, devemos pensar que na atmosfera existe uma considerável quantidade de  $CO_2$ . Portanto, para respondemos à pergunta devemos considerar as seguintes reações:



Em termos de modificação do valor de pH da água, o segundo equilíbrio não contribuirá significativamente por causa do valor de sua constante. Podemos considerar que:

$$[H^+] = [HCO_3^-]$$

Assim, o pH da água da chuva poderá ser calculado, utilizando a seguinte equação:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]} \quad (a)$$

é necessário, no entanto, encontrar a  $[H_2CO_3]$ , que podemos determinar utilizando a pressão parcial de na atmosfera. A concentração normalmente é calculada usando a constante de Henry:

$$K_H = \frac{[H_2CO_3]}{pCO_2} \quad (b)$$

Substituindo a equação (b) na equação (a), teremos:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{K_H pCO_2}$$

ou

$$[H^+] = \sqrt{K_H \cdot K_{a1} pCO_2}$$

Se nós assumimos que a pressão parcial do na atmosfera é em média  $3,6 \times 10^{-4}$  atm, constante de Henry para essas condições é 0,034, então o valor de pH na água da chuva seria:

$$[H^+] = \sqrt{0,034 \times 4,45 \times 10^{-7} \times 3,6 \times 10^{-4}} = 2,33 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5,63$$

### 8.1 Diagrama de distribuição

É frequentemente importante saber descrever como variam as espécies ácido-básicas em função do pH. No caso de um ácido monoprótico fraco, a distribuição envolve apenas as espécies  $HA$  e  $A^-$ , e o tratamento matemático é simples. Entretanto, quando se trata de um ácido poliprótico, o número das espécies envolvidas é maior e o problema se torna mais complexo. A maneira mais simples para determinar as concentrações de várias espécies presentes em uma solução de um ácido poliprótico consiste em começar definindo um conjunto de valores para representar as frações da concentração total correspondentes às reações em questão.

No exemplo seguinte será demonstrado os procedimentos e cálculos para a construção do diagrama de distribuição do ácido fosfórico. Para isso é necessário calcular as frações de ácido fosfórico, presentes em uma solução em função do pH. As constantes de equilíbrio são:

$$[H^+][H_2PO_4^-] = K_1[H_3PO_4] \quad (8.4)$$

$$[H^+][HPO_4^{2-}] = K_2[H_2PO_4^-] \quad (8.5)$$

$$[H^+][PO_4^{3-}] = K_3[HPO_4^{2-}] \quad (8.6)$$

em solução, teremos que as concentrações das espécies provenientes da dissociação do ácido fosfórico podem ser representadas pelo balanço de massa:

$$C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad (8.7)$$

C é a concentração inicial de ácido fosfórico. A fração molar de cada espécie é a razão da espécie de interesse por C, por exemplo:

$$\alpha_0 = \frac{H_3PO_4}{C} \quad (8.8)$$

O índice de representa o número de próton dissociado de cada molécula do ácido.

Para evoluirmos os cálculos, devemos substituir a equação 8.7 em 8.8:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]} \quad (8.9)$$

rearranjando a equação 8.9 tem-se

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{C}{[H_3PO_4]} = 1 + \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} + \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} + \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} \quad (8.10)$$

Da equação 8.4 teremos:

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{K_1}{[H^+]} \quad (8.11)$$

Multiplicando a equação 8.5 pela equação 8.11, teremos:

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \quad (8.12)$$

Multiplicando a equação 8.6 pela Equação 8.12, teremos

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3} \quad (8.13)$$

Substituindo as equações 8.11, 8.12 e 8.13 em 8.10, teremos:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C} = \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3} \right)^{-1} \quad (8.14)$$

Podemos reescrever a equação 8.14 da seguinte forma:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (8.15)$$

Combinando a equação 8.15 na relação encontramos  $\alpha_2$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C} = \alpha_0 \frac{K_1}{[H^+]} \quad (8.16)$$

Combinando a equação 8.16 na relação, poderemos determinar o  $\alpha_3$  da seguinte forma:

$$\alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C} = \alpha_0 \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \quad (8.17)$$

Finalmente, combinando a equação 8.17 na relação:

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C} = \alpha_0 \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3} \quad (8.18)$$

Note que

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1 \quad (8.19)$$

A simulação do comportamento das espécies do  $H_3PO_4$  está representada na Figura 8.1. A espécie  $H_3PO_4$  só existe praticamente até o pH 4,0. Já a espécie  $H_2PO_4^-$  está presente do pH 0,0 até 9,0, aproximadamente. Por sua vez, a espécie  $PO_4^{3-}$  do pH 10,0 até 14,0. No pH 2,15 temos que  $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$ , neste ponto o  $pH = pK_{a1}$ . O mesmo pode ser observado para os valores de pH 7,2 e 12,3 que correspondem às constantes  $pK_2$  e  $pK_3$ , respectivamente.

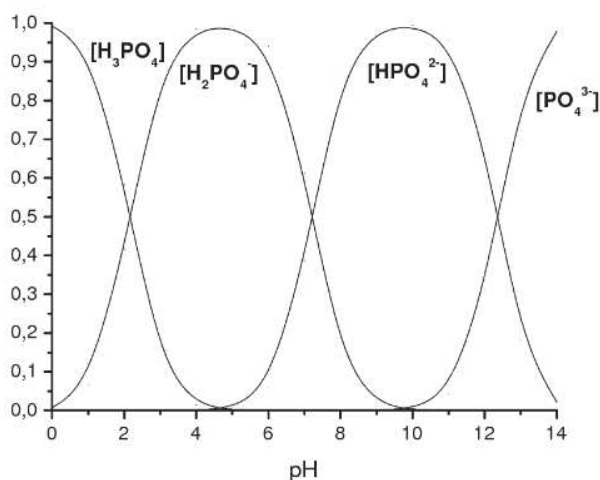
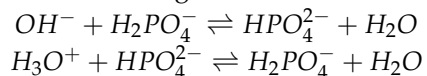


Figura 8.1: Curva de distribuição das espécies de ácido fosfórico

### Tampão Natural

Sistemas tampão ajudam a manter constante o pH de fluidos corporais. Dentro de células, o sistema tampão "fosfato" é o mais importante. Os dois componentes são o íon hidrogenofosfato  $HPO_4^{2-}$  e o dihidrogenofosfato  $H_2PO_4^-$ . Eles dependendo das condições do meio, se comportam nas células da seguinte maneira:



No caso do fluxo sanguíneo, o sistema tampão é constituído de uma série de reações, envolvendo o ácido carbônico. Os tampões do plasma sanguíneo são as primeiras defesas do corpo contra mudan-

ças de pH interno. O seu papel é manter o pH sanguíneo dentro do limite de 7,35 a 7,45. Se o pH do sangue de uma pessoa cai abaixo 7,35, diz-se que ela está com acidose, ou baixo pH sanguíneo. Agora, se quando o pH sobre além de 7,45 diz-se que ela está com alcalose, ou alto pH sanguíneo.

**Exemplo 8.3** Calcule a concentração de  $[H_3PO_4]$ ,  $[H_2PO_4^-]$ ,  $[HPO_4^{2-}]$  e  $[PO_4^{3-}]$  em uma solução de  $[H_3PO_4]$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no pH 3,0 ( $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Para esse cálculo a equação 8.15:

$$\alpha_0 = \frac{(10^{-3})^3}{(10^{-3})^3 + 1,1 \times 10^{-2} \cdot (10^{-3})^2 + 1,1 \times 10^{-27} \cdot 5 \times 10^{-8} 10^{-3} + 1,1 \times 10^{-27} \cdot 5 \times 10^{-8} \cdot 4,5 \times 10^{-11}} \quad (8.20)$$

$$\alpha_0 = 8,3 \times 10^{-2} \quad (8.21)$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_{H_3PO_4}} \quad (8.22)$$

$$[H_3PO_4] = \alpha_0 \cdot C_{H_3PO_4} = 8,3 \times 10^{-2} \cdot 0,1 = 8,3 \times 10^{-3} \quad (8.23)$$

Podemos calcular as outras concentrações da mesma forma:

$$\alpha_1 = 0,92$$

$$[H_2PO_4^-] = C_{H_3PO_4} \cdot \alpha_1 = 0,1 \times 0,92 = 9,2 \times 10^{-2} \quad (8.24)$$

$$\alpha_2 = 6,9 \times 10^{-5}$$

$$[HPO_4^{2-}] = C_{H_3PO_4} \cdot \alpha_2 = 0,1 \times 6,9 \times 10^{-5} = 6,9 \times 10^{-6} \quad (8.25)$$

$$\alpha_3 = 3,3 \times 10^{-14}$$

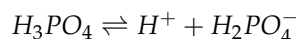
$$[PO_4^{3-}] = C_{H_3PO_4} \cdot \alpha_3 = 0,1 \times 3,3 \times 10^{-14} = 3,3 \times 10^{-15} \quad (8.26)$$

## 8.2 Tampão de ácidos polipróticos

Dois sistemas tampão podem ser preparados de ácido fracos dipróticos e seus sais. O primeiro consiste do ácido  $H_2A$  e sua base conjugada  $HA^-$ , e o segundo pode ser feito utilizando o ácido  $HA^-$  e sua base conjugada  $A^{2-}$ . O pH do último sistema é maior do que o primeiro, pois a constante de ionização  $HA^-$  é, geralmente maior do que a do  $H_2A$ .

O tratamento matemático dos dois sistemas em conjunto é com-

plicado, no entanto, utilizando-se algumas considerações pode ser realizado o cálculo facilmente com suposição simples, levando-se em conta apenas as concentrações de  $H^+$ . Assim, para preparar um tampão de  $H_2A$  e  $HA^-$ , a dissociação de  $HA^-$  para  $A^{2-}$  é desprezada, e os cálculos são baseados somente na primeira constante de ionização, com estas simplificações, o cálculo da concentração de  $H^+$  é praticamente o mesmo de um tampão de ácido monoprótico. O equilíbrio principal é



A dissociação de  $H_2PO_4^-$  é considerada desprezível, pois  $[HPO_4^{2-}]$  e  $[PO_4^{3-}] \ll$  ou  $[H_3PO_4]$ .

**Exemplo 8.4** Vamos supor que em uma solução exista  $[H_3PO_4] = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[H_2PO_4^-] = 1,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Qual é o valor de pH desse tampão?

$$[H^+] = \frac{7,11 \times 10^{-3} [H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$[H^+] = \frac{7,11 \times 10^{-3} \times 2,00}{1,50} = 9,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Agora, se nós utilizarmos a expressão para  $K_2$  para mostrar que  $[HPO_4^{2-}]$  pode ser desprezada

$$K_2 = 6,34 \times 10^{-8} \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Ou seja, nossa suposição é válida. Note que  $[PO_4^{3-}]$  é muito menor que  $[HPO_4^{2-}]$ .

O valor de  $\text{pH} = 2,02$ .

**Exemplo 8.5** Calcule a concentração de íon  $[H^+]$  existente em um tampão composto de fitalato ácido de potássio (KHP)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e fitalato de potássio ( $K_2P$ )  $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ .

A reação para esse sistema é



Com a seguinte constante:

$$K_2 = 3,9 \times 10^{-6} = \frac{[H^+][P^{2-}]}{[HP^-]}$$

Podemos considerar que a concentração de  $H_2P$  na solução é desprezível.

A princípio as concentrações de  $[HP^-]$  e  $[P^{2-}]$  serão:

$$[HP^-] \simeq C_{KHP} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

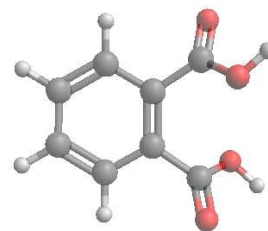


Figura 8.2: Estrutura do fitalato de potássio

$$[P^{2-}] \simeq C_{K_2P} = 0,150 \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo essas relações na equação de equilíbrio, teremos que:

$$[H^+] = \frac{3,9 \times 10^{-6}}{0,150} = 1,30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Para verificar a suposição de que a concentração de  $H_2P$  é desprezível, devemos fazer:

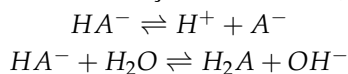
$$K_1 = 1,12 \times 10^{-3} = \frac{1,30 \times 10^{-6} \cdot 0,0500}{[H_2P]}$$

$$[H_2P] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Este resultado mostra que a concentração de  $[H_2P]$  é muito menor que as concentrações de  $[HP^-]$  e  $[P^{2-}]$ . Portanto, nossa suposição é válida.

### 8.3 Sais de ácidos polipróticos

Vamos supor que, em uma solução de  $NaHA$ , exista a espécie  $HA^-$ . Esta espécie pode sofrer a ionização ou hidrólise, conforme:



A proporção das espécies predominantes em solução dependerá da magnitude das constantes de equilíbrio:

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (8.27)$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \quad (8.28)$$

Para se deduzir uma equação geral, em cada situação podemos usar o seguinte balanço de massa:

$$C_{HA} = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \quad (8.29)$$

$$C_{HA^-} = [Na^+] \quad (8.30)$$

E o balanço de carga

$$[Na^+] + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad (8.31)$$

Substituindo a equação 8.30 em 8.31, chegaremos em:

$$C_{HA^-} + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad (8.32)$$



Fazendo uma relação entre as equações 8.32 e 8.29, teremos:

$$[H^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \quad (8.33)$$

Sabemos que  $K_w = [H^+][OH^-]$  (equação 6.3) e que

$$[H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} \quad (8.34)$$

Bem como:

$$[A^{2-}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} \quad (8.35)$$

Substituindo as equações 6.3, 8.34 e 8.35 em 8.33 a equação ficará:

$$[H^+] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} \quad (8.36)$$

Rearranjando a equação 8.36

$$[H^+]^2 = K_2[HA^-] + K_w - \frac{[H^+]^2[HA^-]}{K_1} \quad (8.37)$$

Isolando o  $[H^+]$  obteremos:

$$[H^+]^2 \left( \frac{[HA^-]}{K_1} + 1 \right) = K_2[HA^-] + K_w \quad (8.38)$$

Finalmente a concentração de  $[H^+]$  será assim representada:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2[HA^-] + K_w}{1 + \frac{[HA^-]}{K_1}}} \quad (8.39)$$

Na maioria das vezes, nós poderemos fazer a seguinte aproximação:

$$[HA^-] \simeq C_{NaHA} \quad (8.40)$$

Sendo assim, a equação 8.39 ficará:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 C_{NaHA} + K_w}{1 + \frac{C_{NaHA}}{K_1}}} \quad (8.41)$$

É importante entender que a aproximação da equação 8.41 só é válida quando a  $[HA^-]$  é muito maior que as constantes de equilíbrio do ácido. Essa suposição não é válida para soluções muito diluídas de  $NaHA$  ou quando  $K_2$  ou  $\frac{K_w}{K_1}$  for relativamente muito alta.

Normalmente a razão  $\frac{C_{NaHA}}{K_1}$  é muito maior que 1 e  $K_2 x C_{NaHA}$  maior que  $K_w$ . Nestes casos, podemos simplificar a equação 8.41 da seguinte forma:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (8.42)$$

**Exemplo 8.6** Calcule a concentração de  $[H^+]$  em uma solução de  $NaHCO_3$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .

Verificando os valores das constantes de equilíbrio  $K_1 = 4,45 \times 10^{-7}$  e  $K_2 = 4,69 \times 10^{-11}$ , observaremos que poderemos utilizar a equação 8.42.

Assim a concentração de  $[H^+]$  será:

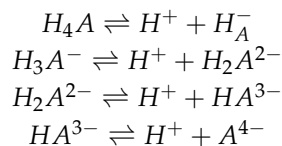
$$[H^+] = \sqrt{4,45 \times 10^{-7} \times 4,69 \times 10^{-11}} = 4,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \quad (8.43)$$

**Exemplo 8.7** Calcule a concentração de  $[H^+]$  em uma solução de  $Na_2PO_4$   $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 8.4 Exercícios

1. Calcule o pH de uma solução de ácido fosfórico a  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .
2. Calcule as concentrações de equilíbrio das espécies de ácido fosfórico a  $0,10$  em pH  $3,00$ .
3. Qual é o pH de uma solução de ácido fitalico ( $H_2P$ ) a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ?
4. Calcule o pH de uma solução de  $H_2C_2O_4$  a  $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ .
5. O primeiro próton do  $H_2SO_4$  é completamente ionizado, mas o segundo é somente parcialmente ionizado, com constante de  $1,2 \times 10^{-2}$ . Calcule a concentração de  $H^+$  em uma solução de  $H_2SO_4$  a  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ .
6. Se  $25 \text{ mL}$  de uma solução de  $NaOH$  a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  são adicionados a  $20 \text{ mL}$  de ácido bórico a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , qual é o pH da solução resultante?
7. Calcule o pH de uma solução a  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  em:
  - a.  $H_2C_2O_4$
  - b.  $H_2S$
  - c.  $H_4IO_6$
8. Qual é o  $[S^{2-}]$  em uma solução  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  de  $H_2S$ , cujo pH é  $4,20$ ?
9.  $K_1$  e  $K_2$  para o ácido oxálico são  $1,42 \times 10^{-3}$  e  $2,01 \times 10^{-6}$ , respectivamente. Calcule a concentração de  $[OH^-]$  em uma solução  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Na_2C_2O_4$ .

10. Qual é a  $[SO_4^{2-}]$  em uma solução de  $H_2SO_4$   $0,006 \text{ mol L}^{-1}$ ?
11. Etilenodiamina,  $NH_2C_2H_2NH_2$ , é uma base que pode receber um ou dois prótons. Os valores de  $pK_b$  para a reação da base são 4,07 e 7,15, respectivamente. Em uma solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , qual é o valor de pH?
12. Qual é o  $[CO_3^{2-}]$  em uma solução  $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Na_2CO_3$  após as reações de hidrólise terem atingido o equilíbrio?
13. Calcule o pH de uma solução  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaH_2PO_4$  e  $Na_3PO_4$  de  $0,0020 \text{ mol L}^{-1}$ .
14. Uma solução tampão de pH 6,70 pode ser preparada usando-se soluções de  $NaH_2PO_4$  e  $Na_2HPO_4$ . Se for pesado  $0,0050 \text{ mol}$  de  $NaH_2PO_4$ , quanto de  $Na_2PO_4$  deve ser usado para preparar  $1,0 \text{ L}$  de solução?
15. Identifique os principais pares conjugados ácido/base e calcule a sua razão de concentração para o pH 6,0.
- $H_2SO_4$
  - ácido cítrico
  - ácido malônico
16. Quais são os pares conjugados e a razão de concentração no pH 9,00 de:
- $H_2S$
  - $H_3AsO_4$
  - $H_2CO_3$ .
17. Quantos gramas de  $Na_HPO_4 \cdot 2H_2O$  devem ser pesado para ser adicionado a  $400 \text{ mL}$  de  $H_3PO_4$   $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ ; de tal forma que o pH da solução resultante seja 4,30.
18. Uma solução de  $H_3PO_4$  foi preparada diluindo-se  $0,1 \text{ mL}$  de ácido concentrado para  $1,0 \text{ L}$  com água destilada, o pH da solução foi rigorosamente ajustado para 8,0. Calcule a concentração do íon  $PO_4^{3-}$  na referida solução. Obs) Considere que, para o ajuste do pH, não houve variação de volume.
19. Em uma solução preparada a partir do ácido  $H_4A$  e cujo pH é 9,0, calcule as frações molares das espécies  $H_2A^{2-}$ ,  $HA^{3-}$  e  $A^{4-}$ .  
Dados:

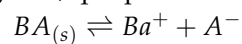


## 9

### *Equilíbrio de solubilidade*

Quando se agita um eletrólito pouco solúvel até resultar uma solução saturada se estabelece um equilíbrio entre a fase sólida e os respectivos íons em solução.

Considere-se, primeiramente, o caso de um sal pouco solúvel BA. A solução saturada em contato com um excesso do sal envolve um equilíbrio iônico heterogêneo, que pode ser assim representado:

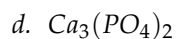
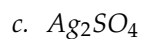
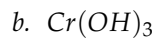
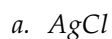


Para uma situação de temperatura constante, a correspondente constante de equilíbrio é:

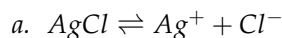
$$K_{ps} = [B^+][A^-] \quad (9.1)$$

em que  $K_{ps}$  é a constante do produto de solubilidade.

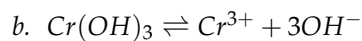
**Exemplo 9.1** *Escreva a expressão para a constante de solubilidade*



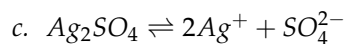
## Solução



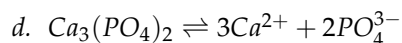
$$k_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$



$$k_{ps} = [Cr^{3+}][OH^-]^3$$



$$k_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$$



$$k_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

São solúveis quase todos os	Exceção
$NO_3^-$	
$NO_2^-$	
$Ac^-$	$Ag^+$
Sais dos metais alcalinos	
Sais de amônio	
São pouco solúveis quase todos os	Exceção
$F^-$	$NH_4^+$ , alcalinos, $Ag^+$ , $Al^{3+}$ , $Hg_2^{2+}$ , $Sr^{2+}$
$S^{2-}$	$NH_4^+$ , alcalinos e alcalinos terrosos
$SO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $AsO_4^{3-}$ , $CO_3^{2-}$	$NH_4^+$ e alcalinos
Óxidos e hidróxidos	Alcalinos, $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ e $Ca^{2+}$
São pouco solúveis os	
$Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ e $SCN^-$ de $Ag^+$ e	
São pouco solúveis os	
$SO_4^{2-}$ de $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Ca^{2+}$	

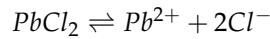
Tabela 9.1: Regra útil de solubilidade em água

## 9.1 Previsão de precipitação

Numa solução saturada de um sólido iônico o equilíbrio é definido pelo produto de solubilidade,  $K_{ps}$ . Se o produto das concentrações dos íons for menor do que o  $K_{ps}$  a solução não está saturada. Se ele for superior ao  $K_{ps}$  a solução está supersaturada, e a precipitação deve ocorrer para restabelecer as condições de equilíbrio. Como consequência, o  $K_{ps}$  pode ser usado como uma referência para saber se numa dada mistura de soluções haverá ou não formação de precipi-

tado. O problema consiste em calcular o produto das concentrações dos íons na mistura (o produto iônico) e compará-lo com o  $K_{ps}$ .

**Exemplo 9.2** *Haverá formação de precipitado se misturarmos 100 mL de solução 0,100 mol L<sup>-1</sup> de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> com 100 mL de solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de NaCl.*



*A concentração de cada íon na mistura será*

$$[Cl^-] = \frac{0,10 \times 100}{100 + 100} = 0,05 \text{ mol L}^{-1} \quad (9.2)$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{0,10 \times 100}{100 + 100} \quad (9.3)$$

*o produto iônico é*

$$P.I. = [Cl^-]^2 [Pb^{2+}] = (5,0 \times 10^{-2})^2 \cdot 5,0 \times 10^{-3} = 1,25 \times 10^{-5}$$

*como o produto iônico é menor do que o  $K_{ps}$ , pode-se concluir que a solução não está saturada e, portanto, não ocorrerá a precipitação.*

**Exemplo 9.3** *Qual deve ser a menor concentração de cloreto necessária para iniciar a precipitação dos íons Pb<sup>2+</sup> do exemplo anterior na forma de PbCl<sub>2</sub>?*

*A solução estará saturada quando*

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

*Esta condição será alcançada se*

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]}}$$

$$[Cl^-] = \frac{1,6 \times 10^{-5}}{5,0 \times 10^{-3}} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

*Para iniciar a precipitação, a concentração de cloreto deve ser maior do que 0,057 mol L<sup>-1</sup>. Esta também é a maior concentração de cloreto que pode existir na solução sem que ocorra a precipitação.*

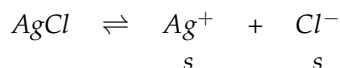
## 9.2 Cálculo de solubilidade

Embora várias reações paralelas sejam possíveis quando um sólido iônico se dissolve formando uma solução diluída, como acontece com os sólidos iônicos pouco solúveis. Os cálculos de solubilidade podem ser feitos usando apenas o produto de solubilidade. Para tanto, a solubilidade do sal deve ser relacionada com a concentração dos íons

que aparecem na expressão do  $K_{ps}$ , e isso pode ser feito pelo balanço de massa em relação a cada íon.

**Exemplo 9.4** Calcule a estabilidade do AgCl em uma solução saturada

O AgCl se dissocia em água da seguinte forma



em que  $s$  representa a solubilidade do sal. Assim, o balanço de massa será dado por

$$[\text{Ag}^+] = s$$

$$[\text{Cl}^-] = s$$

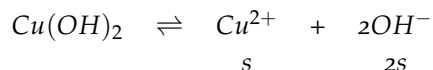
Substituindo as concentrações de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na expressão da constante de equilíbrio teremos

$$k_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$$

Então, a solubilidade do AgCl será

$$s = \sqrt{k_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 9.5** Qual a solubilidade do hidróxido de cobre (II)?



O balanço de massa será dado por

$$[\text{Cu}^{2+}] = s$$

$$[\text{OH}^-] = 2s$$

Substituindo na expressão de equilíbrio

$$k_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

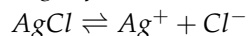
$$s = \sqrt[3]{\frac{k_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,8 \times 10^{-20}}{4}} = 2,29 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 9.6** Solubilidade de AgCl a 25 °C é 0,000194 g por 100 mL. A massa molecular do composto é 143,32. Calcular a solubilidade molar e a constante dos produtos de solubilidade.

Primeiramente devemos calcular a concentração em mol L<sup>-1</sup> do que será dada por:

$$[\text{AgCl}] = \frac{m}{Ar \cdot V} = \frac{0,000194}{143,32 \times 0,1} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando que todo o AgCl foi dissolvido teremos:



Sendo que  $[Ag^+] = [Cl^-] = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e aplicando a equação 9.1 teremos:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,35 \times 10^{-5} \cdot 1,35 \times 10^{-5} = 1,82 \times 10^{-10}$$

**Exemplo 9.7** Constante do produto de solubilidade do  $Ba(IO_3)_2$  a  $25^\circ C$   $1,25 \times 10^{-9}$ . Calcular a solubilidade molar. O balanço de massa para esse sistema é dado por:

$$[Ba^{2+}] = S$$

e

$$[IO_3^-] = S$$

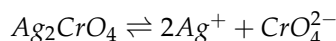
Substituindo as concentrações de  $[Ba^{2+}]$  e  $[IO_3^-]$  na equação de equilíbrio, podemos calcular a solubilidade desse composto. Logo:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,25 \times 10^{-9}}{4}} = 6,78 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

### 9.2.1 Efeito do íon comum

Em geral, a solubilidade de um eletrólito pouco solúvel é maior em água pura do que em presença de um dos íons comuns do eletrólito. O efeito do íon comum, como é chamado, é previsto pela lei de Le Chatelier. Entretanto, ele pode ser quantitativamente tratado à luz do princípio do produto de solubilidade. Considere-se, por exemplo, uma solução saturada de cromato de prata em equilíbrio com a fase sólida:



O equilíbrio é regulado pela expressão do produto de solubilidade:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Qualquer variação nas concentrações dos íons  $Ag^+$  e  $CrO_4^{2-}$  implicará em um espontâneo reajustamento do equilíbrio, de modo a manter a validade da expressão do produto de solubilidade. Assim, se a concentração de  $CrO_4^{2-}$  for aumentada mediante a adição de  $K_2CrO_4$  ao sistema, então deverá haver uma diminuição da concentração de em tal extensão que o produto de solubilidade permanecerá constante. Isso significa a formação de mais  $Ag_2CrO_4$ , ou, em outras palavras, a diminuição da solubilidade do cromato de prata. Efeito semelhante seria observado com a adição de, por exemplo, nitrato de



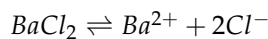
prata, que introduziria, na solução, mais íon  $Ag^+$ .

**Exemplo 9.8** Calcule a solubilidade de  $BaSO_4$  em  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $BaCl_2$ .  $K_{ps} = 10^{-10}$ .

As reações para esse sistema são



e



Com o seguinte balanço de massas

$$[Ba^{2+}] = S + 10^{-2} \quad (9.4)$$

$$[SO_4^{2-}] = S \quad (9.5)$$

A constante de equilíbrio é dada pela seguinte equação:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \quad (9.6)$$

Substituindo os valores das concentrações de  $Ba^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$  (equações 9.4 e 9.5) na equação 9.6, teremos

$$K_{ps} = (S + 10^{-2})S$$

Como a relação  $(S + 10^{-2})$  é muito menor que o  $K_{ps}$  ( $10^{-10}$ ), podemos afirmar:

$$S + 10^{-2} \simeq 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Sendo assim, a solubilidade pode ser determinada da seguinte forma:

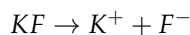
$$K_{ps} = 10^{-2}S \Rightarrow S = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 9.9** Calcule a solubilidade de  $MgF_2$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $KF$ .  $K_{ps} = 6,61 \times 10^{-9}$ .

As reações para esse sistema são:



e



O balanço de massa será

$$[Mg^{2+}] = S$$

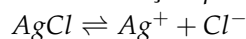
$$[F^-] = 2S - 0,1$$

Nós poderemos considerar que a  $[F^-] \simeq 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pois o valor de  $K_{ps}$  é muito menor que a relação  $2S + 0,1$ . Logo, a solubilidade será calculada da

seguinte forma:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-] = S(0,1)^2 \Rightarrow S = 6,61 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 9.10** Calcule a solubilidade de uma solução saturada de  $AgCl$  contendo  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaCl$ . As reações para esse sistema são:



e



O balanço de massa será

$$[Ag^+] = s$$

$$[Cl^-] = s + 10^{-9}$$

Neste caso nós não poderemos considerar que  $[Cl^-] = S + 10^{-9} = 10^{-9}$ , dessa forma temos :

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s(s + 10^{-9}) = s^2 + 10^{-9}s$$

$$s^2 + 10^{-9}s - K_{ps} = 0$$

Resolvendo a equação quadrática tem-se que

$$s = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

### 9.2.2 Precipitação Fracionada

Quando em uma solução existem vários íons como ( $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ , ...) que podem ser precipitados por um íon comum, como no caso o íon  $Ag^+$ , o mesmo acontecendo com os íons ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , ...) em relação ao íon  $SO_4^{2-}$  ou ao íon  $CO_3^{2-}$ , como ainda em muitos outros casos, é possível mediante certos cuidados controlar-se a marcha da precipitação.

Com o controle necessário (adição cuidadosa do reagente em porções mínimas até que esta condição não seja mais necessária), é possível que determinada substância comece a precipitar, e naturalmente continue precipitando junto com outra que também inicie a sua precipitação e assim sucessivamente, até que a última substância que também deva precipitar atinja o seu  $K_{ps}$ .

Suponhamos que, numa solução aquosa de dois sais, os ânions sejam  $Cl^-$  e  $Br^-$  em quantidades mais ou menos equivalentes.

Se, nesta solução, segundo as condições exigidas, juntarmos uma solução de  $AgNO_3$ , veremos que a princípio começará precipitar e depois, juntamente com ele, o  $AgCl$  cujo  $K_{ps}$  é igual a  $1,8 \times 10^{-10}$  e  $AgBr$  do igual a  $5,2 \times 10^{-13}$ . No momento exato em que ocorre

a precipitação simultânea, começa a existir um equilíbrio entre as diferentes concentrações iônicas  $[Br^-]$ ,  $[Cl^-]$  e  $[Ag^+]$  sendo este equilíbrio regulado pelos dois produtos de solubilidade.

Logo, temos:

$$K_{ps(AgBr)} = [Ag^+][Br^-] \quad (9.7)$$

e

$$K_{ps(AgCl)} = [Ag^+][Cl^-] \quad (9.8)$$

No equilíbrio, a concentração dos íons será a mesma nas duas igualdades, já que ela representa o total desses íons no sistema, teremos, dividindo membro a membro uma quantidade pela outra, a seguinte relação:

$$\frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{ps(AgBr)}}{K_{ps(AgCl)}} = 2,9 \times 10^{-3} \quad (9.9)$$

$$[Br^-] = 4,3 \times 10^{-3} [Cl^-] \quad (9.10)$$

Logo, quando esta igualdade ocorrer, haverá precipitação simultânea dos dois haletos ao se adicionar  $AgNO_3$ .

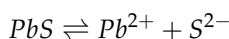
Para  $[Br^-] > 4,3 \times 10^{-3} [Cl^-]$ , somente precipitação de  $AgBr$  e para  $[Br^-] < 4,3 \times 10^{-3} [Cl^-]$ , somente precipitação de  $AgCl$ .

**Exemplo 9.11** Uma solução contendo  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Pb^{2+}$  e  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Mn^{2+}$ . Pergunta-se

- Qual valor de  $[S^{2-}]$  necessário para reduzir a concentração de  $Pb^{2+}$  para  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , devido a precipitação do  $PbS$
- O  $MnS$  precipitará nessas condições?

Solução

a.



$$k_{ps} = [Pb^{2+}][S^{2-}] = 7,0 \times 10^{-29}$$

para reduzir a  $[Pb^{2+}]$  a  $10^{-5}$  podemos usar a seguinte equação

$$[S^{2-}] = \frac{k_{ps}}{[Pb^{2+}]} = \frac{7,0 \times 10^{-29}}{10^{-5}} = 7,0 \times 10^{-24} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração calculada de  $S^{2-}$  corresponde a situação em que a concentração de  $Pb^{2+}$  em solução passa de  $0,010$  para  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

- Nessa situação vamos calcular o PI do  $MnS$  com o objetivo de saber ocorrerá sua precipitação nessas condições.



$$PI = [Mn^{2+}][S^{2-}] = 0,0107 \cdot 0 \times 10^{-24} = 7,0 \times 10^{-26}$$

como o  $PI < k_{ps}$ , então o  $MnS$  não precipitará sob essas condições.

**Exemplo 9.12** A uma solução contendo 1 g de íons  $Sr^{2+}$  e  $10^{-3}$  g de íons  $Ba^{2+}$ , junta-se solução diluída de  $Na_2SO_4$  até que seja atingido (e ligeiramente ultrapassado) o  $K_{ps}$  de um dos sulfatos, portanto, até que se comece a notar um início de saturação. Pede-se a natureza do precipitado formado. Dados:  $K_{ps}(BaSO_4) = 1,0 \times 10^{-10}$  e  $K_{ps}(SrSO_4) = 2,8 \times 10^{-7}$ .

Sendo  $87,62 \text{ g mol}^{-1}$  a massa molecular do  $Sr^{2+}$  e  $137,327 \text{ g mol}^{-1}$  do  $Ba^{2+}$ , calculemos as concentrações molares dos dois íons:

$$[Ba^{2+}] = \frac{10^{-3}}{137,327} = 7,28 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Sr^{2+}] = \frac{1}{87,62} = 1,14 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Vejamos qual será a razão formada entre os valores dos dois íons

$$\frac{K_{ps}(BaSO_4)}{K_{ps}(SrSO_4)} = \frac{1,0 \times 10^{-10}}{2,8 \times 10^{-7}} = 3,6 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[Ba^{2+}]}{[Sr^{2+}]} = \frac{7,28 \times 10^{-6}}{1,14 \times 10^{-2}} = 6,38 \times 10^{-4}$$

Como  $6,38 \times 10^{-4}$  é maior do que  $3,6 \times 10^{-4}$ , embora seja uma diferença muito pequena, o precipitado inicialmente observado será de  $BaSO_4$ , pois:

$$\frac{[Ba^{2+}]}{[Sr^{2+}]} > \frac{K_{ps}(BaSO_4)}{K_{ps}(SrSO_4)}$$

**Exemplo 9.13** Numa solução aquosa de  $NaCl$  e  $Na_2CrO_4$ , a concentração do haleto é de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e a do cromato de  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Se, nesta solução, adicionarmos uma gota de solução diluída de  $AgNO_3$  (suficiente para que uma ligeira precipitação ocorra), qual será a natureza do precipitado formado?

Sabe-se que:

$$K_{ps}(AgCl) = 1,2 \times 10^{-10} \text{ e } K_{ps}(Ag_2CrO_4) = 9,0 \times 10^{-12}$$

a) Calcula-se a concentração necessária de íons para precipitar o  $AgCl$ , como:

$$1,2 \times 10^{-10} = [Ag^+] \cdot 2,0 \times 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = 6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

b) Calcula-se a concentração necessária de íons  $Ag^+$  para precipitar o  $Ag_2CrO_4$  da seguinte forma:

$$9,0 \times 10^{-3} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot 3$$

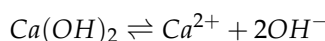
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{9,0 \times 10^{-12}}{3}} = 1,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

*Conclusão:*

Como a concentração de íons  $\text{Ag}^+$  para iniciar a precipitação do  $\text{AgCl}$  é de  $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , e para iniciar a precipitação do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  é de  $1,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , conclui-se que o precipitado formado será de  $\text{AgCl}$ .

**Exemplo 9.14** Uma amostra de água do mar contém, entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis:  $\text{Mg}^{2+}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Ca}^{2+}$   $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ . Considerando que não há mudança de volume com a adição de  $\text{NaOH}$ , dê a concentração de  $\text{OH}^-$  quando cada uma começar a precipitar.

Um sal começa a precipitar quando as concentrações são tais que o PI é maior que  $k_{ps}$ . Assim, vamos calcular o valor da  $[\text{OH}^-]$  requerido para precipitar cada sal. Para calcular  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , temos



$$k_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

A concentração de  $[\text{OH}^-]$  temos

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5,5 \times 10^{-6}}{0,01}} = 0,023 \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração de  $0,023 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{OH}^-$  é a necessária para que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  precipite. Agora para o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tem-se

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_{ps}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{11 \times 10^{-4}}{0,05}} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

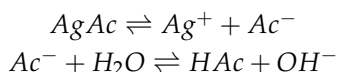
O  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  começará precipitar a uma concentração de íon hidróxido de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Baseado nas concentrações obtidas de  $\text{OH}^-$  que o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  precipitará primeiro que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 9.3 Solubilidade de sal de ácidos monoproticos fracos

Em muitos equilíbrios de solubilidade, a situação se complica com a participação de um ou outro íon do eletrólito pouco solúvel em água. É o que acontece, por exemplo, quando o cátion é um ácido fraco ou um ânion de uma base fraca. Nestes casos, é preciso considerar também, a interação de ácido-base.

**Exemplo 9.15** Calcule a solubilidade do  $AgAc$  em uma solução, cujo pH é 3,00.

Ignorando a hidrólise do  $Ag^+$  e  $H_2O$ , teremos em solução os seguintes equilíbrios:



Balanço de massa

$$S = [Ac^-] + [HAc] \quad (9.11)$$

$$S = [Ag^+] \quad (9.12)$$

Podemos substituir a equação 9.11 por

$$\alpha_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{C} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (9.13)$$

Logo, considerando  $c$  igual a  $s$ , teremos

$$[Ac^-] = \frac{SK_a}{K_a + [H^+]} \quad (9.14)$$

Substituindo na equação de equilíbrio, teremos:

$$K_{ps} = [Ag^+][Ac^-] = S \frac{SK_a}{K_a + [H^+]} \quad (9.15)$$

rearranjando a equação 9.15, chegaremos em:

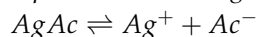
$$S = \sqrt{K_{ps} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)} \quad (9.16)$$

Para o pH 3,0 o valor de  $S$  será

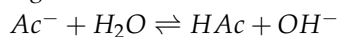
$$S = \sqrt{2,30 \times 10^{-3} \left( 1 + \frac{10^{-3}}{1,75 \times 10^{-5}} \right)} = 0,366 \text{ mol L}^{-1} \quad (9.17)$$

**Exemplo 9.16** Determine o pH de uma solução saturada de  $AgAc$ .

Sabemos que o se dissocia parcialmente da seguinte forma:



e o  $Ac^-$  reage com a água liberando  $OH^-$ :



Portanto, os balanços de massas serão

$$S = [Ac^-] + [HAc]$$

$$S = [Ag^+]$$

Para determinamos o valor de pH, primeiro devemos encontrar a solubili-

dade do íon  $Ac^-$ , assim:

$$K_{ps} = [Ag^+][Ac^-] = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{2,3 \times 10^{-3}} = 4,79 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Sabemos que, para o equilíbrio do  $Ac^-$  com a água a equação da constante de hidrólise será dada por:

$$k_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = 5,7 \times 10^{-10}$$

Podemos fazer as seguintes considerações:

$$[HAc] = [OH^-]$$

e

$$S = [Ac^-]$$

Neste caso, a relação  $\frac{C}{K_b}$  é muito maior que 100, portanto a  $[OH^-]$  será igual a:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b[Ac^-]} = \sqrt{5,71 \times 10^{-10} \times 4,79 \times 10^{-2}} = 5,23 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{5,23 \times 10^{-6}} = 1,91 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

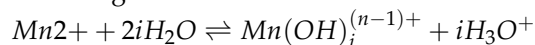
$$pH = 8,71$$

#### 9.4 Interações ácido-básicas de complexação

O princípio do produto de solubilidade se aplica estritamente a compostos levemente solúveis, completamente ionizados, e cujo comportamento em solução é descrito por um iônico equilíbrio. Ele não se aplica a sais cujo comportamento em solução envolve vários equilíbrios.

Muitos eletrólitos pouco solúveis se ionizam de uma maneira simples, mas a situação se complica porque os íons respectivos reagem com a água e, então, a descrição do comportamento da solução tem de levar em conta os vários equilíbrios.

A maioria dos íons metálicos se comporta como ácidos de Bronsted e reagem com a água:



Por definição, a equação acima pode ser definida matematicamente como:

$$\alpha_o = \frac{[Mn^{2+}]}{C_{Mn^{2+}}} \quad (9.18)$$

Sendo  $Mn^{2+}$  uma ácido poliprótico com ao sendo dado por:

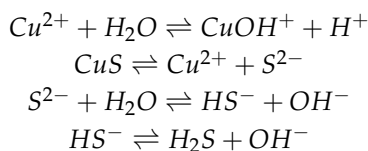
$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2\dots + K_n} \quad (9.19)$$

em que  $K_1, K_2,$  etc. são as sucessivas constantes de ionização do cátion hidratado.

**Exemplo 9.17** Calcule a solubilidade de  $CuS$  em  $pH$  9,00.

Sabemos que o  $K_{ps}(CuS) = 6,3 \times 10^{-36}$ ,  $K_{(H_2S)} = 8,9 \times 10^{-8}$ , e  $K_{(CuOH^+)} = 5,0 \times 10^{-9}$

O sistema de equilíbrio para em  $pH$  9,00 será constituído da seguinte forma:



Para a resolução do problema, podemos dividir os sistemas em dois casos:

1º. **Caso** - Determinação de em solução Sabemos por definição que:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}] + [CuOH^+]} = \frac{[Cu^{2+}]}{S} \\ \frac{1}{\alpha_0} &= \frac{[Cu^{2+}] + [CuOH^+]}{[Cu^{2+}]} = 1 + \frac{[CuOH^+]}{[Cu^{2+}]} \quad (9.20) \end{aligned}$$

A equação da constante nos dá

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[CuOH^+]}{[Cu^{2+}]} \quad (9.21)$$

Substituindo a equação 9.21 em 9.20 teremos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_0} &= 1 + \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{[H^+] + K_a}{[H^+]} \\ \alpha_0 &= \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{[Cu^{2+}]}{S} \end{aligned}$$

A  $[Cu^{2+}]$  em solução ser dada por:

$$[Cu^{2+}] = S \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

2º. **Caso** - Determinação de em solução

Neste caso a  $[S^{2-}]$  depende de:

$$\alpha_3 = \frac{[S^{2-}]}{S} = \alpha_0 \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \times \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$



em que  $\alpha_0$  é a distribuição de  $H_2S$  em solução

$$[S^{2-}] = S \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2}$$

As equações encontradas no 1º e 2º caso podem ser adicionadas na equação de  $K_{ps}$ , assim teremos:

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][S^{2-}] = S \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} x S \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \quad (9.22)$$

rearranjando a equação 9.22 teremos

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][S^{2-}] = S^2 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} x \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2}$$

para o pH 9,0 o valor de S será

$$6,3 \times 10^{-36} = S^2 \frac{10^{-9}}{10^{-9} + 5,0 \times 10^{-9}} x \frac{8,9 \times 10^{-8} \times 1,2 \times 10^{-15}}{(10^{-9})^2 + 8,9 \times 10^{-8} \times 10^{-9} + 8,9 \times 10^{-8} \times 1,2 \times 10^{-13}}$$

$$S = 5,64 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$$

Quando o íon metálico reage dessa maneira (hidrólise, no sentido clássico), a solubilidade do sal é uma função do pH da solução. As reações dos íons metálicos com água podem conduzir a sistemas extremamente complexos. Por exemplo, no caso do ferro (III), o íon  $Fe(OH)^{2+}$  existe em pH > 1,00 e se encontra presente na faixa de pH 3,00 a 5,00; acima de pH 5,00 existe a espécie  $Fe(OH)_3$ . Após esse pH, a quantidade de reduz linearmente, conforme:

$$K_{ps} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

ou

$$K_{ps} = S[OH^-]^3$$

Sabendo que  $K_w = [H^+][OH^-]$  (equação 6.3):

Então:

$$S = \frac{K_{ps}[H^+]^3}{K_w^3}$$

Aplicando -log nos dois lados da equação chegaremos

$$-\log S = pK_{ps} + 3pH - 3pK_w \quad (9.23)$$

A Figura 9.1 mostra o comportamento do  $Fe^{3+}$  em função do pH.

Os ânions da maior parte dos sais pouco solúveis comportam-se como bases de Bronsted reagem com a água e dão íon hidróxido. Então, a solubilidade do sal também depende do pH da solução.

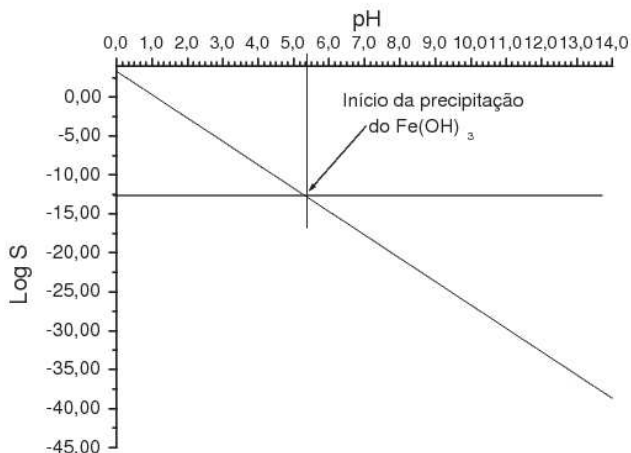


Figura 9.1: Comportamento do  $Fe^{3+}$  em função do pH

**Exemplo 9.18** Calcule a solubilidade do  $Mg(OH)_2$  quando este for adicionado a uma solução de  $HCl$ , cujo pH resultante é 9,0.

O produto de solubilidade do  $Mg(OH)_2$  é dado por:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

Sabemos que  $K_w = [H^+][OH^-]$  (equação 6.3) e utilizando essa relação na expressão de  $K_{ps}$  teremos:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}] \frac{K_w^2}{[H^+]^2}$$

O balanço de massa relativo às espécies de  $Mg^{2+}$  é dado por  $[Mg^{2+}]$ . Sendo assim, a equação do  $K_{ps}$  poderá ser escrita da seguinte forma:

$$K_{ps} = S \frac{K_w^2}{[H^+]^2}$$

Rearranjando essa equação teremos:

$$S = \frac{K_{ps}[H^+]^2}{K_w^2}$$

Logo a solubilidade do  $Mg(OH)_2$  em pH 9,0 será:

$$S = \frac{7,1 \times 10^{-12} (10^{-9})^2}{(10^{-4})^2} = 0,071 \text{ mol L}^{-1}$$

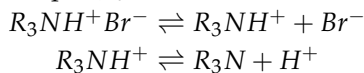
## 9.5 Exercícios

1. Em uma solução que contém íons  $Cl^-$  e  $I^-$  foi adicionada uma solução de  $AgNO_3$ . Qual dos sais  $AgCl$  e  $AgI$  se formar primeiro

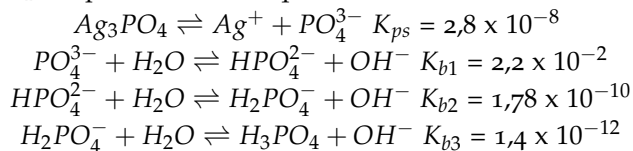
se a concentração dos íons em questão é de  $0,01$  íons  $\text{g L}^{-1}$ ? Para que relação entre as concentrações os dois íons precipitam simultaneamente?

2. Sobre uma solução contendo  $1,0$  íon  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Ba}^{2+}$  e  $0,01$  íons  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ , foi adicionada uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Qual cátion precipitará em primeiro lugar e que percentagem deste já terá precipitado no momento em que começar a precipitação do segundo cátion?
3. Uma solução composta de  $0,010$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  e  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaBr}$ , foi adicionada  $\text{AgNO}_3$ . Quem precipitará primeiro  $\text{AgCl}$  ou  $\text{AgBr}$ ? Qual o grau máximo de pureza do primeiro precipitado quando o segundo composto começar a precipitar?
4. Calcule a solubilidade dos seguintes sais em água pura e transforme em  $\text{g L}^{-1}$ :
  - a.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$
  - b.  $\text{MgF}_2$
  - c.  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$
5. Determine o produto de solubilidade dos seguintes produtos:
  - a.  $\text{TlCl}$   $S = 1,4 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$
  - b.  $\text{SrF}_2$   $S = 8,5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$
  - c.  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$   $S = 1,85 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$
6. O mercúrio (I) existe em solução somente na forma de dimérica, e o produto de solubilidade é calculado em termos destes íons. Calcule a solubilidade dos dois sais abaixo em  $\text{g L}^{-1}$ :
  - a.  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$   $K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
  - b.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   $K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$
7. Calcule a solubilidade de:
  - a.  $\text{PbSO}_4$  em  $0,050$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;
  - b.  $\text{PbSO}_4$  em  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
  - c.  $\text{PbSO}_4$  em água pura
  - d.  $\text{MgF}_2$  em  $0,10$  mols de  $\text{KF}$
8. Calcule a concentração do cátion em solução nas seguintes misturas:
  - a.  $25$  mL de  $0,050$  mols de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e  $10$  mL de  $0,15$  mols de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;

- b. 1,0 mL de 0,1 mols de  $AgNO_3$  e 100 mL de 0,0050 mols de  $HCl$ ;
- c. 0,25 mg de  $KF$  e 250 mL de 0,050 mols de  $HgCl_2$ .
9. Calcule a solubilidade de  $Mg(OH)_2$  em 0,10 mols de amônia.
10. Calcule a solubilidade do  $CaC_2O_4$  em uma solução com pH 4,0.
11. Calcule a solubilidade e o pH de uma solução saturada de  $MnS$ .
12. Por que a solubilidade de um sal de um ânion básico aumenta com a diminuição do pH?
13. Escreva as reações químicas que ocorrem se os minerais: galena ( $PbS$ ) e cerusita ( $PbCO_3$ ) fossem submetidos a uma chuva ácida, cujo principal efeito é a liberação de quantidade muito baixa de  $Pb$ .
14. Sabendo que, em muitos rios existentes no mundo, existem íons  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  e  $H_2CO_3$  dissolvidos nas águas. O que pode acontecer ao pH do rio se for adicionado  $Ca^{2+}$ ?
15. Um sal do ácido acrílico possui a fórmula  $M(H_2C = CHCO_2)$ . Encontre a concentração de  $M^{2+}$  em uma solução saturada desse sal em que a  $[OH^-]$  é  $1,8 \times 10^{-10}$  mol  $L^{-1}$ . Os equilíbrios envolvidos são:
- $$M(H_2C = CHCO_2) \rightleftharpoons M^{2+} + 2H_2C = CHCO_2^- \quad K_{ps} = 6,3 \times 10^{-8}$$
- $$H_2C = CHCO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C = CHCO_2H + OH^- \quad K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$$
16. Considere uma solução saturada de  $R_3NH^+Br^-$ , em que  $R$  é um radical orgânico. Encontre a solubilidade de  $R_3NH^+Br^-$  em uma solução mantida em pH 9,50.



17. Calcule a concentração de  $Ag^+$  em uma solução saturada de  $Ag_3PO_4$  em pH = 6,0 se os equilíbrios fossem:





## Equilíbrio de complexação

A formação de um complexo metálico mononuclear poder ser genericamente representada pela equação:

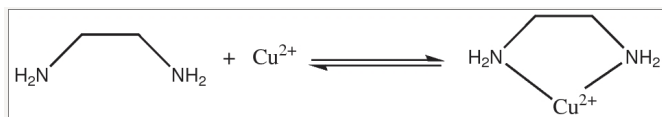
$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (10.1)$$

em que  $M$  é um íon metálico e  $L$  um ligante. As cargas das duas espécies iônicas foram omitidas para efeito de simplificação na representação. O caso mais simples é dos compostos mononucleares com  $n = 1$ .

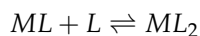
Os ligantes  $L$  são doadores de elétrons, que podem ser denominados de monodentados ou multidentados. Sendo que, os multidentados ou quelante<sup>1</sup> são aqueles que se ligam a um íon metálico através de mais de um átomo ligante. Assim

Quando vários ligantes se ligam ao átomo metálico central, a formação do complexo envolve sucessivas etapas, e, então, o equilíbrio é determinado por tantas constantes de formação quantos sejam as espécies complexas em questão. Têm-se para as sucessivas etapas:

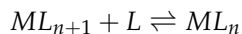
<sup>1</sup> O termo "quelante" vem do grego "chele" e significa prender com garra



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$



$$K_{n+1} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n+1}][L]}$$

em que  $K_1, K_2, \dots, K_n$  são as sucessivas constantes de estabilidade da reação de complexação. Em geral  $K_1 > K_2 > K_3 \dots$ ; porém são conhecidas exceções. às vezes, pode ser conveniente usar o produto das sucessivas constantes de estabilidade ou produto de estabilidade (também chamado constante de formação global ou cumulativa do complexo). Assim, combinando as sucessivas etapas da reação de formação do complexo  $ML_n$ , pode escrever-se



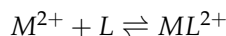
em que

$$K_f = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$$

Alguns autores, na apresentação das constantes de estabilidade, representam os produtos de estabilidade por  $\beta$ ; isto é

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

**Exemplo 10.1** Um íon metálico  $M^{2+}$  reage com um ligante  $L$  para formar um complexo 1:1



Calcule a concentração de  $M^{2+}$  em uma solução preparada misturando volumes iguais de  $M^{2+}$  a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $L$  a  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ .  $K_f = 1,0 \times 10^8$ .

Considerando o valor da constante de formação, teremos que praticamente todo  $M^{2+}$  reagiu com  $L$  para formar o complexo  $ML^{2+}$ . Sendo Assim

$$[ML^{2+}] = \frac{0,2 \cdot V}{V + V} = \frac{0,2 \cdot V}{2xV} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração de  $M^{2+}$  e  $L$  em equilíbrio será dada por:

$$K_f = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}][L]}$$

Como a  $[M^{2+}] = [L]$ . Desta forma teremos:

$$[M^{2+}] = \sqrt{\frac{[ML^{2+}]}{K_f}} = \sqrt{\frac{0,1}{1,0 \times 10^8}} = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 10.2** Os íons  $Ag^+$  formam um complexo estável do tipo 1:1 com a trietilenetramina, chamada trien  $[NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2]$ . Calcule a concentração de  $Ag^+$ , quando 25 mL de  $AgNO_3$  a  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  são adicionados a 50 mL de trien a  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ .  $K_f = 5,0 \times 10^7$

Calcule o número de milimols  $Ag^+$  e trien adicionados

$$\text{mmol Ag}^+ = 25 \text{ mL} \times 0,010 \text{ mmol L}^{-1} = 0,25 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol trien} = 50 \text{ mL} \times 0,015 \text{ mmol L}^{-1} = 0,75 \text{ mmol}$$

O equilíbrio ocorre quando 0,25 mmol de  $\text{Ag}^+$  reage com 0,25 mmol de trien, restando em solução 0,50 mmol de trien excesso, sendo formado 0,25 mmol de complexo.

$$[\text{Ag}^+] = x = \text{mol L}^{-1} \text{ que não reagiu}$$

$$[\text{trien}] = 0,50 \text{ mmol}/75 \text{ mL} + x = 6,7 \times 10^{-3} + x \simeq 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{trien})^+] = 0,25 \text{ mmol}/75 \text{ mL} - x \simeq 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo na equação

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{trien})^+]}{[\text{Ag}^+][\text{trien}]}$$

Teremos:

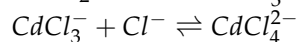
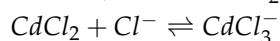
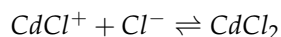
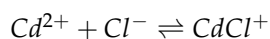
$$5,0 \times 10^7 = \frac{3,3 \times 10^{-3}}{[\text{Ag}^+].6,7 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 9,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

### 10.1 Diagramas de distribuição

Existem várias formas de apresentar os dados referentes às reações de equilíbrio para complexos. Talvez um dos mais utilizados seja o diagrama de distribuição, ao qual a fração de cada espécie é colocada em gráfico em função da concentração do ligante.

Para entender melhor, vamos considerar as reações de complexação abaixo:



Cujas constantes são:

$$\beta_1 = 10^{1,5} = \frac{[\text{CdCl}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]}$$

$$\beta_2 = 10^{2,2} = \frac{[\text{CdCl}_2]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}$$

$$\beta_3 = 10^{2,3} = \frac{[\text{CdCl}_3^-]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^3}$$

$$\beta_4 = 10^{1,6} = \frac{[\text{CdCl}_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$$



Vamos definir as frações de cada espécie como:

$$\alpha_0 = \frac{[Cd^{2+}]}{C_T} \quad (10.2)$$

$$\alpha_1 = \frac{[CdCl^+]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[CdCl_2]}{C_T}$$

$$\alpha_3 = \frac{[CdCl_3^-]}{C_T}$$

$$\alpha_4 = \frac{[CdCl_4^{2-}]}{C_T}$$

Em que

$$C_T = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}] \quad (10.3)$$

Substituindo a equação 10.3 na 10.2, teremos:

$$\alpha_0 = \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}]} \quad (10.4)$$

Rearranjando a equação 10.4

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]}$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[CdCl_2]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]}$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4}$$

Através desse procedimento podemos obter as outras equações para as frações de distribuição:

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1[Cl^-]}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4}$$

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2[Cl^-]^2}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4}$$

$$\alpha_3 = \frac{\beta_3[\text{Cl}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}$$

$$\alpha_4 = \frac{\beta_4[\text{Cl}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}$$

O resultado dessas relações pode ser visualizado de forma mais clara na Figura 10.2.

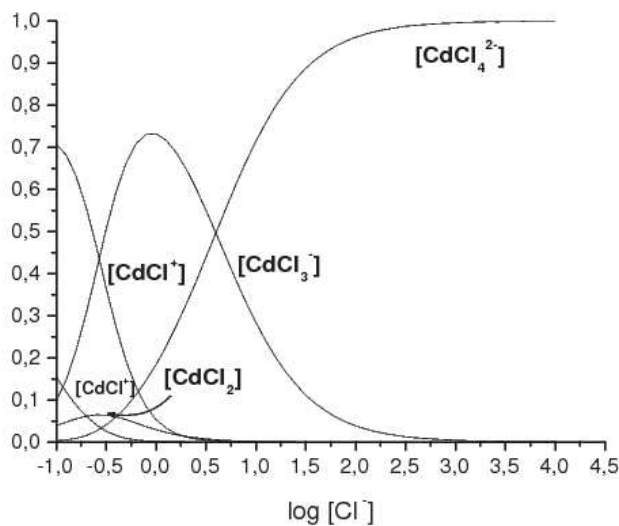


Figura 10.1: Curvas de distribuição da reação de complexação entre o  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$

## EDTA

O nome EDTA é uma abreviatura prática para o ácido etilenodiaminotetracético. Reconhecidamente é o ligante mais importante da química analítica. Praticamente forma complexos com todos os metais da tabela periódica. Assim, este composto vem sendo usado para a determinação quantitativa por titulação direta ou por sequência de reações indiretas.

O EDTA é um ácido hexaprótico, simbolizado normalmente por  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ , cujos valores de  $pK_s$  são respectivamente:

pK	valor
1	0,00
2	1,50
3	2,00
4	2,66
5	6,16
6	10,24

Apesar de ser hexaprótico, na maioria das vezes considera-se o EDTA como ácido tetraprótico e, portanto, a forma neutra. Seus complexos são do tipo 1:1, sendo os seus átomos de nitrogênio e oxigênio responsável pelas ligações com os íons metálicos.

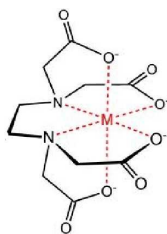
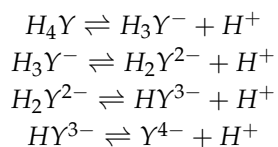


Figura 10.2: Curvas de distribuição da reação de complexação entre o  $Cd^{2+}$  e  $Cl^-$

### 10.2 Constantes condicionais

O equilíbrio de complexação, diferentemente, da ionização e solubilidade, depende enormemente do valor de pH, pois os ligantes são normalmente ácidos e/ou base. A complexação do EDTA, por exemplo, sua complexação é em função da concentração principalmente da espécie em solução:

Dissolvida em solução. Por ser um ácido poliprótico o se dissocia em:



Se nós consideramos a distribuição de todas as espécies de em função do pH, teremos o gráfico mostrado na Figura 10.3.

A concentração da espécie pode ser calculada pela equação:

$$\alpha_0 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad (10.5)$$

em que

$$C_T = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

O  $\alpha_0$  pode ser expresso como

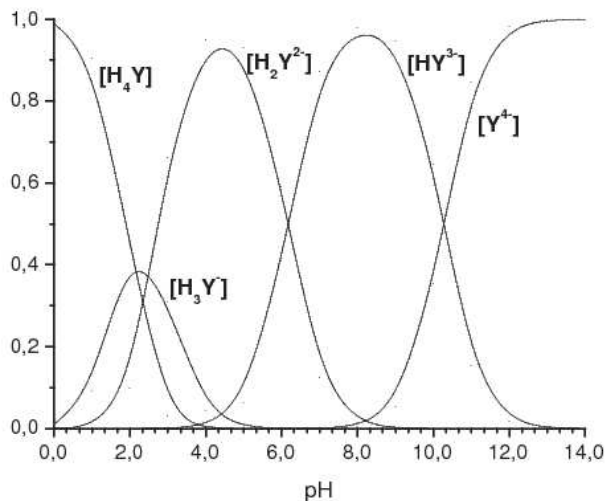


Figura 10.3: Curva de distribuição da espécies de  $H_4Y$  em solução

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (10.6)$$

**Exemplo 10.3** Calcule o valor de  $\alpha_0$  de uma solução de EDTA que foi tamponada em pH 10,20.

Inicialmente é necessário calcular a concentração de  $[H^+]$  no pH 10,20:

$$[H^+] = 10^{-10,20} = 6,31 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Para facilitar os cálculos vamos inicialmente separar a equação 10.6 em duas partes. Dessa forma, tem-se

$$D = [H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (10.7)$$

$$D = (6,31 \times 10^{-11})^4 + 1,02 \times 10^{-2} \cdot (6,31 \times 10^{-11})^3 + 2,18 \times 10^{-5} (6,31 \times 10^{-11})^2 +$$

$$+ 1,51 \times 10^{-11} \cdot 6,31 \times 10^{-11} + 8,31 \times 10^{-22}$$

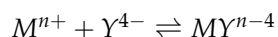
$$D = 1,78 \times 10^{-21}$$

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{D} = \frac{8,31 \times 10^{-22}}{1,78 \times 10^{-21}} = 0,47$$

$$\alpha_0 = \frac{8,31 \times 10^{-22}}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Os valores de  $\alpha_0$  estão expressos na Tabela 10.1.

Quando o EDTA reage para a formação do complexo, teremos a seguinte reação:



pH	$\alpha_4$	pH	$\alpha_4$
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$	7,0	$4,8 \times 10^{-4}$
3,0	$2,5 \times 10^{-11}$	8,0	$5,4 \times 10^{-3}$
4,0	$3,6 \times 10^{-9}$	9,0	$5,2 \times 10^{-2}$
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$	10,0	$3,5 \times 10^{-1}$
6,0	$2,2 \times 10^{-5}$	11,0	$8,5 \times 10^{-1}$
		12,0	$9,8 \times 10^{-1}$

Tabela 10.1: Valores de  $\alpha_0$  em função do pH

Cuja constante pode ser determinada por:

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (10.8)$$

Como a reação principal depende da concentração espécie em solução, a concentração pode ser incluída na equação 10.8 através da equação 10.5, cujo valor leva em conta o pH. Portanto:

$$K'_f = K_f \cdot \alpha_0 = \frac{[MY^{n+4-}]}{[M^{n+}]C_T} \quad (10.9)$$

Sendo que  $K'_f$  é denominada constante condicional.

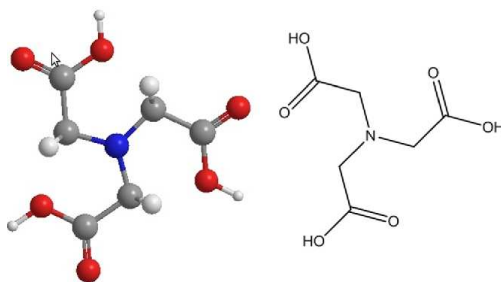
**Exemplo 10.4** Calcule a concentração molar de  $Y^{4-}$  em uma solução de EDTA  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa solução foi tamponada em pH 10,0.

Em pH 10 o  $\alpha_0$  é 0,35 conforme Tabela 10.1. Logo, a concentração de será:

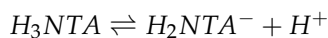
$$[Y^{4-}] = \alpha_0 \cdot C_T = 0,35 \times 0,020 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 10.5** Calcule a concentração molar da  $Y^{3-}$  do ácido nitrilotriacético (NTA) em uma solução  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa solução foi tamponada em pH = 5,0.

A fórmula do NTA é



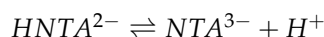
A dissociação do será:



$$K_1 = 1,58 \times 10^{-2} = \frac{[H_2NTA^-][H^+]}{[H_3NTA]}$$



$$K_2 = 3,31 \times 10^{-3} = \frac{[HNTA^{2-}][H^+]}{[H_2NTA^-]}$$



$$K_3 = 1,95 \times 10^{-10} = \frac{[NTA^{3-}][H^+]}{[HNTA^{2-}]}$$

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}$$

$$\alpha_3 = 1,944 \times 10^{-5}$$

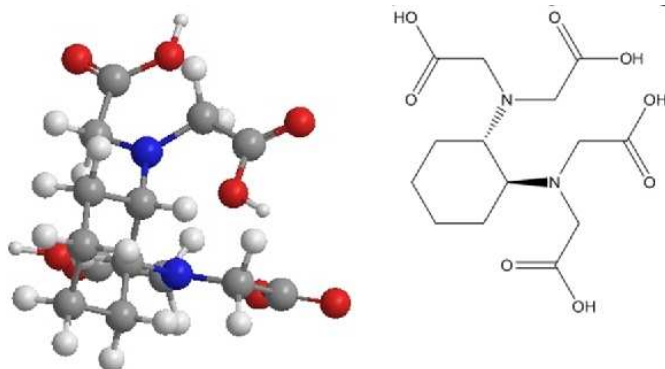
Sabemos que

$$\alpha_0 = \frac{[Y^{3-}]}{C_T}$$

$$[Y^{3-}] = 1,944 \times 10^{-5} \times 0,01 = 1,944 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

**Exemplo 10.6** Calcule a concentração molar de  $Cu^{2+}$ , quando uma solução de  $Cu(NO_3)_2$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  é misturada com o mesmo volume de ácido *trans*-1,2-diaminociclohexanotetracético (DTCA), sabendo que essa substância forma complexos do tipo 1:1, o pH da solução final do processo foi 8,00.

O DTCA é um ácido com a seguinte estrutura



Com as seguintes constantes de ionização:

$$K_1 = 3,80 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 2,95 \times 10^{-4}$$

$$K_3 = 7,07 \times 10^{-7}$$

$$K_4 = 3,98 \times 10^{-13}$$

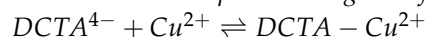
Inicialmente deve ser calculado o  $\alpha_0$  para esse ácido, no valor de pH 8,00.

Para isso, utiliza-se a relação:

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\alpha_0 = 3,93 \times 10^{-5}$$

A reação do DTCA com  $Cu^{2+}$  e expressa da seguinte forma:



e a constante é

$$K_f = \frac{[DCTA - Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}][DCTA^{4-}]}$$

No  $pH = 8,0$  a  $K'_f$  será:

$$K'_f = K_f \alpha_4 = \frac{[DCTA - Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]C_T}$$

A constante condicional será igual:

$$K'_f = 10^{22} \times 2,39 \times 10^{-5} = 3,93 \times 10^{17}$$

O valor da constante condicional permite afirmar que praticamente todo o  $Cu^{2+}$  reagiu com o DCTA. A concentração do complexo será, então:

$$[DCTA - Cu^{2+}] = \frac{0,10xV}{V + V} = \frac{0,1V}{2V} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração de  $Cu^{2+}$  neste sistema é igual é  $[DCTA]$  total. Sendo assim, a constante condicional pode ser expressa como:

$$K'_f = \frac{[DCTA - Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2}$$

Logo:

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{[DCTA - Cu^{2+}]}{K'_f}} = \sqrt{\frac{0,5}{3,93 \times 10^{17}}} = 3,57 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

### 10.3 Efeito de outros agentes complexantes

Em alguns casos, existem em solução dois tipos de ligantes e, dependendo do valor de  $pH$  um complexo desses ligantes, prevalece em solução. Este fato é bastante comum quando se tampona determinada solução com o tampão  $NH_4OH/NH_4Cl$ . A amônia devido é sua capacidade de se complexar com muitos metais de transição, reduz a quantidade de íons metálicos em solução. Por exemplo, na determinação de  $Zn^{2+}$  com  $EDTA$  é necessário tamponar o meio com  $NH_4OH/NH_4Cl$  em  $pH = 10,0$ . Sendo assim, teremos em solução o seguinte sistema de equilíbrio

Para este sistema de reações, o valor de  $\beta_4 = 7,76 \times 10^{-8}$  e a constante de formação entre o  $Zn^{2+}$  e  $EDTA$  é  $3,2 \times 10^{16}$  e no  $pH 10,0$  a

constante condicional será

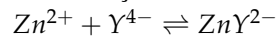
$$K'_f = \alpha_4 \cdot K_f = 0,35 \times 3,2 \times 10^{16} = 1,12 \times 10^{16}$$

Se nós observamos, o  $K'_f(\text{Zn} - \text{EDTA})$  é muito maior que  $\beta_4$  da reação de complexação entre  $\text{Zn} - \text{NH}_3$ . Portanto, a reação entre o  $\text{Zn}_N\text{H}_3$  prevalecerá na solução.

No entanto, para ocorrer a reação devemos determinar quanto  $\text{Zn}^{2+}$  existe solução. Para calcular a concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  podemos utilizar a relação:

$$\alpha_M = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_T} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4} \quad (10.10)$$

Agora vamos considerar a reação entre:



cuja constante é

$$K_f = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (10.11)$$

Sabemos que a  $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 x C_T$  e  $[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_M x C_T$ . Logo,

$$K'_f = K_f \alpha_4 \alpha_M = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Zn}} C_T} \quad (10.12)$$

em que  $K'_f$  também conhecida como constante condicional.

**Exemplo 10.7** Considere uma solução composta de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{EDTA}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Qual é a concentração de em solução?

Primeiramente devemos calcular o  $\alpha_M$  para a concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  através da equação 10.10. Assim,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 16 + 316 + 7,24 \times 10^3 + 7,76 \times 10^4} = 1,17 \times 10^{-5} \quad (10.13)$$

Calculando a constante condicional teremos que:

$$K'_f = \alpha_M \alpha_4 K_f = 1,17 \times 10^{-3} \times 0,35 \times 3,2 \times 10^{16} = 1,31 \times 10^{11} \quad (10.14)$$

Com este valor de  $K'_f$  a reação entre  $\text{EDTA}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pode ser considerada completa. Como as concentrações são iguais, podemos afirmar que formou  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de complexo e as  $[\text{Zn}^{2+}]$  e  $[\text{Y}^{4-}]$  são iguais. Assim,

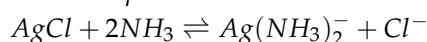
$$K'_f = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]^2} \quad (10.15)$$



$$[Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{[ZnY^{2-}]}{K'_f}} = \sqrt{\frac{0,1}{1,31 \times 10^{11}}} = 8,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad (10.16)$$

**Exemplo 10.8** Determine a concentração de  $NH_3$ ,  $Ag(NH_3)_2^+$  e  $Cl^-$  em mistura composta de e 0,1 mol  $L^{-1}$ . Dados  $\beta_2 = 1,66 \times 10^7$  e  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$ .

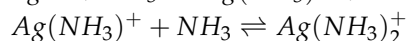
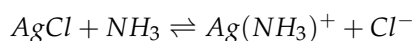
A reação para este sistema pode ser escrita como:



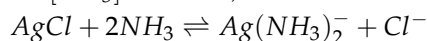
Cuja constante de equilíbrio é

$$K_{eq} = \frac{[Ag(NH_3)_2^-][Cl^-]}{[NH_3]^2} \quad (10.17)$$

Nós podemos também escrever a reação em termos da soma de duas semi-reações:



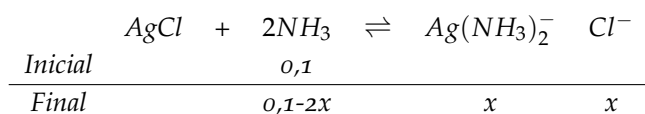
A vantagem de se utilizar as duas semi-reações é que podemos, da mesma que ocorre com os complexos, representar a constante em termos de multiplicação; uma vez que, o sistema está interagindo entre si. Assim, a  $[Ag^+]$  depende da  $[Cl^-]$  e de  $[NH_3]$ . Portanto,



e a constante será

$$K_{eq} = \beta_2 K_{ps} \quad (10.18)$$

A reação tem a seguinte situação



Utilizando essa relação em

$$K_{eq} = 2,988 \times 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{(0,1 - 2x)^2} \quad (10.19)$$

Chegaremos à seguinte equação:

$$0,988x^2 + 1,195 \times 10^{-2}x - 2,988 \times 10^{-5} = 0 \quad (10.20)$$

$$x = 4,92 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Sendo assim, as concentrações podem ser determinadas da seguinte forma:

$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-] = x = 4,92 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (10.21)$$

$$[NH_3] = 0,1 - 2x = 0,99 \text{ mol L}^{-1} \quad (10.22)$$

$$[Ag^+] \approx \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{4,92 \times 10^{-5}} = 3,65 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \quad (10.23)$$

#### 10.4 Exercícios

##### 1. Defina

- a. Quelato
- b. Ligante
- c. Número de coordenação
- d. Constante de formação de complexo
- e. Explique como funcionam os indicadores metalocromicos.

##### 2. Escreva as equações e expresse as constantes de equilíbrios para os seguintes complexos:

- a.  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$
- b.  $AlF_6^{3-}$
- c.  $Cd(NH_3)_4^{2+}$
- d.  $Ni(SCN)_3^-$

##### 3. Calcule a concentração de $Ni^{2+}$ em uma solução que foi preparada misturando-se 50,00 mL de 0,0300 mol $L^{-1}$ de $Ni^{2+}$ com 50,00 mL de EDTA a 0,0500 mol $L^{-1}$ . A mistura foi tamponada em pH 3,0. $K_{Ni-EDTA} = 4,2 \times 10^{18}$

##### 4. A constante de formação para o quelato $Pb - EDTA (PbY^{2-})$ é $1,10 \times 10^{18}$ . Calcule a constante condicional

- a. pH de 3,0 e
- b. pH de 10.

##### 5. Calcule a constante condicional para a formação do complexo EDTA com $Ba^{2+}$ para os valores de pH

- a. 7,0,
- b. 9,0 e
- c. 11,0.

##### 6. Calcule a constante condicional para a formação do complexo EDTA com $Fe^{2+}$ para os seguintes valores de pH

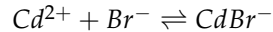
- a. 6,0,
- b. 8,0 e

- c. 10,0.
7. Se uma substância hipotética  $A$  se complexa com tiosulfato de acordo com a reação:  $3A + 5S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons \text{complexo}$ . Qual é a concentração de  $A$ , se 11 mL de tiosulfato  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  foram gastos para titular uma alíquota de 25 mL?
8. a. Calcule a concentração de  $Ca^{2+}$  em 1 L de solução composta de  $0,05 \text{ mol}$  de  $Ca^{2+}$  e  $0,05 \text{ mol}$  de  $EDTA$ . O pH da solução foi ajustado em 5,0.  
b. faça o mesmo cálculo, só que desta vez utilize o ligante  $EGTA$
9. O ligante etilenodiamino,  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , forma complexos com  $Ni^{2+}$  do tipo 1:3, cujo  $\beta_3 = 4,0 \times 10^{18}$ . Determine a concentração de  $Ni^{2+}$  livres em solução, quando  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de etilenodiamino e misturada com a mesma concentração de  $Ni^{2+}$ .
10. O complexo  $MY$  tem constante de formação igual a  $10^{12,5}$ .  
a. Calcule a constante condicional em pH 10,0 ( $\alpha = 10^{-0,5}$ ).  
b. Determine a concentração de ligante, quando 100 mL de uma solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  do ligante é titulada 100,1 mL do metal ( $M$ )  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  sendo adicionados.
11. As constantes de formação dos complexos entre os cátions  $A^{2+}$ ,  $B^{2+}$  e  $C^{3+}$  com  $DTCA$  são:  $10^{18}$ ,  $10^{12}$  e  $10^{21}$ , respectivamente. Sabendo-se que  $A^{2+}$ ,  $B^{2+}$  e  $C^{3+}$  são titulados em solução cujos valores de pH são diferentes, pergunta-se: qual dos três cátions é titulado em pH mais baixo? **Justifique sua resposta.**
12. Uma solução foi preparada da seguinte forma:  $Cd^{2+}$   $0,1 \text{ mol}$  e  $NH_3$   $0,4 \text{ mol}$  foram diluídos em 1 L de solução. Depois de algum tempo foi encontrada uma concentração de  $Cd^{2+}$  de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Sabendo que  $Cd^{2+}$  e  $NH_3$  formam complexo do tipo 1:1, qual é a constante de equilíbrio de formação se somente ocorre esta reação em solução.
13. Uma solução de  $0,41 \text{ mol L}^{-1}$  de  $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$  possui em uma concentração de  $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $NH_3$  livres. Assumindo que somente existe em solução a reação:  

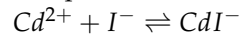
$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$$
 calcule o  $k_f$
14. O  $Pb(OH)_2$  é um sal pouco solúvel em água, cujo  $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-16}$ . Quando esse sal é colocado em contato com  $NaOH$  ele é dissolvido, pois na solução é formada a espécie  $Pb(OH)_3^-$  ( $\beta_3 = 7,94 \times 10^{13}$ ). Diante dessas informações determine a concentração

das espécies  $Pb^{2+}$ ,  $Pb(OH)_3^-$  e  $OH^-$ , se em uma solução saturada de for adicionada  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaOH$ .

15. O complexo  $CdBr^-$  é produzido facilmente, bastando para isso mistura  $Cd^{2+}$  e  $Br^-$  na mesma proporção. No caso particular de uma mistura contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Cd^{2+}$ , apenas 25% da concentração total não reage com solução de concentração total de  $Br^-$ . Qual é a constante de formação para a reação:

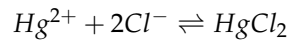


16. A constante de formação para a reação:



é  $K_f = 192,3$ . Se uma solução for preparada através da adição de  $0,1 \text{ mol}$  de  $Cd^{2+}$  e  $0,1 \text{ mol}$  de  $I^-$  em  $1 \text{ L}$ , qual é a concentração de  $Cd^{2+}$ ,  $I^-$  e  $CdI^-$  após a mistura?

17. Em uma solução de  $HgCl_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , foi verificado que apenas 0,029% se dissociava. Sabendo que a reação para a formação do  $HgCl_2$  é dada por:



Determine a constante de estabilidade.

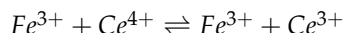


## Equilíbrio de oxi-redução

As reações de oxidação e redução envolvem a transferência de elétrons de uma espécie molecular ou iônica para outra. A oxidação é a perda de elétrons por uma dada espécie, e a redução, a fixação destes por uma espécie.

As reações de oxidação e redução se desdobram em dois processos elementares ou reações parciais; uma envolve a doação de elétrons, e a outra, a fixação de elétrons.

**Exemplo 11.1** Considere a reação entre  $FeSO_4$  e  $Ce(SO_4)_2$  em meio ácido, cuja reação global é:

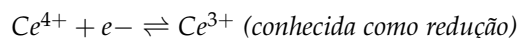


Em quantas reações parciais se desdobram? Quais?

As reações de oxi-redução normalmente se desdobram em duas. A primeira, neste caso é dada por



e a segunda de



As reações de oxidação-redução que interessam é Química Analítica são, em sua maior parte, reações reversíveis. Em cada caso, a posição de equilíbrio é determinada pelas tendências relativas dos reagentes em doar ou fixar elétrons, que podem variar grandemente.

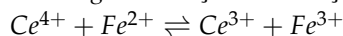
As reações de oxidação-redução podem ter lugar sem o contato direto dos reagentes. A transferência de elétrons do agente redutor para o agente oxidante pode ocorrer também por um circuito externo, desta forma as duas reações parciais se processando separadamente.

### 11.1 Balanceando uma reação de oxi-redução

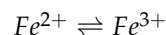
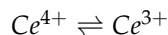
Em uma reação de oxidação-redução, os elétrons são transferidos de um reagente para outro. O primeiro passo para balancear uma

equação de oxidação-redução é dividi-la nas reações de oxidação e redução. O exemplo abaixo mostra como isso deve ser feito.

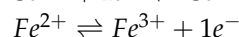
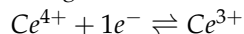
**Exemplo 11.2** Balancear a seguinte reação de oxidação-redução:



Primeiramente, vamos separar a reação acima em reação de oxidação e redução:

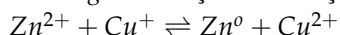


Agora vamos balancear as cargas.

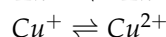
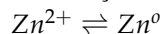


Com o balanceamento das cargas fica claro que na primeira reação temos uma redução e na segunda uma oxidação. Fica evidente também que como está somente um elétron envolvido nas duas reações a reação global já está balanceada.

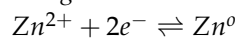
**Exemplo 11.3** Balancear a seguinte reação de oxidação-redução:



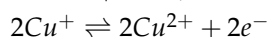
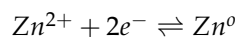
Vamos separar a reação acima em reação de oxidação e redução:



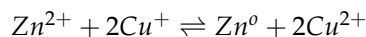
Agora vamos balancear as cargas.



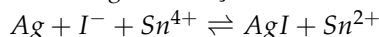
Para balancear a reação global é necessário que a segunda equação, a de oxidação, seja multiplicada por 2, pois o número global de elétrons envolvidos é de dois:



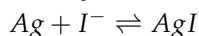
Reação global:



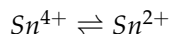
**Exemplo 11.4** Balancear a seguinte reação:



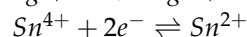
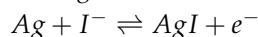
Vamos separar as semi-reações



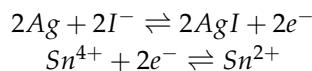
O iodo permaneceu na reação porque ele está ligado à prata para formar o iodeto de prata.



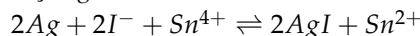
Vamos balancear as cargas



Multiplicando a primeira equação por dois, devido aos dois elétrons envolvidos, teremos:

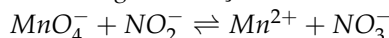


Assim a reação global será

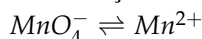


Na prática, em muitas reações de oxidação-redução devem ser adicionadas as espécies  $H^+$ ,  $OH^-$ , ou  $H_2O$  para que o balanceamento fique correto.

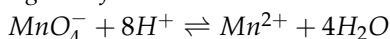
**Exemplo 11.5** Balancear a seguinte reação:



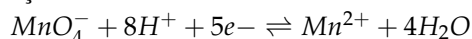
1º. passo é desmembrar as semi-reações



Para a liberação de oxigênio, é necessário que sejam adicionadas à semi-reação acima  $H^+$  na esquerda e  $H_2O$  na direita, desta forma a semi-reação ficará balanceada da seguinte forma



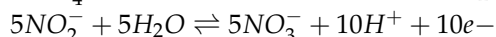
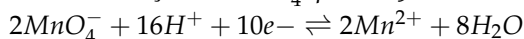
2º. passo é balancear as cargas e isto é feito através da adição de elétrons na esquerda da reação



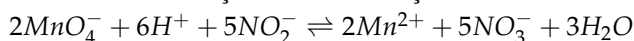
Utilizando o mesmo processo para o  $NO_2^-$  chegaremos



Multiplicando a semi-reação do  $MnO_4^-$  por 2 e 5 a do teremos



Somando as duas semi-reações teremos a reação balanceada



## 11.2 Células eletroquímicas

As células eletroquímicas são dispositivos, apropriados para o processamento de reações de oxidação-reduções, que consistem, essencialmente, em dois eletrodos, por exemplo, metálicos, submersos em uma mesma solução de um eletrólito ou em soluções de eletrólitos diferentes em contato eletrolítico. O eletrodo no qual ocorre a oxidação é chamado de ânodo, e o eletrodo no qual ocorre a redução, cátodo. As células eletroquímicas podem ser classificadas em galvânicas e eletrolíticas. A célula galvânica (ou voltaica) é uma célula eletroquímica em que as reações nos eletrodos ocorrem espontaneamente, com produção de energia elétrica, pois as reações eletródicas não são espontâneas, e para terem lugar, é necessário aplicar uma tensão aos eletrodos.

Uma célula galvânica típica é representada na Figura 11.1. A semicélula A consiste em uma lâmina de zinco em contato com uma



solução de um sal de zinco. A semicélula B é composta de uma lâmina de cobre em contato com uma solução de um sal de  $\text{Cu}^{2+}$ . Os dois elétrodos metálicos são ligados entre si por meio de um circuito externo, no qual se acha intercalado um galvanômetro. As soluções das semicélulas comunicam-se através de uma ponte salina, que, no caso, é uma solução de  $\text{KCl}$  contida em um tubo em U com tampões porosos nas extremidades. Na interface entre as duas soluções geralmente, ocorre a geração de um pequeno potencial, que em determinadas ocasiões influenciam nas medidas da f.e.m. Esse potencial é denominado de potencial de junção líquida. Na semicélula A, ocorre, sobre a lâmina de zinco, a oxidação:

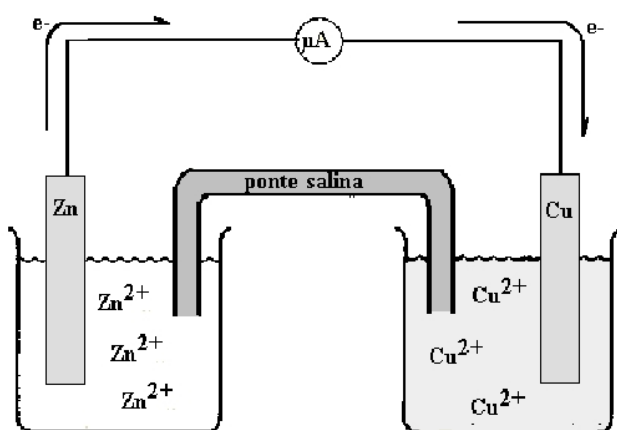
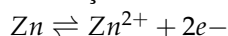
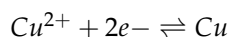


Figura 11.1: Representação esquemática de uma célula de  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$

Átomos de zinco em forma de  $\text{Zn}^{2+}$  passam para a solução, enquanto os elétrons livrados fluem pelo circuito externo em direção à lâmina de cobre da semicélula B. Nesta, ocorre, sobre a lâmina de cobre, a redução:



Com a deposição de átomos de cobre sobre a lâmina.

### 11.3 Força eletromotriz

Uma quantidade característica da célula galvânica é a f.e.m., expressa em volts. Quando uma célula galvânica se acha em funcionamento, a passagem de corrente através do circuito externo revela a presença de uma diferença de potencial entre os elétrodos da célula, pois sem isso não haveria fluxo de elétrons. Esta diferença de potencial, que obriga os elétrons a fluir do ânodo para o cátodo, é que constitui a f.e.m. da célula.

A variação da energia é o trabalho máximo com sinal negativo (além do trabalho de expansão) que os sistemas podem efetuar sobre

o ambiente. A f.e.m. da célula é uma medida da variação da energia livre da reação da célula. A f.e.m. de uma célula reversível,  $E_{cel}$ , se acha relacionada à variação da energia livre,  $\Delta G$ , da reação da célula, conforme a equação:

$$\Delta G = -nFE_{cel} \quad (11.1)$$

em que  $n$  é o número de elétrons transferidos na reação de  $F$  o valor da constante de Farady ( $96.485.309 \text{ C mol}^{-1}$ ). Quando  $E_{cel}$  é dado em volts e  $\Delta G$  em quilocalorias, tem-se:

$$\Delta G = -23,060nE_{cel} \quad (11.2)$$

Quando a f.e.m. é positiva, a reação da célula se processa espontaneamente, e a variação de energia livre é negativa.

**Exemplo 11.6** Sabendo que a  $\Delta G$  para o processo de redução dos íons  $Ag^+$  é  $-150 \text{ KJ mol}^{-1}$ , calcule o valor de  $E$ .

$$\Delta G = -nFE_{cel} \Rightarrow E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$E = -\frac{150 \times 10^3 \text{ J}}{(2 \text{ mol})(9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}})} = +0,777 \text{ J/C} = +0,777 \text{ V}$$

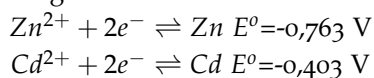
A f.e.m. de uma célula galvânica é fundamentalmente, determinada pelos potenciais dos eletrodos que a compõem. Ela é, em condição ideal, igual à diferença algébrica, entre os potenciais catódicos e anódicos.

$$E_{cel}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0 \quad (11.3)$$

Esta equação está escrita de conformidade com as convenções adotadas pela IUPAC para expressar os potenciais eletródicos.

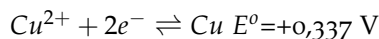
De acordo com a convenção está reservado exclusivamente para as semi-reações escritas como reduções. Não há objeções ao uso do termo potencial de oxidação para indicar um processo do eletrodo escrito no sentido oposto, mas um potencial de oxidação nunca deve ser chamado de potencial de eletrodo.

O sinal do potencial de eletrodo é determinado pelo sinal verdadeiro do eletrodo de interesse quando acoplado ao eletrodo-padrão de hidrogênio em uma célula galvânica. Assim, um eletrodo de Zn ou de Cd se comportará como ânodo a partir do qual os elétrons fluem através do circuito externo até o eletrodo padrão de hidrogênio. Esses eletrodos metálicos são, portanto, os terminais negativos de tais células galvânicas e seus potenciais de elétrons estão associados a valores negativos. Assim:

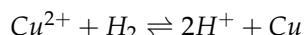


O potencial do eletrodo de Cu, por outro lado, é dado com

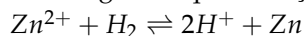
sinal positivo, porque este metal se comporta como cátodo na célula galvânica, construída com esse eletrodo e o eletrodo de hidrogênio; elétrons vão para o eletrodo de Cu através do circuito externo. Ele é, então, o *terminal positivo* da célula galvânica e, para o Cu, podemos escrever:



Agora, tanto o Zn como o Cd são oxidados pelos íons hidrogênios; as reações espontâneas são, então, as de oxidação. Portanto, o sinal do potencial de eletrodo indicará se a reação de redução é ou não espontânea com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. O sinal positivo do potencial para o eletrodo de Cu significa que a reação:



Ocorre para a direita sob condições normais. Já o potencial de eletrodo negativo para o Zn significa que a reação

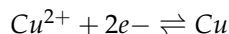


não ocorre a menos que seja forçada pela aplicação de um potencial externo.

Reação	$E^{\circ}$ a 25 °C (V)
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(\text{g}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{AgI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763

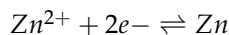
Tabela 11.1: Potenciais padrão de algumas semi-reações

**Exemplo 11.7** Na pilha de Zn e  $\text{Cu}^{2+}$ , o  $E_{\text{pilha}}^{\circ}$  é 1,10 V e o eletrodo de Zn é o ânodo. O potencial padrão de redução do  $\text{Zn}^{2+}$  é -0,76 V. Calcule o  $E_{\text{red}}^{\circ}$  do  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu.



Sabemos que  $E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ}$  (equação 11.3):

e



O valor de  $E_{\circ}$  para é -0,76 V sendo assim:

$$1,10 = E_{catodo}^{\circ} - (-0,76) \quad (11.4)$$

$$E_{catodo}^{\circ} = 1,10 - 0,76 = 0,34V \quad (11.5)$$

Veja que o potencial padrão de redução encontrado é o mesmo tabelado.

#### 11.4 Eletrodo padrão de referência

Para que a equação 11.3 seja utilizada, as f.e.m. de uma série de semicélulas foram medidas com um eletrodo padrão de hidrogênio. Sendo estabelecido o valor de 0,00 V para essa semicélula. A semicélula de hidrogênio está representada na Figura 11.2.

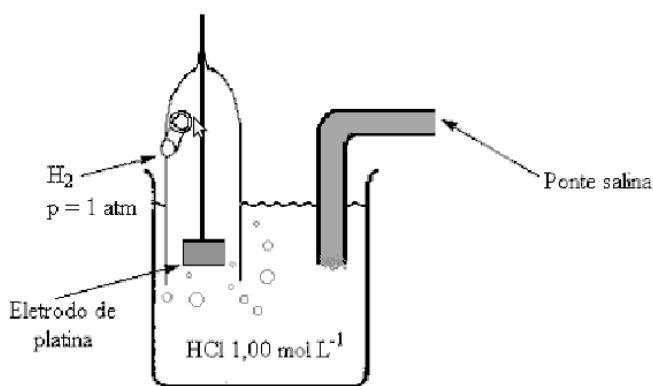
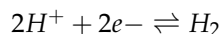


Figura 11.2: Representação gráfica de um eletrodo padrão de hidrogênio

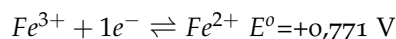
A reação dessa semicélula envolve dois equilíbrios:



O fluxo contínuo de gás com uma pressão de 1 atm possibilita que a solução tenha uma concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

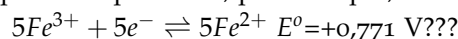
O potencial padrão é uma importante constante física que proporciona informações quantitativa quanto o sentido da reação de oxidação-redução. As maiores características dessas constantes são:

1. O potencial padrão é uma quantidade relativa, pois ficou estabelecido arbitrariamente que seu valor é 0,00 V;
2. O potencial padrão se refere exclusivamente a uma reação de redução; ou seja é potencial relativo de redução;
3. O potencial padrão mede a tendência relativa; ou seja, a força de oxidação-redução de produtos e reagentes estão sendo misturados;
4. O potencial padrão é independente do número de mols de reagentes e produtos, bem como dos índices de balanceamentos. Vamos verificar essa característica na seguinte semi-reação, cujo potencial é determinado por:



$$E = 0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Se nós multiplicamos por cinco, por exemplo, termos:



O potencial seria

$$E = 0,771 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5}$$

$$E = 0,771 - \frac{0,0592 \times 5}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

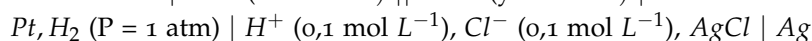
Logo

$$E = 0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

- Um potencial positivo indica que uma reação de oxi-redução é espontânea com relação ao potencial padrão. Um sinal negativo indica justamente o oposto;
- Um potencial padrão para qualquer semi-célula é dependente da temperatura.

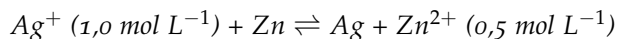
### 11.5 Representação abreviada das células

A fim de facilitar a representação das células eletroquímicas, recorre-se a uma representação abreviada. Assim, as células galvânicas representadas na Figura 10<sup>-1</sup> podem ser escritas da seguinte maneira:



Por convenção, o ânodo e as informações concernentes à respectiva semicélula são dados, em primeiro lugar, à esquerda. À direita são indicados, na ordem inversa, o cátodo e as informações sobre a respectiva semicélula. As linhas verticais simples representam os limites de fases em que se estabelecem potenciais. A presença de uma ponte salina em uma célula é indicada por um par de linhas verticais, que significam que a cada uma das duas interfaces se acha associado um potencial de junção líquida. Os componentes dispersos em uma mesma solução são separados por vírgulas; a vírgula também é usada para separar duas fases entre as quais não se estabelecem diferenças de potencial.

**Exemplo 11.8** *Faça uma representação abreviada da célula galvânica da seguinte reação espontânea:*

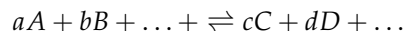


A representação será



### 11.6 A equação de Nernst

Um potencial do eletrodo é uma medida que depende de alguns fatores como: temperatura, concentração, etc. Na equação 11.3, esses fatores não são levados em conta. Sendo assim, vamos considerar uma reação reversível representada da seguinte forma:



em que as letras maiúsculas representam as espécies (átomos, moléculas ou íons) e as letras minúsculas indica o número de moles. Em termos termodinâmicos, podemos afirmar que a reação acima é representada como:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln K \quad (11.6)$$

em que

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (11.7)$$

A relação acima implica que a magnitude da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) depende do estado de equilíbrio.

Como:

$$\Delta G = nFE^{\circ} \quad (11.8)$$

Reescrevendo a equação 11.6 em função da equação 11.8, teremos:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (11.9)$$

A equação 11.9 pode ser reescrita levando-se em conta os seguintes valores:

- R = constante dos gases  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- T = Temperatura em Kelvin, no nosso caso podemos utilizar 273 K e
- F = constante de Faraday  $96.485.309 \text{ C mol}^{-1}$

Podemos reformular a equação de Nernst (equação 11.9) da seguintes forma:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (11.10)$$

**Exemplo 11.9** Escreva as equações de Nernst para as reações abaixo

1.  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$
2.  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
3.  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$
4.  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + H_2O$
5.  $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

*Solução*

1.

$$E = E - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

2.

$$E = E - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

3.

$$E = E - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]}$$

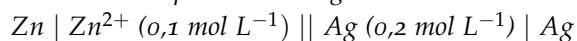
4.

$$E = E - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]}$$

5.

$$E = E - \frac{0,0592}{1} \log [Cl^-]$$

**Exemplo 11.10** Calcule o potencial da seguinte célula:



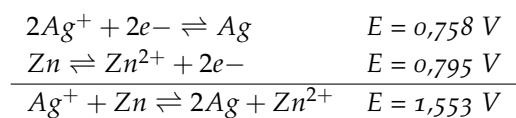
Para calcular o potencial da célula, primeiro devemos calcular o potencial de redução para cada concentração das semi-células

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^o - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]} \quad (11.11)$$

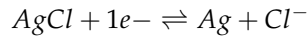
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,765 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,795V \quad (11.12)$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^o - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{0,2} = 0,758V \quad (11.13)$$

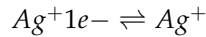
Utilizando a relação abaixo teremos:



**Exemplo 11.11** O produto de solubilidade do  $\text{AgCl}$  é  $1,8 \times 10^{-10}$ . Calcule o  $E^0$  para o seguinte processo



Para resolvermos o  $E^0$  devemos partir da seguinte semi-reação:



Cujo:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (11.14)$$

Supondo que essa semi-reação ocorra na presença de  $\text{Cl}^-$ , de tal forma que a solução seja saturada. A concentração de  $\text{Ag}^+$  dependerá evidentemente da solubilidade deste cátion. Assim,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} \quad (11.15)$$

Substituindo na equação 11.14, teremos:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,0592 \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{ps}} \quad (11.16)$$

reescrevendo a equação teremos:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0592 \log K_{ps} - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] \quad (11.17)$$

Estamos procurando, na realidade, a seguinte equação:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] \quad (11.18)$$

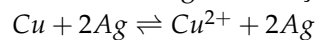
Ao verificarmos os  $E$  deduzidos acima, podemos verificar que são iguais. Sendo assim, é perfeitamente possível igualar as duas equações, chegaremos com isso ao valor de  $E^0$  para o processo acima:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0592 \log K_{ps} \quad (11.19)$$

Em termos numéricos teremos que o valor  $E^0$  do processo será igual a 0,222 V.

### 11.7 Cálculo da constante de equilíbrio

Para calcular a constante de equilíbrio, em uma reação de oxi-redução, devem ser levados em conta os estados de oxidação das espécies que estão envolvidas. Considerando a seguinte reação:



A constante de equilíbrio é determinada por

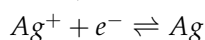
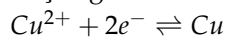


$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad (11.20)$$

No equilíbrio, a f.e.m. pode ser representada por:

$$E_{cel} = E_c = E_a = E_{Ag^+} = E_{Cu^{2+}} \quad (11.21)$$

As semi-reações dessa reação global é dada por:



E suas equações de Nernst são

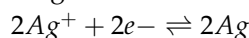
$$E = E - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} \quad (11.22)$$

$$E = E - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} \quad (11.23)$$

Assim, teremos:

$$E_{Ag^+}^o - \frac{0,0592}{2} \log [Ag^+]^2 = E_{Cu^{2+}}^o - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} \quad (11.24)$$

É importante chamar a atenção que no caso da semi-reação estão envolvidos dois elétrons. Logo:



Reescrevendo a equação 11.24, teremos:

$$\frac{2(E_{Ag^+}^o - E_{Cu^{2+}}^o)}{0,0592} = \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \log K_{eq} \quad (11.25)$$

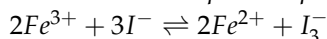
**Exemplo 11.12** Calcule a constante de equilíbrio para a reação entre o e .

Utilizando a equação 11.25 teremos:

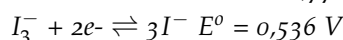
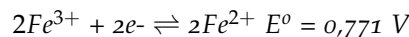
$$\log K_{eq} = \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2(0,799 - 0,337)}{0,0592} \quad (11.26)$$

$$K_{eq} = 10^{15,61} = 4,1 \times 10^{15} \quad (11.27)$$

**Exemplo 11.13** Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação



No apêndice, nós temos:



Nós devemos multiplicar a semi-reação do Fe por causa dos números de elétrons envolvidos. Desta forma, a equação de Nernst será:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} \quad (11.28)$$

e

$$E_{I_3^-/I^-} = E_{I_3^-/I^-}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_3^-]} \quad (11.29)$$

No equilíbrio, podemos igualar as duas equações, pois  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{I_3^-/I^-}$ , assim,

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = E_{I_3^-/I^-}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_3^-]} \quad (11.30)$$

Rearranjando a equação teremos

$$\frac{2(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{I_3^-/I^-}^0)}{0,0592} = \log \frac{[Fe^{2+}]^2 [I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^3} = \log K_{eq} \quad (11.31)$$

$$K_{eq} = 10^{7,94} = 8,7 \times 10^7$$

## 11.8 Exercícios

1. Descreva brevemente ou defina:

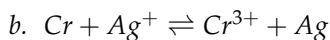
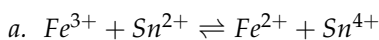
- Oxidação
- Agente oxidante
- Ponte salina
- Junção líquida
- Equação de Nernst

2. Descreva brevemente ou defina

- Potencial do eletrodo
- Potencial formal
- Potencial eletrodo padrão
- Potencial de junção líquida
- Potencial de oxidação

3. Por que é necessário injetar  $H_2$  através do eletrólito em uma semi-pilha de hidrogênio?

4. Escreva as reações abaixo balanceadas. Se necessário utilize  $H^+$  ou  $OH^-$



- c.  $\text{NO}_3^- + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{Cu}^{2+}$   
 d.  $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   
 e.  $\text{Ti}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   
 f.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{Ce}^{3+}$   
 g.  $\text{Ag} + \text{I}^- + \text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{AgI} + \text{Sn}^{2+}$   
 h.  $\text{UO}_2^{2-} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + \text{Zn}^{2+}$   
 i.  $\text{HNO}_2 + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+}$   
 j.  $\text{H}_2\text{NNH}_2 + \text{IO}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{ICl}_2^-$

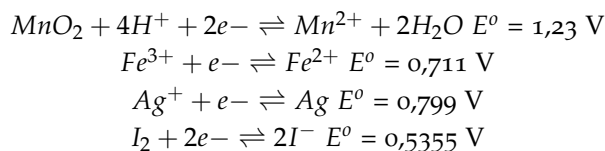
5. Calcular o potencial de oxidação-redução do sistema  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  quando  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$  e o pH é igual a:

- a. 1  
 b. 5

6. Qual(is) redução(ões) é (são) possível (possíveis) pela ação do  $\text{Fe}^{2+}$

- a.  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$   
 b.  $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$   
 c.  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$   
 d.  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$   
 e.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

7. Dadas as semi-reações abaixo, com os respectivos potenciais padrões:



Complete e acerte os coeficientes das equações das reações abaixo, caso ocorram.

- a.  $\text{Ag}^+ + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons$   
 b.  $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons$   
 c.  $\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons$   
 d.  $\text{I}^- + \text{MnO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons$

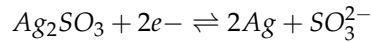
8. Calcule o potencial de um eletrodo de  $\text{Cu}$  imerso em:

- a.  $0,0440 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  
 b.  $0,0750 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaCl}$  e  $\text{CuCl}$  saturado  
 c.  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaOH}$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  saturado

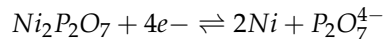
d.  $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  e  $0,128 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_3$  ( $\beta_4 = 5,62 \times 10^{-11}$ )

e. Uma solução em que a concentração de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  é  $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  que se mistura com  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  a  $2,90 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{Y} = \text{EDTA}$ ) e o pH é fixado em 4,0.

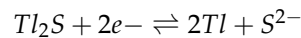
9. O produto de solubilidade de  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  é  $1,5 \times 10^{-14}$ . Calcule  $E^0$  para o processo



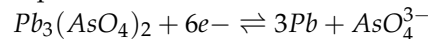
10. O produto de solubilidade para o  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  é  $1,7 \times 10^{-13}$ . Calcule o  $E^0$  para o processo



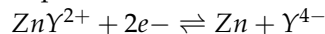
11. O produto de solubilidade para o  $\text{Tl}_2\text{S}$  é  $6,0 \times 10^{-22}$ . Calcule o  $E^0$  para o processo



12. O produto de solubilidade para o  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  é  $4,1 \times 10^{-36}$ . Calcule o  $E^0$  para o processo

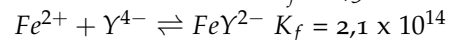
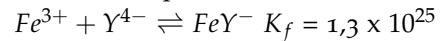


13. Calcule o  $E^0$  para o processo abaixo

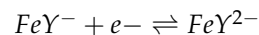


em que  $\text{Y}^{4-}$  é o ânion do EDTA completamente desprotonado. A constante de formação para  $\text{ZnY}^{2-}$  é  $3,2 \times 10^{16}$  e o pH = 6,0.

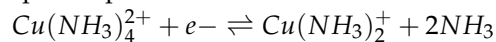
14. A constante de formação para o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com EDTA são



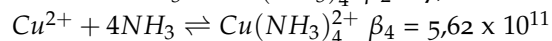
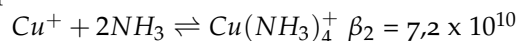
Calcule  $E^0$  para o processo abaixo



15. Calcule  $E^0$  para o processo abaixo



sabendo que



16. Calcule o potencial de um eletrodo de Zn imerso em:

a.  $0,060 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

b.  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaOH}$  e saturado com  $\text{Zn}(\text{OH})_2$

c.  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  e  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_3$  ( $\beta_4 = 7,76 \times 10^8$ )

d. 1 L de solução composta de  $Zn(NO_3)_2$   $5,00 \times 10^{-3}$  mol e  $Y^{4-}$  0,0445 mol, sendo pH fixado em 9,0

17. Calcule o potencial de um eletrodo de Pt imerso em:

- 0,0263 mol  $L^{-1}$  de  $K_2PtCl_4$  e 0,1492 mol  $L^{-1}$  em  $KCl$
- 0,0750 mol  $L^{-1}$  de  $Sn(SO_4)_2$  e  $2,50 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  em  $SnSO_4$
- 0,0353 mol  $L^{-1}$  em  $VOSO_4$  0,0586 mol  $L^{-1}$  em  $V_2(SO_4)_3$  e 0,10 mol  $L^{-1}$  em  $HClO_4$
- 25 mL de  $SnCl_4$  0,0918 mol  $L^{-1}$  com 25 mL de  $FeCl_3$  0,158 mol  $L^{-1}$

18. Calcule o potencial de um eletrodo de platina imerso em:

- 0,0813 mol  $L^{-1}$  de  $K_4Fe(CN)_6$  e 0,0056 mol  $L^{-1}$  de  $K_3Fe(CN)_6$
- 0,040 mol  $L^{-1}$  de  $FeSO_4$  e 0,00845 mol  $L^{-1}$  de  $Fe_2(SO_4)_3$
- 0,1996 mol  $L^{-1}$  de  $VO^{2+}$ , 0,0789 mol  $L^{-1}$  de e 0,0800 mol  $L^{-1}$  de  $HClO_4$
- 50 mL de  $Ce(SO_4)_2$  0,0607 mol  $L^{-1}$  e 50 mL de  $FeCl_2$  0,100 mol  $L^{-1}$ . O pH da solução foi ajustado para 1,0 com e  $H_2SO_4$ .

19. Calcule o potencial para as seguintes semi-células:

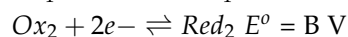
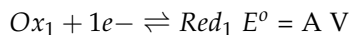
- $Ni|Ni^{2+}$  (0,0943 mol  $L^{-1}$ )
- $Ag|AgI$  (saturado), (0,0922 mol  $L^{-1}$ )
- $Pt|O_2$  (0,3 atm) |  $HCl$  ( $1,50 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ )
- $Pt|Sn^{2+}$  (0,0944 mol  $L^{-1}$ ),  $Sn^{4+}$  (0,0350 mol  $L^{-1}$ )
- $Ag|Ag_2(S_2O_3)$  (0,00753 mol  $L^{-1}$ ),  $Na_2S_2O_3$  (0,1439 mol  $L^{-1}$ )
- $Cu|Cu^{2+}$  (0,0897 mol  $L^{-1}$ )
- $Cu|CuI$ (saturado),  $KI$  (0,1214 mol  $L^{-1}$ )
- $Pt|H_2$  (0,984 atm) |  $HCl$  ( $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ )
- $Pt|Fe^{3+}$  (0,906 mol  $L^{-1}$ ),  $Fe^{2+}$  (0,1628 mol  $L^{-1}$ )
- $Ag|Ag(CN)_2^-$  (0,0827 mol  $L^{-1}$ ),  $KCN$  (0,0699 mol  $L^{-1}$ )

20. Calcule o potencial das pilhas abaixo e indique se são galvânicas ou eletrolíticas:

- $Pb|Pb^{2+}$  (0,1393 mol  $L^{-1}$ ) ||  $Cd^{2+}$  (0,0511 mol  $L^{-1}$ ) |  $Cd$
- $Zn|Zn^{2+}$  (0,0364 mol  $L^{-1}$ ) ||  $Tl^{3+}$  ( $9,06 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ), (0,0620 mol  $L^{-1}$ ) |  $Tl^+$
- $Pb|PbI_2$  (saturado),  $I^-$  (0,0120 mol  $L^{-1}$ ) ||  $Hg^{2+}$  ( $4,59 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ) |  $Hg$

- d.  $Pt|H_2 (1 \text{ atm})|NH_3 (0,438 \text{ mol L}^{-1}), NH_4^+ (0,379 \text{ mol L}^{-1}) |Pt$   
 e.  $Pt|TiO^{2+} (0,0790 \text{ mol L}^{-1}), Ti^{3+} (0,000918 \text{ mol L}^{-1}), H^+ (1,47 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}) || (0,1340 \text{ mol L}^{-1}), V^{3+} (0,0784 \text{ mol L}^{-1}), H^+ (0,0538 \text{ mol L}^{-1}) |Pt$   
 f.  $Zn|Zn^{2+} (0,0955 \text{ mol L}^{-1}) ||Co^{2+} (6,78 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) |Co$   
 $Pt|Fe^{3+} (0,1310 \text{ mol L}^{-1}), Fe^{2+} (0,0681 \text{ mol L}^{-1}) ||Hg^{2+} (0,0671 \text{ mol L}^{-1}) |Hg$

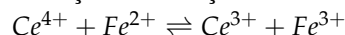
21. Em uma pilha, estão envolvidas as semi-reações



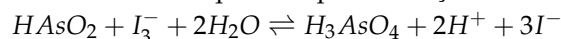
Mostre que o potencial do sistema, no ponto de equivalência é dado por

$$E_{eq} = \frac{A+2B}{3}$$

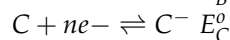
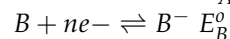
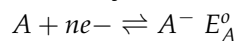
22. A 100 mL de solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  em  $Fe^{2+}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em  $Fe^{3+}$  adicionaram-se 20 mL de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Ce^{4+}$ . Qual o potencial de oxi-redução da solução resultante?



23. Calcule a constante de equilíbrio para a reação:



24. Observou-se experimentalmente que uma substância A era oxidada por outra B. A substância B reduzida por outra substância C. Considerando-se essas observações e as semi-reações abaixo:



Pede-se

- a. Coloque em ordem decrescente os valores de  $E^o$  considerados;  
 b. Escreva a reação possível de ocorrer entre as espécies A,  $A^-$ , C e  $C^-$ .



## Unidades SI

Em 1960, houve acordo internacional sobre as unidades métricas para uso nas medidas científicas. Essas unidades preferidas são as unidades SI, conforme o francês *Système International d'Unités*. O sistema SI tem sete unidades fundamentais, de onde derivam todas as outras unidades. A Tabela 2 relaciona estas unidades fundamentais e os respectivos símbolos. Neste capítulo, vamos analisar três delas, a de comprimento, a de massa e a de temperatura.

Grandeza Física	Nome da Unidade	Símbolo
Massa	Quilograma	Kg
Comprimento	Metro	m
Tempo	Segundo	S*
Corrente elétrica	Ampère	A
Temperatura	Kelvin	K
Intensidade luminosa	Candela	Cd
Quantidade de substância	Mol	Mol

\*Também se usa o símbolo seg.

Tabela 2: Unidades Fundamentais do SI

O sistema SI adota uma série de prefixos para indicar múltiplos e submúltiplos das diversas unidades. Por exemplo, o prefixo mili representa a fração  $10^{-3}$  grama (g), um milímetro (mm) é  $10^{-3}$  metro (m) e assim por diante. A Tabela 3 apresenta os prefixos que se encontram mais comumente na química. Ao usar o sistema SI, e ao resolver os problemas do texto, é importante ter familiaridade estreita com a notação exponencial.

**Exemplo .14** Qual o nome da unidade que é igual a (a)  $10^{-9}$  gramas, (b)  $10^{-6}$  segundo; (c)  $10^{-3}$  metros?

Em cada caso, a Tabela 3 nos dá o prefixo correspondente à fração decimal: (a) nanograma, ng; (b) microssegundo, ms; (c) milímetro, mm.



Prefixo	Símbolo	Significado	Exemplo
Mega-	M	$10^6$	1 megâmetro (Mm) = $1 \times 10^6$ m
Quilo-	k	$10^3$	1 quilômetro (km) = $1 \times 10^3$ m
Deci-	d	$10^{-1}$	1 decímetro (dm) = 0,1 m
Centi-	c	$10^{-2}$	1 centímetro (cm) = 0,01 m
Mili-	m	$10^{-3}$	1 milímetro (mm) = 0,001 m
Micro-	m*	$10^{-6}$	1 micrômetro (mm) = $1 \times 10^{-6}$ m
Nano-	n	$10^{-9}$	1 nanômetro (nm) = $1 \times 10^{-9}$ m
Pico-	p	$10^{-12}$	1 picômetro (pm) = $1 \times 10^{-12}$ m
Femto-	f	$10^{-15}$	1 femtômetro (fm) = $1 \times 10^{-15}$ m

\*Letra grega mu.

Tabela 3: Alguns Prefixos do SI

### .1 Comprimento e massa

A unidade SI fundamental de comprimento é o metro (m), que é a distância ligeiramente maior do que a jarda do sistema inglês. A massa<sup>1</sup> é a medida da quantidade de matéria num corpo. A unidade fundamental do SI para a massa é o quilograma (kg), aproximadamente igual a 2,2 libras (lb). Esta unidade fundamental foge um tanto dos padrões, pois envolve o prefixo quilo anteposto à palavra *grama*. As outras unidades de massa do SI também se formam com prefixos antepostos à palavra *grama*.

<sup>1</sup> Massa e peso não são conceitos equivalentes e muitas vezes são usados erroneamente. O peso de um corpo é a força gravitacional exercida sobre a sua massa. No espaço, onde as forças gravitacionais são muito fracas, um astronauta pode não ter peso, mas não pode deixar de ter massa. Na realidade, a massa do astronauta no espaço é exatamente igual à massa que ele tem na Terra.

### .2 Unidades derivadas do SI

As unidades fundamentais do SI servem para a dedução das unidades apropriadas a outras grandezas. Para isso, usa-se a equação de definição da grandeza, e, nesta equação, introduzem-se as unidades fundamentais. Por exemplo, a unidade SI de velocidade é a unidade SI de distância (comprimento) dividida pela unidade SI de tempo, ou seja, m/s, que lemos "metro por segundo". Encontraremos mais adiante inúmeras unidades derivadas, como as de força, de pressão e de energia. Neste capítulo, examinaremos duas unidades derivadas simples, porém importantes, as de volume e de densidade.

### .3 Volume

O volume de um cubo é dado pelo comprimento da aresta elevado à terceira potência, isto é, ao cubo, (aresta)<sup>3</sup>. Então, a unidade SI fundamental de volume é o metro cúbico, m<sup>3</sup>, o volume de um cubo que tem 1 m de aresta. Como este volume é muito grande, usam-se comumente unidades menores na maioria das aplicações da química. O centímetro cúbico, cm<sup>3</sup> (que também se escreve cc), é uma dessas

unidades. O decímetro cúbico,  $\text{dm}^3$ , também é usado. Esta última unidade é conhecida com litro (L) e é um pouco maior que a quarta do sistema inglês. O litro é a primeira unidade métrica que encontramos que não é do SI. Num litro há 1.000 mililitros (mL), e cada mililitro tem o mesmo volume que o centímetro cúbico:  $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$ . Os termos mililitro e centímetro cúbico usam-se indiferentemente para exprimir os volumes.

#### .4 Densidade

A densidade é amplamente adotada para caracterizar as substâncias. Define-se como a massa da unidade de volume da substância:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad (32)$$

As densidades se exprimem comumente nas unidades gramas por centímetro cúbico ( $\text{g cm}^{-3}$ ). As densidades de algumas substâncias comuns aparecem na Tabela 4. Não é coincidência que a densidade da água seja  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ ; o grama foi definido, originalmente, como a massa de  $1 \text{ cm}^3$  de água numa certa temperatura.

Substância	Densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )
Ar	0,001
Madeira leve	0,16
Água	1,00
Sal de cozinha	2,16
Ferro	7,9
Ouro	19,32

Tabela 4: Densidade de algumas substâncias a  $25^\circ\text{C}$

É bastante comum a confusão entre densidade e peso. Quando uma pessoa diz que o ferro pesa mais do que o ar, quer dizer possivelmente, que a densidade do ferro é maior do que a do ar;  $1 \text{ kg}$  de ar tem a mesma massa que  $1 \text{ kg}$  de ferro, mas o ferro está confinado num volume menor e por isso tem densidade mais elevada.

**Exemplo .15** (a) Calcular a densidade do mercúrio sabendo que  $1,00 \times 10^2 \text{ g}$  ocupam o volume de  $7,36 \text{ cm}^3$ . (b) Calcular a massa de  $65,0 \text{ cm}^3$  de mercúrio.

(a)

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{1,00 \times 10^2 \text{ g}}{7,36 \text{ cm}^3} = 13,6 \text{ g cm}^{-3} \quad (33)$$

(b) a fórmula acima pode ser escrita da seguinte forma  $\text{massa} = \text{Densidade} \times \text{volume}$ . Usando a densidade do mercúrio calculada a parte (a), teremos:

$$\text{massa} = 65,0 \text{ cm}^3 \times 13,6 \text{ g cm}^{-3} = 884 \text{ g} \quad (34)$$

.5 *Exercícios*

1. Escreva as unidades SI de comprimento, massa, tempo, corrente elétrica, temperatura e quantidade de substância; escreva as abreviaturas para cada uma delas.
2. Escreva os nomes e as abreviaturas para cada prefixo de  $10^{-24}$  até  $10^{24}$ . Quais são as abreviaturas escritas com letras maiúsculas?

## Revisão resumida de matemática

São poucas as técnicas matemáticas necessárias para o estudo de equilíbrio químico. É conveniente dominá-las firmemente para que não fiquem obscurecidos os conteúdos dos cálculos. Neste apêndice, faremos revisão da notação científica ou exponencial, dos logaritmos, das operações algébricas elementares e da resolução das equações do segundo grau.

### .6 Notação Científica ou exponencial

É freqüente encontrar, em química, números grandes demais ou muitos pequenos. Por exemplo, o número de moléculas em um litro de ar, a 20 °C, na pressão atmosférica normal, é

$$25.000.000.000.000.000.000.000,$$

e a distância entre os dois átomos na molécula de hidrogênio é 0,000 000 000 074 metros. Escritos nessas formas, esses números são inconvenientes de escrever e difíceis de serem lidos. Por isso, exprime-se habitualmente na notação científica ou exponencial. As calculadoras eletrônicas também usam esta notação.

Na notação científica, um número escreve-se na forma  $A \times 10^n$ , onde A é um número não menor do que 1 e menor do que 10 e o expoente n (a potência da base 10) é inteiro positivo ou negativo. Por exemplo, 4.853 em notação científica é  $4,853 \times 10^3$ , ou seja, 4,853 multiplicado pelo produto de três fatores iguais a 10:

$$4,853 \times 10^3 = 4,853 \times 10 \times 10 \times 10 = 4.853 \quad (35)$$

O número 0,0568 em notação científica é  $5,68 \times 10^{-2}$ , que é o mesmo que 5,68 dividido pelo produto de 10 por 10:

$$5,68 \times 10^{-2} = \frac{5,68}{10 \times 10} = 0,0568 \quad (36)$$

Qualquer número pode ser escrito na notação científica deslocando-se a vírgula decimal até se ter o número A, não menor do que 1 e menor do que 10. Se a vírgula decimal se desloca para a esquerda, A fica multiplicado por  $10^n$ , onde n é igual ao número de casas deslo-

casas. Se a vírgula decimal se desloca para a direita,  $A$  é multiplicado por  $10^{-n}$ . Consideremos o número 0,00731. A vírgula decimal tem que ser deslocada três casas. Então, 0,00731 é igual a  $7,31 \times 10^{-3}$ . Para transformar um número escrito na notação científica para a forma vulgar, o processo é invertido. Se o expoente for positivo, a vírgula decimal desloca-se para a direita; se for negativo, para a esquerda.

**Exemplo .16** *Exprima os seguintes números em notação científica: (a) 843,4, (b) 0,00421 e (c) 1,54*

*Desloque a vírgula decimal para ter número entre 1 e 10; conte o número de casas deslocadas.*

a.  $843,4 = 8,434 \times 10^2$

b.  $0,00421 = 4,21 \times 10^{-3}$

c. *Fica como está ou então*  $1,54 \times 10^0$

**Exemplo .17** *Converta os seguintes números, escritos na notação científica, à notação comum. (a)  $6,39 \times 10^{-4}$  e (b)  $3,275 \times 10^2$*

a.  $0,0006,39 \times 10^{-4} = 0,000639$

b.  $3,275 \times 10^2 = 327,5$

## .7 Adição e subtração

Antes de efetuar a adição ou a subtração de dois números escritos na notação científica, é necessário exprimi-los numa mesma potência de dez. Depois da adição ou da subtração, talvez seja preciso reescrever o resultado para a forma padrão da notação exponencial.

**Exemplo .18** *Efetue as seguintes operações aritméticas; dê o resultado em notação científica:  $(9,42 \times 10^{-2}) + (7,6 \times 10^{-3})$*

*A vírgula decimal de qualquer dos dois números pode ser deslocada para que ambos tenham a mesma potência de dez. Por exemplo, pode-se deslocar a vírgula decimal uma casa para a esquerda, no número  $7,6 \times 10^{-3}$ , para ter o número com a potência  $10^{-2}$ :*

$$7,6 \times 10^{-3} = 0,76 \times 10^{-2}$$

*Os dois números podem então ser somados:*

$$(9,42 \times 10^{-2}) + (0,76 \times 10^{-2}) = (9,42 + 0,76) \times 10^{-2} = 10,18 \times 10^{-2} \quad (37)$$

*Como 10,18 não está entre 1 e 10, desloca-se a vírgula decimal para a esquerda a fim de retornar à notação exponencial:  $10,18 \times$*

$$10^{-2} = 1,018 \times 10^{-1}$$

Se os números a serem adicionados ou subtraídos têm igual número de dígitos, a resposta deve ficar com o mesmo número de casas decimais individual:

$$\begin{array}{r} 1,362 \times 10^{-4} \\ + 3,111 \times 10^{-4} \\ \hline 4,473 \times 10^{-4} \end{array}$$

Se os números a serem adicionados não possuem o mesmo número de algarismo significativo, estaremos limitados pelo de menor número. Por exemplo, o peso molecular do  $KrF_2$ , só se conhece a resposta na segunda decimal, porque estamos limitados pelo nosso conhecimento da massa atômica do  $Kr$ . Olhe a legenda da tabela periódica no início deste livro. Tenha certeza de que você pode interpretar as incertezas nos pesos atômicos. Para o  $F$  e o  $Kr$  os pesos atômicos são:

$$F = 18,9984032 \pm 0,0000005 \quad Kr = 83,80 \pm 0,01$$

$$\begin{array}{r} 18,9984032 \quad (F) \\ + 18,9984032 \quad (F) \\ + \quad \mathbf{83,80} \quad (Kr) \\ \hline \mathbf{121,7968064} \end{array}$$

O número 121,7968064 deve ser arredondado para 121,80 como resposta final.

Quando se arredonda, deve-se olhar todos os dígitos além da última casa desejada. No exemplo acima, os dígitos 68064 se situam além da última casa decimal significativa. Como este número é mais do que equidistante ao próximo dígito superior, arredondamos o 9 para 10 (isto é, arredondamos para 121,80 em vez de arredondarmos para 121,79). Se os algarismos não-significativos forem menos que equidistantes, devemos arredondar para baixo. Por exemplo, o número 121,7968 pode ser arredondado corretamente para 121,79.

No caso especial onde o número é exatamente equidistante, deve-se arredondar para o dígito invariável mais próximo. Assim, 43,55000 é arredondado para 43,6, se pudermos ter apenas três algarismos significativos. Se mantivermos apenas três algarismos significativos,  $1,425 \times 10^{-9}$  torna-se  $1,42 \times 10^{-9}$ . O número  $1,42501 \times 10^{-9}$  deve se tornar  $1,43 \times 10^{-9}$ , porque 501 é mais que equidistante ao próximo dígito. O fundamento lógico para o arredondamento para o dígito exato mais próximo consiste em evitar sistematicamente o aumento ou diminuição de resultados por erros de arredondamento. Quando essa regra de arredondamento é aplicada coerentemente, a metade dos arredondamentos será para mais e a outra para menos.

Em adições ou subtrações de números expressos em notação científica, todos os números devem primeiro ser convertidos ao mesmo

expoente. Para fazer a seguinte adição, por exemplo, devemos escrever:

$$\begin{array}{r}
 1,632 \times 10^5 \\
 + 4,107 \times 10^3 \\
 + 0,984 \times 10^6 \\
 \hline
 \end{array}
 \implies
 \begin{array}{r}
 1,632 \times 10^5 \\
 + 0,04107 \times 10^5 \\
 + 9,84 \times 10^5 \\
 \hline
 11,51 \times 10^5
 \end{array}$$

A soma  $11,51307 \times 10^5$  é arredondada para  $11,51 \times 10^5$  porque o número  $9,84 \times 10^5$  limita-se em duas casas decimais quando todos os números são expressos como múltiplos de  $10^5$ .

### .8 Multiplicação e divisão

Para multiplicar dois números em notação científica, somam-se os expoentes das potências de dez, e multiplicam-se os fatores inteiros. A divisão se faz efetuando a diferença dos expoentes e dividindo os fatores inteiros.

**Exemplo .19** Efetue as seguintes operações dando as respostas em notação científica. (a).  $(6,43 \times 10^2) \times (2,4 \times 10^5)$  (b).  $\frac{6,4 \times 10^2}{2,0 \times 10^5}$

$$a. (6,3 \times 10^2) \times (2,4 \times 10^5) = (6,3 \times 2,4) \times 10^7 = 1,512 \times 10^8$$

$$b. \frac{6,4 \times 10^2}{2,0 \times 10^5} = \frac{6,4}{2,0} \times 10^2 \times 10^{-5} = \frac{6,4}{2,0} \times 10^{-3} = 3,2 \times 10^{-3}$$

Na multiplicação e divisão, estamos normalmente limitados ao número de dígitos contidos no número com menos algarismos significativos. Por exemplo:

$$\begin{array}{r}
 3,26 \times 10^{-5} \\
 \times 1,78 \\
 \hline
 5,80 \times 10^{-5}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{r}
 4,3179 \times 10^{12} \\
 \times 3,6 \times 10^{-19} \\
 \hline
 1,6 \times 10^{-6}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{r}
 34,60 \\
 \div 2,46287 \\
 \hline
 14,05
 \end{array}$$

A potência de 10 não influencia em nada o número de algarismos significativos que devem ser mantidos.

### .9 Potências e raízes

O número  $A \times 10^n$  elevado à potência  $p$  de  $A$  multiplicada pela potência  $n \times p$  de 10:

$$(A \times 10^n)^p = A^p \times 10^{n \times p} \quad (38)$$

A raiz  $r$ -ésima do número  $A \times 10^n$  se calcula pelo deslocamento da vírgula de  $A$  de tal modo que a potência de 10 seja exatamente divisível por  $r$ . Depois se calcula a raiz do  $A$ , modificado e se divide o expoente de 10 por  $r$ . Então:

$$r\sqrt{Ax10^n} = r\sqrt{Ax}10^{\frac{n}{r}} \quad (39)$$

**Exemplo .20** Calcular as seguintes expressões: (a)  $(5,29x10^2)^3$  e (b)  $\sqrt{2,3x10^7}$

$$a. (5,29x10^2)^3 = (5,29)^3x10^6 = 148x10^6 = 1,48x10^8$$

$$b. \sqrt{2,31x10^7} = \sqrt{23,1x10^6} = \sqrt{23,1}x10^{\frac{6}{2}} = 4,81x10^3$$

### .10 Logaritmo

O logaritmo de um número  $x$  na base  $a$ , representado por  $\log_a x$ , é o expoente a que se deve elevar a base  $a$  para ter o número  $x$ . Por exemplo, se  $a$  for 10, e se quiser o logaritmo de 1.000,  $\log_{10} 1.000$ , temos que achar o expoente  $y$  de 10 tal que  $10^y$  seja igual a 1.000. No caso,  $y$  é igual a 3, ou seja,  $\log_{10} 1.000 = 3$ .

Os logaritmos decimais ou de Briggs são os que têm a base 10. Usualmente são simbolizados simplesmente por  $\log x$ . É fácil ter os logaritmos decimais de 10, 100, 1.000 etc. Mas é preciso ter os logaritmos de quaisquer números positivos. Em geral, os logaritmos serão números fracionários. É fácil entender o significado de um expoente fracionário. Por exemplo, imaginemos  $10^{0,400}$ . Podemos escrever este número como  $10^{400/1.000} = 10^{2/5} = 2,51$ . Então  $\log 2,51 = 0,400$ . Qualquer expoente da base dez é, essencialmente, uma fração,  $p/r$ , e então, pela expressão  $10^{p/r} = \sqrt[r]{10^p}$  pode-se construir uma tábua de logaritmos. Usa-se, neste cálculo, métodos mais complicados, porém mais eficientes.

As seguintes são propriedades fundamentais dos logaritmos:

$$\log_a 1 = 0 \quad (40)$$

$$\log_a (Ax B) = \log_a A + \log_a B \quad (41)$$

$$\log_a \frac{A}{B} = \log_a A - \log_a B \quad (42)$$

$$\log_a A^p = p \log_a A \quad (43)$$

$$\log_a \sqrt[r]{A} = \frac{1}{r} \log_a A \quad (44)$$

Estas propriedades têm bastante utilidade no trabalho com logaritmos.

As calculadoras eletrônicas têm, em geral, a tecla **LOG** para o cálculo de logaritmos.



O **logaritmo** na base 10 de **n** é um número a cujo valor é tal que  $n = 10^a$ :

$$\text{Logaritmos de } n: n = 10^a \iff \log n = a$$

Por exemplo, 2 é o logaritmo de 100 porque  $100 = 10^2$ . O logaritmo de 0,001 é -3 porque  $0,001 = 10^{-3}$ .

Convertendo um logaritmo em seu antilogaritmo, o número de algarismos significativos no antilogaritmo deve ser igual ao número de algarismos existentes na mantissa. Assim,

$$\text{antilog}(-3,42) = 10^{-3,42} = 3,8 \times 10^{-4}$$

Os exemplos seguintes mostram o uso apropriado de algarismos significativos para logs e antilogs.

$$\begin{array}{ll} \log 0,001237 = -2,9076 & \text{antilog } 4,37 = 2,3 \times 10^4 \\ \log 1237 = 3,0924 & 10^{4,37} = 2,3 \times 10^4 \\ \log 3,2 = 0,51 & 10^{-2,600} = 2,51 \times 10^{-3} \end{array}$$

### .11 Antilogaritmo

O antilogaritmo (abreviatura antilog) é o inverso do logaritmo. O antilog  $x$  é, simplesmente,  $10^x$ . (Ou então teclando a chave INV e depois LOG). Se a calculadora tiver a tecla  $y^x$  (ou  $a^x$ ), entra-se com 10, tecla-se  $y^x$ , depois digita-se com  $x$  e tecla-se =.

### .12 Logaritmos naturais

A constante matemática  $e = 2,71828$  - como a constante  $\pi$  - aparece em muitos problemas científicos e de engenharia. A função exponencial  $y = e^x$ , por exemplo, envolve  $e$ . A função inversa desta exponencial é o logaritmo natural ou neperiano,  $x = \ln y$ , onde  $\ln y$  é a notação de  $\log_e y$ .

É fácil exprimir o logaritmo natural em termos do logaritmo decimal. Tomemos o logaritmo decimal dos dois membros da equação  $y = e^x$ . Com a propriedade 4, que acabamos de ver, tem-se

$$\text{Log } y = \log e^x = x \log e \quad (45)$$

Como  $x$  é  $\ln y$  e  $\log e = 0,4343$ , podemos escrever

$$\text{Log } y = \ln y \log e = 0,4343 \ln y \quad (46)$$

Resolvendo em  $\ln y$ ,

$$\ln y = \frac{1}{0,4343} \text{Log } y = 2,303 \text{Log } y \quad (47)$$

Se a calculadora tiver a tecla LN, basta entrar com o número e teclá-la para ter o  $\ln x$ .

### .13 Operações algébricas

Muitas vezes se tem uma expressão algébrica que é necessário reorganizar para ter explícita uma certa variável. Por exemplo, suponhamos que se queira ter  $V$  dado implicitamente na expressão

$$PV = nRT \quad (48)$$

Dividem-se os dois membros da igualdade por  $P$  e se tem

$$\frac{PV}{P} = nRT \quad (49)$$

ou

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (50)$$

### .14 Equação do segundo grau

Uma equação do segundo grau em  $x$  tem um polinômio do segundo grau em  $x$  no primeiro membro:

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad (51)$$

em que  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes. Para um dado conjunto de valores destas constantes, somente certos valores de  $x$  satisfazem a equação. Estes valores são as raízes da equação e no máximo são dois valores reais.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (52)$$

Nesta fórmula, o símbolo  $\pm$  significa que são dois os valores possíveis de  $x$  - um deles tomando o sinal  $+$  no numerador, o outro tomando o sinal  $-$ .

**Exemplo .21** Calcular as raízes da seguinte equação do segundo grau:

$$2,00x^2 - 1,72x - 2,86 = 0$$

Com a fórmula mencionada acima e com  $a = 2,00$ ,  $b = -1,72$  e  $c = -2,86$ , temos

$$x = \frac{1,72 \pm \sqrt{(-1,72)^2 - 4 \times 2,00 \times (-2,86)}}{2 \times 2,00} = \frac{1,72 \pm 5,08}{4,00}$$

$$x = -0,840 \text{ ou } x = 1,70$$

Há duas raízes, mas num problema geral talvez uma delas não seja aceitável. Por exemplo, se a solução é o valor de uma grandeza física que só pode ser positiva, a raiz negativa não tem sentido e é rejeitada.

## .15 Exercícios

1. Exprima os seguintes números em notação científica:

a.  $4,38$

b.  $4.380$

2. Converta os seguintes números, escritos na notação científica, à notação comum.

a.  $7,025 \times 10^3$

b.  $8,97 \times 10^{-4}$

3. Efetue as seguintes operações dando as respostas em notação científica.

a.  $(5,4 \times 10^{-7}) \times (1,8 \times 10^8)$

b.  $\frac{5,4 \times 10^{-7}}{6,0 \times 10^{-5}}$

4. Efetue a seguinte operação, em notação científica:  $(3,142 \times 10^{-4}) + (2,8 \times 10^{-6})$

5. Achar a raiz positiva (ou as raízes positivas) da seguinte equação:  
 $1,80x^2 + 0,85x - 9,50 = 0$

6. Calcular:

a. Antilog  $5,728$

b. Antilog  $(-5,728)$

7. Calcular os valores das seguintes expressões e exprimir os resultados em notação exponencial:

a.  $(3,56 \times 10^3)^4$

b.  $\sqrt[3]{4,81 \times 10^2}$

8. Achar os valores de:

a.  $\text{Log } 0,00582$

b.  $\text{Log } 689$

## Tabelas de constantes

Produto de solubilidade a 25 °C			
Composto	Fórmula	$K_{ps}$	Nota
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	$3,0 \times 10^{-14}$	
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$5,0 \times 10^{-9}$	
Cromato de bário	$BaCrO_4$	$2,1 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de bário	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$3,0 \times 10^{-4}$	
Iodato de bário	$Ba(IO_3)_2$	$1,6 \times 10^{-9}$	
Oxalato de amônio	$BaC_2O_4$	$1,0 \times 10^{-6}$	
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	
Carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$1,8 \times 10^{-14}$	
Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	$4,5 \times 10^{-15}$	
Oxalato de cádmio	$CdC_2O_4$	$9,0 \times 10^{-8}$	
Sulfeto de cádmio	$CdS$	$1,0 \times 10^{-27}$	
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$4,5 \times 10^{-9}$	Calcita
	$CaCO_3$	$6,0 \times 10^{-9}$	Aragonita
Fluoreto de cálcio	$CaF_2$	$3,9 \times 10^{-11}$	
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$6,5 \times 10^{-6}$	
Oxalato de cálcio	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$1,7 \times 10^{-9}$	
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2,4 \times 10^{-5}$	
Carbonato de cobalto	$CoCO_3$	$1,0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de cobalto	$Co(OH)_2$	$1,3 \times 10^{-15}$	
Sulfeto de cobalto	$CoS$	$5,0 \times 10^{-22}$	$\alpha$
	$CoS$	$3,0 \times 10^{-26}$	$\beta$
Brometo de cobre	$CuBr$	$5,0 \times 10^{-9}$	
Cloreto de cobre	$CuCl$	$1,9 \times 10^{-7}$	
Hidróxido de cobre(I)	$Cu_2O$	$2,0 \times 10^{-15}$	
Iodeto de cobre(I)	$CuI$	$1,0 \times 10^{-2}$	
Tiocianato de cobre(I)	$CuSCN$	$4,0 \times 10^{-14}$	

Composto	Fórmula	$K_{ps}$	Nota
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	$4,8 \times 10^{-20}$	
Sulfeto de cobre	$CuS$	$8,0 \times 10^{-37}$	
Carbonato de ferro(II)	$FeCO_3$	$2,1 \times 10^{-11}$	
Hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$4,1 \times 10^{-15}$	
Sulfeto de ferro(II)	$FeS$	$8,0 \times 10^{-19}$	
Hidróxido de ferro(III)	$Fe(OH)_3$	$2,0 \times 10^{-39}$	
Iodato de lantânio	$La(IO_3)_3$	$1,0 \times 10^{-11}$	
Carbonato de chumbo	$PbCO_3$	$7,4 \times 10^{-14}$	
Cloreto de chumbo	$PbCl_2$	$1,7 \times 10^{-5}$	
Cromato de chumbo	$PbCrO_4$	$3,0 \times 10^{-13}$	
Hidróxido de chumbo	$PbO$	$8,0 \times 10^{-16}$	Amarelo
	$PbO$	$5,0 \times 10^{-16}$	
Iodeto de chumbo	$PbI_2$	$7,9 \times 10^{-9}$	
Oxalato de chumbo	$PbC_2O_4$	$8,5 \times 10^{-9}$	m=0,05
Sulfato de chumbo	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$	
Sulfeto de chumbo	$PbS$	$3,0 \times 10^{-28}$	
Fosfato de magnésio amoniacal	$MgNH_4PO_4$	$3,0 \times 10^{-13}$	
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$3,5 \times 10^{-8}$	
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$7,1 \times 10^{-12}$	
Carbonato de manganês	$MnCO_3$	$5,0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de manganês	$Mn(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-13}$	
Sulfeto de manganês	$MnS$	$3,0 \times 10^{-11}$	Rosa
	$MnS$	$3,0 \times 10^{-14}$	Verde
Brometo de mercúrio(I)	$Hg_2S_2$	$5,6 \times 10^{-23}$	
Carbonato de mercúrio(I)	$Hg_2CO_3$	$8,9 \times 10^{-17}$	
Cloreto de mercúrio(I)	$Hg_2Cl_2$	$1,2 \times 10^{-18}$	
Iodeto de mercúrio(I)	$Hg_2I_2$	$4,7 \times 10^{-29}$	
Tiocianato de mercúrio(I)	$Hg_2SCN$	$3,0 \times 10^{-20}$	
Hidróxido de mercúrio	$HgO$	$3,6 \times 10^{-26}$	
Sulfeto de mercúrio	$HgS$	$2,0 \times 10^{-53}$	Negro
	$HgS$	$5,0 \times 10^{-54}$	

Composto	Fórmula	Kps	Nota
Vermelho Carbonato de níquel	$NiCO_3$	$1,3 \times 10^{-7}$	
Hidróxido de níquel	$Ni(OH)_2$	$6,0 \times 10^{-16}$	
Sulfeto de níquel	$NiS$	$4,0 \times 10^{-20}$	$\alpha$
	$NiS$	$1,3 \times 10^{-25}$	$\beta$
Arsenato de prata	$Ag_3AsO_4$	$6,0 \times 10^{-23}$	
Brometo de prata	$AgBr$	$5,0 \times 10^{-13}$	
Carbonato de prata	$Ag_2CO_3$	$8,1 \times 10^{-12}$	
Cloreto de prata	$AgCl$	$1,82 \times 10^{-10}$	
Cromato de prata	$AgCrO_4$	$1,2 \times 10^{-12}$	
Cianeto de prata	$AgCN$	$2,2 \times 10^{-16}$	
Iodato de prata	$AgIO_3$	$3,1 \times 10^{-8}$	
Iodeto de prata	$AgI$	$8,3 \times 10^{-17}$	
Acetato de prata	$AgCH_3COO$	$2,3 \times 10^{-3}$	
Oxalato de prata	$Ag_2C_2O_4$	$3,5 \times 10^{-11}$	
Sulfeto de prata	$Ag_2S$	$8,0 \times 10^{-51}$	
Tiocianato de prata	$AgSCN$	$1,1 \times 10^{-12}$	
Carbonato de estrôncio	$SrCO_3$	$9,3 \times 10^{-10}$	
Oxalato de estrôncio	$SrC_2O_4$	$5,0 \times 10^{-8}$	
Sulfato de estrôncio	$SrSO_4$	$3,2 \times 10^{-7}$	
Cloreto de tálio (I)	$TlCl$	$1,8 \times 10^{-4}$	
Sulfeto de tálio (I)	$Tl_2S$	$6,0 \times 10^{-22}$	
Carbonato de zinco	$ZnCO_3$	$1,0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$3,0 \times 10^{-16}$	Amorfo
Oxalato de zinco	$ZnC_2O_4$	$8,0 \times 10^{-9}$	
	$ZnS$	$3,0 \times 10^{-25}$	$\alpha$
Sulfeto de zinco	$ZnS$	$3,0 \times 10^{-23}$	$\beta$

## Constantes de dissociação de ácidos a 25 °C

Ácido	Fórmula	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Ácido acético	$CH_3COOH$	$1,75 \times 10^{-5}$		
Íon amônio	$NH_4^+$	$5,70 \times 10^{-10}$		
Íon anilíon	$C_6H_5NH_3^+$	$2,51 \times 10^{-5}$		
Ácido arsênico	$H_3AsO_4$	$5,8 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-12}$
Ácido arsenioso	$H_3AsO_3$	$5,1 \times 10^{-10}$		
Ácido benzóico	$C_6H_5COOH$	$6,28 \times 10^{-5}$		
Ácido bórico	$H_3BO_3$	$5,81 \times 10^{-10}$		
Ácido 1-butanóico	$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1,52 \times 10^{-5}$		
Ácido carbônico	$H_2CO_3$	$4,45 \times 10^{-7}$	$4,69 \times 10^{-11}$	
Ácido cloroacético	$ClCH_2COOH$	$1,36 \times 10^{-3}$		
Ácido cítrico	$HOOC(OH)C(CH_2CHOOH)_2$	$7,45 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$4,02 \times 10^{-7}$
Íon dimetil amônio	$(CH_3)_2NH_2^+$	$1,68 \times 10^{-11}$		
Ácido fórmico	$HCOOH$	$1,80 \times 10^{-4}$		
Ácido fumárico	<i>trans</i> - $HOOCCH : CHCOOH$	$8,85 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-5}$	
Ácido glicólico	$HOCH_2COOH$	$1,47 \times 10^{-4}$		
Íon hidrazino	$H_2NNH_3^+$	$1,05 \times 10^{-8}$		
Ácido hidrazóico	$HN_3$	$2,2 \times 10^{-5}$		
Ácido cianídrico	$HCN$	$6,2 \times 10^{-10}$		
Ácido fluorídrico	$HF$	$6,8 \times 10^{-4}$		
Ácido sulfídrico	$H_2S$	$9,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-14}$	
Ácido hipocloroso	$HOCl$	$3,0 \times 10^{-8}$		
Ácido iódico	$HIO_3$	$1,7 \times 10^{-1}$		
Ácido láctico	$CH_3CHOHCOOH$	$1,38 \times 10^{-4}$		
Ácido maléico	<i>cis</i> - $HOOCCH : CHCOOH$	$1,3 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-7}$	

Ácido	Fórmula	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Ácido málico	$HOOCCHOHCH_2COOH$	$3,48 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-6}$	
Ácido malônico	$HOOCCH_2COOH$	$1,42 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-6}$	
Ácido mandeleico	$C_6H_5CHOHCOOH$	$4,0 \times 10^{-4}$		
Ácido nitroso	$HNO_2$	$7,1 \times 10^{-11}$		
Ácido oxálico	$HOCCOOH$	$5,60 \times 10^{-2}$	$5,42 \times 10^{-5}$	
Ácido periódico	$H_5IO_6$	$2,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-9}$	
Fenol	$C_6H_5OH$	$1,00 \times 10^{-10}$		
Ácido fosfórico	$H_3PO_4$	$7,11 \times 10^{-3}$	$6,32 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-13}$
Ácido fosforoso	$H_3PO_3$	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-7}$	
Ácido fitálico	$C_6H_4(COOH)_2$	$1,12 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-6}$	
Ácido pícrico	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4,3 \times 10^{-1}$		
Ácido propanóico	$CH_3CH_2COOH$	$7,5 \times 10^{-12}$		
Ácido pirúvico	$CH_3COCOOH$	$3,2 \times 10^{-3}$		
Ácido salicílico	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,06 \times 10^{-3}$		
Ácido sulfâmico	$H_2NSO_3H$	$1,03 \times 10^{-1}$		
Ácido succínico	$HOOCCH_2COOH$	$6,21 \times 10^{-5}$		
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	Forte	$2,31 \times 10^{-6}$	
Ácido sulfuroso	$H_2SO_3$	$1,23 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-8}$	
Ácido tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$9,20 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-5}$	
Ácido tiocianico	$HSCN$	0,13		
Ácido tiosulfúrico	$H_2S_2O_3$	0,3	$2,5 \times 10^{-2}$	
Ácido tricloroacético	$Cl_3CCOOH$	3		
Ácido sulfídrico	$H_2S$	$9,1 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-15}$	

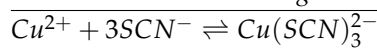


## Constante de formação de complexos a 25 °C

Ligante	Cátion	LogK <sub>1</sub>	LogK <sub>2</sub>	LogK <sub>3</sub>	LogK <sub>4</sub>	Força iônica
Acetato	Ag <sup>+</sup>	0,73	-0,9			0,0
	Ca <sup>2+</sup>	1,18				0,0
	Cd <sup>2+</sup>	1,93	1,22			0,0
	Cu <sup>2+</sup>	2,21	1,42			0,0
	Fe <sup>3+</sup>	3,38	3,13	1,83		0,1
	Mg <sup>2+</sup>	1,27				0,0
	Pb <sup>2+</sup>	2,68	1,4			0,0
Amônia (NH <sub>3</sub> )	Ag <sup>+</sup>	3,31	3,91			0,0
	Cd <sup>2+</sup>	2,55	2,01	1,34	0,84	0,0
	Co <sup>2+</sup>	1,993	1,51	0,93	0,64	0,0
	LogK <sub>5</sub> =0,06	LogK <sub>6</sub> =-0,74				
	Cu <sup>2+</sup>	4,04	3,43	2,80	1,48	0,0
	Ni <sup>2+</sup>	2,72	2,17	1,66	1,12	0,0
	LogK <sub>5</sub> =0,67	LogK <sub>6</sub> =	-0,03			
	Zn <sup>2+</sup>	2,21	2,29	2,36	2,03	0,0
Brometo (Br <sup>-</sup> )	Fe <sup>3+</sup>	1,48	0,65			0,0
	Hg <sup>2+</sup>	7,30	6,70	1,0	0,6	0,0
	Pb <sup>2+</sup>	β <sub>3</sub> =1,8	0,0			
	Sn <sup>2+</sup>	1,51	0,74	-0,3	-0,5	0,0
Cianeto (CN <sup>-</sup> )	Ag <sup>+</sup>	β <sub>2</sub> =20,48	0,0			
	Cd <sup>2+</sup>	6,01	5,11	4,53	2,27	0,0
	Hg <sup>2+</sup>	17,00	15,75	3,56	2,66	0,0
	Ni <sup>2+</sup>	β <sub>4</sub> =30,22				
	Zn <sup>2+</sup>	β <sub>2</sub> = 11,07	4,98	3,57		0,0
$Pb^{2+} + 3Cl \rightleftharpoons PbCl_3^-$		$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$				
$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^-$						

Ligante	Cátion	LogK <sub>1</sub>	LogK <sub>2</sub>	LogK <sub>3</sub>	LogK <sub>4</sub>	Força iônica	
EDTA	Ag <sup>+</sup>	7,32					
	Mg <sup>2+</sup>	8,69					
	Ca <sup>2+</sup>	10,70					
	Sr <sup>2+</sup>	8,63					
	Ba <sup>2+</sup>	7,76					
	Mn <sup>2+</sup>	13,79					
	Fe <sup>2+</sup>	14,33					
	Co <sup>2+</sup>	16,31					
	Ni <sup>2+</sup>	18,62					
	Cu <sup>2+</sup>	18,80					
	Zn <sup>2+</sup>	16,50					
	Cd <sup>2+</sup>	16,46					
	Hg <sup>2+</sup>	21,8					
	Pb <sup>2+</sup>	18,04					
	Al <sup>3+</sup>	16,13					
	Fe <sup>3+</sup>	25,1					
	V <sup>3+</sup>	25,9					
	Th <sup>4+</sup>	23,2					
	Hidróxido(OH <sup>-</sup> )	Al <sup>3+</sup>	β <sub>4</sub> =33,4	0,0			
		Cd <sup>2+</sup>	3,9	3,8			0,0
Cu <sup>2+</sup>		6,5				0,0	
Fe <sup>2+</sup>		4,6				0,0	
Fe <sup>3+</sup>		11,81	11,5			0,0	
Hg <sup>2+</sup>		10,60	11,2			0,0	
Ni <sup>2+</sup>		4,1	4,9	3		0,0	
Pb <sup>2+</sup>		6,4		β <sub>3</sub> =13,9			
Zn <sup>2+</sup>		5,0		β <sub>4</sub> =15,5			
$Zn^{2+} + 4OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$		$Al^{3+} + 4OH^{-} \rightleftharpoons Al(OH)_4^{-}$					
$Pb^{2+} + 3OH^{-} \rightleftharpoons Pb(OH)_3^{-}$							

Ligante	Cátion	LogK <sub>1</sub>	LogK <sub>2</sub>	LogK <sub>3</sub>	LogK <sub>4</sub>	Força iônica
Fluoreto (F <sup>-</sup> )	Al <sup>3+</sup>	7,0	5,6	4,1	2,4	0,0
	Fe <sup>3+</sup>	5,18	3,89	3,03		0,0
Iodeto (I <sup>-</sup> )	Cd <sup>2+</sup>	2,28	1,64	1,0	1,0	0,0
	Cu <sup>+</sup>					
Oxalato(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12,87	10,95	3,8	2,2	0,5
	Al <sup>3+</sup>	5,97	4,96	5,04		0,1
	Ca <sup>2+</sup>	3,19				0,0
	Cd <sup>2+</sup>	2,73	1,4	1,0		1,0
	Fe <sup>3+</sup>	7,58	6,23	4,8		1,0
	Mg <sup>2+</sup>	3,42(18 °C)				1,0
Sulfato(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Pb <sup>2+</sup>	4,20	2,11			1,0
	Al <sup>3+</sup>	3,89				0,0
	Ca <sup>2+</sup>	2,13				0,0
	Cu <sup>2+</sup>	2,34				0,0
	Fe <sup>3+</sup>	4,04				0,0
	Mg <sup>2+</sup>	2,23				0,0
Tiocianato(SCN <sup>-</sup> )	Cd <sup>2+</sup>	1,89	0,89	0,1		0,0
	Cu <sup>2+</sup>		β <sub>3</sub> =16,60	0,0		
	Fe <sup>3+</sup>	3,02	0,62			0,0
	Hg <sup>2+</sup>	β <sub>2</sub> =17,26	2,7	1,8		0,0
	Ni <sup>2+</sup>	1,76				0,0
Tiosulfato(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Ag <sup>+</sup>	8,82	4,7	0,7		0,0
	Cu <sup>2+</sup>	β <sub>2</sub> =6,3				0,0
	Hg <sup>2+</sup>	β <sub>2</sub> =6,3				0,0



**Potencial padrão e formal de oxi-redução**

Semi-reação	$E^{\circ}$ (V)	Potencial formal (V)
<b>Alumínio</b>		
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	-1,662	
<b>Antimônio</b>		
$Sb_2O_5 + 6H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2SbO^{+} + 3H_2O$	0,581	
<b>Arsênio</b>		
$H_3AsO_4 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,559	0,577 em 1 mol $L^{-1}$ de $HCl$ , $HClO_4$
<b>Bário</b>		
$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ba$	-2,906	
<b>Bismuto</b>		
$BiO^{+} + 2H^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0,320	
$BiCl_4^{-} + 3e^{-} \rightleftharpoons Bi + 4Cl^{-}$	0,16	
<b>Brometo</b>		
$Br_{2(l)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-}$	1,065	1,05 em 4 mol $L^{-1}$ $HCl$
$Br_{2(l)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-}$	1,087	
$BrO_3^{-} + 6H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Br_2 + 3H_2O$	1,52	
$BrO_3^{-} + 6H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons Br^{-} + 3H_2O$	1,44	
<b>Cádmio</b>		
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	-0,403	
<b>Cálcio</b>		
$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca$	-2,866	
<b>Carbono</b>		
$C_6H_4O_2(\text{quinona}) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	0,699	0,696 em 1 mol $L^{-1}$ $HCl$ , $H_2SO_4$
$2CO_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0,49	

Semi-reação	$E^{\circ}$ (V)	Potencial formal (V)
<b>Cério</b>		
$Ce^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Ce^{3+}$		1,70 em 1 mol L <sup>-1</sup> $HClO_4$ ; 1,61 em 1 mol L <sup>-1</sup> $HNO_3$ , 1,44 em 1 mol L <sup>-1</sup> $H_2SO_4$
<b>Cloreto</b>		
$Cl_{2(g)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	1,359	
$HClO + H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + H_2O$	1,63	
$ClO_3^{-} + 6H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 3H_2O$	1,47	
<b>Crômio</b>		
$Cr^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,408	
$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr^{-}$	-0,744	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	
<b>Cobalto</b>		
$Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Co$	-0,277	
$Co^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,808	
<b>Cobre</b>		
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,337	
$Cu^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}$	0,153	
$Cu^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,521	
$Cu^{2+} + I^{-} + e^{-} \rightleftharpoons CuI$	0,86	
$CuI + e^{-} \rightleftharpoons Cu + I^{-}$	-0,185	
<b>Fluoreto</b>		
$F_{2(g)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2HF_{aq}$	3,06	
<b>Hidrogênio</b>		
$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,000	

Semi-reação	$E^0$ (V)	Potencial formal (V)
<b>Iodeto</b>		
$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,5355	
$I_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,615	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,536	
$ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons I_{2(s)} + 2Cl^-$	1,056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons I_{2(g)} + 3H_2O$	1,196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons I_{2(aq)} + 3H_2O$	1,178	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	1,24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$		
<b>Ferro</b>		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,440	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771	0,700 em 1 mol $L^{-1}$ HCl; 0,732 em 1 mol $L^{-1}$ $HClO_4$ ; 0,68 em 1 mol $L^{-1}$ $H_2SO_4$
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,36	0,71 em 1 mol $L^{-1}$ HCl; 0,72 mol $L^{-1}$ $HClO_4$ , $H_2SO_4$
<b>Chumbo</b>		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,126	-0,14 em 1 mol $L^{-1}$ de $HClO_4$ ; -0,29 em 1 mol $L^{-1}$
$H_2SO_4 + PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455	
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,350	
<b>Lítio</b>		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,045	
<b>Magnésio</b>		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,363	
<b>Manganês</b>		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,180	

Semi-reação	$E^0$ (V)	Potencial formal (V)
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1,51 em 7,5 mol $L^{-1}$ de $H_2SO_4$
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,695	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564	
<b>Mercúrio</b>		
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	0,788	0,274 em 1 mol $L^{-1}$ $HCl$ ; 0,776 em 1 mol $L^{-1}$ $HClO_4$ , 0,674 em 1 mol $L^{-1}$ de $H_2SO_4$
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,920	0,907 em 1 mol $L^{-1}$
$HClO_4 + Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	0,854	
$Hg_2Cl + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,268	0,244 em $KCl$ saturado, 0,282 em 0,1 mol $L^{-1}$ $KCl$
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,615	
<b>Níquel</b>		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,250	
<b>Nitrogênio</b>		
$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	-0,23	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	1,00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94	0,92 em 1 mol $L^{-1}$ de $HNO_3$
<b>Oxigênio</b>		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,776	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	0,88	
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229	
$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,682	
$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_{2(g)} + H_2O$	2,07	

Semi-reação	$E^{\circ}$ (V)	Potencial formal (V)
<b>Paládio</b>		
$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pd$	0,987	
<b>Platina</b>		
$PtCl_4^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pt + 4Cl^{-}$	0,73	
$PtCl_6^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + Cl^{-}$	0,68	
<b>Potássio</b>		
$K^{+} + e^{-} \rightleftharpoons K$	-2,925	
<b>Selênio</b>		
$H_2SeO_3 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0,740	
$SeO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1,15	
<b>Prata</b>		
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,799	0,228 em 1 mol $L^{-1}$ ; 0,792 em 1 mol $L^{-1}$ $H_2SO_4$
$AgBr + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Br^{-}$	0,073	
$AgCl + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}$	0,222	0,228 em 1 mol $L^{-1}$ KCl
$Ag(CN)_2^{-} + e^{-} \rightleftharpoons Ag + 2CN^{-}$	-0,31	
$Ag_2CrO_4 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,446	
$AgI + e^{-} \rightleftharpoons Ag + I^{-}$	-0,151	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^{-} \rightleftharpoons Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0,017	
<b>Sódio</b>		
$Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na$	-2,714	
<b>Sulfeto</b>		
$S + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2S$	0,141	
$H_2SO_3 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0,450	
$SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0,172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01	
<b>Tálio</b>		
$Tl^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Tl$	-0,336	-0,551 em 1 mol $L^{-1}$ HCl; -0,33 em 1 mol $L^{-1}$ $HClO_4$ , $H_2SO_4$
$Tl^{3+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Tl^{+}$	1,25	0,77 em 1 mol $L^{-1}$ HCl



Semi-reação	Eo (V)	Potencial formal (V)
<b>Estanho</b>		
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	0,154	0,14 em 1 mol L <sup>-1</sup> HCl
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,154	0,14 em 1 mol L <sup>-1</sup> HCl
<b>Titânio</b>		
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,369	
$TiO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0,099	0,04 em 1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Urânio</b>		
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U_4^+ + 2H_2O$	0,334	
<b>Vanádio</b>		
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,256	0,21 em 1 mol L <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub>
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V_3^+ + H_2O$	0,359	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO_2^+ + 3H_2O$	1,00	1,02 em 1 mol L <sup>-1</sup> HCl, HClO <sub>4</sub>
<b>Zinco</b>		
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,763	

## Referências Bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BACCAN, N. et al. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 4ª edição, ampliada e reestruturada. ed. Campinas: Edgar Blücher, 2001.

BARD, A. J. *Equilíbrio Químico*. New York: Harper & Row Publisher Inc, 1970.

BARD, A. J.; KING, D. M. General digital computer program for chemical equilibrium calculations. *Journal of Chemical Education*, v. 42, n. 3, p. 127–131, 1965.

BARROS, H. L. C. *Química inorgânica uma introdução*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992.

BARROS, H. L. C. *FISS: Forças intermoleculares sólidas-soluções*. Belo Horizonte: autor, 2000.

BELTRAN, M. H. R. Algumas considerações sobre a origem da preparação de ácido nítrico. *Química Nova*, v. 4, n. 21, p. 504–507, 1998.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. *Química Geral*. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1986.

BROWN, T. L.; JR, H. E. L. M.; BUSTEN, B. E. *Química - Ciência Central*. Rio de Janeiro: LT, 1997.

BUTTLER, J. N. *Ionic equilibrium*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1964.

BUTTLER, J. N. *Ionic equilibrium: Solubility and pH calculation*. New York: John Wiley & Sons, 1998.

CHRISTIAN, G. D. *Analytical chemistry*. 6ª ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

DOBBS, A. J. Concentration units in water chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, v. 61, n. 8, p. 1511–1515, 1989.

GORDUS, A. D. *Theory and problems of analytical chemistry*. New York: McGraw Hill, 1985.

HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 6a. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2007.

HARRIS, D. C. *Explorando a Química Analítica*. 4 a. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2011.

HAWKES, J. Teaching the truth about pH. *Journal of Chemical Education*, v. 71, n. 9, p. 747-749, 1994.

HELIOS, C. B.; ORTEGA, M. M. Constantes de equilíbrios como subsídio no desenvolvimento de metodologias analíticas. *Química Nova*, v. 14, n. 4, p. 14-17, 1991.

HORTWIG, D. R.; FILHO, R. C. R. Titulação de soluções ácido-base: Proposta e análise de um material instrucional na ausência de fórmulas matemáticas. *Química Nova*, v. 16, n. 1, p. 56-59, 1993.

HOWARD, A. G. *Environmental Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1998.

JONES, C. J.; KING, G. B. *A química dos elementos dos blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, 2002.

LEVIE, R. *Principles of quantitative chemical analysis*. New York: McGraw Hill, 1997.

MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1999.

MELO, A. F. *Introdução à análise mineral qualitativa*. São Paulo: Pioneira, 1977.

MENDHAM, J. et al. *Vogel - Análise Química Quantitativa*. 6a. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.

NYMAN, C. J.; KING, G. B. *Problems for general chemistry and quantitative analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1975.

PIMENTEL, G. C.; SPRATLEY, R. D. *Química - Um tratamento moderno*. São Paulo: Edgar Blücher, 1978.

SCHAUM, D.; ROSENBERG, J. L. *Química Geral: Resumo da teoria, 385 problemas resolvidos*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1977.

SCHIMTZ, G. The uncertainty of pH. *Journal of Chemical Education*, v. 71, n. 2, p. 117-118, 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análises Instrumentais*. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 a. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SLUYS, W. G. V. The solubility rules: why are all acetates soluble? *Journal of Chemical Education*, v. 78, n. 1, p. 111–115, 2001.

TERCI, D. B. L.; ROSSI, A. V. Indicadores naturais de ph: Usar papel ou solução. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 684–688, 2002.

UCKO, D. A. *Química para ciências da saúde - uma introdução à química geral, orgânica e biológica*. 2a. ed. São Paulo: Manole LTDA, 1992.



# Índice Remissivo

- Ácidos e base fracos, 65
- Ácidos polipróticos, 83
- Índice de tampão, 78
- ácido acético, 38, 48, 66, 69, 71, 74, 78
- ácido monoprótico, 65
  
- atração interiônica, 24
- Autoionização da água, 60
  
- Balanço
  - de carga, 53
  - de massa, 51
- Bronsted, 57
  
- Cálculo de solubilidade, 97
- Cálculos estequiométricos, 13
- Cinética química, 31
- Coefficiente de atividade, 23
- Composição percentual, 16
- Concentração, 16
- Constante
  - Avogadro, 14
  - de Henry, 85
- Constante de equilíbrio, 34
- Constante de hidrólise, 72
- Constante dos gases, 37
- Curva de calibração, 17
  
- Debye, 26
- densidade de ácidos, 19
- Diagrama de distribuição, 86
- diluição, 17
- Dissociação eletrolítica, 23
  
- Efeito
  - catalisadores, 40
  - concentração, 39
  - temperatura, 39
- Efeito de íon comum, 99
- Energia livre de Gibbs, 37
- Entropia, 37
- Equilíbrio de solubilidade, 95
  
- Força iônica, 24
- Função p, 44
  
- Grau
  - de dissociação, 69
  
- Hückel, 26
- Henderson-Hasselbalch, 75
  
- Interações ácido-básicas de complexação, 106
  
- Le Chatelier, 39
- Lei ação das massas, 33
- Lei de Ostwald, 24
- licença, 2
- Lowry-Bronsted, 57
  
- Massa atômica, 14
- mol, 14
  
- Par conjugado, 74
- Partes
  - bilhão, 18
  - milhão, 19
- percentagem, 18
- potencial de junção líquida, 132
- ppm, 19
- Precipitação fracionada, 101
- precipitado, 31
- Previsão de precipitação, 96
- Produto de solubilidade, 95
  
- Reação exotérmica, 37
- reações químicas, 31
  
- Sais de ácidos polipróticos, 91
- Sal
  - ácido, 70
  - base, 70
- SI, 13
- Soluções, 15
- soluções sólidas, 15
- Soluções tampão, 73
- soluto, 15
- solvente, 15
  
- Tampão de ácidos polipróticos, 89
- Teoria
  - da atração interiônica, 25
  - de Arrhenius, 23
  - de Debye e Hückel, 24
  - Arrhenius, 57
  
- Velocidade de reação, 34