



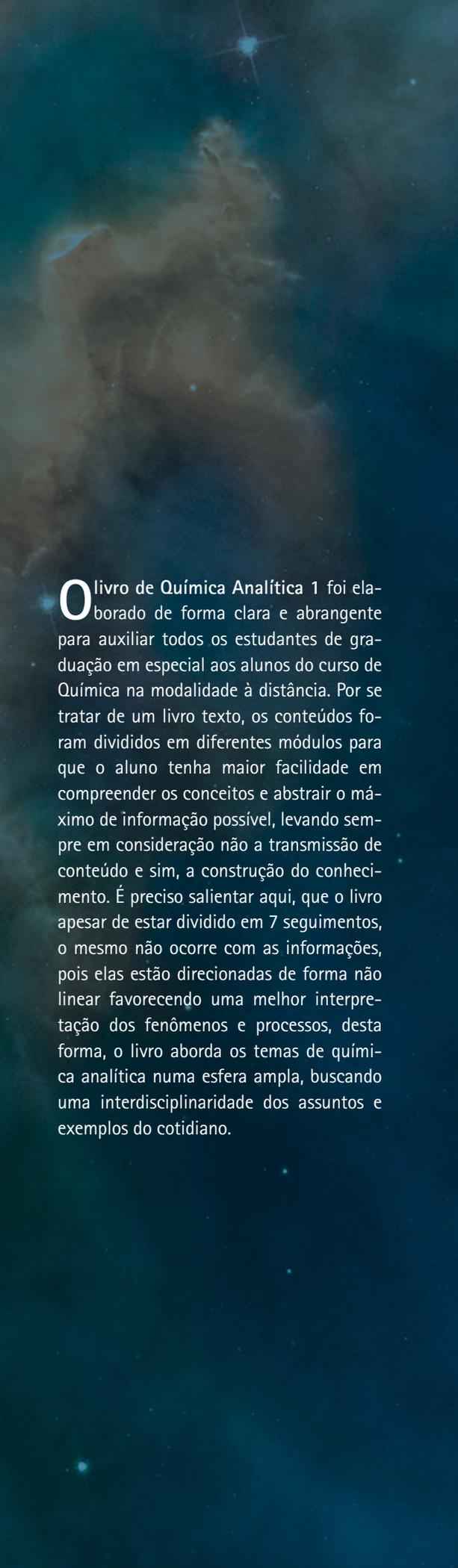
..... Química Analítica I

Josimar Ribeiro

**ne@ad**

Universidade Aberta do Brasil  
Universidade Federal do Espírito Santo

**Química**  
Licenciatura



O livro de Química Analítica 1 foi elaborado de forma clara e abrangente para auxiliar todos os estudantes de graduação em especial aos alunos do curso de Química na modalidade à distância. Por se tratar de um livro texto, os conteúdos foram divididos em diferentes módulos para que o aluno tenha maior facilidade em compreender os conceitos e abstrair o máximo de informação possível, levando sempre em consideração não a transmissão de conteúdo e sim, a construção do conhecimento. É preciso salientar aqui, que o livro apesar de estar dividido em 7 seguimentos, o mesmo não ocorre com as informações, pois elas estão direcionadas de forma não linear favorecendo uma melhor interpretação dos fenômenos e processos, desta forma, o livro aborda os temas de química analítica numa esfera ampla, buscando uma interdisciplinaridade dos assuntos e exemplos do cotidiano.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Núcleo de Educação Aberta e a Distância

# Química Analítica I

Josimar Ribeiro

Vitória  
2010

**Presidente da República**  
Luiz Inácio Lula da Silva

**Ministro da Educação**  
Fernando Haddad

**DED – Diretoria de Educação a Distância Sistema Universidade Aberta do Brasil Programa Pró-Licenciatura**  
Celso José da Costa

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Reitor**  
Rubens Sergio Rasseli

**Vice-Reitor**  
Reinaldo Centoducatte

**Pró-Reitor de Ensino de Graduação**  
Isabel Cristina Novaes

**Diretor-Presidente do Núcleo de Educação Aberta e a Distância – Ne@ad**  
Prof. Reinaldo Centoducatte

**Direção Administrativa do Núcleo de Educação Aberta e a Distância – Ne@ad**  
Maria José Campos Rodrigues

**Coordenadora do Sistema Universidade Aberta do Brasil na UFES**  
Profª Maria José Campos Rodrigues

**Diretor Pedagógico do Ne@ad**  
Julio Francelino Ferreira Filho

**Chefe do Departamento de Química**  
Prof. Valdemar Lacerda Júnior

**Coordenador do Curso de Licenciatura em Química na Modalidade à Distância**  
Prof. Elias Meira da Silva

**Design Gráfico**  
LDI – Laboratório de Design Instrucional

Ne@ad  
Av.Fernando Ferrari, n.514 -  
CEP 29075-910, Goiabeiras -  
Vitória - ES  
4009 2208

---

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

Ribeiro, Josimar.  
Química analítica I / Josimar Ribeiro. – Vitória, ES :  
R484q Universidade Federal do Espírito Santo, Núcleo de Educação Aberta e  
a Distância, 2010.  
83 p. : il.

Inclui bibliografia  
ISBN: 978-85-99510-90-2

1. Química analítica. I. Título.

CDU: 543

---

**LDI coordenação**

Heliana Pacheco, Hugo Cristo e  
José Otávio Lobo Name

**Gerência**

Isabela Avancini

**Ilustração**

Leonardo Trombetta Amaral

**Capa**

Rayza Mucunã Paiva  
Imagem: telescópio Hubble, 2007

**Editoração**

Rayza Mucunã Paiva

**Impressão**

GM Gráfica e Editora



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir deste trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

A reprodução de imagens nesta obra tem caráter pedagógico e científico, amparada pelos limites do direito de autor, de acordo com a lei nº 9.610/1998, art. 46, III (citação em livros, jornais, revistas ou qualquer outro meio de comunicação, de passagens de qualquer obra, para fins de estudo, crítica ou polêmica, na medida justificada para o fim a atingir, indicando-se o nome do autor e a origem da obra). Toda reprodução foi realizada com amparo legal do regime geral de direito de autor no Brasil.

Nebulosa Helix



# Sumário

## Módulo 1 Princípios de química analítica

- 07 1.1. Uma breve história da Química Analítica
- 10 1.2. Introdução à análise qualitativa
- 11 1.3. Conceitos fundamentais
- 15 1.4. Construindo e fixando o conhecimento

## Módulo 2 Introduzindo o conceito de equilíbrio

- 17 2.1. A constante de equilíbrio químico
- 20 2.2. O eletrólito água
- 22 2.3. Ácidos e bases fracas
- 23 2.4. Ácido e bases polipróticos
- 24 2.5. Relação entre  $K_a$  e  $K_b$
- 25 2.6. Hidrólise de sais
- 27 2.7. Construindo e fixando o conhecimento

## Módulo 3 Soluções tampões

- 29 3.1. Introdução
- 33 3.2. Construindo e fixando o conhecimento

## Módulo 4 Solubilidade e produto de solubilidade

- 35 4.1. Solubilidade
- 36 4.2. Produto de solubilidade
- 37 4.3. Efeito do íon comum
- 39 4.4. Construindo e fixando o conhecimento

## Módulo 5 Força iônica e propriedades de precipitados

- 41 5.1. Calculando a força iônica
- 42 5.2. Propriedades de precipitados
- 43 5.3. Formação do precipitado: nucleação e crescimento
- 49 5.4. Construindo e fixando o conhecimento





..... Módulo 1

Princípios de química analítica

## 1.1 Uma breve história da Química Analítica

Desde os primórdios o homem procura compreender os fenômenos naturais, que antigamente eram tratados como conseqüências das vontades divinas, sendo inacessíveis aos conhecimentos humanos. A partir do momento em que o homem pode estudar e começar a dominar esses fenômenos, a ciência teve seu avanço.

Não se pode falar em ciência na antiguidade tendo como referência o conceito atual, porém, se queremos falar sobre as origens da química analítica temos que voltar até o antigo Egito. O país mais avançado do mundo antigo que se tem notícia é o Egito, isso fica evidente quando se observa a sua sociedade, cultura e economia. Apesar de que os procedimentos experimentais daqueles dias não podem ser considerados 'ciência', e sim um conjunto de conhecimentos empíricos difundidos sem nenhuma interligação. Podem-se citar alguns procedimentos do antigo Egito como sendo da química analítica, por exemplo, o processamento de metais preciosos como ouro e prata. Nesse processo o metal impuro era purificado pelo processo de **copelação**. Outro processo era a coloração artificial dos metais e das ligas por tratamento da superfície metálica. Ademais, os Egípcios obtinham uma superfície de cor rosa com o ouro aquecendo-o com traços de ferro. Há inúmeras obras de joalheria feitas com ouro, no Egito e na Babilônia, que atestam o alto grau de perfeição atingido pelos artesãos naquela época.

Mais tarde no período helênico (entre 300 a.C e 300 d.C), temos Zósimos de Panópolis autor que contribuiu com trabalhos alquímicos. Zósimos descreveu vários processos relacionados à fusão de metais, calcinação e soluções. Sendo que em algumas de suas obras foram encontradas citações detalhadas de certos tipos de equipamentos usados pelos alquimistas da época, como por exemplo, destiladores, banho-de-areia, fornos e banho-maria. Esse último é atribuído sua invenção a uma alquimista chamada de Maria a Judia também conhecida como irmã de Moisés.

A análise química surgiu somente no século XVII, com as experiências de **Robert Boyle**, a qual passou a ter uma cara de verdadeira ciência (sistema ordenado de acordo com leis e princípios bem definidos). Nessa época Boyle foi um dos primeiros a acreditar na constituição atômica da matéria, além disso, ele sistematizou diversas reações químicas conhecidas e propôs novos métodos para testá-las originando a química analítica por via úmida. O uso do tornassol

■ **Copelação** é o processo pelo qual o metal é acrisolado (purificado) por aquecimento usando um recipiente de barro.

■ **Robert Boyle** (1627-1691)  
Brilhante filósofo dominava seis idiomas e foi considerado um dos fundadores da química moderna.

como indicador para substâncias ácidas e básicas foi primeiramente introduzido por Boyle. Mais tarde no século XVIII, o russo **Mikhail Vasilievich Lomonosov** foi o primeiro a utilizar uma balança para pesar os reagentes e produtos numa reação química, e que, em 1756, confirmou experimentalmente a lei da conservação da matéria. Posteriormente, os trabalhos de **Antoine Laurent de Lavoisier** mostram o mesmo princípio. Contudo, hoje sabemos através da Teoria da Relatividade de Albert Einstein (1879-1955) que a massa numa reação química não é conservada, mas sim transformada na forma de energia luminosa, calorífica, etc (veja Quadro 1.1.).

■ **Mikhail V. Lomonosov** (1711-1765)

Foi um dos maiores cientistas russos.

Desenvolveu trabalhos em diversos campos das ciências, tais como: física, química, geografia e astronomia.

■ **Antonie L. Lavoisier** (1711-1765)

Cientista francês que enunciou a célebre frase "Na natureza nada se perde, nada se cria, tudo se transforma".

Outras contribuições foram dadas pelo sueco Torbem Olof Bergman (1735-1784) que separou os metais (cátions) em grupos, dando origem a análise sistemática. O desenvolvimento dos métodos analíticos foi acompanhado também pelo desenvolvimento de instrumentos capazes de fazer medidas cada vez mais precisas (balança) e também com a implementação de novos recipientes de vidros para as análises.

Em 1859, Robert Wilhelm Eberhard Von Bunsen (1811-1899) juntamente com Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), estudando o espectro de emissão de elementos aquecidos, aperfeiçoa um queimador de gás especial, primeiramente construído por Michael Faraday (1791-1867) em 1855, com esse feito esse novo instrumento passa a levar o seu nome, e hoje conhecemos como pico de Bunsen. Com a investigação foi criado o teste de chama por via seca de alguns íons metálicos, os quais apresentam cores diferentes sobre a chama.

Entretanto, os testes efetuados no início do século XX eram muito trabalhosos e demorados, além de serem de baixa sensibilidade. Outro problema era o gasto de reagentes durante as análises, embora, os químicos analistas já ensaiavam com apenas algumas gotas de solução. Em consequência disso, o químico de nome Fritz Feigl (1891-1971) começou a trabalhar visando o desenvolvimento de reações mais sensíveis e seletivas para a maioria dos íons (cátions ou ânions), com os seus estudos surgiu uma nova química analítica, introduzindo o método da análise de toque (Spot Test), na qual poucas gotas de soluções são usadas para a determinação qualitativa do **analito**.

■ **Analito** substância a ser analisada durante o procedimento de análise.

Muitos outros importantes cientistas da época trabalharam com a química analítica ou áreas afins, tais como: Henri Louis Le Châtelier (1850-1936); Svante August Arrhenius (1859-1927); Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932); Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947); Hugo Schiff (1834-1915) e muito mais deram à química ana-

lítica uma sólida base científica e contribuíram para o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos vários instrumentos e aparelhagens usadas hoje em dia, além é claro, dos princípios e fundamentos que regem os fenômenos observados durante a análise química.



Quadro 1.1

### Mikhail e Lavoisier versus Einstein

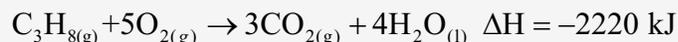
Quando Mikhail e Lavoisier verificaram a conservação da matéria não se tinha idéia de que pudesse ocorrer a transformação da massa em energia e vice-versa. Com o surgimento da Teoria da Relatividade de Albert Einstein (1905) que por resoluções matemáticas chegou à seguinte expressão:

$$E = m \times c^2$$

Onde E é a energia, m é a massa e c é a velocidade da luz no vácuo ( $3 \times 10^8$  m/s).

Ocorreu um comprometimento com a Lei da conservação da matéria, pois agora o aparecimento de calor em uma dada reação química deve estar relacionado à perda de determinada quantidade de energia, ou o contrário, o aumento da massa leva a um aumento na energia do sistema.

Porém, as variações de massa são muito pequenas em uma dada reação química, como podemos observar no seguinte exemplo:



$$\frac{44\text{g} \times 160\text{g}}{24\text{g}} \quad \frac{132\text{g} \times 72\text{g}}{24\text{g} ?}$$

Nessa reação de combustão ocorre liberação de 2220 kJ ( $2,22 \times 10^6$  J)

Aplicando a equação de Einstein temos:

$$E = m \times c^2 \rightarrow m = \frac{E}{c^2}$$

Agora substituindo os valores temos:

$$m = \frac{2,22 \times 10^6}{(3 \times 10^8)^2} = 2,47 \times 10^{-11} \text{ kg} \quad \text{ou} \quad 2,47 \times 10^{-9} \text{ g}$$

A partir do resultado obtido podemos concluir que mesmo sendo a liberação de calor alta a perda de massa é muito insignificante, e a lei da conservação da matéria pode ser levada em consideração, pois ela ainda pode ser usada para explicar o fenômeno. Por outro lado, devemos lembrar que nas reações nucleares essa lei não pode ser usada.

## 1.2 Introdução à análise qualitativa

A química analítica esta preocupada com a identificação dos constituintes presentes em uma determinada amostra. Desta forma, o químico analítico tem que se preocupar em montar um experimento capaz de separar o analito e depois identificá-lo. Outro problema comum a química qualitativa esta relacionada com a identificação de impurezas ou a confirmação de sua ausência em um determinado produto durante a fabricação.

A primeira tarefa do químico analítico é procurar uma amostra representativa do analito para fazer as análises necessárias para chegar à resposta correta. O processo pelo qual o analista obtém uma porção ou unidade de um todo para prova ou exame de sua qualidade ou tipo é chamado de amostragem. Normalmente a amostragem é a parte mais difícil do processo, sendo, geralmente pouco reconhecida por quem solicitou a análise, por exemplo, uma indústria, um órgão governamental, além disso, alguns analistas também apresentam certa dificuldade em perceber a problematização envolvida no processo de amostragem.

Após ter feito uma adequada amostragem o próximo passo é determinar um procedimento para a identificação da substância em questão, freqüentemente, o procedimento adotado consiste em provocar, na mesma, uma variação em suas propriedades, de modo a ser facilmente observada e que corresponda com a constituição da dita substância. Muitas das vezes se usa durante esse processo um determinado agente capaz de produzir uma variação satisfatória das propriedades físicas ou químicas da substância a ser identificada; esse agente é conhecido como **reagente**. Embora, o reagente possa ser também um agente físico como, por exemplo, eletricidade, calor, luz, etc., os químicos analíticos associam a palavra **reagente** a um produto químico que pode estar no estado físico sólido ou líquido. Se estiver no estado sólido à análise é por via seca e se estiver no estado líquido à análise é por via úmida.

Durante o procedimento de análise é interessante e extremamente importante o controle de alguns parâmetros e condições tais como: temperatura, concentração dos reagentes, acidez (pH). Outro parâmetro importante é a concentração da substância a ser analisada (analito). Esta questão esta diretamente relacionada com a sensibilidade do método analítico adotado, sendo que a resposta positiva do teste esta condicionada a uma concentração mínima do analito

na amostra. Nesse ponto é importante salientar a necessidade de algumas amostras, a sua pré-concentração através de alguma metodologia, por exemplo, evaporação do solvente, extração do analito, nesse último caso passando de um volume grande de solução para um volume menor.

O processo que envolve a química analítica qualitativa vai além do que foi visto em Química Geral, a qual tem como objetivo uma visão global do comportamento de várias substâncias em diferentes condições. Por outro lado, a química analítica tenda compreender com maior profundidade os equilíbrios existentes em solução aquosa, buscando definições e expressões matemáticas que possam ser usadas de forma satisfatória para descrever os fenômenos observados e, desta forma, mostrar para os estudantes a interdisciplinaridade da química com as demais áreas do conhecimento. Nos próximos módulos começaremos a estudar os equilíbrios que governam a dissolução de substâncias em água, observando e determinando a concentração dos vários constituintes, sejam eles, íons ou moléculas presentes em **solução**.

### 1.3 Conceitos fundamentais

Quando misturamos duas ou mais substâncias, surge a questão qual substância esta dispersa em quem? Para resolver esse problema os químicos estabeleceram que a substância presente em maior quantidade fosse chamada de solvente e as demais de solutos. Existem diferentes maneiras de expressamos a presença de uma substância em outra, ou seja, a presença do soluto no solvente. Por exemplo, se quisermos expressar em massa a presença do  $\text{AgNO}_3$  em um volume específico de solução aquosa. O que fazemos é escrever a razão entre a quantidade de nitrato de prata por unidade de volume da solução.

Onde temos que  $C$  é **concentração** comum da solução,  $m$  é a massa do soluto que pode ser descrita em termos de quilogramas (kg), gramas (g), miligramas (mg) e  $V$  é o volume da solução expressa em Litros (L), mililitros (mL), microlitros ( $\mu\text{L}$ ).

Nesse caso ao colocar o rótulo no frasco de uma solução de nitrato de prata com a seguinte informação:  $C = 25 \text{ g/L}$ , o analista (professor, estudante, farmacêutico, engenheiro) que for usar essa solução vai saber que 1 L desta solução contém 25 g de nitrato de prata.

■ **Solução** são misturas de aspecto uniforme, compostas por duas ou mais substâncias. São formadas por partículas menores do que 10 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), são transparentes, não sedimentam e não são separáveis por filtro ou membrana semipermeável.

$$C = \frac{m}{V}$$

..... equação 1.1

equação 1.2

$$d = \frac{m}{V}$$

Outra definição importante é a **densidade** de uma substância ou solução. Quando deparamos com a expressão de densidade temos a impressão que se trata da expressão anterior.

Contudo, o conceito é totalmente diferente, pois agora temos a razão entre a massa da solução (ou massa total) e o volume da solução. Novamente aqui, podemos expressar a densidade em kg/L, g/L ou g/mL. Diferentemente do caso anterior, a densidade da solução expressa à quantidade de matéria por unidade de volume, isto é, se encontramos um reagente que tem a seguinte informação:  $d = 1,18 \text{ g/mL}$ , significa que 1 L dessa solução contém uma massa de 1180 g.

Quadro 1.2

### Expressando g/L de outra forma.

Os pesquisadores e cientistas costumam expressar as razões das unidades usando o conceito matemático exponencial, por exemplo:

$$\frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{\text{g}}{\text{L}} = \text{gL}^{-1}$$

Desta forma podemos escrever o denominador L em cima elevando ele a -1.

Por outro lado, quando expressamos a relação do soluto em termos da massa, isto é, da quantidade de matéria, estamos falando indiretamente da quantidade de átomos, moléculas ou íons presentes na solução. Desta forma, precisamos encontrar outra maneira de expressar esses constituintes de forma direta, para isso devemos introduzir o conceito de mol.

Os químicos descrevem o número de partículas, sejam elas, átomos, íons, moléculas, etc., em termos de uma unidade denominada mol. Um mol refere-se à quantidade  $6,022 \times 10^{23}$  existentes de qualquer coisa, assim como uma dúzia referem-se à quantidade 12 existentes de ovos, ou laranjas, ou podemos dizer de átomos também. Entretanto, uma dúzia de átomos não representa uma quantidade grande de matéria, desta forma, precisamos de um número maior, esse número é o número de **Avogadro** ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Perceba que é muito inconveniente escrever  $6,022 \times 10^{23}$  átomos, pois esse é um número muito grande. Desta forma, é muito mais simples escrever 1 mol de átomo.

Até o momento sabemos como determinar o número de mols se tivermos em mãos o número de átomos, íons ou moléculas de

■ **Lorenzo Romano Amedeo Carlo**

**Avogadro** (1776-1856)

O número de objetos por mol é chamado de constante de **AVOGADRO**, em honra a este cientista italiano do século XIX.

uma determinada substância, porém, podemos contar diretamente o número de átomos em uma amostra? Certamente que não, por isso, precisamos introduzir outro conceito, o de massa molar,  $m$ , que representa a massa por unidade de mol de partículas. Tendo os valores de massa da substância e da Massa Molar em mãos podemos calcular o número de mols de qualquer coisa.

Exemplo 1.1

### Convertendo o número de átomos a mol.

*Um químico recém formado trabalhando no laboratório de análise da multinacional Bayer recebeu uma amostra de um comprimido de aspirina, o rótulo da embalagem dizia que a quantidade de átomos de hidrogênio presentes na amostra era de  $3,0 \times 10^{24}$ . Determine a quantidade em mols de hidrogênio presentes nessa amostra?*

**Resolução:** Para resolver esse problema, podemos partir de uma mera estimativa da resposta antes de iniciar os cálculos, propriamente dito. Observando o valor  $3,0 \times 10^{24}$  logo percebemos que ele é maior do que o valor  $6,022 \times 10^{23}$ , assim, sabemos de antemão que deve haver mais do que 1 mol de átomos de hidrogênio nessa amostra. Contudo, precisamos determinar com exatidão esse valor, para isso, temos que:

$$\text{Número de mol} = \text{número de átomos} / \text{número de Avogadro}$$

Substituindo os valores, temos:

$$\text{Número de mol} = 3,0 \times 10^{24} / 6,022 \times 10^{23} = 5,0 \text{ mol}$$

Desta forma, a amostra recebida contém 5,0 mols de átomos de hidrogênio.

Sabendo agora como determinar o número de mols podemos prosseguir, e usar esse conceito para expressar a quantidade de partículas em uma dada solução em termos do número de mol. A razão entre o número de mols e o volume em Litro é conhecida como **molaridade**.

Onde  $m$  é a molaridade dada em mol/L ou mol L<sup>-1</sup>,  $n$  é o número de mol e  $V$  é o volume da solução em Litros.

Outra definição importante com respeito ao mol é a **Fração Molar**. Nesse caso, a razão é entre o número de mols de um determinado componente,  $n$ , pelo número de mols total da mistura (solução).

Em alguns casos é preciso apenas relacionar a massa do soluto com a massa total da solução, isto é conhecido como porcentagem

$$m = \frac{n}{V} \quad \text{equação 1.3}$$

$$\text{Fração molar} = \frac{n}{\sum_i n_i} \quad \text{equação 1.4}$$

equação 1.5

$$T(\%) \frac{m}{m} = \frac{m_s}{m} \times 100$$



em massa, ou **Título percentual** (T% ou  $\tau\%$ ). Quando você vai a uma farmácia comprar soro fisiológico, o farmacêutico lhe vende um frasco que tem em seu rótulo a seguinte informação: contém cloreto de sódio (NaCl) à 0,9%, isto significa que para cada 100 g de solução existe 0,9 g de NaCl.

Onde  $m_s$  é a massa do soluto e  $m$  é a massa total da solução que corresponde a soma entre a massa do soluto e a massa do solvente,  $m_{\text{solvente}}$  ( $m = m_s + m_{\text{solvente}}$ ). É importante salientar que a massa do soluto e a massa total devem estar sempre na mesma unidade de medida (g/g; kg/kg; t/t). Deste modo, a relação é adimensional não possuindo unidade de medida.

Em alguns casos, o que temos são substâncias na forma líquida e pesar líquido é mais complicado, pois o mesmo pode evaporar durante o procedimento de pesagem e, isso pode ocasionar erros na medida. Assim, usando o mesmo princípio adotado para o percentual em massa, podemos fazer o **percentual em volume**.

equação 1.6

$$T(\%) \frac{v}{v} = \frac{V_s}{V} \times 100$$

Onde  $V_s$  é o volume do soluto e  $V$  é o volume da solução, sempre lembrando que os volumes devem estar na mesma unidade de medida, por exemplo, L/L; mL/mL;  $m^3/m^3$ , pois o Título percentual em volume também é adimensional.



### Atividade 1.1.

Pesquise como foi determinado o número de Avogadro.

### Atividade 1.2

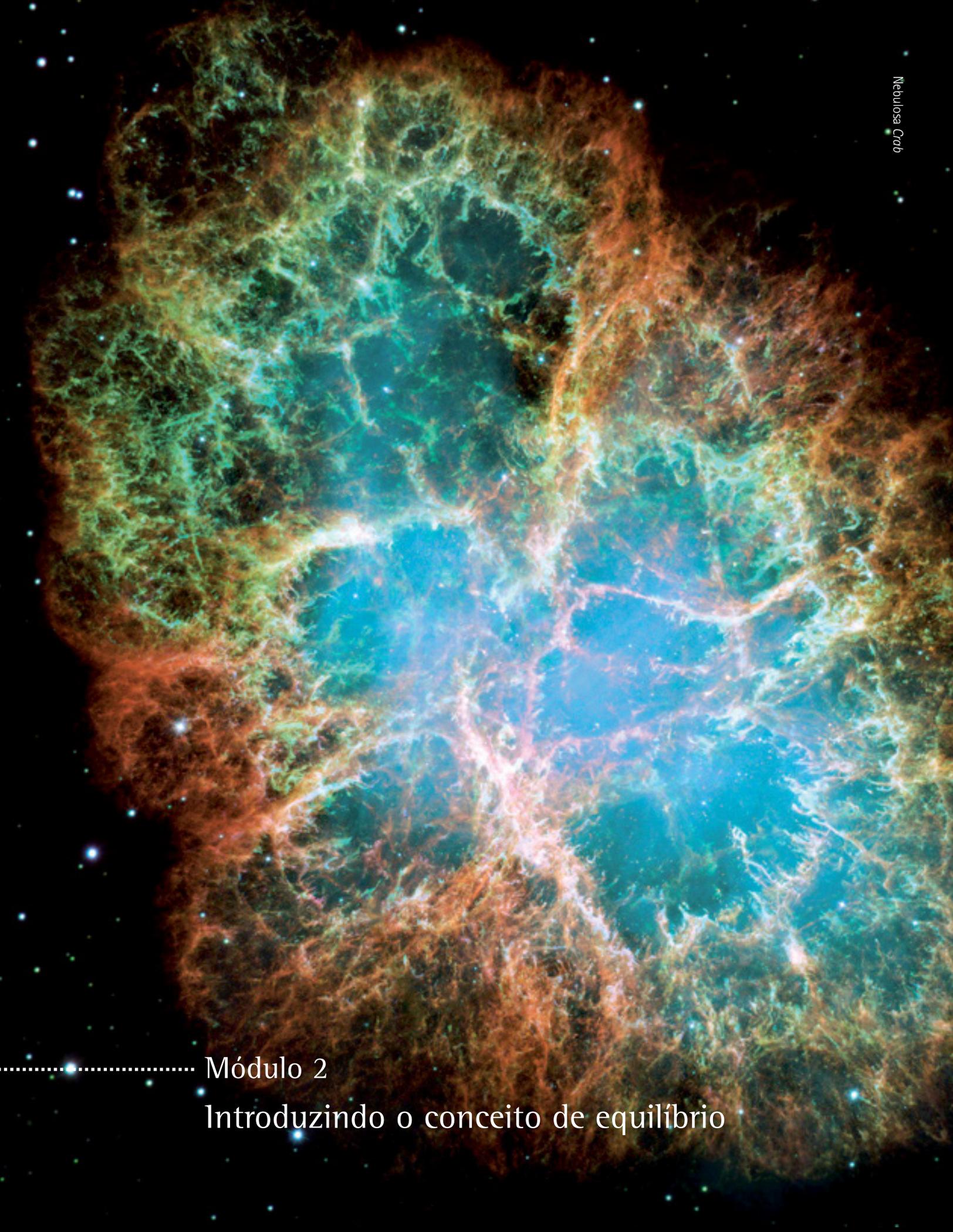
Uma estação de tratamento de água, ETA, no município de Vitória trata aproximadamente 25.000 L de água por segundo com Flúor. Um dos grandes problemas está relacionado à fluorose, portanto, para evitar riscos aos consumidores, a concentração máxima de fluoretos na água não deve exceder 1,5 mg/L. Se a ETA trabalha por 2h tratando a água calcule a quantidade máxima de fluoreto que pode ser utilizada com segurança.

## 1.4 Construindo e fixando o conhecimento

1. Qual o principal enfoque da Química Analítica Qualitativa?
2. Antigamente o principal método de purificação de Ouro e Prata era a copelação. Descreva em detalhes esse método.
3. A equação química a seguir ilustra a reação do butano com o oxigênio para formar  $\text{CO}_2$  e água. Calcule a variação de massa durante a queima de butano devido à liberação de 5756 kJ, verifique a lei da conservação de massa.



4. Uma solução foi preparada pela dissolução de 40 g de  $\text{AgNO}_3$  em 500 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , considerando que não houve variação de volume, e que o volume final foi de 500 mL. Determine a densidade dessa solução em  $\text{g mL}^{-1}$  e  $\text{kg m}^{-3}$ . Dado: densidade da água =  $1,0 \text{ g mL}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
5. O ácido clorídrico é uma mistura entre o gás cloreto de hidrogênio,  $\text{HCl}$ , e água, formando uma solução aquosa. Geralmente, o frasco do ácido clorídrico presente na maioria dos laboratórios de química apresenta as seguintes informações em seu rótulo;  $d = 1,18 \text{ g mL}^{-1}$ ;  $T = 37 \text{ \% m/m}$ ; Massa Molar =  $36,5 \text{ g mol}^{-1}$ . Como base nessas informações, resolva:
  - a) Qual é a massa de  $\text{HCl}$  existente em 200 g da solução de ácido clorídrico?
  - b) Qual é a massa de  $\text{H}_2\text{O}$  existente em 50 g da solução de ácido clorídrico?
  - c) Determine a molaridade dessa solução.
6. O metal mercúrio ( $\text{Hg}$ ) é tóxico, pode ser absorvido por diferentes vias dependendo da forma que ele se encontra no meio. Um das formas mais comum de contato é via gastrointestinal, pelos animais. Um químico estudando a contaminação por  $\text{Hg}$  do rio Amazonas verificou que a água estava contaminada com uma concentração molar de  $10,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}$ . Sabendo que um garimpeiro bebe em média 2 L de água contaminada por dia de trabalho. Determine a massa aproximada de  $\text{Hg}$  ingerida por dia pelo garimpeiro.
7. Uma solução foi preparada pela dissolução de 20 gramas de sacarose em 480 gramas de água. Determine seu título percentual em massa.
8. O álcool comercial comprado no supermercado é uma mistura homogênea entre etanol e água com título percentual em volume igual a 96 %. Determine a massa de água presente em um litro de álcool comercial.
9. Calcule a molaridade dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  numa solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de fosfato de cálcio em água.
10. Amônia aquosa concentrada tem molaridade igual a  $14,8 \text{ mol L}^{-1}$  e  $d = 0,90 \text{ g mL}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
  - a) calcule a fração molar e a % em peso de  $\text{NH}_3$ ;
  - b) qual é o volume dessa solução necessária para se obter 500,0 mL de solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ?



Módulo 2

Introduzindo o conceito de equilíbrio

## 2.1 A constante de equilíbrio químico

As concentrações de um sistema químico que atinge o equilíbrio refletem a tendência intrínseca dos átomos a existirem seja como reagentes seja como produtos.

Um líquido ou um sólido vaporizado podem, mediante uma mudança nas condições, ser recondensados. A Figura 2.1 ilustra a evaporação e posterior condensação do vapor de água em um recipiente hermeticamente fechado. Imagine que inicialmente foi colocado dentro de um recipiente hermeticamente fechado um pouco de água no estado líquido, com o passar do tempo essa água começa a passar do estado líquido para o estado gasoso. Inicialmente não há moléculas de água no estado gasoso e, a pressão de vapor de água é zero. Entretanto, ocorre vaporização, e a quantidade de moléculas de água no estado gasoso aumenta e, conseqüentemente, sua pressão também. Perceba que agora pode ocorrer o processo inverso de passagem de uma molécula de água no estado gasoso para o estado líquido, mas esse processo é mais lento do que o anterior. Porém, como o recipiente é fechado vai chegar um momento que a velocidade de conversão de moléculas do estado líquido para gasoso se iguala à velocidade de conversão de moléculas do estado gasoso para o líquido, nesse momento dizemos que o sistema entrou em equilíbrio físico dinâmico, pois as conversões não param de ocorrer.

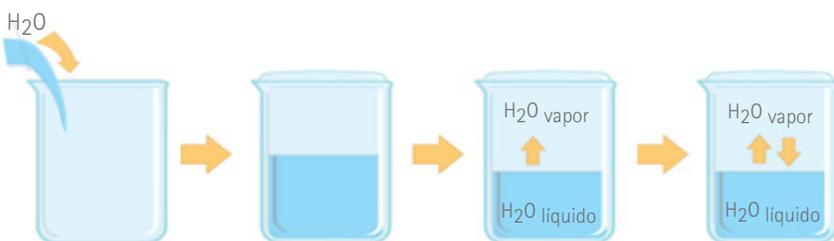
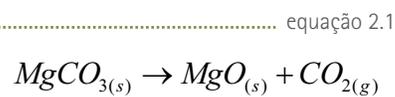


Figura 2.1  
Processo de evaporação e posterior condensação do vapor d'água em um recipiente hermeticamente fechado.

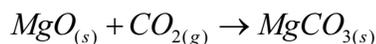
O mesmo princípio pode ser usado para descrever o equilíbrio químico em reações químicas. Sendo que haverá condições de concentração e temperatura sob as quais reagentes e produtos coexistem em equilíbrio (veja Figura 2.2). Para verificar isto, vamos analisar o processo de **decomposição térmica do  $MgCO_3$** .

Se essa reação foi efetuada em vaso aberto todo o gás carbônico formado vai ser liberado para a atmosfera, e a reação prossegue até total conversão do carbonato de magnésio em óxido de magnésio e  $CO_2$ . Contudo, se o recipiente for fechado o  $CO_2$  se acumula e sua



pressão aumenta, e finalmente a reação inversa começa a ocorrer numa velocidade que aumenta à medida que a concentração (ou pressão) de  $\text{CO}_2$  se eleva.

equação 2.2



Desta forma, podemos considerar que o processo é reversível, um fato que podemos indicar com a seguinte notação:

equação 2.3

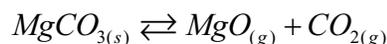
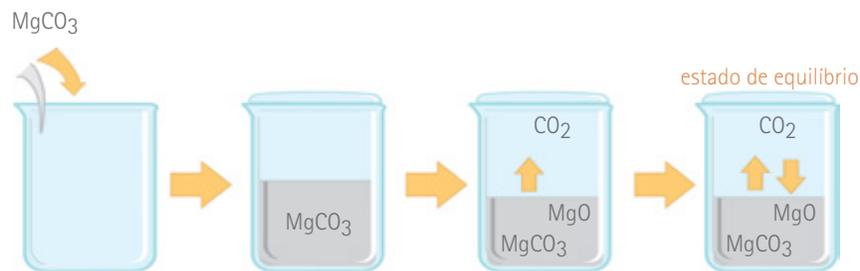


Figura 2.2  
Representação esquemática do processo de decomposição do  $\text{MgCO}_3$  em um vaso fechado. O último estágio mostra o estado de equilíbrio.



O primeiro fato importante sobre a natureza do estado de equilíbrio é a sua característica dinâmica, ou seja, trata-se de uma situação permanente mantida pela igualdade das velocidades de duas reações químicas opostas. Isso significa que as reações diretas e inversas não param de ocorrer quando se atinge o estado de equilíbrio, mas sim continuam ocorrendo indefinidamente com a mesma velocidade. Estudos teóricos e experimentais envolvendo os sistemas com reações que ocorrem em nível molecular mostram que as reações entre as espécies participantes continuam mesmo após o equilíbrio ter sido alcançado.

Ademais, a natureza termodinâmica diz respeito a duas tendências opostas: a propensão das moléculas a assumir o estado de menor energia e o ímpeto em direção a um estado de entropia máxima (máxima desordem no sistema – um gás tem maior entropia do que um sólido).

Os primeiros a proporem a expressão da constante de equilíbrio foram dois cientistas noruegueses, Cato M. Gullberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900), em trabalhos publicados entre 1864 e 1867. Eles chamaram essa expressão de **Lei da Ação das Massas**, termo que ainda hoje é usado. Contudo, para entendermos melhor esse conceito devemos buscar uma análise na termodinâmica química, mas isso foge do interesse do livro, portanto, se você quiser saber mais a respeito desse assunto procure um livro de Físico-química. Estamos interessados no estudo do estado de um sistema em equilíbrio e como ele chegou ou vai chegar ao equilíbrio, assim, focaremos

o nosso trabalho no entendimento do quociente de reação, Q.

As reações envolvidas em química analítica em geral não resultam numa completa passagem de reagentes a produtos. Ao contrário, elas sempre alcançam um estado de equilíbrio químico, no qual a razão entre a atividade (ou concentração) dos reagentes e produtos é constante.

Considere uma reação geral hipotética: ..... equação 2.4

Onde temos que F, G, H e I são as espécies químicas participantes da reação com os seus respectivos coeficientes estequiométricos, f, g, h e i. A expressão matemática que descreve o quociente da reação genérica é dado por: ..... equação 2.5



Se misturarmos amostras de F, G, H e I, o quociente de reação poderá ter qualquer valor dependendo da mistura, mas depois que o equilíbrio é alcançado, obtém-se apenas um único valor de Q. Por ser muito importante o valor de Q no equilíbrio, ele recebe um nome e um símbolo diferente, ou seja, ele é chamado de constante de equilíbrio, K. Na maioria das situações estamos somente interessados na expressão sob condições de equilíbrio, isto é, na expressão da constante de equilíbrio: ..... equação 2.6

$$Q = \frac{[H]^h \times [I]^i}{[F]^f \times [G]^g}$$

Se algumas das espécies forem líquidas ou sólidas puras ou um solvente em excesso, o termo referente a essa espécie não aparece na equação da constante de equilíbrio, pois são considerados constantes.

$$K = \frac{[H]^h \times [I]^i}{[F]^f \times [G]^g}$$

Agora já estamos aptos a expressar a constante de equilíbrio para a reação de decomposição do MgCO<sub>3</sub>. ..... equação 2.7

Como K', [MgO] e [MgCO<sub>3</sub>] são constantes podemos colocar tudo juntos numa única constante K, assim temos:

$$K' = \frac{[MgO] \times [CO_2]}{[MgCO_3]}$$

$$K = [CO_2] \text{ ..... equação 2.8}$$



Quadro 2.1

### A expressão exata da constante de equilíbrio.

A equação acima é apenas uma forma aproximada da expressão da constante de equilíbrio termodinâmica. Por outro lado, a constante de equilíbrio é um fato experimental. A forma exata da constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{a_H^h \times a_I^i}{a_F^f \times a_G^g}$$

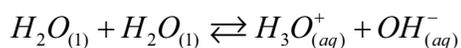
Em que a<sub>H</sub>, a<sub>I</sub>, a<sub>F</sub> e a<sub>G</sub> são as atividades das espécies H, I, F e G.

## 2.2 O eletrólito água.

Existem evidências experimentais que a água mesmo extremamente pura conduz carga elétrica durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois fios condutores mergulhados em um recipiente contendo água. Porém, a água a primeira vista seria considerada não condutora de eletricidade. A pergunta é: **como a água pode conduzir eletricidade?**

Essa pequena condução evidencia a presença de íons que somente pode vir da ionização da molécula de água. A equação seguinte ilustra a formação dos possíveis íons presentes em solução:

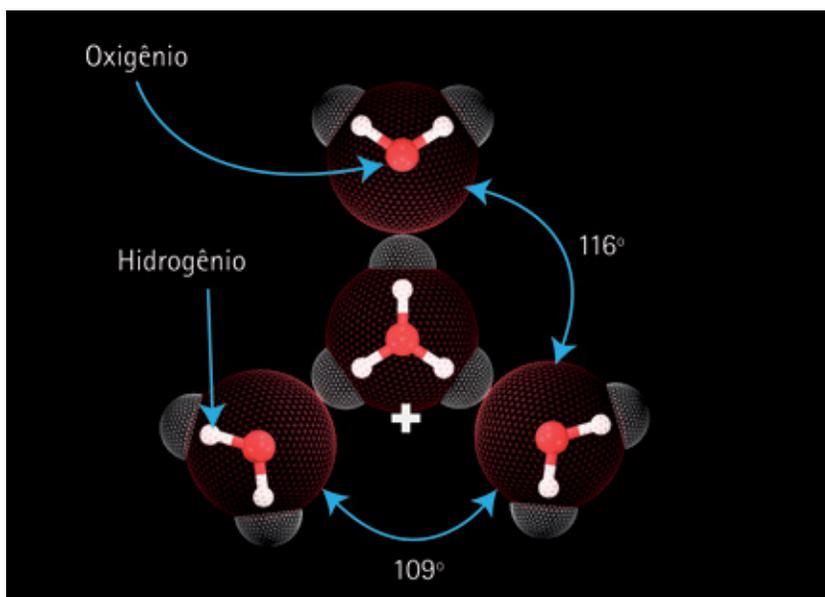
equação 2.9



Existem evidências experimentais da existência do íon  $H_3O^+$ , que chamamos de íon hidrônio. Esse íon nada mais é do que o próton hidratado, ou seja, o íon consiste em um próton ligado covalentemente a uma molécula de água. Ademais, é possível também existir hidratos superiores como  $H_5O_2^+$  e  $H_9O_4^+$ , entretanto, por conveniência, os químicos preferem a notação  $H_3O^+$ , ou mesmo uma mais simples,  $H^+$ , para representar o próton na dissociação da água (veja Fig. 2.3).

Em ambiente aquoso o íon hidrônio está fortemente ligado a três moléculas de água por ligações de hidrogênio. A distância de ligação entre o hidrogênio e o oxigênio nessa interação é da ordem de 252 pm (picômetros,  $10^{-12}$  m), esse valor é comparável ao valor encontrado para as ligações de hidrogênio na molécula de água H—O---H (283 pm).

Figura 2.3  
Íon hidrônio no centro circundado por 3 moléculas de água, essas moléculas estão fortemente ligadas ao íon por fortes ligações de hidrogênio.



O processo descrito acima também é conhecido como autoprotólise. A constante de autoprotólise para a água tem o símbolo especial  $K_w$ , onde o subscrito  $w$  significa água (do inglês “water”).  $K_w$  também é conhecido como **produto iônico da água**.

..... equação 2.10

Vamos agora tentar relacionar essa constante de equilíbrio com um conceito muito importante em química analítica que é o pH. Por definição, pH é o logaritmo negativo da atividade hidrogeniônica (em condição ideal a atividade hidrogeniônica é igual a concentração de dos íons hidrônios,  $H_3O^+$  presentes em solução), ou seja:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

..... equação 2.11

Se aplicarmos a função logarítmica na equação de equilíbrio para autoprotólise da água temos:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] \quad \text{..... equação 2.12}$$

$$pK_w = pH + pOH \quad \text{..... equação 2.13}$$

Onde pOH é o logaritmo negativo da concentração de hidroxila. Substituindo o valor da constante temos:

$$-\log(1 \times 10^{-14}) = 14 = pH + pOH \quad \text{..... equação 2.14}$$

Esta é uma maneira prática de expressar, que se o  $pH = 5,7$ ; então o  $pOH = 14,0 - 5,7 = 8,3$ , isto é,  $[OH^-] = 10^{-8,3} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .

Uma solução ácida possui um pH abaixo de 7 e uma solução básica possui pH acima de 7. Embora o pH se situe no intervalo entre 0 a 14, estes não são os limites da escala de pH. Um pH de 15, por exemplo, significa um  $pOH = -1,0$ ; ou  $[OH^-] = 10 \text{ mol L}^{-1}$ . Esta concentração é facilmente atingida em uma solução concentrada de uma base forte, tal como o NaOH. A Tabela 2.1 mostra os valores de pH de diversas substâncias comuns.

Tabela 2.1 Valores de pH para alguns sistemas e substâncias.

Sistema ou Substância	pH
Água ácida proveniente de uma mina	-3
Ácido de bateria	0
Vinagre	3
Saliva	5,7 - 7,1
Bicarbonato de sódio	8,5
Água do mar	10,5
Leite de magnésio	12

## 2.3 Ácidos e bases fracas.

Quando medimos o pH de uma solução 0,15 mol L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> verificamos um valor próximo a 3. Por outro lado, se fizermos o mesmo para um solução aquosa de HCl<sub>(aq)</sub> 0,15 mol L<sup>-1</sup> teremos o valor perto de 1. A partir da análise deste resultado podemos concluir que a concentração de íons hidrogênio ou (hidrônio) na solução de HCl é maior do que na de ácido acético.

Agora imagine fazer o mesmo procedimento para uma solução de NaOH<sub>(aq)</sub> 0,15 mol L<sup>-1</sup> e para uma solução de NH<sub>3(aq)</sub> também 0,15 mol L<sup>-1</sup>. Teremos o seguinte resultado de pH 13 e 11, respectivamente, ou seja, a molaridade do íons hidrônios é menor em NaOH<sub>(aq)</sub> do que NH<sub>3(aq)</sub>.

O comportamento do ácido acético deve se ao fato de que suas moléculas não estão completamente deprotonadas. Por outro lado, o comportamento da amônia deve se ao fato de que as suas moléculas não estão completamente protonadas em água. Isto é, eles são considerados respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca.

Quando um ácido fraco é dissolvido em água, estabelece o seguinte equilíbrio:



Podemos ver que o ácido fraco reage com a água para forma o íon hidrônio mais o seu contra-íon, X<sup>-</sup>. A expressão matemática que descreve este equilíbrio é:

equação 2.16 ..... 
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [X^-]}{[HX]}$$

Por exemplo, para o ácido fluorídrico, HF em água.



equação 2.18 ..... 
$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [F^-]}{HF}$$

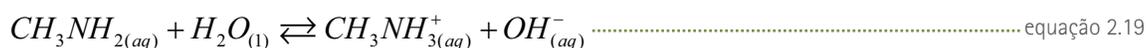
O valor experimental da K<sub>a</sub> para o ácido fluorídrico a 25 °C é 3,5 × 10<sup>-4</sup>. Esse pequeno valor nos diz que somente uma pequena parte das moléculas de HF doa seus prótons quando dissolvida em água. A Tabela 2.2 ilustra alguns valores de K<sub>a</sub> para ácidos fracos, como podemos ver o valor do K<sub>a</sub> para HF é típico para ácidos fracos em água.

Tabela 2.2 Valores típicos de  $K_a$  a 25 °C de algumas substâncias.

Substância	$K_a$
Ácido benzeno sulfônico, $C_6H_5SO_3H$	$2,0 \times 10^{-1}$
Ácido cloroso, $HClO_2$	$1,0 \times 10^{-2}$
Ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$	$8,4 \times 10^{-4}$
Ácido fórmico, $HCOOH$	$1,8 \times 10^{-4}$
Ácido acético, $CH_3COOH$	$1,8 \times 10^{-5}$
Ácido hipocloroso, $HClO$	$3,0 \times 10^{-8}$
Fenol, $C_6H_5OH$	$1,3 \times 10^{-10}$
Ácido bórico, $B(OH)_3$	$7,2 \times 10^{-10}$

■  $K_a$  é conhecido como a constante do ácido ou constante de ionização do ácido.

Podemos também escrever uma constante de equilíbrio para a transferência de prótons de uma base em água. Por exemplo, a metilamina aquosa:



A constante de equilíbrio é:  $\dots\dots\dots$  equação 2.20

Para a metilamina em água a 25 °C, o valor experimental de  $K_b$  é  $3,6 \times 10^{-4}$ . Esse é um valor típico para base fraca, como podemos ver na Tabela 2.3.

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+] \times [OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

Tabela 2.3 Valores típicos de  $K_b$  a 25 °C de algumas substâncias.

Substância	$K_b$
Anilina, $C_6H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-10}$
Quinoleína, $C_9H_7N$	$1,0 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina, $NH_2OH$	$1,1 \times 10^{-8}$
Nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$	$1,0 \times 10^{-6}$
Trietilamina, $(C_2H_5)_3N$	$1,0 \times 10^{-3}$

■  $K_b$  é conhecido como a constante da base ou constante de ionização da base.

## 2.4 Ácido e bases polipróticos

Ácidos e bases polipróticos são compostos que podem doar ou receber mais de um próton. O ácido carbônico, por exemplo, é diprótico, e o íon fosfato é tribásico:



Onde sua primeira constante de ionização é dada pela expressão matemática:

equação 2.22 ..... 
$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

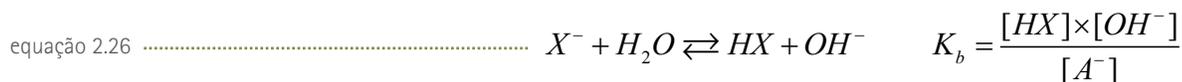
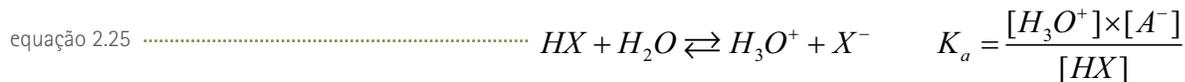
O valor experimental da  $K_{a1}$  para a primeira dissociação do ácido carbônico a 25 °C é  $4,5 \times 10^{-7}$ . Esse pequeno valor nos diz que somente uma pequena parte das moléculas de  $H_2CO_3$  doa seus prótons quando dissolvida em água. Mas, como existe ainda um próton no contra-íon formado durante a primeira dissociação esse por sua vez também dissocia liberando o seu próton, contudo, perceba que o valor da nova constante dissociação é extremamente menor do que o da primeira, sendo o seu valor experimental a 25 °C  $4,7 \times 10^{-11}$ .



equação 2.24 ..... 
$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \times 10^{-11}$$

## 2.5 Relação entre $K_a$ e $K_b$

Existe uma relação muito importante entre  $K_a$  e  $K_b$  para um par ácido-base conjugado em solução aquosa. Podemos obter esse resultado com o ácido genérico HX e sua base conjugada  $X^-$ .



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_w = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{[H_2O]} = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{[HX]} \times \frac{[HX] \times [OH^-]}{[X^-]} = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

equação 2.27 ..... 
$$K_w = K_a \times K_b$$

Quando essas reações são somadas, as suas constantes de equilíbrio se multiplicam, de forma que podemos expressar o produto iônico da água em termos das constantes do ácido e da base:  $K_w = K_a \times K_b$ .

Exemplo 2.1

### Determinação de $K_b$ para a base conjugada.

Sabendo que o  $K_{a1}$  para o ácido carbônico é  $4,5 \times 10^{-7}$  determine o  $K_{b1}$  para o íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ).

RESOLUÇÃO: Através da relação entre  $K_a$  e  $K_b$  temos:

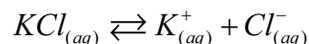
$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,5 \times 10^{-7}} = 2,2 \times 10^{-8}$$

## 2.6 Hidrólise de sais.

Quando certos sais, como KCl, são dissolvidos em água a solução fica neutra como a água pura.

equação 2.28

Pois os íons formados podem reagir com a água para formar respectivamente a base forte KOH e o ácido forte HCl, como ácido forte e base forte estão completamente dissociados essa reação não ocorre. Nestas soluções as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  serão iguais e, portanto, o pH será igual a 7.

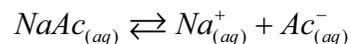


No entanto, quando se dissolvem certos sais com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e NaAc (Acetato de sódio) em água a solução resultante não será neutra. Por que isso acontece?

Vamos considerar a dissolução do sal NaAc em água:

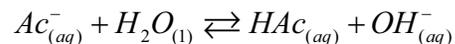
equação 2.29

Novamente, os íons formados pela dissociação do acetato de sódio podem reagir com a molécula de água. Se o íon  $\text{Na}^+$  reagir com a molécula de água vai formar a base forte NaOH, como base forte esta completamente deprotonada isso não vai acontecer, portanto o íon  $\text{Na}^+$  fica em solução. Contudo, o mesmo não ocorre com os íons acetatos, que ao reagir com a água forma o ácido acético que é um ácido fraco, desta forma, uma pequena porção dos íons fica protonada em solução:



equação 2.30

Como agora existe um excesso de íons  $\text{OH}^-$  presentes em solução o pH é maior do que de uma solução neutra. Tornando a solução básica, isto é, a dissociação de um sal com ânion básico resulta em uma solução com caráter básico.



A reação entre a água e o ânion do sal é conhecida como hidrólise do ânion.

A expressão da constante de equilíbrio é dada pela seguinte equação:

equação 2.31

$$K_h = \frac{[HAc] \times [OH^-]}{[Ac^-]}$$

$K_h$  é chamada de constante de hidrólise do sal, que pode ser calculada a partir da constante de dissociação do ácido e do produto iônico da água, pela seguinte expressão:  $K_h = K_w/K_a$ .

Agora imagine que você esteja trabalhando com um sal com cátion com caráter ácido, por exemplo, o  $NH_4Cl$ . Quando ele for dissociado em água, os íons  $NH_4^+$  formados podem reagir com água formando a base fraca ( $NH_3$ ) pela seguinte reação:

equação 2.32



O íon  $NH_4^+$  cede um próton à água estabelecendo-se o equilíbrio acima que fornece a seguinte expressão para a constante de equilíbrio:

equação 2.33

$$K_h = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

O valor da constante de hidrólise pode ser calculado pela equação:  $K_h = K_w/K_b$ .

Como existe um excesso de íons  $H_3O^+$  presentes em solução o pH é menor do que de uma solução neutra. Tornando a solução ácida, isto é, a dissociação de um sal com cátion ácido resulta em uma solução com caráter ácido.

É importante lembrar que tanto a hidrólise de cátions como a hidrólise de ânions podem ser entendidas como reações ácido-base, de acordo com o conceito de Bronsted-Lowry.



### Atividade 2.1.

Escreva a equação da constante de equilíbrio para a seguinte reação:



### Atividade 2.2.

Escreva a equação química de dissociação do ácido bórico em água.

### Atividade 2.3

Calcule o pH e as concentrações das espécies presentes de uma solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio. Dado:  $K_h$  do íon acetato é  $5,6 \times 10^{-10}$ .

## 2.7 Construindo e fixando o conhecimento

1. Estabeleça se cada uma das seguintes soluções são ácidas, alcalinas ou neutras, explique cada caso através de equações iônicas quando há hidrólise:  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ . Considere cada uma dessas substâncias dissolvidas em solução aquosa.
2. Calcule o pH das seguintes soluções:
  - a)  $\text{HNO}_2$   $0,30 \text{ mol L}^{-1}$
  - b) Trimetilamina  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$
  - c) Nitrito de cálcio  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$
  - d) Cloreto de metilamônio  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$
3. Calcule as concentrações dos íons amônio e amônia em uma solução preparada com 15 mL de  $\text{HCl}$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  e 20 mL de  $\text{NH}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ .
4. Por que  $[\text{H}_2\text{O}]$  não aparece na expressão da constante de equilíbrio para soluções aquosas, demonstre matematicamente.
5. Calcule as concentrações dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  na água pura a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
6. Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido e o pH e pOH de uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
7. Calcule o valor de  $K_b$  para o equilíbrio entre  $\text{HCN}$  e água.
8. Se o pH de uma solução de suco de laranja é 5,5 qual é a sua concentração hidrogeniônica?
9. Calcule o  $K_h$  das seguintes reações:
  - a)  $\text{Ac}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HAc}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
  - b)  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
10. Por que a dissociação de um sal oriundo de uma base forte e de um ácido forte em água gera uma solução neutra?



..... Módulo 3  
Soluções tampões

## 3.1 Introdução

Por definição, uma solução tampão resiste a variações no valor de pH decorrentes da diluição ou da adição de ácidos ou bases. Geralmente as soluções tampões são preparadas a partir de um par ácido-base conjugado como, por exemplo: ácido acético/acetato de sódio ou cloreto de amônio/amônia. Os químicos, farmacêuticos, biólogos, entre outros, empregam as soluções tampões para manter o pH de soluções sob níveis predeterminados relativamente constantes. É necessário que existam quantidades comparáveis de ácido e base conjugados (dentro de um fator de 10) para que haja uma ação de tamponamento significativa.

A importância dos tampões não se restringe as reações fora de organismos vivos, porém, é de extrema importância a vida. Existem várias reações em nosso organismo que ocorrem mediante controle de pH, por exemplo, as enzimas digestivas nos lisossomas funcionam melhor em meio ácido, o que permite à célula se proteger de suas próprias enzimas.

Uma solução contendo um ácido fraco, HA, e sua base conjugada,  $A^-$ , pode ser ácida, neutra ou básica, dependendo da posição dos dois equilíbrios envolvidos:



Se o primeiro equilíbrio está mais deslocado para a direita que o segundo, a solução é ácida. Se o segundo equilíbrio é mais favorecido, a solução é básica.

Para encontrar o pH de uma solução contendo tanto um ácido quanto sua base conjugada, precisamos expressar as concentrações do ácido e da base, no equilíbrio, em termos de sua concentrações.

Podemos escrever o primeiro equilíbrio em relação a concentração de íon hidrônio, ou seja, a concentração de HA decresce por uma quantidade igual a  $[H_3O^+]$ , enquanto que o segundo equilíbrio a concentração do ácido aumenta por uma igual quantidade a  $[OH^-]$ . Assim, temos:

$$[HA] = [\text{ácido}] - [H_3O^+] + [OH^-] \dots\dots\dots \text{equação 3.3}$$

$$[A^-] = [sal] + [H_3O^+] - [OH^-] \dots\dots\dots \text{equação 3.4}$$

Como a concentração dos íons hidrônio e hidroxila são extremamente menores do que as concentrações [ácido] e [sal], ou por causa da sua relação inversa, sempre é possível eliminá-los das equações, temos:

equações 3.5 e 3.6

$$[HA] \approx [\text{ácido}]$$

$$[A^-] \approx [\text{sal}]$$

Substituindo esses valores na constante de equilíbrio para a primeira reação, temos:

equação 3.7

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HX]} = \frac{[H_3O^+] \times [\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

Rearranjando a equação em termos da concentração hidrogeniônica, obtêm-se:

equação 3.8

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

Algumas vezes a suposição que leva a comparação entre  $[HA] \approx [\text{ácido}]$  e  $[A^-] \approx [\text{sal}]$  não funcionam para ácidos e bases que têm constantes de dissociação maiores que  $10^{-3}$  ou quando a concentração molar tanto do ácido quanto da base (ou ambas) é muito pequena. Apesar dos limites impostos a equação resultante afirma que a  $[H_3O^+]$  em uma solução contendo um ácido fraco e sua base conjugada é dependente apenas da razão entre as concentrações dos dois solutos. Ademais, levando em consideração que a concentração de cada componente varia proporcionalmente quando o volume se altera, essa razão é independente da diluição.

Agora se aplicarmos a função logarítmica na eq. 3.8 e depois multiplicar por -1, obtêm-se:

equação 3.9

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} = -\log K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

equação 3.10

$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

Logo esta expressão pode ser reescrita:

Essa expressão é conhecida com equação de **Henderson-Hasselbalch**, que nada mais é do que uma maneira diferente de expressar a constante de equilíbrio. Contudo, ela permite a determinação do pH de uma solução desde que saibamos a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugada, bem como o  $pK_a$  do ácido. Se uma solução é preparada a partir da base fraca B e de seu ácido conjugado, a equação fica assim:

equação 3.11

$$pH = pK_a - \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Onde  $pK_a$  é a constante de dissociação ácida do ácido fraco  $BH^+$ .

Um das características desta equação é que independente da complexidade de uma solução, quando  $pH = pK_a$ , a concentração da base conjugada deve ser igual a do ácido. Isto é verdade, pois todos os equilíbrios devem ser satisfeitos simultaneamente em qualquer sistema em equilíbrio. A presença de dois ou mais ácido e suas bases diferentes de-

vem todos apresentar o mesmo pH segundo a equação 3.9, pois existe apenas uma única concentração hidrogeniônica em solução.

Outro ponto que devemos salientar sobre essa expressão é que, como estamos lidando com logaritmo qualquer mudança na potência de 10 na razão entre a concentração do ácido e da base, o pH muda em uma unidade. Tampões não mantêm o pH a um valor absolutamente constante, mas as variações no pH são relativamente pequenas quando quantidades pequenas de ácidos ou bases são adicionados a eles.

A habilidade de um tampão de prevenir uma variação significativa do pH está diretamente relacionada à concentração das espécies tamponantes presentes, assim como da razão entre as suas concentrações. Por exemplo, o pH de uma porção contendo 200 mL de um tampão formado pela diluição da solução descrita no exemplo 3.1 por um fator de dez vezes variaria de cerca de 0,4 a 0,5 unidades quando tratada com 50 mL de NaOH  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  ou HCl  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Essa característica define a propriedade tamponante de um tampão, ou seja, a capacidade tamponante,  $C_t$ , que é o número de mols do ácido forte ou da base forte que 1 L (um litro) do tampão pode absorver sem variar o pH de mais de 1 unidade. Podemos expressar  $C_t$  da seguinte forma:

Onde  $d_{nb}$  é o número de mols por litro da base forte e  $d_{na}$  é o número de mols por litro do ácido forte adicionado ao tampão. A  $C_t$  diminui rapidamente à medida que a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugada se torna maior ou menor que a unidade. Por essa razão o ácido escolhido deve ter o  $pK_a$  entre  $\pm 1$  unidade do pH desejado para que o tampão tenha um capacidade tamponante razoável.

Uma solução tampão pode ser preparada pela combinação de quantidades calculadas de um par ácido-base conjugado adequado, dependendo somente do pH desejado. Porém, é natural observar que os valores de pH desta soluções tampão são ligeiramente diferentes, isso ocorre devido a fatores tais como: incertezas nos valores das constantes de dissociação do ácido usado e também das simplificações nos cálculos. Em virtude disto, é necessário ajustar o pH dos tampões preparados com adição de base forte ou ácido forte até o valor desejado usando um pH-metro para medir. A Tabela 3.1 mostra alguns valores de  $pK_a$  para tampões comuns.

■ **L. J. Henderson**

foi médico e escreveu a fórmula um ano antes que a palavra tampão e o conceito de pH fossem propostas. Oito anos depois em 1916, **K. A. Hasselbalch** escreveu a fórmula em termos de logaritmo em um jornal de bioquímica.

..... equação 3.12

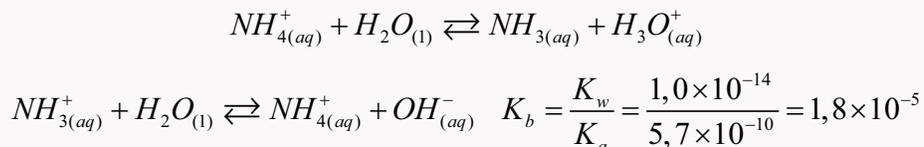
$$C_t = \frac{d_{nb}}{d_{pH}} = - \frac{d_{na}}{d_{pH}}$$

Exemplo 3.1

### Usando a equação de Henderson-Hasselbach.

Calcule o pH de uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_3$  e  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dados:  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ ;  $K_{\text{NH}_4^+} = 5,7 \times 10^{-10}$ .

RESOLUÇÃO: Os seguintes equilíbrios devem ser considerados:



$K_b$  é muito maior do que  $K_a$ , desta forma, podemos considerar que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  é muito menor do que  $[\text{OH}^-]$ , além disso, a  $[\text{OH}^-]$  é muito menor do que a  $[\text{NH}_3]$  da amônia e do cloreto de amônio e, portanto:

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

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

Substituindo os valores na equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]} = -\log(5,7 \times 10^{-10}) - \log \frac{0,20}{0,10} = 9,2 - 0,30 = 8,9$$

Podemos verificar a validade das aproximações, calculando  $[\text{OH}^-]$ . Assim, temos:  $[\text{OH}^-] = 8,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , o que certamente é muito menor que as demais concentrações.

Tabela 3.1 Parâmetros para algumas substâncias usadas para preparar soluções tampões.

Substância	pK <sub>a</sub>	massa molar g mol <sup>-1</sup>
Ácido cítrico, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	3,13(pK <sub>1</sub> )   4,76(pK <sub>2</sub> )	192,15
Ácido fosfórico, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,15(pK <sub>1</sub> )   7,20(pK <sub>2</sub> )	98,00
Cloridrato de imidazol, C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	6,99	104,54
1,3-diidroxibenzeno, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,30(pK <sub>1</sub> )   11,06(pK <sub>2</sub> )	110,00
N, N-bis(2-hidroxi-etil)glicina, C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N	8,33	163,17

## 3.2 Construindo e fixando o conhecimento

1. Descreva como você poderia preparar 1,0 L de uma solução tampão com pH 5,0 a partir de ácido acético e acetato de sódio  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .
2. Calcule a variação no pH que ocorre quando uma porção de 50 mL de:
  - a)  $\text{Cl}^-$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionada a 250 mL da solução tampão que foi descrita no exemplo 3.1.
  - b)  $\text{NaOH}$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ , mesmo do item anterior.
3. O que é uma solução tampão e quais são suas propriedades?
4. O que é capacidade tamponante?
5. Para um dado sistema tamponado para um certo pH, o que determina sua capacidade de tamponamento?
6. Qual a massa de formiato de sódio precisa ser adicionada a 500 mL de ácido fórmico  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$  para preparar um solução tampão que tenha um pH de 3,60?
7. Uma solução contém 30 pares conjugados ácido-base diferentes. Entre eles estão o ácido acrílico e o íon acrilato, com a razão  $[\text{ácido acrílico}]/[\text{acrilato}] = 1,33$ . Qual é o pOH da solução? Dado:  $K_a = 5,62 \times 10^{-5}$ .
8. O pH de uma solução de o-cresol  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  é 5,20. Determine o  $\text{p}K_a$  para este ácido fraco.
9. Um tampão foi preparado pela dissolução de 0,20 mol do ácido fraco HA mais 0,025 mol de sua base conjugada  $\text{A}^-$  em 500 mL. Determine o pH. Dado:  $\text{p}K_a = 5,00$ .
10. Quantos mililitros de ácido nítrico  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  devem ser adicionados a 150 mL de uma solução de 2,2'-bipiridina  $3,33 \text{ mol L}^{-1}$  para se alcançar um pH de 4,30?

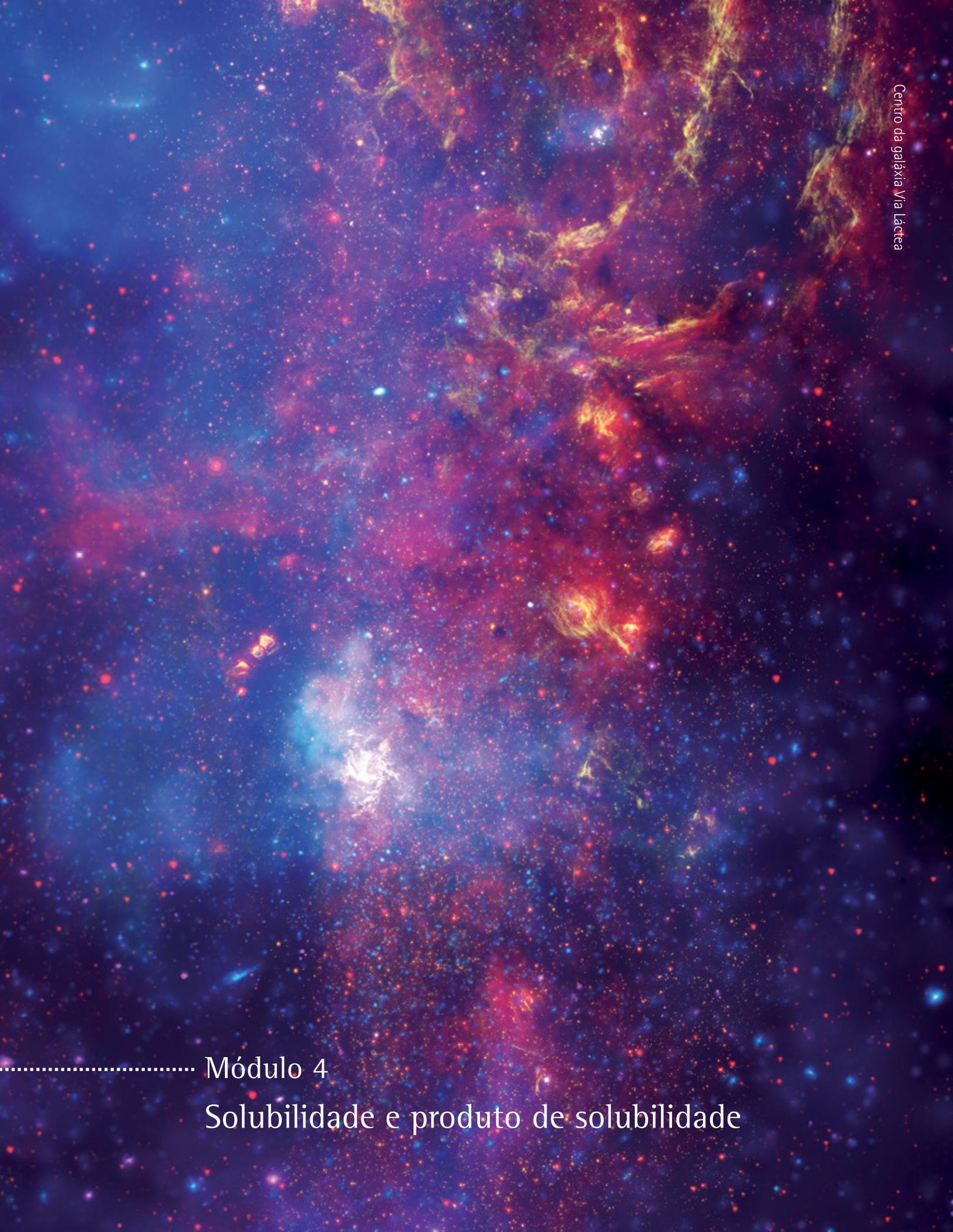


### Atividade 3.1

Calcule o pH de uma solução  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_3$  e  $0,80 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dados:  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ ;  $K_{\text{NH}_4^+} = 5,7 \times 10^{-10}$ .

### Atividade 3.2

Calcule o pH de uma solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido acético e  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  em acetato de sódio. Dados:  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ ;  $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ .



..... Módulo 4

Solubilidade e produto de solubilidade

## 4.1 Solubilidade

Nos módulos anteriores nós ficamos interessados somente nos equilíbrios aquosos que envolviam a transferência de prótons. Contudo, existe uma gama muito grande de outros equilíbrios envolvendo sais sólidos e seus íons dissolvidos em uma solução saturada que podemos aplicar os mesmos princípios usados nos módulos anteriores.

Podemos usar cálculos de equilíbrios para prever a solubilidade de um determinado sal insolúvel e, conseqüentemente, controlar a sua formação como precipitado. Esse ponto é extremamente importante para a química qualitativa como veremos na parte prática do curso, pois podemos usar o equilíbrio iônico para separar e analisar misturas de sais.

Ao preparar uma solução, isto é, ao dissolver um soluto em um dado solvente, as moléculas ou os íons do soluto separam-se, permanecendo dispersos no solvente. Conhecendo o coeficiente de solubilidade de uma substância, a diferentes temperaturas, poderemos construir um gráfico relacionando a solubilidade e a temperatura. A Figura 4.1 mostra a curva de solubilidade do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em água.

A curva de solubilidade ascendente nos permite concluir que uma elevação na temperatura provoca um aumento da solubilidade. Em geral, essa característica é comum para a maioria das substâncias, porém, existem exceções, ou seja, o aumento na temperatura provoca uma diminuição da solubilidade e neste caso você verá uma curva descendente.

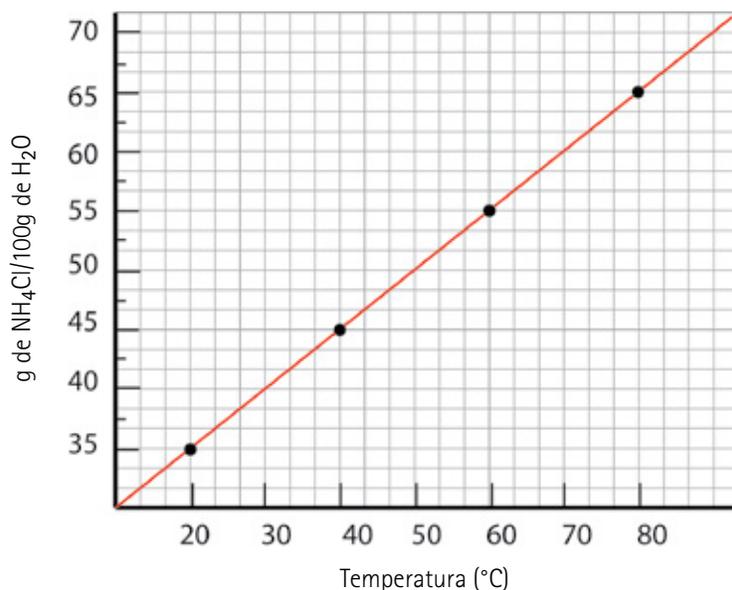


Figura 4.1  
Relação entre a quantidade de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dissolvida em 100 g de água em função da temperatura.

## 4.2 Produto de solubilidade

Uma grande variedade de sais possui pouca ou quase nenhuma solubilidade em água a temperatura de 25 °C. Desta forma, quase todos os sais pouco solúveis encontram-se essencialmente dissociados em soluções aquosas saturadas, ou seja, somente uma pequena porção esta completamente dissociada. Para analisar essa situação vamos ver o que acontece quando sulfeto de cobre, CuS, em excesso está em equilíbrio com a água:



equação 4.2 A constante de equilíbrio para esse sistema é:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{CuS}] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$

equação 4.3

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]$$

Como a concentração de sólido e de solvente não são levados em consideração, pois a concentração é constante, ou seja, apresentam atividade igual 1, podemos escrever a constante em termos somente da concentração dos íons cobre II e sulfetos.

Essa nova equação define o equilíbrio entre o sólido e os seus íons constituintes em solução, por se tratar de um equilíbrio especial ele é chamado de produto de solubilidade,  $K_{ps}$ . E o  $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  é chamado de produto iônico e será igual ao produto de solubilidade, quando se tiver uma solução saturada em contato com o excesso de CuS sólido.

O produto de solubilidade é a constante de equilíbrio para a reação de dissociação de um sal sólido pouco solúvel em um determinado solvente.

O significado físico do produto de solubilidade é o seguinte: se uma solução aquosa é deixada em contato com um excesso de CuS, o sólido irá se dissolver até que a condição  $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  seja satisfeita. A partir deste momento, quando essa condição é alcançada, a quantidade de sólido não-dissociado permanece constante. Se essa condição for perturbada pela presença de qualquer um dos íons, pela adição de íons sulfetos, por exemplo, o  $K_{ps}$  será excedido e, portanto, ocorrerá a precipitação de CuS. O valor do  $K_{ps}$  para o CuS é  $1,3 \times 10^{-36}$  a 25 °C. Esse valor é extremamente pequeno, isto indica que o equilíbrio na equação 4.1 esta deslocado para a esquerda, ou seja, existe mais CuS sólido do que dissociado. A Tabela 4.1 apresenta o produto de solubilidade para algumas substâncias.

Como podemos observar existem substâncias com  $K_{ps}$  muito baixo, como por exemplo, sulfeto de antimônio e sulfeto de bismuto. Em geral os sulfetos são extremamente insolúveis. Em química ana-

■ Os rins excretam diariamente várias substâncias pouco solúveis (fosfato de cálcio, oxalato de cálcio, etc.). Se a urina fica saturada com esses sais, eles podem precipitar na forma de cristais, originando os cálculos renais.

lítica qualitativa se emprega muito a precipitação dos íons metálicos na forma de sulfeto devido ao seu pequeno valor de  $K_{ps}$ .

Tabela 4.1 Produtos de solubilidade a 25 °C.

Substância	$K_{ps}$	massa molar g mol <sup>-1</sup>
Sulfeto de antimônio, $Sb_2S_3$	$1,7 \times 10^{-93}$	339,70
Fluoreto de bário, $BaF_2$	$1,7 \times 10^{-6}$	175,33
Iodato de cromo (III), $Cr(IO_3)_3$	$5,0 \times 10^{-6}$	576,70
Brometo de prata, $AgBr$	$7,7 \times 10^{-13}$	187,77
Brometo de chumbo (II), $PbBr_2$	$7,9 \times 10^{-5}$	367,01
Carbonato de magnésio, $MgCO_3$	$1,0 \times 10^{-5}$	84,30
Hidróxido de zinco, $Zn(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-17}$	99,41
Cloreto de cobre (I), $CuCl$	$1,0 \times 10^{-6}$	99,04
Iodeto de mercúrio (I), $Hg_2I_2$	$1,2 \times 10^{-28}$	654,98
Sulfeto de bismuto, $Bi_2S_3$	$1,0 \times 10^{-97}$	453,03
Sulfato de chumbo (II), $PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$	303,28

### 4.3 Efeito do íon comum

Às vezes é preciso em química analítica precipitar íons de um sal pouco solúvel. Em certos processos indústrias, ou mesmo em tratamento de água ou esgoto é preciso precipitar metais pesados presentes com contaminantes (Hg, Pb, etc.). Geralmente, esses metais pesados são hidrolisados e precipitados na forma de hidróxidos poucos solúveis em água, contudo, como os íons estão em equilíbrio dinâmico com o sólido, alguns íons permanecem em solução. **Como fazemos para retirar os íons remanescentes?**

Pelo princípio de Le Châtelier se um sistema em equilíbrio for perturbado, o sistema tenderá ao um novo equilíbrio. Imagine que um estudante dissocie uma determinada substância em água. Após o equilíbrio estabelecido, o mesmo estudante adiciona íons que já estavam presentes antes. Nesse momento, o estudante observa que o equilíbrio é deslocado para a esquerda, reprimindo a dissociação da substância. Este resultado é chamado efeito do íon comum, isto é, a presença de íons adicionados na solução reprime uma dissociação. Este efeito é também responsável pela redução da solubilidade

de um sólido iônico provocada pela presença de cátions ou ânions adicionais comuns aos do sólido.

O efeito do íon comum é a redução na solubilidade de um sal pouco solúvel pela adição de um sal solúvel que tenha um íon em comum com ele.

---



#### Atividade 4.1

Pesquise sobre os conceitos de solubilidade, solução verdadeira, dispersão coloidal e suspensão. Disserte sobre um dos conceitos acima.

#### Atividade 4.2

É certo afirmar que os conceitos, princípio de Le Châtelier e efeito do íon comum são sinônimos? Justifique sua resposta.

## 4.4 Construindo e fixando o conhecimento

1. Se volumes iguais de soluções de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{HCl}$   $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  são misturados, ocorrerá precipitação? Se sim, qual o composto precipitado e sua quantidade?
2. A solubilidade do hidróxido de manganês (II), em uma solução de  $\text{pH} = 11,50$  é  $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule o  $K_{ps}$  para o  $\text{Mn(OH)}_2$ .
3. Qual é o  $\text{pH}$  mais baixo no qual  $\text{Co}^{2+}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pode ser precipitado como  $\text{CoS}$  ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-22}$ ) de uma solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ).
4. Calcule a solubilidade do sulfeto de Cobalto em água pura.
5. Calcule a solubilidade do sulfeto de Cobalto em  $\text{CoCl}_2$   $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ .
6. Amônia é lentamente adicionada a uma solução  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca(NO}_3)_2$ . Calcule a concentração da amônia quando começa a precipitação. Considere que não ocorre variação de volume no sistema.
7. Qual é a concentração de íons sulfatos em uma solução saturada de  $\text{CaSO}_4$ ?
8. Um estudante de química preparou uma solução adicionando  $0,20 \text{ mol}$  de  $\text{AgNO}_3$  e  $2,0 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_3$  em água suficiente para uma balão de  $2,0 \text{ L}$ . Calcule a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  em solução.
9. Discuta de forma sintética os conceitos de: produto de solubilidade e efeito do íon comum.
10. Qual é a solubilidade aproximada do carbonato de cálcio em água? Considere que a concentração do  $\text{CaCl}_2$  é  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .



..... Módulo 5

Força iônica e propriedades de precipitados

## 5.1 Calculando a força iônica

A posição do equilíbrio é independente da concentração do eletrólito quando somente espécies neutras são consideradas. Por outro lado, estudos têm demonstrando que o efeito dos eletrólitos é severamente dependente das cargas dos participantes de um equilíbrio. Geralmente para participantes iônicos, a grandeza do efeito do eletrólito aumenta com a carga.

Quando analisamos o efeito que pode surgir com a adição de um eletrólito a um sistema, verificamos que o equilíbrio é independente da natureza química do eletrólito, mas ele depende da propriedade do sistema chamada **força iônica**.

A força iônica,  $\mu$ , nada mais é do que a somatória da concentração dos íons presentes na solução vezes sua carga elevada ao quadrado, tudo dividido por 2, ou seja:

$$\mu = \frac{1}{2}([a] \times Z_a^2 + [b] \times Z_b^2 + [c] \times Z_c^2 + [d] \times Z_d^2 + \dots) \dots\dots\dots \text{equação 5.1}$$

Onde [a], [b], [c] e [d] representam as concentrações molares dos íons presentes em solução e  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_c$  e  $Z_d$  são as suas respectivas cargas.

O efeito do eletrólito ou salino resulta das forças atrativas e repulsivas que existem entre os íons de um eletrólito e os íons envolvidos em um equilíbrio. Desta forma, os íons do reagente dissociado está cercado por uma solução que contém um excesso de íons de eletrólito de carga oposta. A Figura 5.1 ilustra o comportamento observado durante a dissolução de sulfato de cálcio em um meio contendo cloreto de potássio.

Como podemos ver na Figura 5.1 os íons de cálcio dissolvido está cercado por um ambiente iônico carregado por cargas negativas

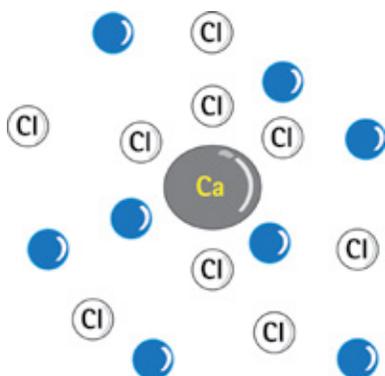


Figura 5.1  
Representação esquemática da interação entre os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  em solução aquosa.

devido a atração e repulsão eletrostática dos íons cloretos e sódios, respectivamente. Esse efeito de blindagem leva a uma diminuição na atração global que ocorre entre os íons cálcio e sulfato e consequentemente um aumento em sua solubilidade, tornando-se maior à medida que a concentração dos íons do eletrólito presente em solução fica maior.

Exemplo 5.1

### Determinando a força iônica de uma solução.

Calcule a força iônica de uma solução que contém  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl.

RESOLUÇÃO: 
$$\mu = \frac{1}{2} [0,20] \times (1^2) + 0,20 \times (1^2) = 0,20 \text{ molL}^{-1}$$

## 5.2 Propriedades de precipitados

Quando falamos em química analítica devemos ter em mente que há a necessidade de estudar o crescimento e formação de precipitados. O tamanho das partículas dos precipitados é extremamente importante, pois precipitados com partículas grandes são geralmente preferidos, por causa da sua fácil filtração e lavagem. Ademais, precipitados com grandes partículas são freqüentemente mais puros em comparação aos precipitados com partículas pequenas.

Existem vários fatores que determinam o tamanho das partículas em um precipitado. Por exemplo, solubilidade do precipitado, temperatura experimental, concentração dos reagentes e a velocidade com que os reagentes são misturados. Existe uma expressão matemática que pode auxiliar o profissional, seja ele o cientista, pesquisador, professor ou estudante na estimativa líquida de todos os fatores mencionados acima. Essa expressão é conhecida como supersaturação relativa. O que temos nessa equação é o seguinte:  $C_t$ , concentração do soluto em qualquer instante e  $S_{eq}$ , a solubilidade no equilíbrio.

Os pesquisadores vêm estudando a formação de precipitados a muito tempo e evidências indicam que o tamanho das partículas de um determinado precipitado varia inversamente com a supersaturação relativa média durante o tempo em que o reagente é introduzido no meio reacional. Desta forma, o precipitado tende a ser coloidal

### Solução supersaturada

é uma solução instável que contém uma concentração do soluto mais elevada que uma solução saturada.

A expressão 5.2 é conhecida como a equação de **Von Weimarn** em reconhecimento ao cientista que a propôs em 1925.

equação 5.2

$$\text{supersaturação relativa} = \frac{C_t - S_{eq}}{S_{eq}}$$

quando a relação  $(C_t - S_{eq})/S_{eq}$  é grande e, por outro lado a formação de sólido cristalino é favorecida quando esta relação é pequena.

### 5.3 Formação do precipitado: nucleação e crescimento

Os precipitados podem ser formados por dois mecanismos distintos:

1. **Nucleação:** processo que envolve um número mínimo de átomos, íons ou moléculas que se agrupam para formar um sólido estável;
2. **Crescimento:** processo pelo qual um núcleo já formado pelo processo de nucleação aumenta de tamanho.

Muitas vezes a nucleação ocorre na superfície de contaminantes sólidos presente na solução. Se a nucleação é favorecida o precipitado é composto por uma quantidade grande de pequenas partículas. Por outro lado, se o processo de crescimento é determinante, o precipitado conterá uma pequena quantidade de partículas grandes. Em algumas áreas é interessante que o precipitado seja formado por pequenas partículas, quando se trabalha em catálise, pois aumenta a área de contato do material catalítico o que promove o desempenho catalítico do material. Contudo, para a análise gravimétrica o ideal é a formação de partículas grandes, pois facilita o processo de lavagem para a remoção de impurezas e sua posterior filtração.

Estudos têm mostrado que a velocidade de crescimento melhora muito pouco com uma supersaturação relativa elevada, levando ao crescimento das partículas já formadas. Em oposição, o aumento da supersaturação relativa aumenta enormemente a velocidade de nucleação, ou seja, o mecanismo de nucleação é favorecido.

A equação 5.2 pode ser manipulada para se obter supersaturação relativa baixa ou alta, modificando alguns parâmetros tais como: pH, temperatura, soluções diluídas, adição lenta de reagente. Por exemplo, em temperaturas elevadas ocorre o favorecimento do aumento da solubilidade do precipitado ( $S_{eq}$ ) (lembre-se sempre existem exceções) o que minimiza a supersaturação. Se o objetivo é um precipitado com partículas menores, pode se trabalhar com concentrações elevadas o que conduz a um aumento de  $S_t$ .

■ Quando partículas de uma suspensão coloidal são submetidas a um campo elétrico é possível ver sua migração.

Em condições normais de laboratório muitos precipitados não podem ser formados como cristais. Neste caso, um sólido coloidal é geralmente formado especialmente quando o precipitado apresenta solubilidade muito baixa, por exemplo, muitos compostos do tipo sulfetos e óxidos hidratados. Nesta condição a solubilidade no equilíbrio não altera o valor com respeito à concentração do soluto, e a supersaturação relativa permanece elevada e ocorre a formação de um precipitado coloidal.

As suspensões coloidais apresentam partículas invisíveis a olho nu com diâmetro de partículas da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  cm. Além disso, os precipitados coloidais não apresentam tendência a decantar a partir de soluções devido ao movimento browniano, assim, esses precipitados são de difícil filtração. Faz-se necessário um procedimento de coagulação ou aglomeração das partículas para facilitar a decantação e sua posterior filtração. **Por que soluções coloidais não se coagulam espontaneamente?**

■ **Adsorção** é o fenômeno no qual uma substância, seja ela, um gás, um líquido ou sólido fica presa à superfície de um sólido.

■ **Absorção** é o fenômeno que ocorre quando uma substância fica retida dentro dos poros de um sólido.

Para responder a essa pergunta precisamos saber como é a organização das partículas em uma suspensão coloidal. Inicialmente podemos inferir que as partículas de um colóide são negativa ou positivamente carregadas, essa carga é resultante dos ânions e cátions que estão ligados à superfície das partículas, por adsorção. A adsorção de íons a superfície do sólido tem origem nas forças normais de ligação que acaba por ser responsáveis pelo crescimento dos cristais.

A Figura 5.2 ilustra uma partícula coloidal de sulfeto de prata em uma solução que contém um excesso de nitrato de prata. Como podemos ver existe uma camada de adsorção ligada diretamente à superfície da partícula, constituída principalmente por íons prata. Posterior a esta camada, existe outra camada chamada de camada do contra-íon, a qual contém um excesso de cargas negativas devido à presença de nitrato, balanceando a carga da partícula. Esse arranjo de camada é chamado de dupla camada elétrica e, esse arranjo é responsável pela estabilidade da suspensão coloidal.

É justamente o tamanho da dupla camada elétrica e a sua carga efetiva que evita a coagulação e formação de grandes aglomerados, dificultando a precipitação de suspensões coloidais. Uma maneira de melhorar a aglomeração das partículas coloidais é diminuir a dupla camada elétrica, isto é conseguido com soluções diluídas, por exemplo, no caso exemplificado na Figura 5.2, a partícula coloidal de  $\text{Ag}_2\text{S}$  esta rodeada por uma camada do contra-íon  $\text{NO}_3^-$  que à medida que a concentração do nitrato diminui essa camada tende

a diminuir também. Essa diminuição na camada do contra-íon favorece a aproximação de outra partícula devido à menor distância entre elas agora (com uma camada de contra-íon pequena) assim, as forças de aglomeração são suficientemente efetivas para formar um precipitado coagulado.

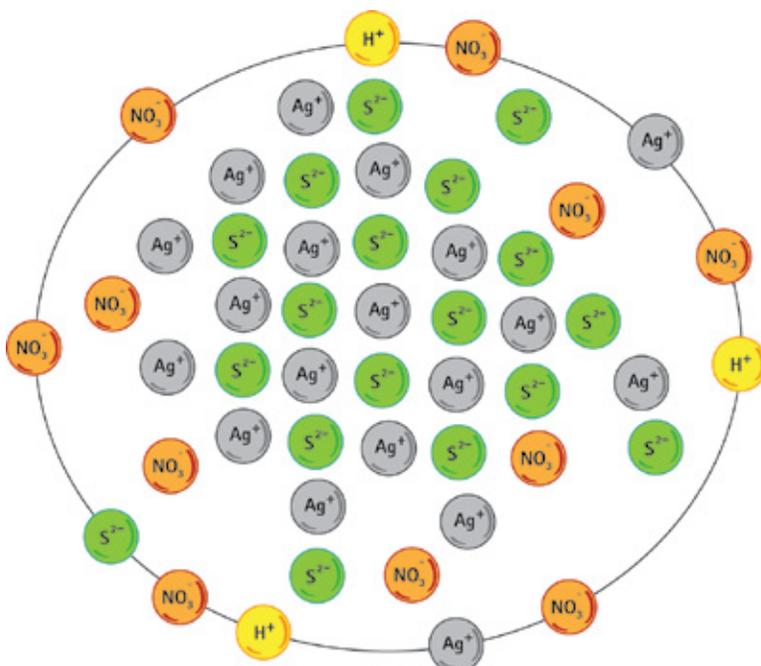


Figura 5.2  
Partícula coloidal de  $\text{Ag}_2\text{S}$  presente em uma solução de  $\text{AgNO}_3$ .

É justamente o tamanho da dupla camada elétrica e a sua carga efetiva que evita a coagulação e formação de grandes aglomerados, dificultando a precipitação de suspensões coloidais. Uma maneira de melhorar a aglomeração das partículas coloidais é diminuir a dupla camada elétrica, isto é conseguido com soluções diluídas, por exemplo, no caso exemplificado na Figura 5.2, a partícula coloidal de  $\text{Ag}_2\text{S}$  esta rodeada por uma camada do contra-íon  $\text{NO}_3^-$  que à medida que a concentração do nitrato diminui essa camada tende a diminuir também. Essa diminuição na camada do contra-íon favorece a aproximação de outra partícula devido à menor distância entre elas agora (com uma camada de contra-íon pequena) assim, as forças de aglomeração são suficientemente efetivas para formar um precipitado coagulado.

Outra maneira de tornar menor a dupla camada elétrica é o aquecimento (digestão), pois o aquecimento diminui o número de íons dissolvidos e durante o processo de digestão as moléculas de água que estão ligadas fracamente tem a tendência de se desligar do

■ **Digestão** é o processo no qual um precipitado é aquecido por algumas horas em sua solução-mãe (solução na qual ele foi formado).

precipitado. Ademais, em altas temperaturas a energia cinética das partículas é maior, e desta forma, a partícula pode superar a barreira imposta pela dupla camada elétrica.

Em alguns casos, pode ser preciso aumentar a concentração do eletrólito na solução para obter o mesmo efeito, ou seja, diminuir a região da dupla camada elétrica pela redução do volume que contém os contra-íons necessários para balancear a carga da camada de adsorção primária. Geralmente, esse mecanismo é usado em estações de tratamento de água, ETA, no processo de coagulação, precipitando as partículas coloidais em suspensão na água a ser tratada. A fim de melhorar a eficiência do processo de coagulação algumas ETAs usam compostos que auxiliam o processo de coagulação, por exemplo, polieletrólitos (poliacrilamida, poliestirenosulfonato), esses compostos possuem grupos carregados ao longo de sua cadeia que ajudam na diminuição da dupla camada elétrica. Após algum tempo de mistura do efluente com os polieletrólitos, o efluente é deixado em repouso para a decantação das partículas.

É importante salientar aqui, que alguns países proíbem o uso de alguns polieletrólitos, em especial a poliacrilamida, uma vez que os resíduos oriundos da fabricação deste polieletrólito ser altamente tóxico para os seres vivos, e por ser parcialmente eliminados durante do tratamento da água.

Em uma ETA convencional os decantadores são horizontais simples, geralmente retangulares ou circulares, que tem boa profundidade e volume, onde retém-se a água por longo tempo, o necessário para a deposição das partículas. Em alguns locais pode-se observar decantadores verticais que tem um menor tempo de retenção da água, porém é necessário equipamento como módulos tubulares que dificultam a saída dos flocos. A Figura 5.3 ilustra um decantador horizontal usado em ETA.

Diferentemente ao encontrado numa ETA, na análise laboratorial, o químico está interessado no precipitado formado, e desta forma, ele precisa eliminar os resíduos que possivelmente tenha precipitado junto como o produto desejado, assim o precipitado tem que ser lavado para obter um produto o mais puro possível. Entretanto, durante o processo de lavagem o precipitado coloidal coagulado pode sofrer o processo inverso originando o seu estado disperso inicial, quando isso ocorre os químicos denominam esse processo de **peptização**. Isso ocorre porque quando o colóide coagulado é lavado, parte do eletrólito responsável por sua coagulação é levado

embora pela solução de lavagem, aumentando o volume da camada do contra-íon e restabelecendo as forças de repulsão do colóide as quais fazem as partículas se desprender umas das outras.

Para resolver esse problema, o profissional usa durante o processo de lavagem não água pura e sim uma solução contendo um eletrólito que se volatiliza ou sofre decomposição quando o precipitado é seco ou calcinado.

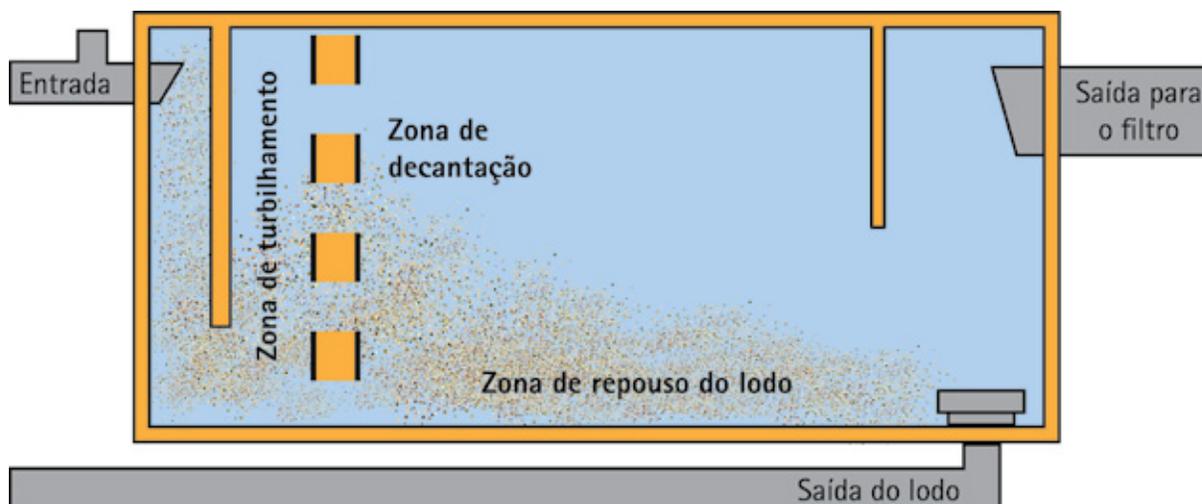


Figura 5.3  
Representação esquemática de um decantador horizontal usado em estações de tratamento de água.

Existe um fenômeno que interfere na precipitação de produtos com alta pureza que é a co-precipitação. A co-precipitação é o processo pelo qual os compostos normalmente solúveis são removidos da solução junto com o precipitado, isso ocorre por diferentes mecanismos:

**Adsorção superficial** – geralmente fonte comum de contaminação, sendo significativamente especial em precipitados com alta área superficial – o composto solúvel é removido da solução adsorvido sobre a superfície do colóide coagulado; Exemplo:  $\text{AgNO}_3$  (solúvel) co-precipitado com  $\text{AgCl}$  (precipitado). Uma maneira de diminuir esse tipo de contaminante é utilizar o processo de digestão ou o processo de reprecipitação.

**Formação de cristal misto** – é um tipo de co-precipitação onde um íon contaminante substitui um íon no retículo cristalino, isso geralmente ocorre quando os íons presentes apresentam raio iônico semelhante (< 5 % de diferença); estruturas cristalinas iguais e também mesmas carga, favorecendo o processo de formação de solução sólida. Exemplo:  $\text{MgKPO}_4$  em  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Uma maneira de minimizar esse fenômeno é usar um agente precipitante tal que não ocorra

à formação de cristais mistos.

**Oclusão** – no estágio de crescimento dos cristais íons presentes na camada do contra-íon podem ficar presos, ou seja, ocluídos, dentro do cristal em crescimento.

**Aprisionamento mecânico** – nesse processo a proximidade de cristais em crescimento se torna mais importante. Se vários cristais se juntarem rapidamente, pode ocorrer a formação de um pequeno envoltório que aprisiona uma determinada porção da solução que abacá precipitando junto com a partícula.

Observações importantes:

1. A formação de cristal misto pode ocorrer em precipitados coloidais e cristalinos, contudo o aprisionamento mecânico e oclusão são processo, particularmente mais importante, para precipitados cristalinos;

2. A co-precipitação pode ocasionar tanto erros negativos quanto positivos;

3. Em velocidade lenta de formação do precipitado (baixa supersaturação) os processos de oclusão e aprisionamento mecânico apresentam poucos problemas.



### Atividade 5.1

Calcule a força iônica para uma solução que seja:

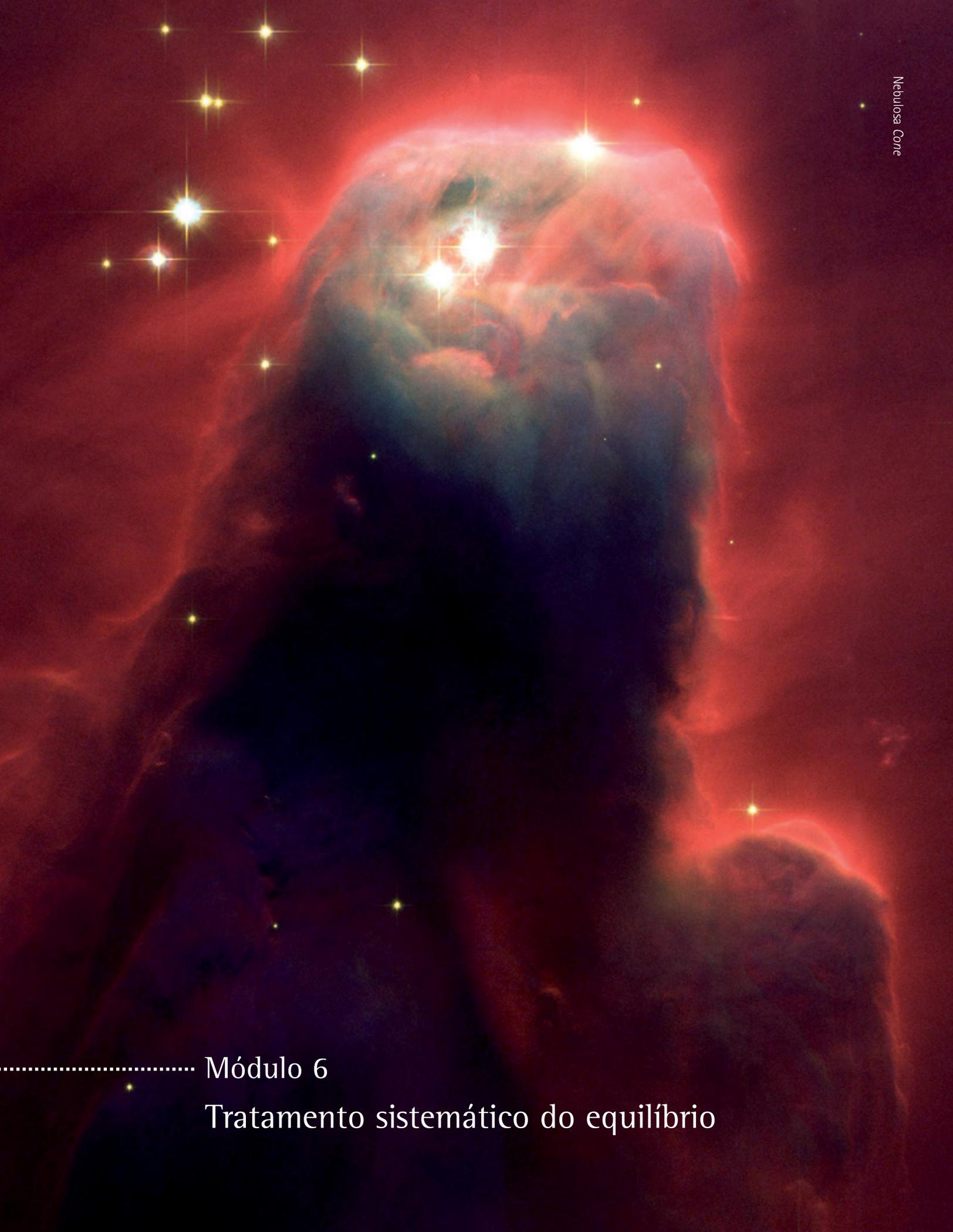
- a)  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{FeSO}_4$ ;
- b)  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  em  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ;
- c)  $0,40 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{FeCl}_2$  e  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{FeCl}_3$

### Atividade 5.2

Explique a diferença entre peptização e coagulação de um colóide.

## 5.4 Construindo e fixando o conhecimento

- Determine a força iônica das seguintes soluções:
  - 2,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl;
  - 2,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
  - 4,0 mol L<sup>-1</sup> de NaCl + 5,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl;
  - 0,02 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,03 mol L<sup>-1</sup> de KMnO<sub>4</sub>;
  - 0,10 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> + 0,10 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> + 0,10 mol L<sup>-1</sup> de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Explique a diferença entre:
  - Precipitado coloidal e cristalino;
  - Precipitação e co-precipitação;
  - Oclusão e aprisionamento mecânico;
  - Crescimento de partícula e nucleação.
- Explique porque uma solução coloidal é estável.
- Esquematize a presença da dupla camada elétrica em uma partícula coloidal.
- Uma solução aquosa contém KNO<sub>3</sub> e NaBr. Os íons brometos são precipitados como AgBr pela adição de AgNO<sub>3</sub>. Discuta brevemente sobre a carga presente na superfície das partículas coaguladas do colóide, sua fonte de carga e qual o íon que predomina na camada do contra-íon.
- O que é supersaturação relativa?
- Sabendo que a supersaturação relativa de um sistema é grande o que você pode esperar do precipitado? Justifique sua resposta.
- Calcule a supersaturação relativa de um sistema que tem as seguintes variáveis: C<sub>t</sub>, concentração do soluto em qualquer instante = 0,02 mol L<sup>-1</sup> e S<sub>eq</sub>, a solubilidade no equilíbrio = 0,00001 mol L<sup>-1</sup>.
- Quais são os fatores que influenciam o tamanho de partículas do precipitado. O que pode ser feito para obter um precipitado com tamanho de partículas grandes.
- Sabe-se que uma solução de LiNO<sub>3</sub> tem força iônica de 0,50 mol L<sup>-1</sup>. Determine a concentração do sal nesta solução.
- Por que a solubilidade de um composto iônico aumenta com o aumento da força iônica da solução? Justifique sua resposta.



..... Módulo 6

Tratamento sistemático do equilíbrio

## 6.1 Resolução de problemas de múltiplos equilíbrios

Em química analítica, muitas vezes é importante saber quando um precipitado começará a ser formado, pois isso facilita a análise de soluções complexas que contêm vários tipos de íons, e em alguns casos podemos também querer que apenas um tipo de íon precipite para separá-lo da mistura. Já vimos no módulo 4 alguns conceitos relacionados à formação de precipitados e o deslocamento do equilíbrio quando o sistema é perturbado pelo efeito do íon comum. Esse comportamento é fruto dos vários equilíbrios que funcionam simultaneamente devido à interação entre as diversas espécies presentes em solução. Por exemplo, uma solução saturada de  $\text{CaSO}_4$  (sulfato de cálcio) apresenta três distintas equações de equilíbrio:



Vamos analisar a introdução de um íon nesse sistema, por exemplo, a introdução de íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  (íon hidrônio). Observa-se que o segundo equilíbrio se desloca no sentido de formar mais  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , pelo consumo de íons sulfatos. Os íons sulfatos são provenientes da dissolução do sulfato de cálcio, desta forma, para compensar o consumo de sulfato pelos íons hidrônio o primeiro equilíbrio desloca para a direita também, em outras palavras a solubilidade do sulfato de cálcio é aumentada pela presença de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Agora imagine a adição do EDTA (ácido etilenodiaminotretacético, ver Figura 6.1) ao sistema mencionado acima o equilíbrio da primeira reação também vai deslocar para a direita favorecendo a solubilidade do sulfato de cálcio.

Como podemos ver o efeito do íon comum e o equilíbrio de solubilidade afetam a solubilidade do sulfato de cálcio. Desta forma, se desejamos calcular a solubilidade do sulfato de cálcio neste sistema temos que levar em conta não somente o simples equilíbrio de solubilidade do sulfato de cálcio, mas também os outros equilíbrios presentes no sistema.

Para ajudar a resolver sistemas com múltiplos equilíbrios e preciso adotar uma metodologia sistemática de resolução. Assim, esse

módulo vai tratar da resolução de problemas de equilíbrios múltiplos, isso requer um desenvolvimento de equações independentes e a determinação do número de espécies que participam do sistema em estudo.

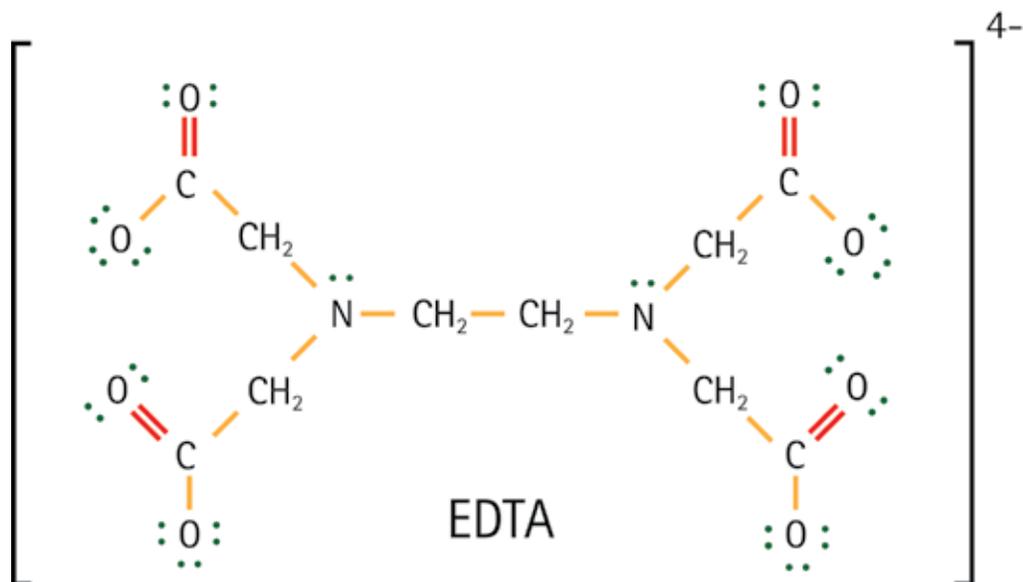


Figura 6.1  
Fórmula estrutural do íon do ácido etilenodiaminotetracético.

As principais equações utilizadas para a resolução de múltiplo equilíbrio são:

- a) Equação das constantes de equilíbrio;
- b) Balanço de massa;
- c) Balanço de carga.

Vamos dar mais atenção aos itens b e c, pois o item a já foi bem discutido em módulos anteriores.

O balanço de massa esta diretamente interessando nas concentrações de equilíbrio das várias espécies presente na solução problema tanto umas com as outras quanto com a concentração analítica dos vários solutos. Por se tratar de uma expressão algébrica ela é denominada de **equação de balanço de massa**. Geralmente, as informações são obtidas do procedimento experimental de preparação das soluções e também dos tipos de equilíbrios presentes. Os exemplos 6.1 e 6.2 ilustram o procedimento que devemos adotar para escrever as expressões de balanço de massa de um sistema.

Já a equação que representa o balanço de carga é chamada de **equação de balanço de carga**. Um sistema por mais complexo que seja ele é eletricamente neutro, ou seja, as soluções são neutras, pois a concentração molar de cargas positivas e de cargas negativas é sempre igual em uma solução eletrolítica.

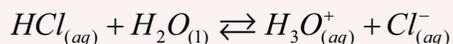


Exemplo 6.1

## Determinando o balanço de massa 1.

Escreva as expressões de balanço de massa para uma solução de HCl  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  que está em equilíbrio com excesso de  $\text{CaSO}_4$ .

RESOLUÇÃO: Quatro equilíbrios estão presentes:



Observação: O HCl é uma ácido forte e conseqüentemente está completamente dissociado.

O íon hidrônio tem origem na dissociação do ácido clorídrico  $[\text{Cl}^-]$  e também na dissociação da água  $[\text{OH}^-]$ .

Desta forma, o íon hidrônio pode estar presente na forma de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou associado ao sulfato  $[\text{HSO}_4^-]$ , assim temos:

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-] = 0,02 + [\text{OH}^-]$$

No outro extremo temos os íons de cálcio, como podemos ver a única fonte de cálcio é o sulfato de cálcio, por isso, a concentração do  $[\text{Ca}_2^+]$  deve ser igual à concentração total das espécies contendo sulfato, portanto:

$$[\text{Ca}_2^+] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

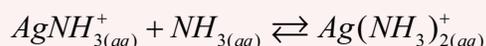
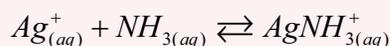
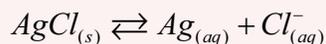
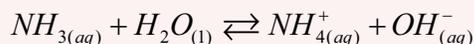
É importante salientar aqui que a concentração de equilíbrio do cátion para um composto solúvel com estequiometria 1:1 é sempre igual a do ânion.

Exemplo 6.2

## Determinando o balanço de massa 2 .

Escreva as expressões de balanço de massa para uma solução de  $\text{NH}_3$   $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  que foi saturada com  $\text{AgCl}$ .

RESOLUÇÃO: Nesta situação podemos identificar cinco equilíbrios:



A solução de  $NH_3$  é a única fonte de espécies contendo amônia, portanto, a concentração  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  é igual a soma de todas as concentrações molares das espécies presentes em solução que contem o íon amônio e amônia, assim temos:

$$0,02 = [NH_3] + [NH_4^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

O  $AgCl$  tem estequiometria de 1:1 e, é a única fonte das várias espécies que contem íons de  $Ag^+$  e  $Cl^-$ , o qual inclui também as espécies  $AgNH_3^+$  e  $Ag(NH_3)_2^+$ . A equação de balanço de massa pode ser escrita da seguinte forma:

$$[Cl^-] = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

No podemos esquecer-nos do íon hidróxido que também participa de dois equilíbrios extremamente importantes. Como podemos ver nas equações acima, um íon hidróxido é formado tanto para a dissociação da água quanto para a dissociação da amônia, neste caso, temos:

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [NH_4^+]$$

Observação: Para estequiometria de sais diferentes de 1:1, faz-se necessário a multiplicação da concentração do íon pela razão estequiométrica.

O exemplo 6.3 ilustra o procedimento adotado para se calcular as concentrações molares das cargas positivas e negativas de uma solução contendo 1 mol de  $Ag^+$  e 1 mol de  $CO_3^{2-}$ .

Considere agora, uma solução  $0,200 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio. As fontes de cargas positivas e negativas são:  $K^+$ ;  $H_3O^+$  e  $Cl^-$ ;  $OH^-$ , respectivamente. **Como devemos escrever a equação de balanço de carga?**

Para responder a esta pergunta precisamos calcular as contribuições de carga de cada íon da seguinte forma:

$$\text{molL}^{-1} \text{ de cargas positivas} = [K^+] + [H_3O^+] = 0,200 + 1 \times 10^{-7} \dots\dots\dots \text{equação 6.4}$$

$$\text{molL}^{-1} \text{ de cargas negativas} = [Cl^-] + [OH^-] = 0,200 + 1 \times 10^{-7} \dots\dots\dots \text{equação 6.5}$$

Agora para obter a equação de balanço de carga igualamos as equações 6.1 e 6.2, temos:

$$[K^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0,200 + 1 \times 10^{-7} \dots\dots\dots \text{equação 6.6}$$

Como a contribuição do  $[H_3O^+]$  e do  $[OH^-]$  é muito pequena e igual ( $1 \times 10^{-7}$ ), podemos simplificar a equação de balanço de carga para:

$$[K^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 0,200 \dots\dots\dots \text{equação 6.7}$$



Exemplo 6.3

### Determinando a contribuição de carga de um íon presente em solução.

Qual é a contribuição de 1 mol de  $Ag^+$  em uma solução? E 1 mol de  $CO_3^{2-}$ ?

RESOLUÇÃO:

A concentração de cargas com a qual um íon em uma solução contribui é igual à sua concentração molar multiplicada pela sua carga, assim, temos;

$$\frac{\text{mols de cargas positivas}}{L} = \frac{1 \text{ mol de cargas positivas}}{\text{mol } Ag^+} \times \frac{\text{mol } Ag^+}{L} = 1 \times [Ag^+]$$

A concentração de cargas negativas para os íons  $CO_3^{2-}$  é

$$\frac{\text{mols de cargas negativas}}{L} = \frac{1 \text{ mol de cargas negativas}}{\text{mol } Ag^+} \times \frac{\text{mol } CO_3^{2-}}{L} = 2 \times [CO_3^{2-}]$$

Observe que para os íons  $CO_3^{2-}$  a concentração é multiplicada por 2, sua carga.

Exemplo 6.4

### Determinando a equação de balanço de carga.

Escreva a equação do balanço de carga para o sistema do exemplo 6.2.

RESOLUÇÃO:  $[Cl^-] + [OH^-] = [Ag^+] + [H_3O^+] + [NH_4^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$

No método sistemático para a resolução de problemas de múltiplos equilíbrios é preciso seguir uma série de passos para a sua completa resolução, esses passos são sintetizados abaixo:

1. Escreva as equações químicas balanceadas;
2. Escreva uma equação para o analito que você quer determinar a concentração;
3. Com o auxílio da tabela de constante de equilíbrio, escreva as equações de equilíbrio;
4. Determine as equações de balanço de massa;
5. Determine as equações de balanço de carga;
6. Identifique o número de incógnitas e de equações, se for igual você tem a possibilidade de resolver o problema, por outro lado, se o número de incógnitas é maior do que o de equações, o problema não pode ser resolvido;
7. Faça aproximações necessárias para reduzir o número de valores desconhecido e, assim, reduzir o número de equações e cálculos para resolver o problema;
8. Resolva as equações para as incógnitas;
9. Verifique a validade das aproximações. Se forem validas, o problema foi resolvido.

## 6.2 Procedimento para calcular a solubilidade pelo método sistemático

A seguir são mostrados vários exemplos que ilustram o uso do método sistemático para resolver problemas que envolvem solubilidade de precipitados em diferentes condições experimentais.

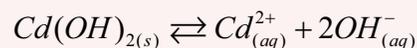
Exemplo 6.5

### Procedimento usado para calcular a solubilidade pelo método sistemático.

*Calcular a solubilidade molar do  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  em água.*

RESOLUÇÃO: Resolver os 9 passos identificados na seção 6.1.

Passo 1. Escreva as equações para os equilíbrios envolvidos na dissolução do hidróxido de cádmio e a dissociação da água.



Passo 2. Identificar a incógnita.

Solubilidade molar do hidróxido de cádmio =  $[Cd^{2+}]$

Passo 3. Constante de equilíbrio das reações envolvidas.

$$[Cd^{2+}] \times [OH^-]^2 = 4,00 \times 10^{-12}$$

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Passo 4. Balanço de massa.

A concentração de íons hidróxido é a soma da parcela vinda da dissociação do hidróxido de cádmio mais a parcela vinda da dissociação da água. No caso do  $Cd(OH)_2$ , como podemos ver é igual a duas vezes a concentração de íons  $Cd^{2+}$ , e no caso da dissociação da água é igual a concentração de íons  $H_3O^+$ .

$$[OH^-] = 2 \times [Cd^{2+}] + [H_3O^+]$$

Passo 5. Balanço de carga.

Observação: Geralmente as equações de balanço de massa e carga são as mesmas.

$$[OH^-] = 2 \times [Cd^{2+}] + [H_3O^+]$$

Passo 6. Determine o número de equações e incógnitas.

Podemos ver que temos três incógnitas que são:  $[OH^-]$ ;  $[Cd^{2+}]$  e  $[H_3O^+]$  e também temos três equações independentes, portanto, podemos resolver o problema.

Passo 7. Verifique se há aproximações para fazer.

Como podemos ver a constante de solubilidade do hidróxido de cádmio é relativamente grande, portanto a solução será alcalina, assim, podemos supor que a concentração dos íons hidróxidos é maior do que dos íons hidrônios.

$$[OH^-] \approx 2 \times [Cd^{2+}]$$

Passo 8. Faça os cálculos.

$$[Cd^{2+}] \times (2 \times [Cd^{2+}])^2 = 4,00 \times 10^{-12}$$

$$[Cd^{2+}] = 4,00 \times 10^{-12} / 4 = 1,00 \times 10^{-12}$$

$$[Cd^{2+}]^3 = 1,00 \times 10^{-12}$$

$$[Cd^{2+}] = \sqrt[3]{1 \times 10^{-12}} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Passo 9. Verifique a validade das aproximações.

Substituindo o valor encontrado na equação do passo 7 temos:

$$[OH^-] = 2 \times [1,00 \times 10^{-4}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

E substituindo esse valor na expressão da constante de equilíbrio da água temos:

$$[H_3O^+] \times [2,0 \times 10^{-4}] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2,00 \times 10^{-4}} = 5,00 \times 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$$

Portanto, a aproximação que foi feita é válida, uma vez que a concentração de íons hidrônio é muito pequena em relação os íons hidróxidos.

Vamos ver agora outro exemplo que aborda a questão de erros que podem ser introduzidos quando uma suposição feita no passo de aproximações é errada. Veja em detalhes como a aproximação feita pode conduzir a um erro significativo.

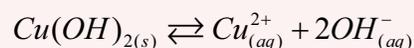
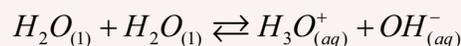
Exemplo 6.6

### Contornando erros de aproximações feitas indevidamente.

Calcular a solubilidade molar do  $Cu(OH)_2$  em água.

RESOLUÇÃO: Resolver os 9 passos identificados na seção 6.1.

Passo 1. Escreva as equações para os equilíbrios envolvidos, a dissolução do hidróxido de cobre (II) e a dissociação da água.



Passo 2. Identificar a incógnita.

Solubilidade molar do hidróxido de cobre (II) =  $[Cu^{2+}]$

Passo 3. Constante de equilíbrio das reações envolvidas.

$$[Cu^{2+}] \times [OH^-]^2 = 4,80 \times 10^{-32}$$

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Passo 4. Balanço de massa.

A concentração de íons hidróxido é a soma da parcela vinda da dissociação do hidróxido de cobre (II) mais a parcela vinda da dissociação da água. No caso do  $Cu(OH)_2$ , como podemos ver é igual a duas vezes a concentração de íons  $Cu^{2+}$ , e no caso da dissociação da água é igual a concentração de íons  $H_3O^+$ .

$$[OH^-] = 2 \times [Cu^{2+}] + [H_3O^+]$$

Passo 5. Balanço de carga.

$$[OH^-] = 2 \times [Cu^{2+}] + [H_3O^+]$$

Observação: Novamente, as equações de balanço de massa e carga são as mesmas.

Passo 6. Determine o número de equações e incógnitas.

Podemos ver que temos três incógnitas que são:  $[OH^-]$ ;  $[Cu^{2+}]$  e  $[H_3O^+]$  e também temos três equações independentes, portanto, podemos resolver o problema.

Passo 7. Verifique se há aproximações para fazer.

Suponha que a  $[H_3O^+]$  seja pequena, como no exemplo anterior, assim, podemos supor que a concentração dos íons hidrônios é menor do que a concentração dos íons  $Cu^{2+}$ .

$$[OH^-] \approx 2 \times [Cu^{2+}]$$

Passo 8. Faça os cálculos.

$$[Cu^{2+}] \times (2 \times [Cu^{2+}])^2 = 4,80 \times 10^{-32}$$

$$[Cu^{2+}]^3 = 4,80 \times 10^{-32} / 4 = 1,20 \times 10^{-32}$$

$$[Cu^{2+}]^3 = 1,20 \times 10^{-32}$$

$$[Cu^{2+}] = \sqrt[3]{1,20 \times 10^{-32}} = 2,29 \times 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$$

Passo 9. Verifique a validade das aproximações.

Substituindo o valor encontrado na equação do passo 7 temos:

$$[OH^-] = 2 \times [2,29 \times 10^{-11}] = 4,58 \times 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$$

E substituindo esse valor na expressão da constante de equilíbrio da água temos:

$$[H_3O^+] \times [4,58 \times 10^{-11}] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{4,58 \times 10^{-11}} = 2,18 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Portanto, a aproximação que foi feita é inválida, uma vez que a concentração de íons hidrônio não é menor que três vezes o valor calculado para  $[Cu^{2+}]$ . Desta forma, precisamos voltar ao passo 7.

Agora pressuponha que  $[Cu^{2+}] \ll [H_3O^+]$ , isso faz sentido uma vez que a constante de equilíbrio para essa dissociação é muito pequena e, portanto, a solução será algo ácido.

O balanço de massa fica:  $[H_3O^+] = [OH^-]$  e substituindo na expressão da autoprotólise da água, temos;

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00 \times 10^{-7}$$

Substituindo esse valor na expressão da constante de equilíbrio para o sistema hidróxido de cobre (II) e água temos;

$$[Cu^{2+}] \times (1,00 \times 10^{-7})^2 = 4,80 \times 10^{-32} = 4,80 \times 10^{-18} \text{ molL}^{-1}$$

Agora a hipótese é válida, uma vez que pressupomos que a concentração de cobre é muito menor do que a de íons hidróxidos.

$$\text{SOLUBILIDADE} = 4,80 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

Um efeito muito importante quando se está trabalhando com solubilidade é o efeito do pH, pois todos os precipitados que contêm cátion ou um ânion com propriedades ácida ou básica, respectivamente são dependentes do pH. Em alguns casos a precipitação de um determinado analito é feita em solução com pH constante, e nestes casos os cálculos de solubilidade são um pouco diferentes dos vistos até agora. O exemplo 6.7 ilustra o procedimento que se deve adotar para resolver esse tipo de problema.

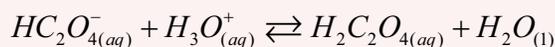
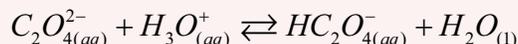
Exemplo 6.7

### Determinando a solubilidade quando o pH é constante.

Calcular a solubilidade molar do  $CdC_2O_4$  em uma solução tamponada a pH constante igual a 5,00.

RESOLUÇÃO: Resolver os 9 passos identificados na seção 6.1.

Passo 1. Escreva as equações para os equilíbrios envolvidos, a dissolução do oxalato de cádmio, a reação dos íons oxalato com a água e a autoprotólise da água.



Passo 2. Identificar a incógnita.

Solubilidade molar do oxalato de cádmio é igual a concentração dos íons Cd, ou seja,

Solubilidade do oxalato =  $[Cd^{2+}]$

Passo 3. Constante de equilíbrio das reações envolvidas.

$$[Cd^{2+}] \times [C_2O_4^{2-}] = 9,00 \times 10^{-8}$$

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$K1 = 5,60 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+] \times [HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{2-}]}$$

$$K2 = 5,42 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+] \times [C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

Passo 4. Balanço de massa.

Uma vez que o oxalato de cádmio é a única fonte de  $Cd^{2+}$  e das três espécies de oxalato.

$$[Cd^{2+}] = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

E para o pH igual 5,00, temos:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-5}$  substituindo na expressão da constante de autoprotólise da água obtemos a concentração de íons hidróxidos.

$$[OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} / 1,00 \times 10^{-5} = 1,00 \times 10^{-9}$$

Passo 5. Balanço de carga.

Observação: Como não foram especificadas as espécies do tampão e nem sua concentração, por isso, não temos dados suficiente para escrever o balanço de carga.

Passo 6. Determine o número de equações e incógnitas.

Podemos ver que temos quatro incógnitas que são:  $[Cd^{2+}]$ ;  $[H_2C_2O_4]$ ;  $[HC_2O_4^-]$  e  $[C_2O_4^{2-}]$  e temos cinco equações independentes, portanto, podemos resolver o problema.

Passo 7. Verifique se há aproximações para fazer.

Observação: Não faremos aproximações, pois uma solução exata é facilmente obtida.

Passo 8. Faça os cálculos.

Para facilitar as contas, primeiramente faremos o uso da expressão da constante de equilíbrio K2, substituindo os valores das equações do K1 e do balanço de massa.

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+] \times [C_2O_4^{2-}]}{K_2}$$

substituindo os valores temos,

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[1,00 \times 10^{-5}] \times [C_2O_4^{2-}]}{5,42 \times 10^{-5}} = 0,1845 \times [C_2O_4^{2-}]$$

Substituindo esse resultado na equação de K1 e arranjando os valores para a determinação da concentração do ácido oxálico, temos:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{0,1845 \times 10^{-5} \times [C_2O_4^{2-}]}{5,60 \times 10^{-2}} = 3,29 \times 10^{-5} \times [C_2O_4^{2-}]$$

A próxima etapa é substituir esse resultado na equação do balanço de massa, o que leva a seguinte equação:

$$[Cd^{2+}] = \{[C_2O_4^{2-}] + (0,1845 \times [C_2O_4^{2-}]) + (3,29 \times 10^{-5} \times [C_2O_4^{2-}])\} = 1,18 \times [C_2O_4^{2-}]$$

Substituindo esse valor na expressão da constante de equilíbrio para o sistema oxalato de cádmio e água, temos;

$$[Cd^{2+}] \times ([Cd^{2+}] / 1,18) = 9,00 \times 10^{-8} = 3,26 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Portanto, a **solubilidade** dos íons  $Cd^{2+}$  é igual a  $3,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  nesse sistema tamponado a pH = 5,00.

Quando o pH é variável ou não é fixo é um pouco mais complicado, contudo, é possível de resolver, se consideramos os exemplo anterior mas agora em pH variável é preciso levar em conta a concentração dos íons hidróxidos e hidrônios na solução. As equações de balanço de massa e solubilidade permanecem as mesmas, porém agora, é possível escrever a equação de balanço de carga que fica:



Como podemos perceber agora temos 6 incógnitas e 6 equações independentes, desta forma, é possível resolver o problema algebricamente.



#### Atividade 6.1.

Escreva as expressões de balanço de massa para um solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> que está em equilíbrio com excesso de CaF<sub>2</sub>?

#### Atividade 6.2.

Qual é a contribuição em termos de carga de 2 mols de K<sup>+</sup> em uma solução?

#### Atividade 6.3.

Faça o mesmo cálculo para o hidróxido de magnésio dissociado em água. Dado: constante de equilíbrio para o Mg(OH)<sub>2</sub> é 7,0 × 10<sup>-12</sup>.

#### Atividade 6.4.

Faça o mesmo cálculo para uma solução de hidróxido de ferro (III).

#### Atividade 6.5.

Calcule a solubilidade do oxalato de cádmio em água em pH não fixo.

## 6.3 Construindo e fixando o conhecimento

1. Escreva uma fórmula geral para o balanço de carga.
2. Escreva o balanço de carga para uma solução contendo água, íons hidrônios, íons hidróxidos, íons percloratos, íons cálcio,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , HCN, etanol, íons cianetos, íons de ferro (III), amônia e íons amônio.
3. Defina:
  - a) Balanço de massa;
  - b) Balanço de carga.
4. Escreva o balanço de massa para o  $\text{Na}^+$  e o fosfato em uma solução preparada pela mistura de 0,020 mol de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  com 0,04 mol de NaOH e diluída para 1,50 L.
5. Escreva o balanço de massa para uma solução preparada pela dissolução de iodato de lantânio em água, suponha que o par iônico  $\text{LaIO}_3^{2+}$  seja formado.
6. Escreva o balanço de massa para uma solução saturada do sal pouco solúvel  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , que produz  $\text{PO}_4^{3-}$  e 3  $\text{Ag}^+$  quando se dissolve.
7. O cátion mais comum em rios e lagos é o  $\text{Ca}^{2+}$ . A principal fonte de  $\text{Ca}^{2+}$  é a dissolução do mineral calcita pela ação do  $\text{CO}_2$ . Determine o balanço de massa em pH neutro para a dissolução da calcita.
8. Por que as concentrações molares de algumas espécies aparecem como múltiplos nas equações de balanço de carga?
9. Calcule a solubilidade molar do  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  em uma solução cuja concentração dos íons hidrônios permanece fixa em: Dados:  $K_{ps}$  do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 = 1,30 \times 10^{-8}$ .
  - a)  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
  - b)  $2,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
  - c)  $4,00 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
10. Em uma solução tamponada a  $\text{pH} = 7,50$ , qual será a solubilidade molar do carbonato de chumbo? Dados:  $K_{ps}$  do  $\text{PbCO}_3 = 7,40 \times 10^{-14}$ .
11. Escreva o balanço de carga para uma solução que foi preparada pela dissolução de  $\text{CaF}_2$  em água. Considere a formação do par iônico  $\text{CaF}^+$ .
12. Determine as concentrações da  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$  e HCN em uma solução saturada de AgCN cujo pH é fixado em 10,00. Escreva o balanço de carga para uma solução 0,20 mol  $\text{L}^{-1}$  de ácido sulfúrico.

13. Escreva o balanço de carga para uma solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico.
14. Através do auxílio do método sistemático, calcule a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  em uma solução aquosa saturada de  $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  que se dissocia em cobre II ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e íons ferrocianetos ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ). Dados:  $K_{ps}$  do  $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 4,20 \times 10^{-18}$ .
15. Determine a solubilidade do oxalato de bário em água. Dados:  $K_{ps}$  do  $\text{BaC}_2\text{O}_4 = 1,00 \times 10^{-6}$ .
16. Determine a solubilidade do oxalato de estrôncio em água. Dados:  $K_{ps}$  do  $\text{SrC}_2\text{O}_4 = 4,00 \times 10^{-7}$ .
17. Sabendo que uma solução de fosfato de prata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) foi preparada em um tampão de  $\text{pH} = 6,50$ . Determine a concentração em g/L dos íons  $\text{Ag}^+$  nesta solução. Dados:  $K_{ps}$  do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 = 2,80 \times 10^{-18}$ ;  $K_{a1}$  do  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 7,14 \times 10^{-3}$ ;  $K_{a2}$  do  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 6,25 \times 10^{-8}$  e  $K_{a3}$  do  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 4,35 \times 10^{-13}$ .



..... Módulo 7

Tópicos avançados em equilíbrio

## 7.1 Efeito de solutos não dissociados

No último módulo nós estamos preocupados com a resolução de problemas que não levavam em conta a questão de solutos não dissociados em solução. Agora, precisamos considerar os solutos que não se dissociam completamente em solução. Por exemplo, alguns compostos inorgânicos tais como, cloreto de mercúrio (I) ( $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-18}$ ), brometo de mercúrio (I) ( $K_{ps} = 5,6 \times 10^{-23}$ ), brometo de mercúrio (II) ( $K_{ps} = 1,3 \times 10^{-19}$ ) e Fluoreto de lantânio (III) ( $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-19}$ ) que agem como eletrólitos fracos dissociando-se apenas parcialmente em água.

Para todos esses compostos uma solução saturada de qualquer um conduz a dois tipos de equilíbrios, pois haverá uma quantidade significativa de moléculas do haleto não dissociada, bem como uma quantidade de íons dissociada (o cátion e o ânion), portanto, podemos representar esses equilíbrios da seguinte maneira:



Onde  $M^{n+}$  representa o cátion metálico ligado ao haleto que é representado por L (L = Cloreto, Brometo, Fluoreto).

A constante de equilíbrio para a equação 7.1 é escrita com a concentração da espécie não dissociada em solução no numerador e no denominador a concentração da espécie na fase sólida, então temos:

$$\frac{[M^{n+}L_{n(aq)}]}{[M^{n+}L_{n(s)}]} = K' \quad \text{equação 7.3}$$

Como a concentração na fase sólida é uma constante podemos escrever a equação 7.3 da seguinte maneira:

$$[M^{n+}(L)_{n(s)}] \times K' = [M^{(n+)}(L)_{n(aq)}] = k_{sol} \quad \text{equação 7.4}$$

Onde  $k_{sol}$  é a constante para o equilíbrio representado pela equação 7.1. Nota-se que a concentração do sal de haleto não dissociado,  $M^{n+}(L)_{n(aq)}$ , é constante e independente das concentrações dos íons dissociados.

Para a outra equação, temos:

$$\frac{[M_{(aq)}^{n+}] \times [L_{(aq)}^-]^n}{[M^{n+}L_{n(aq)}]} = K_{ds} \quad \text{equação 7.5}$$

Substituindo a equação 7.4 na equação 7.5, temos:

equação 7.6 .....  $[M_{(aq)}^{n+}] \times [L_{(aq)}^-]^n = K_{ds} \times K_{sol} = K_{ps}$

Como podemos verificar o produto das duas constantes obtidas nas equações 7.4 e 7.5 é igual ao produto de solubilidade do sal.

O exemplo 7.1 exemplifica os cálculos necessários para resolver problemas que envolvem solutos não dissociados.

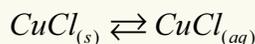
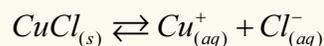
Exemplo 7.1

### Levando em conta o efeito de solutos não dissociados sobre os cálculos de precipitados.

Calcular a solubilidade do cloreto de cobre (I) em meio aquoso.

Dados:  $K_{ps} = 1,90 \times 10^{-7}$  e  $k_{sol} = 3,90 \times 10^{-5}$

RESOLUÇÃO: Determine as equações envolvidas.



$$solubilidade = [CuCl_{(aq)}] + [Cu_{(aq)}^+]$$

$$[Cu_{(aq)}^+] = [Cl_{(aq)}^-]$$

$$[CuCl_{(aq)}^-] = k_{sol}$$

$$[Cu_{(aq)}^+] \times [Cl_{(aq)}^-] = K_{ps}$$

Substituindo os valores, temos:

$$[Cu_{(aq)}^+] \times [Cu_{(aq)}^+] = 1,90 \times 10^{-7}$$

$$[Cu_{(aq)}^+] = \sqrt{1,90 \times 10^{-7}} = 4,36 \times 10^{-4}$$

Agora substituindo esse valor na equação de solubilidade, temos:

$$solubilidade = 3,90 \times 10^{-5} + 4,36 \times 10^{-4} = 4,75 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

## 7.2 Dissociação de íons complexos

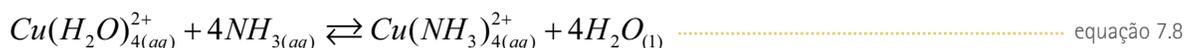
O íon complexo normalmente significa uma partícula carregada composta de um íon central cercado por íons ou moléculas denominadas ligantes. Um íon complexo muito investigado na literatura é o íon cúprico hidratado. O sulfato de cobre (II) anidro apresenta uma coloração branca, contudo quando ele é dissolvido em água forma uma solução azulada, a solução fica azul justamente por que forma um íon complexo que tem um átomo central de Cu rodeado por quatro moléculas de água fortemente ligadas ao íon  $\text{Cu}^{2+}$ , podemos representar essa reação de hidratação da seguinte maneira:



Imagine que você esteja preparando uma solução de sulfato de cobre (II) em água e após a dissolução do sal você adicione um excesso de amônia a esta solução. Você observa que a coloração da solução passou de um azul claro para um azul muito forte. Além disso, inicialmente percebe-se a formação de um precipitado também azul claro e posteriormente o seu desaparecimento. Esse efeito indica que alguma coisa aconteceu durante a adição de amônia. **O que realmente aconteceu?**

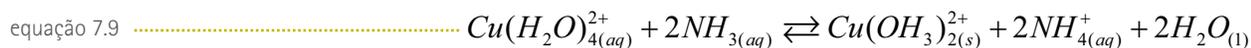
Para responder a essa pergunta precisamos verificar se é possível substituir as moléculas ligantes de água fortemente ligadas aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  por moléculas de amônia.

A análise mostra que realmente é possível substituir as moléculas de água por moléculas de amônia, neste caso nós podemos representar a reação de formação do novo complexo pela troca da  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{NH}_3$  da seguinte maneira:

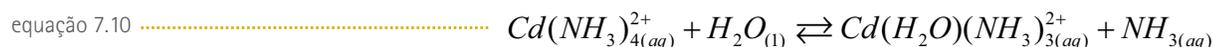


Essa é a reação global do processo de substituição da água por amônia, porém, isso ainda não explica a formação inicial do precipitado azul claro. Uma análise do precipitado formado mostra a presença de hidróxido de cobre (II), esse precipitado é formado devido ao caráter básico da amônia que acaba atuando no primeiro momento com uma base de Bronsted-Lowry deslocando o próton do íon complexo de  $\text{Cu}^{2+}$  hidratado e formando o seu ácido conjugado o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), esse processo pode ser representado pela seguinte equação química:

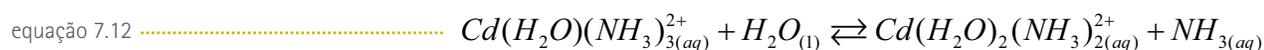
Existem alguns objetos a venda que servem para indicar a previsão de chuva. Esses objetos são revestidos com um sal inorgânico, por exemplo, sal de cobalto (II) que tem coloração azul quando é anidro (sem água de hidratação), porém em dias chuvosos, quando a umidade do ar tende a ser maior eles passam a ser rosa, devido à hidratação do sal.



Íons complexos tais como:  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ;  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ;  $Co(NH_3)_6^{2+}$ ;  $Fe(CN)_6^{3-}$  e muitos outros quando dissociados em água apresentam a tendência de trocar ligantes com o solvente por meio de equilíbrios em etapas. Por exemplo, quando o íon complexo de  $Cd^{2+}$  está presente em solução aquosa ele pode sofrer troca de ligantes com o meio em diferentes etapas que podem ser representadas por distintas equações de equilíbrios que são:



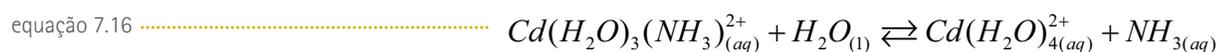
equação 7.11 .....  $K_1 = \frac{[Cd(H_2O)(NH_3)_3^{2+}] \times [NH_3]}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}$



equação 7.13 .....  $K_2 = \frac{[Cd(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}] \times [NH_3]}{[Cd(H_2O)(NH_3)_3^{2+}]}$



equação 7.15 .....  $K_3 = \frac{[Cd(H_2O)_3(NH_3)^{2+}] \times [NH_3]}{[Cd(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}]}$



equação 7.17 .....  $K_4 = \frac{[Cd(H_2O)_4^{2+}] \times [NH_3]}{[Cd(H_2O)_3(NH_3)^{2+}]}$

A constante de dissociação global,  $K_{diss}$  é obtida pela multiplicação das constantes de equilíbrio de cada etapa das reações de troca, ou seja:

equação 7.18 .....  $K_{diss} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = \frac{[Cd^{2+}] \times [NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}$

A Tabela 7.1 mostra algumas constantes de dissociação global para alguns íons complexos. Muitas vezes você poderá encontrar em outras tabelas as recíprocas destas constantes. Essa constante também pode ser chamada de constante de instabilidade.

Tabela 7.1 Constante de dissociação global para alguns íons complexos a 25 °C.

Íon complexo	$K_{diss}$	massa molar g mol <sup>-1</sup>
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$2,7 \times 10^{-7}$	180,40
$Ag(NH_3)_2^+$	$5,9 \times 10^{-8}$	141,90
$Fe(CH_3CO_2)^+$	$1,5 \times 10^{-2}$	114,84
$Tl(CN)_4^{3-}$	$2,4 \times 10^{-43}$	308,40
$Ni(NH_3)_6^{+2}$	$9,8 \times 10^{-9}$	160,69
$Cd(CN)_4^{2+}$	$7,8 \times 10^{-18}$	214,41
$Zn(OH)_4^{2+}$	$3,2 \times 10^{-16}$	133,41
$Zn(CH_3CO_2)^+$	$8,1 \times 10^{-3}$	124,41
$Fe(CH_3CO_2)^+$	$2,0 \times 10^{-10}$	232,84
$Zn(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3^{2+}$	$7,8 \times 10^{-15}$	245,41
$Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$	$1,0 \times 10^{-20}$	183,55

A estabilidade dos íons complexos varia dentro de limites muito amplos. Quanto mais estável for o complexo, maior será a constante de estabilidade, ( $1/K_{diss} = \beta$ ), isto é, menor será a tendência de o íon complexo dissociar-se nos seus íons constitutivos.

Constante de dissociação de íons complexos são também chamadas constantes de instabilidade. Se o valor da constante é pequeno, mais estável é o complexo.

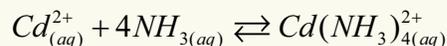
#### Exemplo 7.2

### Cálculos de dissociação de íons complexos.

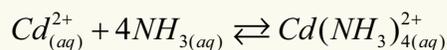
Uma solução é preparada dissolvendo 0,20 mol de sulfato de cádmio,  $CdSO_4$  em um 1,0 litro de solução de amônia 4,0 mol L<sup>-1</sup>. Calcule a concentração de cádmio (II) na solução resultante.

Dados:  $K_{diss}$  para o  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  é  $2,7 \times 10^{-7}$ . Assuma volume constante.

RESOLUÇÃO: Como a constante de dissociação para íon complexo de Cd(II) é pequena, concluímos que o complexo será formado, portanto, temos:



Como a reação não é quantitativa, pois parte do  $Cd^{2+}$  ainda permanece hidratado. Primeiro devemos calcular a reação hipotética total e depois vamos admitir que parte do  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  se dissocia ligeiramente para fornecer um pouco de  $Cd^{2+}$  para a solução a fim de estabelecer o equilíbrio final.



Mols inicial	0,20	4,0	0,0
Reação	-0,20	-0,80	+0,20
Mols final	0,0	3,2	0,20

Portanto, temos:

$$[Cd(NH_3)_4^{2+}] \approx 0,20 \text{ molL}^{-1}$$

$$[Cd^{2+}] = x$$

$$[NH_3] \approx 3,2 \text{ molL}^{-1}$$

A condição de equilíbrio para a dissociação é (obtida pela eq. 7.18):

$$K_{diss} = \frac{[Cd^{2+}] \times [NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}$$

Substituindo os valores, temos:

$$2,7 \times 10^{-7} = \frac{[x] \times [3,2]^4}{[0,20]}$$

$$[x] = 5,1 \times 10^{-10} \text{ molL}^{-1}$$

A concentração de cádmio na solução resultante é de  $5,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 7.3 Agente complexante alterando a solubilidade de precipitados

Na seção anterior vimos que a presença de um agente complexante pode mudar a concentração de um determinado íon complexo em solução, isto foi ilustrado no exemplo 7.2 onde a concentração do  $Cd(H_2O)_4^{2+}$  foi reduzida pela presença de amônia. Por outro lado, a presença de um agente complexante pode aumentar bruscamente a solubilidade de um determinado precipitado, devido à reação de complexação com o ânion ou cátion do precipitado. Nessa seção focaremos nossa atenção nos casos particulares de aumento de solubilidade de precipitados na presença de agentes complexantes.

Podemos usar esse fenômeno para separar dois metais pela formação de íons complexos. Considere uma solução que contenha os íons dos metais cobre e cádmio e que você queira separar-los. Para tal separação você inicialmente adiciona a esta solução um excesso

de solução de cianeto de potássio, KCN. Pela adição de KCN formam os íons complexos de  $Cd(CN)_4^{2-}$  e  $Cu(CN)_4^{3-}$ , dados pelas seguintes reações de complexação:



Agora, passando-se sulfeto de hidrogênio pela solução que contém íons  $CN^-$  em excesso, forma-se um precipitado de sulfeto de cádmio, CdS.

Como podemos observar o sulfeto de cádmio precipita primeiro do que o sulfeto de cobre (II), CuS, apesar do produto de solubilidade do CdS ( $1,40 \times 10^{-28}$ ) ser mais elevado que o do sulfeto de cobre (II) ( $6,50 \times 10^{-37}$ ). Isso ocorre devido à formação do íon complexo cianocuprato (I) que possui maior constante de estabilidade ( $2,00 \times 10^{27}$ ) comparado ao complexo de cádmio ( $7,00 \times 10^{10}$ ), ou seja, o complexo de cobre com cianeto é estável o suficiente que permite a competição entre os íons cianetos e as moléculas de água pelos íons de cobre. A consequência principal desse fenômeno é a reação dos íons cádmio com os íons sulfetos preferivelmente do que com os íons de cobre.

Em alguns casos, compostos já precipitados podem sofrer dissolução durante uma reação de precipitação, pois podem reagir com o excesso do reagente de precipitação para formar compostos complexos que são solúveis, por exemplo, AgCl com excesso de KCl formando  $AgCl_2^-$  e  $AgCl_3^{2-}$ ; iodeto de chumbo (II),  $PbI_2$ , com excesso de iodeto formando  $PbI^+$ ,  $PbI_3^-$  e  $PbI_4^{2-}$ .

O exemplo 7.3 ilustrar o efeito causado pelo excesso de agente de complexação durante a reação de precipitação do iodeto de chumbo (II).

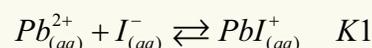
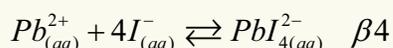
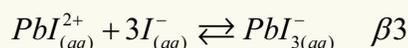
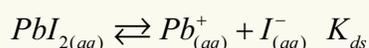
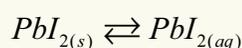
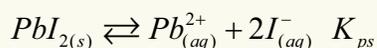
■ ■  
 ■ Exemplo 7.3

**Efeito do excesso de agente de precipitação na solubilidade de precipitados.**

*Calcule a concentração de iodeto de potássio na qual a solubilidade do iodeto de chumbo seja mínima. Dados:  $K_{ps} = 7,9 \times 10^{-9}$ ;  $K_{ds}$  para o  $PbI_{2(aq)}$  é  $7,1 \times 10^{-4}$ ;  $K_1$  para  $PbI^+$  é  $1 \times 10^2$ ;  $\beta_3$  para  $PbI_3^-$  é  $8,3 \times 10^3$  e  $\beta_4$  para  $PbI_4^{2-}$  é  $3,0 \times 10^{-4}$ .*

RESOLUÇÃO: Primeiramente precisamos encontrar a expressão que descreve o efeito da concentração do KI sobre a solubilidade do iodeto de chumbo, e posteriormente calculamos a sua concentração para o mínimo de solubilidade.

Equações envolvidas:



Definir o parâmetro a ser determinado: Solubilidade do PbI<sub>2</sub> é igual à soma das concentrações das espécies que contêm chumbo, portanto, temos:

$$solubilidade = [PbI_{2(aq)}] + [PbI_{(aq)}^{+}] + [Pb_{(aq)}^{2+}] + [PbI_{3(aq)}^{-}] + [PbI_{4(aq)}^{2-}]$$

Escrevendo as equações para as constantes de equilíbrio:

$$[Pb^{2+}] \times [I^{-}]^2 = K_{ps} = 7,9 \times 10^{-9}$$

$$[Pb^{2+}] \times [I^{-}]^2 / [PbI_{2(aq)}] = K_{ds} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$[PbI^{+}] / [Pb^{2+}] \times [I^{-}] = K1 = 1,0 \times 10^{-2}$$

$$[PbI_{3}^{-}] / [Pb^{2+}] \times [I^{-}]^3 = \beta 3 = 8,3 \times 10^3$$

$$[PbI_{4}^{2-}] / [Pb^{2+}] \times [I^{-}]^4 = \beta 4 = 3,0 \times 10^4$$

Determinando o balanço de massa:

$$[I^{-}] = [KI] + 2 \times [Pb^{2+}] - [PbI^{+}] - [PbI_{3}^{-}] - [PbI_{4}^{2-}]$$

Como podemos ver a concentração de iodeto é igual a concentração do iodeto de potássio mais a porção relacionado com a dissociação do PbI<sub>2(aq)</sub>. As demais concentrações estão relacionadas com a diminuição da concentração dos íons iodetos em virtude da formação dos complexos de chumbo e iodeto.

Determinado o número de incógnitas: Temos 6 incógnitas ([I<sup>-</sup>]; [Pb<sup>2+</sup>]; [PbI<sup>+</sup>]; [PbI<sub>3</sub><sup>-</sup>]; [PbI<sub>4</sub><sup>2-</sup>] e [PbI<sub>2(aq)</sub>]) e 7 equações, portanto, podemos resolver o problema. Contudo, devemos fazer algumas considerações para facilitar os cálculos, por exemplo, podemos supor que a [KI] é muito maior do que as concentrações 2 × [Pb<sup>2+</sup>] - [PbI<sup>+</sup>] - [PbI<sub>3</sub><sup>-</sup>] - [PbI<sub>4</sub><sup>2-</sup>], desta forma, temos que:

$$[KI] = [I^-]$$

Para determinar  $[PbI_{2(aq)}]$  devemos dividir o  $K_{ps}$  por  $K_{ds}$  (onde  $K_{ds} = 7,1 \times 10^{-4}$ ), como explicado na seção 7.1, observe que a concentração do iodeto de chumbo aquoso é constante e independente da concentração de iodeto.

$$[PbI_{2(aq)}] = 7,9 \times 10^{-9} / 7,1 \times 10^{-4} = 1,1 \times 10^{-6}$$

Para determinar  $[PbI_4^{2-}]$  precisamos substituir  $K_{ps}$  na equação e rearranjar em termos das constantes:

$$[PbI_4^{2-}] / [Pb^{2+}] \times [I^-]^4 = \beta 4$$

$$[PbI_4^{2-}] = K_{ps} \times \beta 4 \times [I^-]^2$$

Substituindo os valores:

$$[PbI_4^{2-}] = 7,9 \times 10^{-9} \times 3,0 \times 10^4 \times [I^-]^2 = 0,000237 \times [I^-]^2$$

Agora para encontrar  $[PbI^+]$  devemos multiplicar por  $1/[I^-]$  e substituir  $K_{ps}$  e rearranjar a equação de formação:

$$[PbI^+] / [Pb^{2+}] \times [I^-] = K1$$

$$[PbI^+] = K_{ps} \times K1 / [I^-] = 7,9 \times 10^{-9} \times 1,0 \times 10^2 / [I^-] = 7,9 \times 10^{-7} / [I^-]$$

Para determinar  $[Pb^{2+}]$  devemos rearranjar a equação de equilíbrio do  $K_{ps}$ , assim temos:

$$[PbI^{2+}] = K_{ps} / [I^-]^2 = 7,9 \times 10^{-9} / [I^-]^2$$

E finalmente,  $[PbI_3^-]$ :

$$[PbI_3^-] / [Pb^{2+}] \times [I^-]^3 = K_{ps} \times \beta 3 \times [I^-] = 8,3 \times 10^3 \times 7,9 \times 10^{-9} \times [I^-] = 6,6 \times 10^{-5} \times [I^-]$$

Observe que podemos montar uma expressão em termos da concentração de iodeto e das constantes simplesmente substituindo os valores encontrados na expressão de solubilidade, assim temos:

$$solubilidade = 1,10 \times 10^{-6} + K_{ps} / [I^-]^2 + K_{ps} \times K1 / [I^-] + K_{ps} \times \beta 3 \times [I^-] + K_{ps} \times \beta 4 \times [I^-]^2$$

Agora podemos substituir o valor da  $[I^-]$  por  $[KI]$  e derivando em relação a  $[KI]$  igual a zero obtemos a seguinte equação;

$$0 = -1,6 \times 10^{-6} + 6,5 \times 10^{-5} \times [KI] + 0,00047 \times [KI]^2$$

$$[KI] = [I^-] = 0,02 \text{ molL}^{-1}$$

Verificando as considerações anteriores:

$$[Pb^{2+}] = K_{ps} / [I^-]^2 = 7,9 \times 10^{-9} / [0,02]^2 = 2,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

$$[PbI^+] = 7,9 \times 10^{-7} / [I^-] = 7,9 \times 10^{-9} / [0,02] = 3,9 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$$

$$[PbI_3^-] = 6,6 \times 10^{-5} \times [I^-] = 6,6 \times 10^{-5} \times [0,02] = 1,3 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

$$[PbI_4^{2-}] = 0,000237 \times [I^-]^2 = 0,000237 \times [0,02]^2 = 9,5 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$$

Portanto, a solubilidade mínima do iodeto de chumbo é:

$$\text{solubilidade} = 1,10 \times 10^{-6} + 2,0 \times 10^{-5} + 3,9 \times 10^{-7} + 1,3 \times 10^{-6} + 9,5 \times 10^{-9}$$

$$\text{solubilidade} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

## 7.4 Uma questão particular – os sulfetos

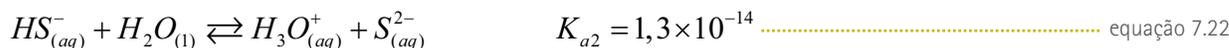
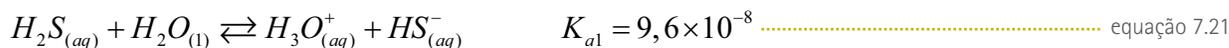
Os íons sulfetos reagem facilmente com uma gama muito grande de metais formando compostos insolúveis. Dentre esses metais, os mais importantes são os denominados metais pesados, pois esses metais são amplamente investigados por muitos pesquisadores ao redor do mundo devido a sua importância em questões sócio-ambientais, tais metais são, por exemplo, Hg, Pb, Ag, Cd.

A solubilidade dos compostos de sulfeto é extremamente pequena, isso fica evidenciado pelos baixos valores encontrados de produto de solubilidade, como por exemplo, sulfeto de chumbo (II), PbS, ( $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-28}$ ), sulfeto de mercúrio (II), HgS, preto ( $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-53}$ ), sulfeto de mercúrio (II) vermelho ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-54}$ ), sulfeto de prata, Ag<sub>2</sub>S, ( $K_{ps} = 8,0 \times 10^{-51}$ ) e sulfeto de cobre (I), Cu<sub>2</sub>S, ( $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-49}$ ). Essa característica proporciona aos químicos a vantagem de precipitar um determinado metal na presença de outros metais sem grandes interferências, ou seja, é possível viabilizar a separação dos metais pesados de outros metais. Contudo, o controle da concentração de sulfeto para a separação dos metais é extremamente importante durante o processo de precipitação, sendo um dos fatores que determinam uma boa separação.

Para que você possa entender melhor essa questão vamos analisar a separação de dois metais, por exemplo, Hg e Co em uma solução. Esses metais podem ser separados usando a metodologia da precipitação por sulfetos. Os dados mostram que o sulfeto de cobalto, CoS tem um  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-22}$  e o sulfeto de mercúrio (II), HgS tem um  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-54}$ , ou seja, o segundo possui um  $K_{ps}$   $10^{23}$  vezes menor do que o primeiro, isso significa que o sulfeto de mercúrio

(II) vai começar a precipitar bem antes comparado ao sulfeto de cobalto. Imagine agora que você tenha uma solução com 0,001 mol L<sup>-1</sup> de Hg<sup>2+</sup> e 0,001 de mol L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>, fazendo um cálculo rápido da concentração de sulfeto necessário para precipitar os íons mercúrio teremos o seguinte valor  $[S^{2-}] = K_{ps}HgS/[Hg^{2+}] = 5,0 \times 10^{-54}/0,001 = 5,0 \times 10^{-51}$  mol L<sup>-1</sup>.

Como você pode perceber o valor encontrado para a concentração de sulfeto necessária para precipitar os íons Hg<sup>2+</sup> é muito pequeno, sendo impossível preparar uma solução com concentração tão pequena. Para contornar esse problema é necessário usar outra metodologia que seja indireta para regular a concentração de íons sulfetos em solução. Isso é feito usando a dissociação do ácido fraco H<sub>2</sub>S, como podemos ver o ácido sulfídrico é um ácido diprótico que se dissocia da seguinte maneira:



Podemos demonstrar facilmente através da reação global que a concentração dos íons sulfetos está relacionada diretamente com a concentração hidrogeniônica da solução, da seguinte forma:

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2 \times [S^{2-}]}{[H_2S]} \dots\dots\dots \text{equação 7.23}$$

Onde a concentração de uma solução saturada de gás H<sub>2</sub>S é aproximadamente 0,1 mol L<sup>-1</sup>, temos:

$$9,6 \times 10^{-8} \times 1,3 \times 10^{-14} = \frac{[H_3O^+]^2 \times [S^{2-}]}{[0,1]} \dots\dots\dots \text{equação 7.24}$$

$$1,2 \times 10^{-22} / [H_3O^+]^2 = [S^{2-}] \dots\dots\dots \text{equação 7.25}$$

A Figura 7.1 ilustra a variação da concentração de sulfeto em função do pH da solução obtido a partir da equação 7.25. Como podemos observar o aumento do pH desloca o equilíbrio das equações 7.21 e 7.22 no sentido da formação de produtos (direita), aumentando a concentração de íons sulfetos, e por outro lado, quando o pH é diminuído o efeito contrário é observado. Isso mostra que podemos facilmente controlar a concentração de íons sulfetos presentes em solução meramente regulando o pH da solução, ou seja, variando a concentração hidrogeniônica do meio. O exemplo 7.4 demonstra

como podemos usar a equação 7.25 na separação de metais.

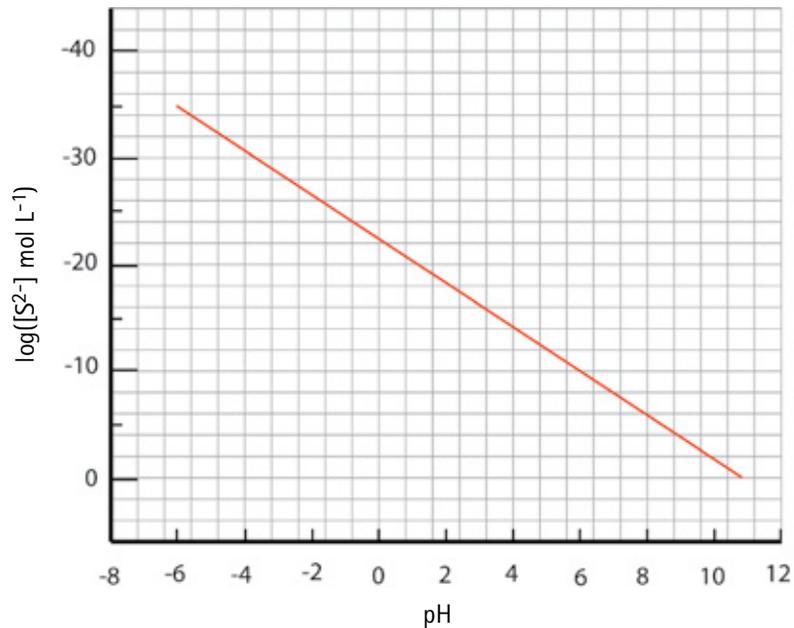


Figura 7.1  
Variação da concentração de sulfeto em função do pH da solução.

Exemplo 7.4

### Separando metais usando a precipitação por sulfeto.

Durante uma reação industrial é gerado um efluente contendo  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . A indústria deseja separar os metais presentes neste efluente pela precipitação com sulfeto. Determine qual o pH necessário para separar os metais em uma solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Dados:  $K_{ps} \text{ CuS} = 8,0 \times 10^{-37}$ ;  $K_{ps} \text{ CoS} = 5,0 \times 10^{-22}$ .

RESOLUÇÃO: Primeiramente precisamos calcular a concentração do  $[\text{S}^{2-}]$  necessária para precipitar o cobre e cobalto.



$$[\text{S}^{2-}] = 8,0 \times 10^{-37} / 0,04 = 2,0 \times 10^{-35} \text{ molL}^{-1}$$



$$[\text{S}^{2-}] = 5,0 \times 10^{-22} / 0,04 = 1,3 \times 10^{-20} \text{ molL}^{-1}$$

Portanto, para precipitar o CuS nesta solução é preciso que  $[\text{S}^{2-}]$  ultrapasse o valor  $2,0 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$ . Por outro lado, para precipitar sulfeto de cobalto é preciso de uma concentração de sulfetos de  $1,3 \times 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$ . Assim, a concentração de sulfeto precisa estar acima de  $2,0 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$ , mas abaixo de  $1,3 \times 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$ .

Agora para determinar o pH precisamos usar esses valores na equação 7.25:

$$1,2 \times 10^{-22} / [H_3O^+]^2 = [S^{2-}]$$

Substituindo os valores, temos:

Para o cobre

$$1,2 \times 10^{-22} / [H_3O^+]^2 = 2,0 \times 10^{-35}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,2 \times 10^{-22}}{2,0 \times 10^{-35}}} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

Como o pH é igual  $-\log[H_3O^+]$ , temos:

$$pH = -\log(2,5 \times 10^{-6}) = -6,4$$

Para o cobalto

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,2 \times 10^{-22}}{1,3 \times 10^{-20}}} = 0,096 = 9,6 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\log(9,6 \times 10^{-2}) = 1,0$$

Podemos concluir a partir do resultado encontrado que o sulfeto de cobre sempre será precipitado em uma solução saturada com  $H_2S$ , pois facilmente é atingido o valor necessário de concentração de íons sulfetos. Entretanto, no caso do sulfeto de cobalto é preciso de uma solução com pH próximo a 1,0. Desta forma, se você quer separar íons cobre de cobalto basta manter a solução com pH abaixo de 1,0 que você somente vai precipitar sulfeto de cobre.



### Atividade 7.1

Calcule a solubilidade do cloreto de prata em água. Dados:  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$  e  $K_{sol.} = 3,6 \times 10^{-7}$ .

### Atividade 7.2

Calcule a concentração resultante de cádmio (II) na mesma solução do exemplo 7.2, sabe-se que a concentração inicial da solução de amônia é  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .



### Atividade 7.3

Suponha que 33,97 g de nitrato de prata e 2,0 mol de amônia foram dissolvidos em um balão de 1 L com água deionizada. Calcule a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  na solução resultante. Use os dados encontrado na Tabela 7.1 para a constante de dissociação do  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

### Atividade 7.4

Calcule a concentração de NaCl na qual a solubilidade do AgCl em solução aquosa seja mínima. Dados:  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ds} = 3,9 \times 10^{-4}$ ;  $K_1(\text{AgCl}_2^-) = 2,0 \times 10^{-5}$  e  $K_2(\text{AgCl}_3^{2-}) = 1$ .

### Atividade 7.5

Faça o mesmo cálculo proposto no exemplo 7.4 para uma separação quantitativa do cobre.

## 7.5 Construindo e fixando o conhecimento

1. Calcule a solubilidade do brometo de prata, AgBr, em água. Dados:  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$  e  $k_{sol.} = 3,0 \times 10^{-8}$ .
2. A constante de formação para o  $\text{SnCl}_{2(aq)}$  em solução aquosa contendo nitrato de sódio a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é  $K_2 = 12$ . Se as concentrações para os íons  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  forem fixadas em  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , qual será a concentração de  $\text{SnCl}_{2(aq)}$  no sistema.
3. Calcule a concentração resultante de cádmio (II) na mesma solução do exemplo 7.2, sabe que a concentração inicial da solução de amônia é  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .
4. Calcule a solubilidade molar do CuS em uma solução na qual a concentração hidrogeniônica é mantida a  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .
5. Suponha que 80 g de nitrato de prata e 4,0 mol de amônia foram dissolvidos em um balão de 2 L com água deionizada. Calcule a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  na solução resultante. Use os dados encontrado na Tabela 7.1 para a constante de dissociação do  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .
6. Um aluno de mestrado em química preparou um solução saturada com  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  contendo uma  $[\text{OH}^-]$  constante de  $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Determine a concentração de cada uma das espécies em equilíbrio. Dados:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$   $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-16}$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})^+$   $K_1 = 4,0 \times 10^{-5}$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$   $K_3 = 1,4 \times 10^{-16}$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$   $K_4 = 3,6 \times 10^{-16}$ .
7. Calcule a concentração de NaBr na qual a solubilidade do AgBr em solução aquosa seja mínima. Dados:  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$ ;  $K_{ds} = 2,5 \times 10^{-6}$ ;  $\log K_1 K_2$  do  $(\text{AgBr}_2^-) = 7,5$ .
8. Faça o mesmo cálculo proposto no exemplo 7.4 para uma separação quantitativa do cobre, sabendo que a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e de  $\text{Co}^{2+}$  é  $0,0003 \text{ mol L}^{-1}$ .
9. Uma solução tamponada a  $\text{pH} = 7,0$  contem carbonato de bário,  $\text{BaCO}_3$ , ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-9}$ ). Calcule a solubilidade molar do carbonato de bário nessa solução.
10. Calcule a solubilidade molar do CdS em função do pH (de 1 até 12). Determine pontos a cada 0,5 unidade de pH e faça o gráfico da solubilidade contra o pH.
11. Um aluno do curso de química analítica experimental precisa separar quantitativamente os seguintes metais,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Ele sabe que a concentração dos metais é  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Usando a precipitação por sulfeto determine o pH necessário para separar os metais em uma solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$ . Dados:  $K_{ps} \text{ ZnS} = 1,2 \times 10^{-23}$ .



Referências bibliográficas

1. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8ª edição, Ed. Cengage Learning, São Paulo, SP, 2008, 999pp.
2. JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712pp.
3. HARRIS, D. C., *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 2005, 876pp.
4. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6ª edição, Saunders, NY, 1992, 894pp.
5. BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 2ª edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985, 259pp.
6. MAHAN, B., *Química um Curso Universitário*, 4ª edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP, 1995, 582pp.
7. RUSSEL, J. B., *Química Geral*, 2ª edição, Ed. McGraw-Hill do Brasil Ltda., São Paulo, SP, 1982, 897pp.
8. VOGEL, A. I, *Química Analítica Qualitativa*, 6ª Edição, Ed. Kapelusz, Buenos Aires, 1983.
9. ATKINS P., JONES L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*, Ed. Bookman, Porto Alegre, RS, 2001, 913pp.
10. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, 3rd. ed., W. H. Freeman, NT, 1991, 888pp.
11. SOLOMONS, T. W. G.; *Química Orgânica, vol 1 e 2*; trad. 6ª edição; Livros Técnicos e Científicos Ltda, Rio de Janeiro, RJ, 2007.



# Tabela periódica

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 <b>H</b> Hidrogênio 1.00794	2 <b>He</b> Hélio 4.002602	3 <b>Li</b> Lítio 6.941	4 <b>Be</b> Berílio 9.012182	5 <b>B</b> Boro 10.811	6 <b>C</b> Carbono 12.0107	7 <b>N</b> Nitrogênio 14.00874	8 <b>O</b> Oxigênio 15.9994	9 <b>F</b> Fluor 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neônio 20.1797	11 <b>Na</b> Sódio 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnésio 24.3050	13 <b>Al</b> Alumínio 26.981538	14 <b>Si</b> Silício 28.0855	15 <b>P</b> Fósforo 30.973761	16 <b>S</b> Enxofre 32.066	17 <b>Cl</b> Cloro 35.453	18 <b>Ar</b> Argon 39.948
19 <b>K</b> Potássio 39.0983	20 <b>Ca</b> Cálcio 40.078	21 <b>Sc</b> Escândio 44.955910	22 <b>Ti</b> Titânio 47.867	23 <b>V</b> Vanádio 50.9415	24 <b>Cr</b> Cromo 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganes 54.938049	26 <b>Fe</b> Ferro 55.8457	27 <b>Co</b> Cobalto 58.933200	28 <b>Ni</b> Níquel 58.6934	29 <b>Cu</b> Cobre 63.546	30 <b>Zn</b> Zinco 65.409	31 <b>Ga</b> Gálio 69.723	32 <b>Ge</b> Germani 72.64	33 <b>As</b> Arsênio 74.92160	34 <b>Se</b> Selênio 78.96	35 <b>Br</b> Bromo 79.904	36 <b>Kr</b> Criptônio 83.798
37 <b>Rb</b> Rubídio 35.4678	38 <b>Sr</b> Estrôncio 87.62	39 <b>Y</b> Ítrio 88.90585	40 <b>Zr</b> Zircônio 91.224	41 <b>Nb</b> Níbio 92.90638	42 <b>Mo</b> Molibdênio 95.94	43 <b>Tc</b> Técnicio (98)	44 <b>Ru</b> Rútenio 101.07	45 <b>Rh</b> Ródio 102.90550	46 <b>Pd</b> Paládio 106.42	47 <b>Ag</b> Prata 107.8682	48 <b>Cd</b> Cádmio 112.411	49 <b>In</b> Índio 114.818	50 <b>Sn</b> Estanho 118.710	51 <b>Sb</b> Antimônio 121.760	52 <b>Te</b> Telúrio 127.80	53 <b>I</b> Iodo 126.90447	54 <b>Xe</b> Xenônio 131.293
55 <b>Cs</b> Césio 132.90545	56 <b>Ba</b> Bário 137.327	57 a 71	72 <b>Hf</b> Háfnio 178.49	73 <b>Ta</b> Tântalo 180.9479	74 <b>W</b> Tungstênio 183.84	75 <b>Re</b> Rênio 186.207	76 <b>Os</b> Osmio 190.23	77 <b>Ir</b> Írídio 192.217	78 <b>Pt</b> Platina 195.078	79 <b>Au</b> Ouro 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercúrio 200.59	81 <b>Tl</b> Tlúio 204.3833	82 <b>Pb</b> Chumbo 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuto 208.98038	84 <b>Po</b> Polônio (209)	85 <b>At</b> Astato (210)	86 <b>Rn</b> Radônio (222)
87 <b>Fr</b> Frâncio (223)	88 <b>Ra</b> Rádio (226)	89 a 103	104 <b>Rf</b> Rutherfordio (261)	105 <b>Db</b> Dubnio (262)	106 <b>Sg</b> Seabórgio (266)	107 <b>Bh</b> Bohrio (264)	108 <b>Hs</b> Háscio (269)	109 <b>Mt</b> Meitnério (268)	110 <b>Ds</b> Darmstádio (271)	111 <b>Rg</b> Roentgenium (272)	112 <b>Uub</b> Ununbium (285)	113 <b>Uut</b> Ununtrium (284)	114 <b>Uuq</b> Ununquádrum (289)	115 <b>Uup</b> Ununpentium (288)	116 <b>Uuh</b> Ununhexium (292)	117 <b>Uus</b> Ununseptium	118 <b>Uuo</b> Ununoctium

Metais alcalinos  
 Actinídeos  
 Metais alcalinos-terrosos  
 Líquidos  
 Metais de transição  
 Não-Metais  
 Gases nobres  
 Lantanídeos  
 Gases nobres sintéticos

Massas atômicas entre parênteses são aquelas do isótopo mais estável ou comum.

57 <b>La</b> Lantânio 138.9055	58 <b>Ce</b> Cério 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodímio 140.90765	60 <b>Nd</b> Néodímio 144.24	61 <b>Pm</b> Promécio (145)	62 <b>Sm</b> Samarítio 150.36	63 <b>Eu</b> Európio 151.964	64 <b>Gd</b> Gádolínio 157.25	65 <b>Tb</b> Térbio 158.92534	66 <b>Dy</b> Dísprosio 162.500	67 <b>Ho</b> Hólmio 164.93032	68 <b>Er</b> Érbio 167.259	69 <b>Tm</b> Tulúio 168.93421	70 <b>Yb</b> Ítábio 173.04	71 <b>Lu</b> Lutécio 174.967	89 <b>Ac</b> Actínio (227)	90 <b>Th</b> Tório 232.0381	91 <b>Pa</b> Protactínio 231.03588	92 <b>U</b> Urânio 238.02891	93 <b>Np</b> Netúnio (237)	94 <b>Pu</b> Plutônio (244)	95 <b>Am</b> Americário (243)	96 <b>Cm</b> Cúrio (245)	97 <b>Bk</b> Berquélio (247)	98 <b>Cf</b> Califórnio (251)	99 <b>Es</b> Einsteini (252)	100 <b>Fm</b> Férmio (257)	101 <b>Md</b> Mendelévio (258)	102 <b>No</b> Nobelíio (259)	103 <b>Lr</b> Laurêncio (262)
---	-------------------------------------	---	---------------------------------------	--------------------------------------	--	---------------------------------------	--	--	---	--	-------------------------------------	--	-------------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	---	---------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--	-----------------------------------	---------------------------------------	--	---------------------------------------	-------------------------------------	---	---------------------------------------	--

Nota: Os números de subgrupo 1-18 foram adotados em 1984 pela International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Os nomes dos elementos 112-118 são os equivalentes latinos desses números.

## Prof. Dr. Josimar Ribeiro

Possui graduação em Química (Bacharelado e Licenciatura) pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCL-RP / USP) (1999), mestrado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCL-RP / USP (2002) e doutorado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCL-RP / USP (2006). Realizou o primeiro pós-doutorado na Université de Poitiers - França (2007) trabalhando com catalisadores para célula a combustível.

Tendo realizado o segundo pós-doutorado na Universidade de São Paulo no Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP (2008). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química, subárea Eletroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: Tratamento de efluentes, ADEs, óxidos de metais de transição, difração de raios X e desenvolvimento de eletrocatalisadores para célula a combustível (Pt-Sn-Ir-Ru-Mo-W). Atualmente trabalha como professor adjunto II no Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo (CCE-UFES).



9 781565 924796



UFES

[www.neaad.ufes.br](http://www.neaad.ufes.br)

(27) 4009 2208

