

EQUILÍBRIO QUÍMICO



PROF. AGAMENON ROBERTO

< 2011 >

EQUILÍBRIO QUÍMICO

REAÇÕES OU PROCESSOS REVERSÍVEIS

São reações ou processos que reagentes e produtos são consumidos e produzidos ao mesmo tempo.

Os reagentes e produtos destas reações são separados por uma dupla seta.



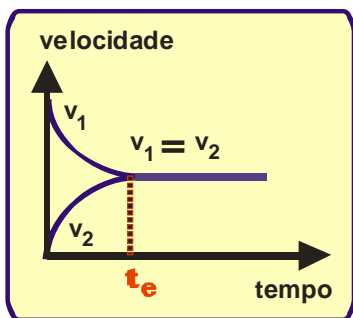
A reação que ocorre da esquerda para a direita chama-se **REAÇÃO DIRETA**.

A reação que ocorre da direita para a esquerda chama-se **REAÇÃO INVERSA**.

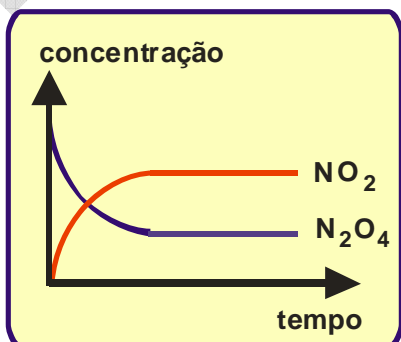
EQUILÍBRIO QUÍMICO

No início da reação a velocidade direta é máxima, pois temos uma maior concentração do reagente e, a velocidade da reação inversa é nula, pois não temos, ainda, um produto.

À medida que a reação se processa a velocidade da reação direta diminui e da reação inversa aumenta.

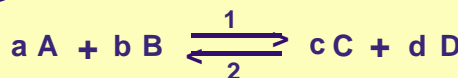


No momento em que **as duas velocidades se igualam** dizemos que a reação química atingiu o **EQUILÍBRIO QUÍMICO** e, as concentrações dos seus participantes permanecem constantes.



CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EXPRESSA EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO (K_C)

Vamos considerar uma reação reversível genérica:



No equilíbrio teremos $v_1 = v_2$, como:

$$v_1 = k_1 [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

$$v_2 = k_2 [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

Portanto:

$$k_1 [\text{A}]^a [\text{B}]^b = k_2 [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Onde:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C$$

Então teremos:

$$K_C = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Observe que K_C corresponde a uma expressão em que no **numerador** aparecem as **concentrações dos produtos** e no **denominador as dos reagentes**.

Observações:

- O valor de K_C depende da reação considerada e da temperatura, e independe das concentrações iniciais dos reagentes.
- A constante de equilíbrio é tratada como um número puro, isto é, sem unidades.
- Líquidos e sólidos puros, que não fazem parte de solução, não constam da expressão da constante de equilíbrio.

Exemplo:



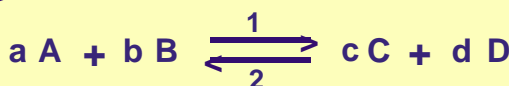
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Podemos, também, expressar a constante de equilíbrio em termos de pressões parciais (K_p). Neste caso, as substâncias envolvidas serão gases.

Na reação acima, a expressão de K_p será:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

Considere a reação genérica:



Podemos relacionar K_c com K_p pela expressão:

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}$$

onde:

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Exercícios:

01) Sobre equilíbrio químico:

0	0	Uma reação é reversível quando se processa simultaneamente nos dois sentidos.
1	1	Uma reação reversível atinge o equilíbrio quando as velocidades das reações direta e inversa se igualam.
2	2	O equilíbrio das reações é dinâmico.
3	3	Ao atingir o estado de equilíbrio, a concentração de cada substância do sistema permanece constante.
4	4	Todas as reações reversíveis caminham espontaneamente para o estado de equilíbrio.

02) A constante de um sistema em equilíbrio é:

$$K = \frac{[\text{Z}]^2 [\text{T}]^3}{[\text{X}] [\text{Y}]^4}$$

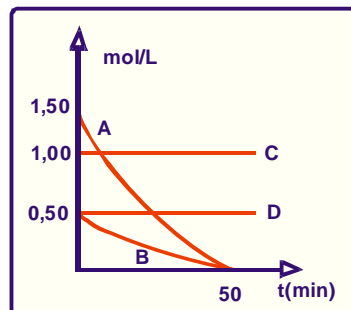
A equação que representa a reação desse sistema é:

- $2 \text{Z} + 3 \text{D} \rightleftharpoons 4 \text{XY}$.
- $4 \text{XY} \rightleftharpoons 2 \text{Z} + 3 \text{T}$.
- $\text{X} + 4 \text{Y} \rightleftharpoons 2 \text{Z} + 3 \text{T}$.
- $2 \text{Z} + 3 \text{T} \rightleftharpoons \text{X} + 4 \text{Y}$.
- $\text{X} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{Z} + \text{T}$.

03) Na equação $a \text{A} + b \text{B} \xrightleftharpoons[2]{1} c \text{C} + d \text{D}$, após atingir o equilíbrio químico, podemos concluir a respeito da constante de equilíbrio que:

- Quanto maior for o valor de K_c , menor será o rendimento da reação direta.
- K_c independe da temperatura.
- Se as velocidades das reações direta e inversa forem iguais, então $K_2 = 0$.
- K_c depende das molaridades iniciais dos reagentes.
- Quanto maior for o valor de K_c , maior será a concentração dos produtos.

04)(UPE-98) O gráfico abaixo mostra as variações das concentrações dos reagentes e produtos de uma reação em função do tempo.



Qual das equações abaixo balanceada está de acordo com o gráfico acima?

- $\text{A} + \text{B} \rightarrow 3\text{C} + \text{D}$
- $3\text{A} + \text{B} \rightarrow 3\text{C} + 2\text{D}$
- $3\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C} + \text{D}$
- $4\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C} + 2\text{D}$
- $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C} + \text{D}$

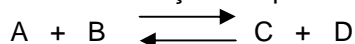
05)(Covest-98, 2ª f) Medidas de concentração para o sistema $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ em equilíbrio, a uma certa temperatura forneceram os seguintes resultados:

$$[\text{H}_2] = 0,10 \text{ mol/L}; [\text{I}_2] = 0,20 \text{ mol/L};$$

$$[\text{HI}] = 1,0 \text{ mol/L}.$$

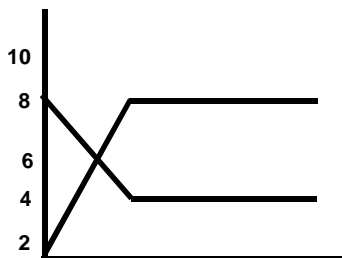
Determine a constante de equilíbrio da reação nestas condições.

06) Temos representado no gráfico abaixo as concentrações dos reagentes e dos produtos de uma mesma reação do tipo:



Ocorrendo no sentido à direita a partir do zero. Tem-se sempre $[A] = [B]$ e $[C] = [D]$, estando estes valores representados no gráfico. A constante de equilíbrio da reação será igual a:

- a) 16.
b) 1/4.
c) 4.
d) 5.
e) 1/16.

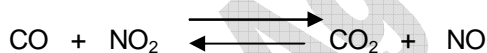


07) (UNIP-SP) A constante de equilíbrio K_p para a reação $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$ é igual 0,14.

Numa mistura em equilíbrio, a pressão parcial do NO_2 é igual a 0,7 atm. A pressão parcial do N_2O_4 é:

- a) 0,5 atm.
b) 0,7 atm.
c) 1,5 atm.
d) 2,5 atm.
e) 3,5 atm.

08) Foram colocados em um recipiente fechado, de capacidade 2,0 litros, 6,5 mols de CO e 5 mols de NO_2 . À temperatura de $200^\circ C$ o equilíbrio foi atingido e verificou-se que haviam sido formados 3,5 mols de CO_2 . Podemos dizer que o valor de K_c para o equilíbrio dessa reação é:



- a) 4,23.
b) 3,84.
c) 2,72.
d) 1,96.
e) 3,72.

09) O valor do K_c para a reação em equilíbrio químico:

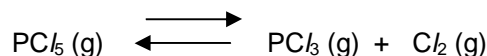


Utilizando os dados da tabela abaixo, é em mols/L:

	[CO]	[O ₂]	[CO ₂]
Início	0,8	0,6	0,0
Equilíbrio	x	Y	0,2

- a) 2,22.
b) 0,22.
c) 3,22.
d) 0,32.
e) 0,44.

10) Em um recipiente de 400 mL são introduzidos 2 mols de PCl_5 gasoso a uma determinada temperatura. Esse gás se decompõe segundo a reação abaixo, e, o equilíbrio foi alcançado, quando 20% do pentacloreto de fósforo reagiram (% em mols). A constante de equilíbrio, K_c , nessas condições, vale:



- a) 4,0.
b) 1,0.
c) 0,5.
d) 0,25.
e) 0,025.

11) Um método proposto para coletar energia solar consiste na utilização desta energia para aquecer, a $800^\circ C$, trióxido de enxofre, ocasionando a reação:

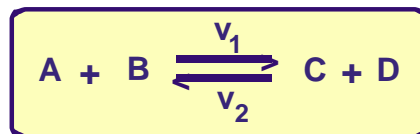


Os compostos $SO_2(g)$ e $O_2(g)$, assim produzidos, são introduzidos em um trocador de calor de volume correspondente a 1,0 L e se recombina, produzindo SO_3 e liberando calor. Se 5,0 mols de SO_3 sofrem 60% de dissociação nesta temperatura, marque o valor correto de K_c .

- a) 1,1.
b) 1,5.
c) 3,4.
d) 6,7.
e) 9,0.

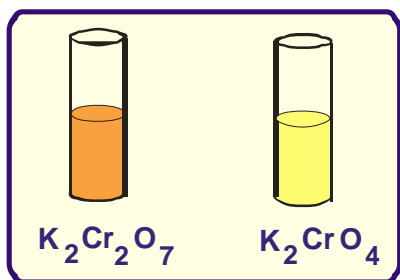
DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO

Consideremos um sistema em equilíbrio químico, com as substâncias A, B, C e D.



No equilíbrio, as velocidades v_1 e v_2 são iguais e as concentrações das substâncias **A**, **B**, **C** e **D** são constantes. Se, por algum motivo, houver modificação em uma das velocidades, teremos mudanças nas concentrações das substâncias. Esta modificação em uma das velocidades ocasiona o que denominamos de **deslocamento do equilíbrio**, que será no **sentido da maior velocidade**.

Se houver a adição de íons H^+ ao cromato em meio básico, a cor mudará para laranja, deslocando o equilíbrio para a esquerda.



Podemos generalizar afirmando que:

- O **aumento da concentração** de uma substância **desloca o equilíbrio** químico **no sentido oposto** ao da substância acrescentada.
- A **diminuição da concentração** de uma substância **desloca o equilíbrio** químico **no mesmo sentido** da substância retirada.

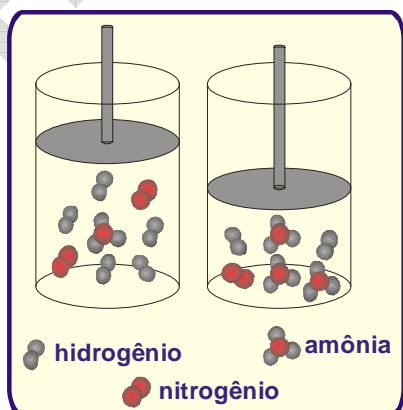
PRESSÃO

Alterações de pressão influenciam em equilíbrios que possuem espécies químicas no estado gasoso.

Considere a reação química em equilíbrio abaixo.



Conforme a figura indicada verificamos que o aumento da pressão favoreceu a produção da amônia, isto é, deslocou o equilíbrio para a direita, que é aquele que possui menor quantidade de mols na fase gasosa.



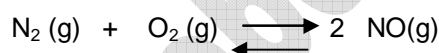
Se a pressão fosse diminuída o equilíbrio se deslocaria para a esquerda, favorecendo o consumo de amônia, isto é, no sentido da maior quantidade de mols na fase gasosa.

Generalizando:

- O **aumento da pressão** sobre o sistema **desloca o equilíbrio** químico no **sentido do menor número de mols na fase gasosa**.
- A **diminuição da pressão** sobre o sistema **desloca o equilíbrio** químico no **sentido do maior número de mols na fase gasosa**.

Exercícios:

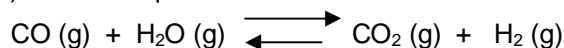
01) Considere a reação em equilíbrio químico:



É possível deslocá-lo para a direita:

- Retirando o N_2 existente.
- Removendo o NO formado.
- Introduzindo um catalisador.
- Diminuindo a pressão, à temperatura constante.
- Aumentando a pressão, à temperatura constante.

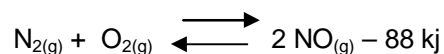
02) Temos o equilíbrio:



Queremos aumentar a concentração de $CO_2(g)$ nesse equilíbrio. Para isso ocorrer, devemos:

- Aumentar a pressão sobre o sistema.
- Diminuir a pressão sobre o sistema.
- Adicionar $H_2(g)$ ao sistema.
- Retirar $H_2O(g)$ do sistema.
- Adicionar $CO(g)$ ao sistema.

03) O equilíbrio gasoso representado pela equação:



É deslocado no sentido de formação de $NO(g)$, se:

- a pressão for abaixada.
- N_2 for retirado.
- a temperatura for aumentada.
- for adicionado um catalisador sólido ao sistema.
- o volume do recipiente for diminuído.

04) É muito comum as donas-de-casa, após a limpeza do peixe, usarem limão para remover o cheiro deixado em suas mãos. A maioria delas não tem uma explicação científica para o fato. Entretanto, sabe-se que o cheiro é causado pelo composto metilamina, de fórmula $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$, cuja equação de equilíbrio é representada a seguir:



Segundo o princípio de Le Chatelier, o cheiro desaparece porque:

- A adição do limão (H^+) neutraliza íons OH^- deslocando o equilíbrio para a direita, consumindo a metilamina.
- A adição do limão (H^+) neutraliza o íon OH^- , deslocando o equilíbrio para a direita, consumindo o $\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+$.
- A adição do limão (H^+) neutraliza o íon, deslocando o equilíbrio para a esquerda, formando solução aquosa.
- A adição do limão (H^+) neutraliza o íon OH^- , deslocando o equilíbrio para a esquerda, retirando a metilamina.
- A adição do limão (H^+) neutraliza o íon OH^- , deslocando o equilíbrio para a esquerda, diminuindo a concentração de H_2O .

05) O equilíbrio $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ é deslocado para os produtos com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura. Pode-se concluir que a reação de formação do gás amoníaco é:

- Exotérmica e ocorre com o aumento de volume.
- Exotérmica e ocorre com a conservação do volume.
- Exotérmica e ocorre com a diminuição do volume.
- Endotérmica e ocorre com aumento de volume.
- Endotérmica e ocorre com diminuição de volume.

06) Uma das seguintes mudanças aumentará a concentração molar dos produtos em qualquer reação química em equilíbrio:

- diminuição da pressão.
- aumento da temperatura.
- aumento da concentração molar dos reagentes.
- diminuição da temperatura.
- adição de catalisador.

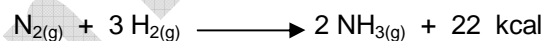
07) (UFPE) Os refrigerantes são conhecidos como bebidas carbonatadas, em que ocorre o equilíbrio:



Com garrafa fechada, o equilíbrio de reação é mantido pela pressão de CO_2 gasoso no interior da garrafa. Após a abertura da garrafa, ocorre perda de CO_2 (deslocamento de equilíbrio), alterando o sabor do refrigerante. Qual a maneira mais eficiente de deslocar o equilíbrio da reação em sentido contrário, reduzindo o desprendimento do gás?

- Utilizar uma tampa que injeta ar no interior da garrafa.
- Deformar o recipiente para reduzir o volume ocupado pelo gás.
- Substituir a tampa da garrafa por colher e mantê-la na geladeira.
- Guardar a garrafa deitada.
- Introduzir pequenos cristais de gelo no interior da garrafa.

08) Nitrogênio e hidrogênio reagem para formar amônia segundo a equação:



Se a mistura dos três gases estiver em equilíbrio e provocarmos:

- Compressão da mistura.
- Aumento de temperatura.
- Introdução de hidrogênio adicional.

O efeito sobre a quantidade de amônia, em cada situação, será:

	Em I	Em II	Em III
A	aumenta	aumenta	aumenta
B	diminui	aumenta	diminui
C	aumenta	aumenta	diminui
D	diminui	diminui	aumenta
E	aumenta	diminui	aumenta

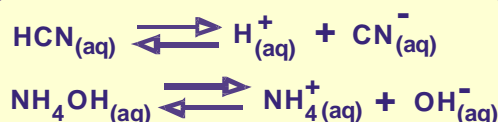
EQUILÍBRIO IÔNICO

É o caso especial de equilíbrio químico em que aparecem íons.

Exemplo:



Dos equilíbrios iônicos em solução aquosa, um dos mais importantes é o que ocorre na ionização dos ácidos e na dissociação das bases.



Nos equilíbrios iônicos, também são definidos um grau de ionização (α) e uma constante de equilíbrio (K_i).

$$\alpha = \frac{n_i}{n}$$

Onde: n_i é o número de mols dissociados.

n é o número de mols inicial.

Para a reação:



A constante de equilíbrio será:

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Para os ácidos a constante de ionização recebe o nome especial de constante de acidez (K_a) e para as bases a constante de ionização denomina-se constante de basicidade (K_b).

Exercícios:

01) Uma certa base fraca apresenta grau de dissociação de 4%. Se 1,0 L de solução contiver 1,5 mol dessa base, a quantidade que sofre dissociação iônica será igual a:

- 0,06 mol.
- 0,006 mol.
- 0,6 mol.
- 1,44 mol.
- 0,144 mol.

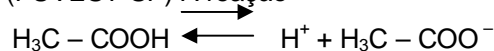
02) Sobre equilíbrios de ionização de ácidos, afirmou-se:

- O grau de ionização corresponde à porcentagem de moléculas que permanecem intactas, ou seja, não sofrem ionização.
- Quanto maior o grau de ionização, mais forte tende a ser o ácido.
- HNO_3 em água apresenta grau de ionização praticamente igual a 100 %.

Está(ão) correta(s) somente a(s) afirmativa(s):

- I.
- II.
- I e III.
- II e III.
- III.

03) (FUVEST-SP) A reação



tem $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$. Dada amostra de vinagre foi diluída com água até se obter uma solução de $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. Nesta solução as concentrações em mol/L de CH_3COO^- e de CH_3COOH são, respectivamente, da ordem de:

- 3×10^{-1} e 5×10^{-10} .
- 3×10^{-1} e 5×10^{-2} .
- 1×10^{-3} e 2×10^{-5} .
- 1×10^{-3} e 5×10^{-12} .
- 1×10^{-3} e 5×10^{-2} .

04) X, Y e Z representam genericamente três ácidos que, quando dissolvidos em um mesmo volume de água, à temperatura constante, comportam-se de acordo com a tabela:

	Nº de mols dissolvidos	Nº de mols ionizados
X	20	2
Y	10	7
Z	5	1

Analise as afirmações, considerando os três ácidos:

- X representa o mais forte.
- Z representa o mais fraco.
- Y apresenta o maior grau de ionização.

Está(ao) correta(s):

- Apenas I.
- Apenas II.
- Apenas III.
- Apenas I e II.
- I, II e III.

LEI DA DILUIÇÃO DE OSTWALD

É uma lei que relaciona o grau de ionização com o volume (diluição) da solução.

Podemos demonstrar que:

$$K_i = \frac{n \alpha^2}{V (1 - \alpha)}$$

ou

$$K_i = \frac{m \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Onde m é a concentração molar da solução.

Para eletrólitos fracos ($\alpha < 5\%$) podemos considerar $1 - \alpha = 1$, então:

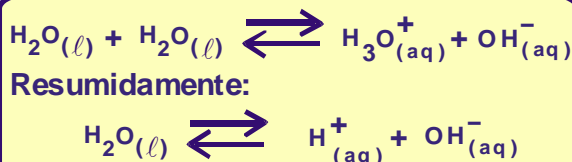
$$K_i = m \alpha^2$$

Exercícios:

- 01) Uma solução 0,01 molar de um monoácido está 4,0% ionizada. A constante de ionização desse ácido é:
- $1,6 \times 10^{-3}$.
 - $1,6 \times 10^{-5}$.
 - $3,32 \times 10^{-5}$.
 - $4,0 \times 10^{-5}$.
 - $3,0 \times 10^{-6}$.
- 02) A constante de ionização de um ácido HX que está a 0,001% dissociado vale 10^{-11} . A molaridade desse ácido, nessas condições, é:
- 10^{-11} .
 - 0,001.
 - 10^{-5} .
 - 0,10.
 - 1,00.
- 03) O grau de dissociação iônica do hidróxido de amônio em solução 2 mol/L é 0,283% a 20°C. A constante de ionização da base, nesta temperatura, é igual a:
- $1,6 \times 10^{-5}$.
 - $1,0 \times 10^{-3}$.
 - $4,0 \times 10^{-3}$.
 - $4,0 \times 10^{-2}$.
 - $1,6 \times 10^{-1}$.

EQUILÍBRIO IÔNICO DA ÁGUA – pH e pOH

Medidas experimentais de condutibilidade de corrente elétrica mostram que a água, pura ou quando usada como solvente, se ioniza fracamente, formando o equilíbrio iônico:



A constante de equilíbrio será:

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

Como a concentração da água é praticamente constante, teremos:

$$K_i \times [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

O produto das duas constantes (K_i e $[\text{H}_2\text{O}]$) é uma nova constante (K_w), denominada de **produto iônico da água**.

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

Na temperatura de **25°C**, o produto iônico da água é igual a 10^{-14} . Então:

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

Exercício:

- 01) Um alvejante de roupas, do tipo “água de lavadeira”, apresenta $[\text{OH}^-]$ aproximadamente igual $1,0 \times 10^{-4}$ mol / L. Nessas condições, a concentração de H^+ será da ordem de:
- 10^{-2} .
 - 10^{-3} .
 - 10^{-10} .
 - 10^{-14} .
 - zero.

Em **água pura a concentração hidrogeniônica $[\text{H}^+]$ é igual à concentração hidroxiliônica $[\text{OH}^-]$** , isto é, a 25°C, observa-se que:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Nestas condições dizemos que a solução é neutra.

As soluções em que $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ terão características **ácidas** e:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &> 10^{-7} \\ [\text{OH}^-] &< 10^{-7} \end{aligned}$$

As soluções em que $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ terão características **básicas** e:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &< 10^{-7} \\ [\text{OH}^-] &> 10^{-7} \end{aligned}$$

Exercícios:

01) Observando a tabela abaixo, podemos afirmar que entre os líquidos citados tem(êm) caráter ácido apenas:

Líquido	$[H^+]$	$[OH^-]$
Leite	10^{-7}	10^{-7}
Água do mar	10^{-8}	10^{-6}
Coca-cola	10^{-3}	10^{-11}
Café preparado	10^{-5}	10^{-9}
Lágrima	10^{-7}	10^{-7}
Água de lavadeira	10^{-12}	10^{-2}

- O leite e a lágrima.
- A água de lavadeira.
- O café preparado e a coca-cola.
- A água do mar e a água de lavadeira.
- A coca-cola.

02) Qual das expressões abaixo é conhecida como "produto iônico da água, K_w "?

- $K_w = [H_2][O_2]$.
- $K_w = [H^+] / [OH^-]$.
- $K_w = [H^+][OH^-]$.
- $K_w = [H_2O]$.
- $K_w = [2H][O_2]$.

Como os valores das concentrações hidrogeniônica e oxidriliônica são pequenos, é comum representá-las na forma de logaritmos e, surgiram os conceitos de pH e pOH.

$$pH = -\log[H^+] \quad [H^+] < 10^{-7}$$

$$pOH = -\log[OH^-] \quad [OH^-] > 10^{-7}$$

- Em soluções neutras
 $pH = pOH = 7$
- Em soluções ácidas
 $pH < 7$ e $pOH > 7$
- Em soluções básicas
 $pH > 7$ e $pOH < 7$

Podemos demonstrar que em uma mesma solução $pH + pOH = 14$.

Exercícios:

01) A concentração dos íons H^+ de uma solução é igual a 0,0001. O pH desta solução é:

- 1.
- 2.
- 4.
- 10.
- 14.

02) Sabendo que a clara do ovo tem $[OH^-]$ igual a $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L, o valor do seu pH é:

- 8.
- 6.
- 4.
- 2.
- 1.

03) (UFPE) Relacione os itens seguintes com os conceitos: ácido, básico e neutro.

- Uma coca-cola tem pH igual a 3.
- Um tablete antiácido dissolvido num copo d'água tem $[OH^-] = 10^{-5}$ mol/L.
- Uma xícara de café tem $[H^+] = 10^{-5}$ mol/L.
- Uma solução em que $[H^+] = [OH^-]$.

- (1) básico, (2) básico, (3) ácido, (4) neutro.
- (1) ácido, (2) básico, (3) neutro, (4) neutro.
- (1) neutro, (2) ácido, (3) básico, (4) ácido.
- (1) ácido, (2) neutro, (3) básico, (4) básico.
- (1) ácido, (2) básico, (3) ácido, (4) neutro.

04) A concentração hidrogeniônica de uma solução é igual a $3,45 \times 10^{-11}$ íons - g/L. O pH desta solução vale:

Dado: mantissa de $3,45 = 54$

- 11.
- 3.
- 3,54.
- 5,4.
- 10,46.

05) (UES-RJ) Considere os sistemas numerados (25°C):

1	Vinagre	pH = 3,0
2	Leite	pH = 6,8
3	Clara de ovos	pH = 8,0
4	Sal de frutas	pH = 8,5
5	Saliva	pH = 6,0

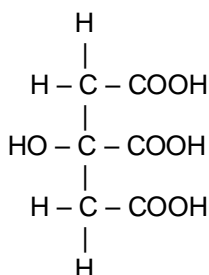
A respeito desses sistemas, NÃO podemos afirmar:

- São de caráter básico os sistemas 3 e 4.
- O de maior acidez é o número 1.
- O de número 5 é mais ácido que o de número 2.
- O de número 1 é duas vezes mais ácido que o de número 5.
- O de menor acidez é o sal de frutas.

06) (UFPE) O pH médio de uma limonada está em torno de 3. Quantos mols de H_3O^+ são ingeridos quando se bebe um copo (250 mL) de limonada?

- $1,2 \times 10^{-3}$.
- $5,0 \times 10^{-3}$.
- $1,0 \times 10^{-4}$.
- $2,5 \times 10^{-4}$.
- $1,2 \times 10^{-5}$.

- 07) A acidez do suco de laranja é devida ao ácido cítrico nele presente e cuja estrutura é assim representada:



Medidas experimentais indicam que o pH do suco de laranja é 4. Sendo assim, é correto afirmar que, no suco de laranja, a concentração do íons H^+ , em mol/L, é:

- a) $1,0 \times 10^{-4}$.
 b) $3,0 \times 10^{-4}$.
 c) $1,0 \times 10^4$.
 d) $4,0 \times 10^{-1}$.
 e) $1,2 \times 10^{-3}$.
- 08) Um suco de tomate tem $\text{pH} = 4$. Isto significa que:
- a) o suco apresenta propriedades alcalinas.
 b) a concentração dos íons H_3O^+ presentes no suco é 10^4 mol/L.
 c) a concentração dos íons H_3O^+ presentes no suco é 10^{-4} mol/L.
 d) a concentração dos íons OH^- presentes no suco é 10^4 mol/L.
 e) a concentração dos íons OH^- presentes no suco é 10^{-4} mol/L.
- 09) A coloração de certas flores depende da acidez do solo, podendo ser azuis em solo ácido e rosadas em solo básico. Assim, se adicionarmos calcário (CaCO_3) ao solo onde as flores forem plantadas, de modo que uma análise do mesmo revele uma concentração hidrogeniônica de 10^{-8} mol/L, as flores nascerão:
- a) azuis, já que o pH do solo será 1,8.
 b) rosadas, já que o pH do solo será 10,8.
 c) brancas, já que o pH do solo será neutro.
 d) azuis, já que o pH será 4.
 e) rosadas, já que o pH do solo será 8.
- 10) Ao tomar dois copos de água, uma pessoa diluiu seu suco gástrico (solução contendo ácido clorídrico), de $\text{pH} = 1$ de 50 mL para 500 mL. Qual será o pH da solução resultante após a ingestão da água?
- a) 0.
 b) 2.
 c) 4.
 d) 6.
 e) 8.

- 11) Calcule o pH de uma solução onde a concentração dos íons $[\text{H}^+] = 2,0 \times 10^{-4}$ mol/L? Dado: $\log 2 = 0,30$

- a) 2,4.
 b) 3,0.
 c) 3,7.
 d) 4,0.
 e) 4,3.

- 12) (UPE-2004-Q1) Na tabela, há alguns sistemas aquosos com os respectivos valores aproximados de pH, a 25°C.

Material	pH
Vinagre	3,0
Saliva	8,0
Limpa-forno	13,0
Água do mar	9,0
Suco gástrico	1,0

Considerando os sistemas aquosos da tabela, é correto afirmar que:

- a) o vinagre é três vezes mais ácido que o suco gástrico.
 b) no vinagre, a concentração de íons H_3O^+ é cem mil vezes maior que a da saliva.
 c) a água do mar é menos alcalina que a saliva e mais ácida que o vinagre.
 d) o sistema aquoso limpa-forno é o que contém o menor número de mols de oxidrila por litro.
 e) o suco gástrico constitui um sistema aquoso fracamente ácido.

HIDRÓLISE SALINA

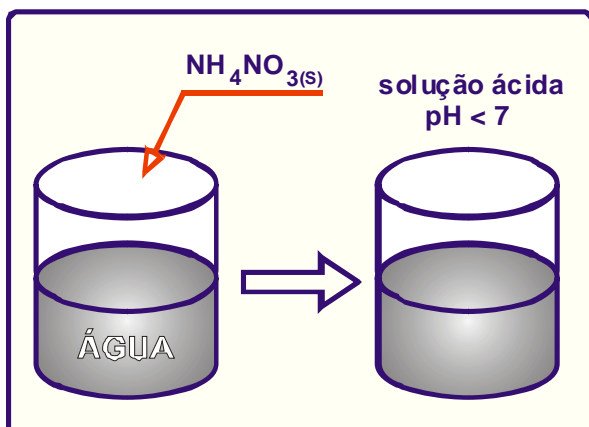
É o processo em que a água reage com um sal.

Este processo é reversível, devendo ser analisado seguindo os princípios do equilíbrio químico.

Os casos fundamentais são:

- ❖ **Hidrólise de um sal de ácido forte e base fraca.**
- ❖ **Hidrólise de um sal de ácido fraco e base forte.**
- ❖ **Hidrólise de um sal de ácido e base ambos fracos.**
- ❖ **Hidrólise de um sal de ácido e base ambos fortes.**

HIDRÓLISE DE UM SAL DE ÁCIDO FORTE E BASE FRACA



O que ocorreu na preparação da solução?



- ❖ O HNO_3 , é um ácido forte, e se encontra totalmente ionizado.



- ❖ O NH_4OH , por ser uma base fraca, encontra-se praticamente não dissociada.



Assim, teremos:

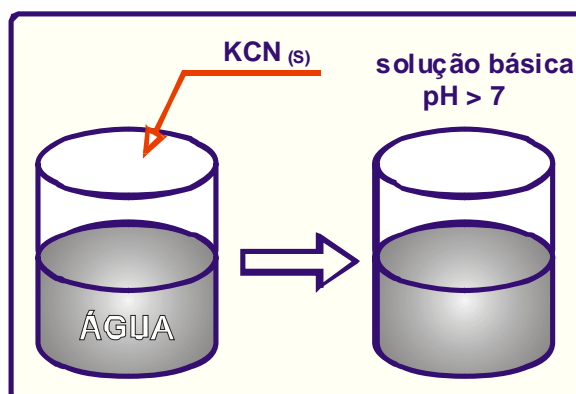


isto é,



A presença do íon H^+ justifica a acidez da solução ($\text{pH} < 7$). Observe também que apenas o cátion (íon proveniente da base fraca) foi hidrolisado.

HIDRÓLISE DE UM SAL DE ÁCIDO FRACO E BASE FORTE



O que ocorreu na preparação da solução?



- ❖ O KOH é uma base forte e se encontra totalmente dissociada.



- ❖ O HCN é um ácido fraco e encontra-se praticamente não ionizado.



Assim, teremos:



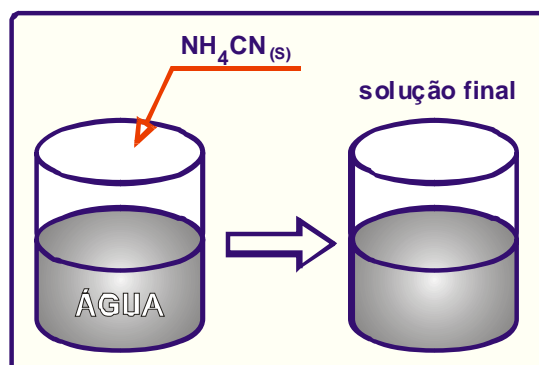
Isto é:



A presença da oxidrila justifica o caráter básico da solução ($\text{pH} > 7$).

Observe que apenas o ânion foi hidrolisado.

HIDRÓLISE DE UM SAL DE ÁCIDO FRACO E BASE FRACA



O que ocorreu na preparação da solução?



- ❖ A base NH_4OH e o ácido HCN são ambos eletrólitos fracos e encontram-se praticamente não ionizados ou dissociados.
- ❖ A solução final **pode ser ligeiramente ácida ou ligeiramente básica**; isto depende da constante (K_a e K_b) de ambos.

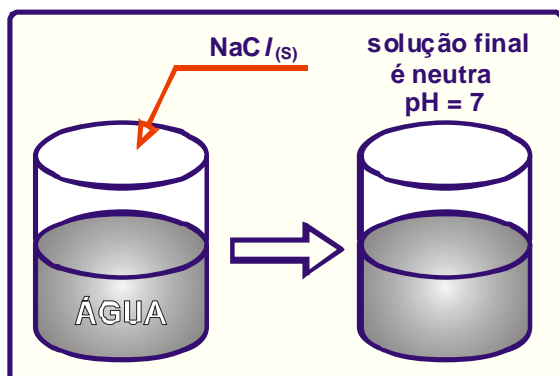
Assim, a reação pode ser representada por:



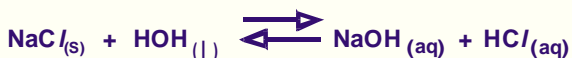
Neste caso:

$K_a = 4,9 \times 10^{-10}$ e $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$, isto é, K_b é maior que K_a ; então a solução será ligeiramente básica.

HIDRÓLISE DE UM SAL DE ÁCIDO FORTE E BASE FORTE



O que ocorreu na preparação da solução?



- ❖ O NaOH é uma base forte e encontra-se totalmente dissociada.



- ❖ O HCl é um ácido forte e encontra-se totalmente ionizado.



Assim, a reação pode ser representada por:



isto é:



Verifique que **não ocorreu a hidrólise** e as concentrações dos íons H^+ e OH^- são iguais entre si e iguais às da água, portanto, **a solução é neutra (pH = 7)**.

Exercícios:

01) Solução aquosa ácida é obtida quando se dissolve em água o sal:

- NaHCO_3 .
- Na_2SO_4 .
- K_2CO_3 .
- LiCl .
- NH_4Cl .

02) O pH resultante da solução do nitrato de lítio (LiNO_3) em água será:

- igual a 3,0.
- igual a 12,0.
- maior que 7,0.
- igual ao pH da água.
- menor que 7,0.

03) (UFPE) O azul de bromotimol é um indicador ácido-base, com faixa de viragem [6,0 – 7,6], que apresenta cor amarela em meio ácido e cor azul em meio básico. Considere os seguintes sistemas:

- Água pura.
- CH_3COOH 1,0 mol/L.
- NH_4Cl 1,0 mol/L.

Indique, na tabela que segue, a coluna contendo as cores desses sistemas depois da adição de azul de bromotimol, respectivamente:

- verde, amarela, azul.
- verde, azul, verde.
- verde, amarelo, verde.
- verde, amarela, amarelo.
- azul, amarelo, azul.

04) Um sal formado por base forte e ácido fraco hidrolisa ao se dissolver em água, produzindo uma solução básica. Esta é uma característica do:

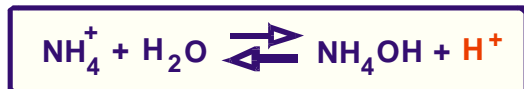
- Na_2S .
- NaCl .
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- KNO_3 .
- NH_4Br .

CONSTANTE DE HIDRÓLISE (K_h)

É a expressão que exprime o equilíbrio das reações de hidrólise.

Considerando que a água permanece constante nesses processos, teremos:

Para a reação



A expressão da constante de hidrólise é:

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Podemos relacionar a constante de hidrólise (K_h), com a constante de ionização da água e as constantes de ionização e dissociação dos ácidos e das bases pelas expressões:

Para a hidrólise do cátion, isto é, para sais formados por ácido forte e base fraca, usamos a relação:

Exercícios:

1)(UFPI) Uma solução aquosa de cloreto de amônio 0,2 mol/L apresenta um grau de hidrólise igual a 0,5%.

Determine o pOH, pH, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ e K_h para essa solução e o K_b para o NH_4OH .

Dado: $K_w = 10^{-14}$, a 25°C.

Resolução:

O NH_4Cl é proveniente do HCl (ácido forte) e do NH_4OH (base fraca), então ocorre a hidrólise do cátion NH_4^+ , então:

$$\square = 0,5\% = 0,005 \quad n_{\text{gasto}} = 0,2 \times 0,005 = 0,001$$



	NH_4^+	H_2O		NH_4OH	H^+
início	0,2	constante		Zero	zero
proporção	gasta 0,2 x 0,005			forma 0,001	forma 0,001
equilíbrio	= 0,2 mol/L	constante		0,001 mol/L	0,001 mol/L

Assim: $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ mol/L, pH = 3, pOH = 11 e $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ mol/L

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0,2} = 5 \times 10^{-6}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_h} = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-6}} = 2 \times 10^{-9}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Para a hidrólise do ânion, isto é, para sais formados por ácido fraco e base forte, usamos a relação:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Ocorrendo a hidrólise do cátion e do ânion, para sais formados por ácido fraco e base fraca, a relação será:

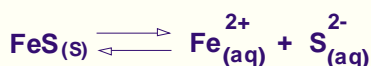
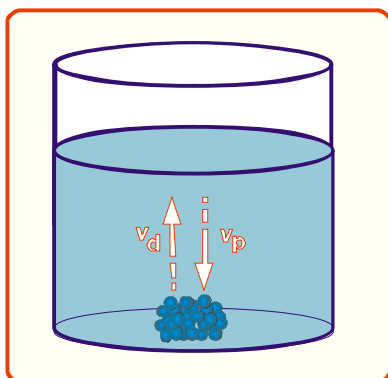
$$K_h = \frac{K_w}{K_a \times K_b}$$

PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Vamos considerar um sistema contendo uma solução saturada com corpo de fundo de sulfeto ferroso (FeS).

Por mais seja agitada esta solução, em temperatura constante, a massa do corpo de fundo não se altera, pois o sistema se atingiu o equilíbrio entre o corpo de fundo e os íons presentes na solução.

Teremos dois processos ocorrendo:



- ❖ v_d é a **velocidade de dissolução**.
- ❖ v_p é a **velocidade de precipitação**.

No equilíbrio a velocidade de dissolução (v_d) é igual à velocidade de precipitação (v_p).

Como se trata de um equilíbrio poderemos calcular a constante de equilíbrio (K_c).

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{FeS}]}$$

$$K_c \cdot [\text{FeS}] = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

A concentração **[FeS]** é constante, então o produto **$K_c \times [\text{FeS}]$** também é constante e chama-se **produto de solubilidade (PS, K_{ps} ou K_s)**.

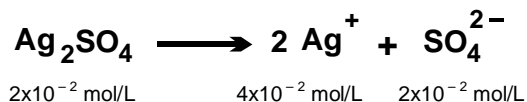
Então teremos que:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

Conhecendo-se a solubilidade do sal, podemos determinar o K_{ps} .

Exemplo:

- 01) (Fuvest-SP) Em determinada temperatura, a solubilidade do sulfato de prata (Ag_2SO_4) em água é de $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L. qual o valor do produto de solubilidade (K_{ps}) desse sal, à mesma temperatura?



Portanto, o K_{ps} será:

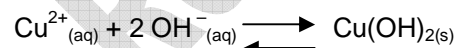
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = (4 \times 10^{-2})^2 \times (2 \times 10^{-2})$$

$$K_{ps} = 3,2 \times 10^{-5}$$

Exercícios:

- 01) Quando se estabelece o equilíbrio químico:



O valor numérico da expressão

$$K = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

corresponde ao:

- a) pH da solução.
 - b) pOH da solução.
 - c) produto de solubilidade da base.
 - d) grau de ionização da base.
 - e) produto iônico da água.
- 02) Uma expressão tipo: $K_{ps} = [\text{cátion}] \cdot [\text{ânion}]$. É correta para indicar o produto de solubilidade do sulfato de:
- a) alumínio.
 - b) sódio.
 - c) bário.
 - d) potássio.
 - e) amônio.
- 03) A determinada temperatura, a solubilidade do sulfato de prata em água é $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L. O produto de solubilidade (K_{ps}) desse sal à mesma temperatura é:
- a) $4,0 \times 10^{-4}$.
 - b) $8,0 \times 10^{-4}$.
 - c) $6,4 \times 10^{-5}$.
 - d) $3,2 \times 10^{-5}$.
 - e) $8,0 \times 10^{-6}$.
- 04) A 25°C , numa solução saturada de SrCrO_4 , a concentração de íons Sr^{2+} , em mol/L, vale: Dado: $K_{ps} = 3,5 \times 10^{-5}$, a 25°C .
- a) 6×10^{-3} .
 - b) 3×10^{-3} .
 - c) 2×10^{-4} .
 - d) 6×10^{-5} .
 - e) 3×10^{-6} .

05) A determinada temperatura, a solubilidade do composto **XY** em água é $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. O produto de solubilidade (K_{ps}) desse sal à mesma temperatura é:

- a) $4,0 \times 10^{-4}$.
- b) $8,0 \times 10^{-4}$.
- c) $6,4 \times 10^{-5}$.
- d) $3,2 \times 10^{-5}$.
- e) $8,0 \times 10^{-6}$.

SOLUÇÃO TAMPÃO

É a solução que praticamente não sofre variação de pH, quando adicionamos uma pequena quantidade de ácido ou base, mesmo que sejam fortes.

Nos laboratórios, as soluções-tampão são, em geral:

- ❖ **Solução de um ácido fraco e um sal correspondente a esse ácido.**
- ❖ **Solução de uma base fraca e um sal correspondente a essa base.**

Exemplos:

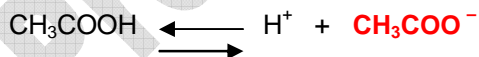
Solução de ácido acético (0,1 mol/L) e acetato de sódio (0,1 mol/l), é um tampão ácido..

Solução de hidróxido de amônio (0,1 mol/L) e cloreto de amônio (0,1 mol/L), é um tampão básico.

Por que as soluções-tampão resistem às variações de pH?

Observe a solução-tampão de ácido acético (CH_3COOH), que é um ácido fraco, e um seu sal, o acetato de sódio (CH_3COONa).

O ácido é fraco e pouco se ioniza, predominando as moléculas do CH_3COOH inteiras.



O sal, por sua vez, está totalmente dissociado, e na solução predominam os íons.



Juntando-se um ácido qualquer a essa solução, seus H^+ serão imediatamente consumidos pelo primeiro equilíbrio:

($\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$), que se deslocará para a esquerda. Deste modo, **a acidez**

não aumenta e o pH não varia.

Juntando-se uma base qualquer à solução-tampão, seus íons OH^- serão imediatamente consumidos pelo H^+ da ionização do CH_3COOH , resultando $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Deste modo **a basicidade não aumenta e o pH não varia.**

- ❖ Para as soluções-tampão de um ácido fraco e seu sal podemos calcular o pH pela expressão:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

- ❖ Para as soluções-tampão de uma base fraca e seu sal podemos calcular o pH pela fórmula:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

ou

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

Exercícios:

01) Calcule o pH de uma solução-tampão contendo 0,5 mol/L de HAc e 0,5 mol/L de NaAc.

Dados: $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$; $\log 1,8 = 0,26$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

$$\text{pH} = -[\log (1,8 \cdot 10^{-5})] + \log \frac{0,5}{0,5}$$

$$\text{pH} = -(\log 1,8 + \log 10^{-5}) + 0$$

$$\text{pH} = 5 - 0,26$$

$$\text{pH} = 4,74$$

02) (UPE-96) Preparou-se um tampão misturando-se "X" mL de uma solução de ácido acético 0,40M com "Y" mL de uma solução de acetato de sódio 0,8M. Os volumes em mL das soluções que devem ser misturadas para se obter 500,0 mL de um tampão de $\text{pOH} = 8,96$, são respectivamente:

$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$; $\log 2 = 0,30$; $\log 1,8 = 0,26$.

- a) 200,00 e 300,00
- b) 400,00 e 100,00
- c) 250,00 e 250,00
- d) 300,00 e 200,00
- e) 100,00 e 400,00

- **Experimento 2:** A seguir, deixe o sistema em repouso durante um certo tempo, até observar outra mudança de coloração.

Prof. Agamenon Roberto