

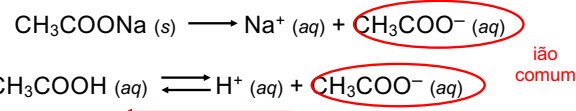
Cap. 16: Equilíbrios Ácido-Base e Equilíbrios de Solubilidade

Efeito do ião comum — desvio do equilíbrio causado pela adição de um composto que tem um ião comum com a substância dissolvida.



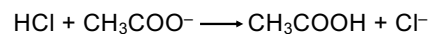
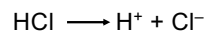
A presença de um ião comum **suprime** a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca.

Considere a mistura de CH_3COONa (electrólito forte) e CH_3COOH (ácido fraco):

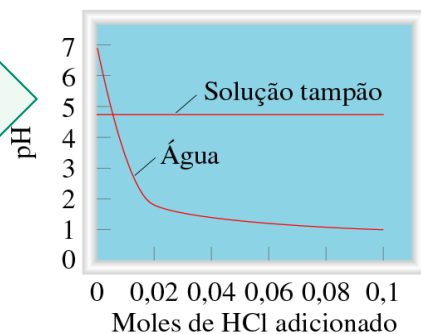


1

Sistema tampão acetato de sódio-ácido acético: $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ ou $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$



Efeito da adição de um ácido forte a uma solução tampão ou a água



3

Uma **solução tampão** é uma solução de:

1. Um **ácido fraco** ou uma base fraca, e
2. O sal do ácido fraco ou da base fraca.

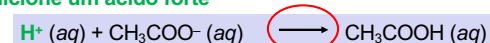
Devem estar ambos presentes!



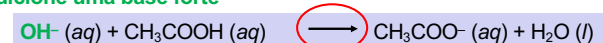
Uma **solução tampão** tem a capacidade de **resistir a variações de pH** quando se **adicionam pequenas quantidades** quer de ácido quer de base fortes.

Considere uma mistura de CH_3COOH e CH_3COONa com quantidades molares semelhantes:

Adicione um ácido forte



Adicione uma base forte



2



Quais dos seguintes sistemas são sistemas tampão?

(a) KF/HF , (b) KBr/HBr , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

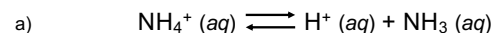
4

3

4

**Exercício 14**

- a) Calcule o pH de um sistema tampão que contém NH_3 0,30 M e NH_4Cl 0,36 M.
 b) Qual é o pH depois da adição de 20,0 mL de NaOH 0,050 M a 80,0 mL de solução tampão? $K_a = 6,62 \times 10^{-10}$



5

16- Que massa de cloreto de amônio (NH_4Cl) deve adicionar a 500mL de NH_3 0,32M para preparar um tampão de pH=8,50?
 $[K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}]$

17- Adicionaram-se 4,0mL de uma solução de HNO_3 0,40M a 20,0mL de uma solução de NH_3 0,20M. Determine o pH da solução resultante.

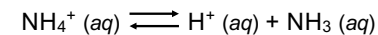
18- Explique como prepararia 1L de uma solução tampão de pH=4,50 a partir de uma solução 0,22M de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) ($pK_a=4,19$) e benzoato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$).

7



14. b) Qual é o pH depois da adição de 20,0 mL de NaOH 0,050 M a 80,0 mL de solução tampão?

$$pK_a = 9,25$$



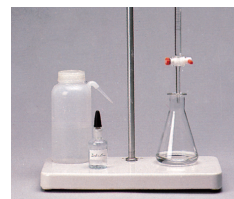
6

Titulações

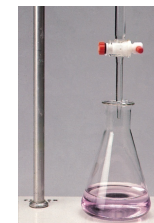
Numa **titulação**, uma solução de concentração cuidadosamente medida é gradualmente adicionada a outra solução de concentração desconhecida até que a reação química entre as duas soluções se complete.

Ponto de equivalência — o ponto no qual a reação se completa

Indicador — substâncias que mudam de cor no (ou perto) do ponto de equivalência.



Adicione lentamente uma base ao ácido desconhecido
ATÉ QUE
 o indicador mude de cor
 (cor-de-rosa)

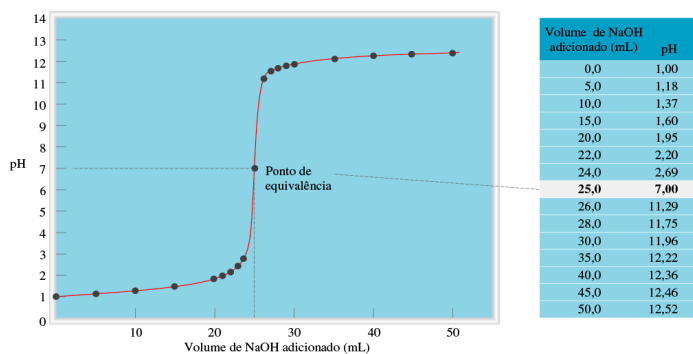
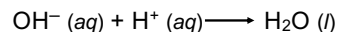
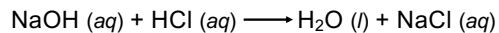


8

8

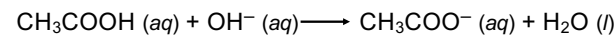
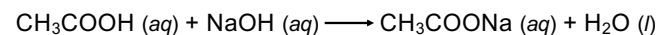
Titulações Ácido Forte-Base Forte

Adição de 0.100 M NaOH a um Erlenmeyer contendo 25.0 mL de 0.100 M HCl

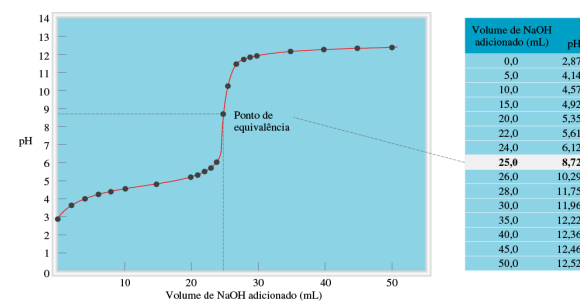
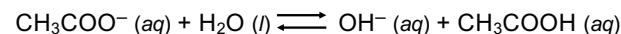


9

Titulações Ácido Fraco-Base Forte

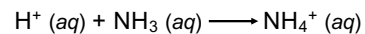
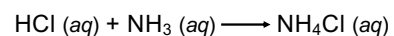


No ponto de equivalência (pH > 7):

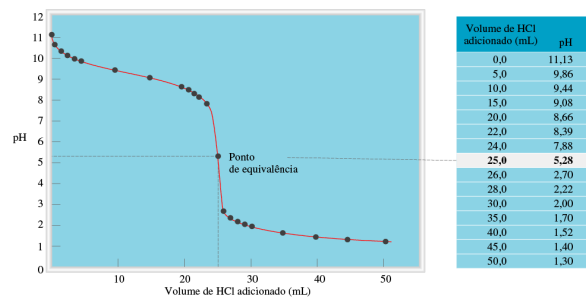
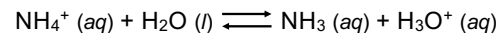


10

Titulações Ácido Forte-Base Fraca



No ponto de equivalência (pH < 7):



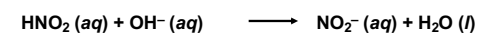
11



Exercício 15

Titularam-se exactamente 100 mL de HNO_2 0,10 M com uma solução de NaOH 0,10 M. Calcule o pH do ponto de equivalência?

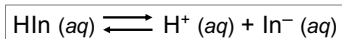
$$K(\text{NO}_2^-) = 2,2 \times 10^{-11}$$



12

12

Indicadores Ácido-Base (ácido ou base orgânico fraco que apresenta cores diferentes nas formas ácida e básica)



$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10 \quad \text{Predomina a cor do ácido (HIn)}$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 10 \quad \text{Predomina a cor da base conjugada (In}^-\text{)}$$

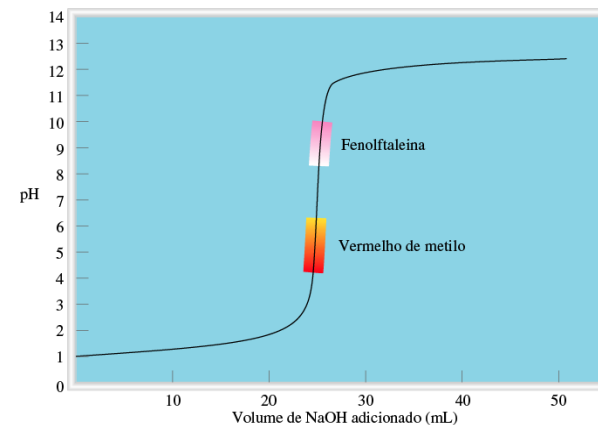
TABELA 16.1

Alguns Indicadores Ácido-Base Comuns			
Indicador	Cor		Gama de pH*
	Em ácido	Em base	
Azul de timol	Vermelho	Amarelo	1,2-2,8
Azul de bromofenol	Amarelo	Púrpura-azulado	3,0-4,6
Alaranjado de metilo	Laranja	Amarelo	3,1-4,4
Vermelho de metilo	Vermelho	Amarelo	4,2-6,3
Azul de clorofenol	Amarelo	Vermelho	4,8-6,4
Azul de bromotimol	Amarelo	Azul	6,0-7,6
Vermelho de cresol	Amarelo	Vermelho	7,2-8,8
Fenolftaleína	Incolor	Rosa-avermelhado	8,3-10,0

*A gama de pH define-se como a gama em que a cor muda da cor ácida para a cor básica

13

Curva da titulação de um ácido forte com uma base forte



14



Que indicador(es) usaria para uma titulação de HNO_2 com KOH ?

Ácido fraco titulado com uma base forte.

No ponto de equivalência, terá uma base conjugada de ácido fraco.

No ponto de equivalência, $\text{pH} > 7$

Utilizaria vermelho de cresol ou fenolftaleína

TABELA 16.1

Alguns Indicadores Ácido-Base Comuns			
Indicador	Cor		Gama de pH*
	Em ácido	Em base	
Azul de timol	Vermelho	Amarelo	1,2-2,8
Azul de bromofenol	Amarelo	Púrpura-azulado	3,0-4,6
Alaranjado de metilo	Laranja	Amarelo	3,1-4,4
Vermelho de metilo	Vermelho	Amarelo	4,2-6,3
Azul de clorofenol	Amarelo	Vermelho	4,8-6,4
Azul de bromotimol	Amarelo	Azul	6,0-7,6
Vermelho de cresol	Amarelo	Vermelho	7,2-8,8
Fenolftaleína	Incolor	Rosa-avermelhado	8,3-10,0

*A gama de pH define-se como a gama em que a cor muda da cor ácida para a cor básica

15

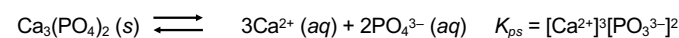
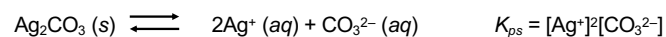
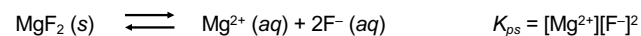
15

Equilíbrios de Solubilidade



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

K_{ps} = constante de produto de solubilidade



Dissolução de um sólido iônico em água:

$Q < K_{ps}$ Solução insaturada \rightarrow Não há precipitação

$Q = K_{ps}$ Solução saturada

$Q > K_{ps}$ Solução sobressaturada \rightarrow Ocorrerá precipitação

Q- produto iônico

16

16

TABELA 16.2

Produtos de Solubilidade de Alguns Compostos Iônicos Pouco Solúveis, a 25°C

Composto	K_{ps}	Composto	K_{ps}
Brometo de cobre(I) (CuBr)	$4,2 \times 10^{-8}$	Hidróxido de ferro(III) [Fe(OH) ₃]	$1,1 \times 10^{-36}$
Brometo de prata (AgBr)	$7,7 \times 10^{-13}$	Hidróxido de magnésio [Mg(OH) ₂]	$1,2 \times 10^{-11}$
Carbonato de bário (BaCO ₃)	$8,1 \times 10^{-9}$	Hidróxido de zinco [Zn(OH) ₂]	$1,8 \times 10^{-14}$
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	$8,7 \times 10^{-9}$	Iodeto de chumbo(II) (PbI ₂)	$1,4 \times 10^{-8}$
Carbonato de chumbo(II) (PbCO ₃)	$3,3 \times 10^{-14}$	Iodeto de cobre(I) (CuI)	$5,1 \times 10^{-12}$
Carbonato de estrôncio (SrCO ₃)	$1,6 \times 10^{-9}$	Iodeto de prata (AgI)	$8,3 \times 10^{-17}$
Carbonato de magnésio (MgCO ₃)	$4,0 \times 10^{-5}$	Sulfato de bário (BaSO ₄)	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de prata (Ag ₂ CO ₃)	$8,1 \times 10^{-12}$	Sulfato de estrôncio (SrSO ₄)	$3,8 \times 10^{-7}$
Cloreto de chumbo(II) (PbCl ₂)	$2,4 \times 10^{-4}$	Sulfato de prata (Ag ₂ SO ₄)	$1,4 \times 10^{-5}$
Cloreto de mercúrio(I) (Hg ₂ Cl ₂)	$3,5 \times 10^{-18}$	Sulfureto de bismuto (Bi ₂ S ₃)	$1,6 \times 10^{-72}$
Cloreto de prata (AgCl)	$1,6 \times 10^{-10}$	Sulfureto de cádmio (CdS)	$8,0 \times 10^{-28}$
Cromato de chumbo(II) (PbCrO ₄)	$2,0 \times 10^{-14}$	Sulfureto de chumbo(II) (PbS)	$3,4 \times 10^{-28}$
Fluoreto de bário (BaF ₂)	$1,7 \times 10^{-6}$	Sulfureto de cobalto(II) (CoS)	$4,0 \times 10^{-21}$
Fluoreto de cálcio (CaF ₂)	$4,0 \times 10^{-11}$	Sulfureto de cobre(II) (CuS)	$6,0 \times 10^{-37}$
Fluoreto de chumbo(II) (PbF ₂)	$4,1 \times 10^{-8}$	Sulfureto de estanho(II) (SnS)	$1,0 \times 10^{-26}$
Fosfato de cálcio [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	$1,2 \times 10^{-26}$	Sulfureto de ferro(II) (FeS)	$6,0 \times 10^{-19}$
Hidróxido de alumínio [Al(OH) ₃]	$1,8 \times 10^{-33}$	Sulfureto de manganês(II) (MnS)	$3,0 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cálcio [Ca(OH) ₂]	$8,0 \times 10^{-6}$	Sulfureto de mercúrio(II) (HgS)	$4,0 \times 10^{-54}$
Hidróxido de cobre(II) [Cu(OH) ₂]	$2,2 \times 10^{-20}$	Sulfureto de níquel(II) (NiS)	$1,4 \times 10^{-24}$
Hidróxido de crômio(III) [Cr(OH) ₃]	$3,0 \times 10^{-29}$	Sulfureto de prata (Ag ₂ S)	$6,0 \times 10^{-51}$
Hidróxido de ferro(II) [Fe(OH) ₂]	$1,6 \times 10^{-14}$	Sulfureto de zinco (ZnS)	$3,0 \times 10^{-23}$

K_{ps} – indica-nos a solubilidade do composto iónico em água

Solubilidade molar (mol/L) — número de moles de soluto em 1 L de solução saturada.

Solubilidade (g/L) — massa (grama) de soluto em 1 L de solução saturada.

17



1- Qual é a solubilidade do cloreto de prata em g/L ?

17

18



2- Adicionaram-se 2,00 mL de NaOH 0,200 M a 1,00 L de CaCl₂ 0,100 M. Formar-se-á um precipitado?

18

19

19

20



3- Que concentração de Ag é necessária para precipitar APENAS AgBr numa solução que contém Br⁻ e Cl⁻ 0,02 M?

21

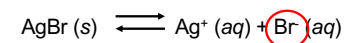
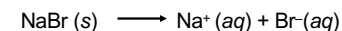
Efeito do Ião Comum e Solubilidade



A presença de um ião comum **diminui** a solubilidade de um sal.



4- Qual é a solubilidade molar de AgBr em (a) água pura e (b) 0,0010 M de NaBr?



22

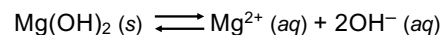
22

21

pH e Solubilidade



- A presença de um ião comum **diminui** a solubilidade.
- Bases insolúveis dissolvem-se em soluções ácidas.
- Ácidos insolúveis dissolvem-se em soluções básicas



pH de uma solução saturada

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,2 \times 10^{-11}$$

$$K_{ps} = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$4s^3 = 1,2 \times 10^{-11}$$

$$s = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3,55 \quad \text{pH} = 10,45$$

A um pH menor do que 10,45

Baixa [OH⁻]

Aumenta a solubilidade de Mg(OH)₂

A um pH maior do que 10,45

Aumenta [OH⁻]

Diminui solubilidade de Mg(OH)₂

23

23

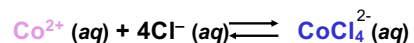
5- A solubilidade molar de Mg(OH)₂ em água é de 1,4x10⁻⁴M, a 25°C. Qual é a sua solubilidade molar numa solução tampão de pH=12?

24

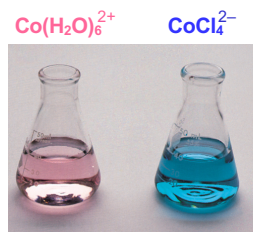
24

Equilíbrios de Complexação

Íão complexo — íão contendo um catião metálico central ligado a uma ou mais moléculas ou íões.



Constante de formação (K_f) (também chamada *constante de estabilidade*) — constante de equilíbrio de formação do íão complexo.



$$K_f = \frac{[\text{CoCl}_4^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^4}$$

$K_f \uparrow$ estabilidade do complexo \uparrow

25

Exercício: Dissolveram-se 0,20 moles de CuSO_4 num litro de uma solução 1,20 M em NH_3 . Qual a concentração de equilíbrio de íões Cu^{2+}

$$K_f [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 5,0 \times 10^{13}$$

	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$+ 4\text{NH}_3(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$
Início	0,20M	1,2M		0M
Variação	$\sim -0,20$	$-4 \times 0,20$		$+ 0,20$
Final	~ 0	0,40		0,20

	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$+ 4\text{NH}_3(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$
Início	0	0,40		0,20
variação	$+x$	$+4x$		$0,20 - x$
equilíbrio	$+x$	$\sim 0,4$		$\sim 0,20$

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0,20}{x \cdot (0,40)^4} = 5,0 \times 10^{13} \quad x = 1,6 \times 10^{-13} \text{M} = [\text{Cu}^{2+}]$$

27

27

TABELA 16.4

Constantes de Formação de Íões Complexos Seleccionados em Água, a 25°C

Íão Complexo	Expressão do Equilíbrio	Constante de Formação (K_f)
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,5 \times 10^7$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1,0 \times 10^{21}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,0 \times 10^{25}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5,0 \times 10^{13}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$7,1 \times 10^{16}$
CdI_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	$2,0 \times 10^6$
HgCl_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	$1,7 \times 10^{16}$
HgI_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	$2,0 \times 10^{30}$
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2,5 \times 10^{41}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$5,0 \times 10^{31}$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,9 \times 10^9$

26

26

6- Calcular a concentração de amoníaco necessária para iniciar a precipitação de hidróxido de ferro(II) numa solução de FeCl_2 0,0030M. [$K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,6 \times 10^{-14}$]

7- Determinar se haverá formação de precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ quando 2,00mL de NH_3 0,60M são adicionados a 1,0L de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M de FeSO_4 .

28

28