

Capítulo 16

Equilíbrios Ácido-Base e Equilíbrios de Solubilidade

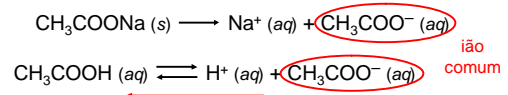
- Equilíbrio Homogêneos vs. Heterogêneos
- Efeito do Ião Comum
- Soluções Tampão
- Titulações Ácido-Base
- Indicadores Ácido-Base
- Equilíbrios de Solubilidade
- Separação de Iões por Precipitação Fracionada
- Efeito do Ião Comum e Solubilidade
- pH e Solubilidade
- Equilíbrios de Iões Complexos e Solubilidade
- Aplicação do Princípio do Produto de Solubilidade à Análise Qualitativa

Cópia baseada na apresentação fornecida pelo editor e não dispensa a consulta do livro "QUÍMICA GERAL", Chang, McGraw-Hill

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

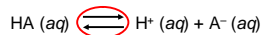
A presença de um Ião Comum **suprime** a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca.

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



16.2

Considere uma mistura do sal NaA e de um ácido fraco HA :



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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Equação de Henderson-Hasselbalch

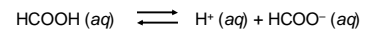
$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

16.2

Calcule o pH de uma solução que contém HCOOH 0,30 M e HCOOK 0,52 M ?

Misture de ácido fraco e base conjugada!



Inicial (M): 0,30 0,00 0,52

Variação (M): -x +x +x

Equilíbrio (M): 0,30 - x x 0,52 + x

Efeito Ião Comum

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$0,30 - x \approx 0,30$$

$$0,52 + x \approx 0,52$$

$$\text{p}K_a (\text{HCOOH}) = 3,77$$

$$\text{pH} = 3,77 + \log \frac{[0,52]}{[0,30]} = 4,01$$

16.2

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

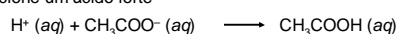
1. Um ácido fraco ou uma base fraca, e
2. O sal do ácido fraco ou da base fraca.

Devem estar ambos presentes!

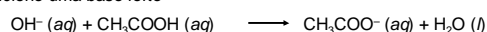
Uma solução tampão tem a capacidade de resistir a variações de pH quando se adicionam pequenas quantidades quer de ácido quer de base.

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

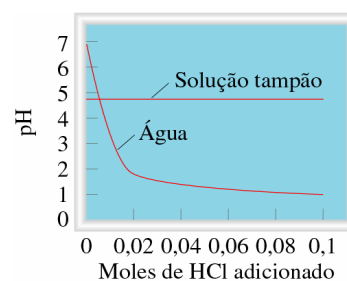
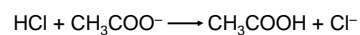
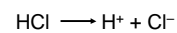
Adicione um ácido forte



Adicione uma base forte



16.3



16.3

Quais dos seguintes sistemas são sistemas tampão?

(a) KF/HF, (b) KBr/HBr, (c) Na₂CO₃/NaHCO₃.

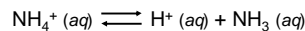
(a) KF é um ácido fraco e F⁻ é a sua base conjugada
solução tampão

(b) HBr é um ácido forte
não é uma solução tampão

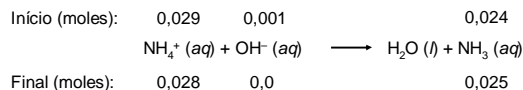
(c) CO₃²⁻ é uma base fraca e HCO₃⁻ é o seu ácido conjugado
solução tampão

16.3

Calcule o pH de um sistema tampão que contém NH₃ 0,30 M e NH₄Cl 0,36 M. Qual é o pH depois da adição de 20,0 mL de NaOH 0,050 M a 80,0 mL de solução tampão?



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{p}K_a = 9,25 \quad \text{pH} = 9,25 + \log \frac{[0,30]}{[0,36]} = \mathbf{9,17}$$



volume final = 80,0 mL + 20,0 mL = 100 mL

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,028}{0,10} \quad [\text{NH}_3] = \frac{0,025}{0,10} \quad \text{pH} = 9,25 + \log \frac{[0,25]}{[0,28]} = \mathbf{9,20}$$

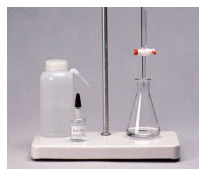
16.3

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.

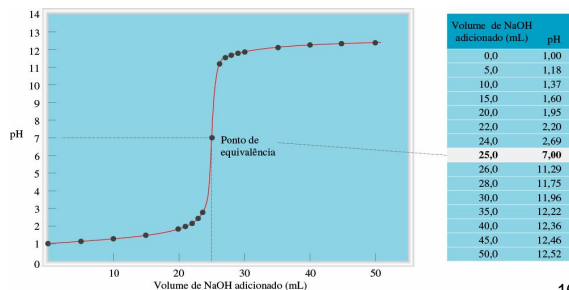
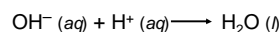
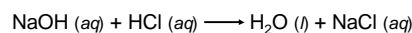


Adicione lentamente
uma base ao
ácido desconhecido
ATÉ QUE
o indicador
mude de cor
(cor-de-rosa)



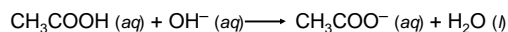
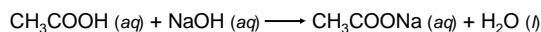
4.7

Titulações Ácido Forte-Base Forte

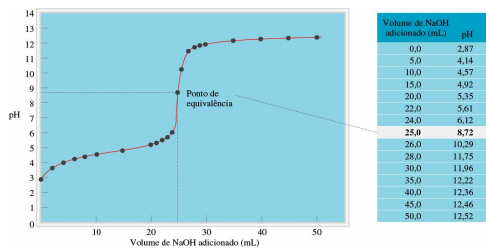
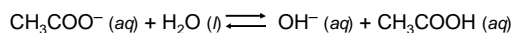


16.4

Titulações Ácido Fraco-Base Forte

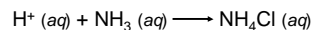
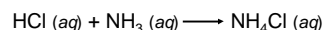


No ponto de equivalência (pH > 7):

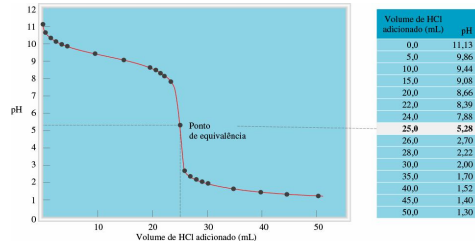
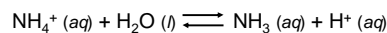


16.4

Titulações Ácido Forte-Base Fraca

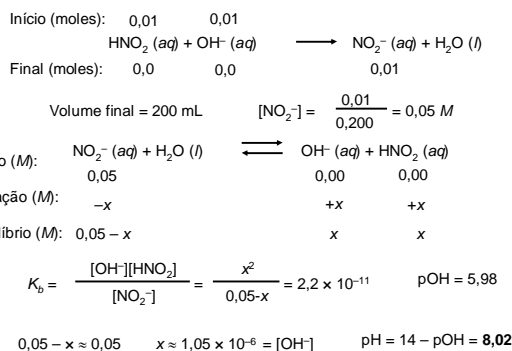


No ponto de equivalência (pH < 7):

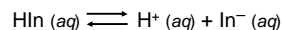


16.4

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



Indicadores Ácido-Base



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

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

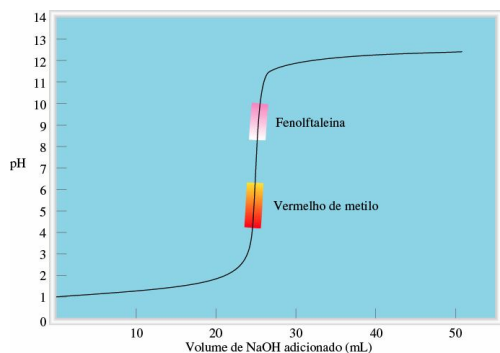
TABELA 16.1 Alguns Indicadores Ácido-Base Comuns

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

16.5

Curva da titulação de um ácido forte com uma base forte



16.5

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, 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

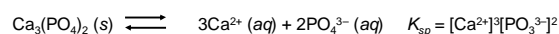
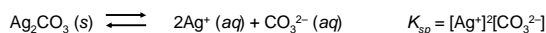
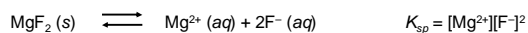
*A gama de pH define-se como a gama em que a cor muda da cor ácida para a cor básica

16.5

Equilíbrios de Solubilidade



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad K_{sp} = \text{constante de produto de solubilidade}$$



Dissolução de um sólido iónico em água:

$Q < K_{sp}$ Solução insaturada Não há precipitação

$Q = K_{sp}$ Solução saturada

$Q > K_{sp}$ Solução sobressaturada Formar-se-á precipitação

16.6

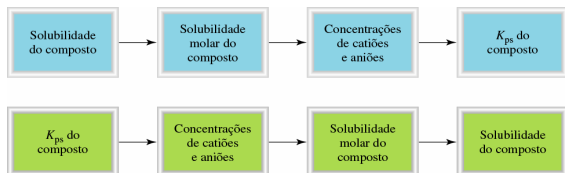
TABELA 16.2 Produtos de Solubilidade de Alguns Compostos Iónicos Pouco Solúveis, a 25°C

Composto	K_{sp}	Composto	K_{sp}
Brometo de cobre(I) (CuBr)	$4,2 \times 10^{-8}$	Hidróxido de ferro(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	$1,1 \times 10^{-38}$
Brometo de prata (AgBr)	$7,7 \times 10^{-13}$	Hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	$1,2 \times 10^{-11}$
Carbonato de bário (BaCO_3)	$8,1 \times 10^{-9}$	Hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)	$1,8 \times 10^{-14}$
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_2CO_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_2SO_4)	$1,4 \times 10^{-5}$
Cloreto de mercúrio(I) (Hg_2Cl_2)	$3,5 \times 10^{-14}$	Sulfureto de bismuto (Bi_2S_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 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	$1,2 \times 10^{-26}$	Sulfureto de ferro(II) (FeS)	$6,0 \times 10^{-19}$
Hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	$1,8 \times 10^{-33}$	Sulfureto de manganês(II) (MnS)	$3,0 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	$8,0 \times 10^{-6}$	Sulfureto de mercúrio(I) (Hg_2S)	$4,0 \times 10^{-54}$
Hidróxido de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)	$2,2 \times 10^{-20}$	Sulfureto de níquel(II) (NiS)	$1,4 \times 10^{-24}$
Hidróxido de cromo(III) ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)	$3,0 \times 10^{-29}$	Sulfureto de prata (Ag_2S)	$6,0 \times 10^{-51}$
Hidróxido de ferro(II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)	$1,6 \times 10^{-14}$	Sulfureto de zinco (ZnS)	$3,0 \times 10^{-23}$

16.6

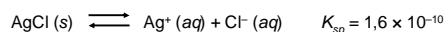
Solubilidade molar (mol/L) — número de moles de soluto em 1 L de solução saturada.

Solubilidade (g/L) — o número de gramas de soluto em 1 L de solução saturada (g/L).



16.6

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



Início (M): 0,00 0,00 $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Alteração (M): +s +s $K_{sp} = s^2$

Equilíbrio (M): s s $s \approx \sqrt{K_{sp}} = 1,3 \times 10^{-5}$

$$[\text{Ag}^+] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Solubilidade de AgCl} = \frac{1,3 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}}{1 \text{ L sol}} \times \frac{143,35 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

16.6

16.3

TABELA

Composto	Expressão do K_{sp}	Cátion	Ânion	Relação entre K_{sp} e s
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$
BaSO ₄	$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$
Ag ₂ CO ₃	$[\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$	2s	s	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$
PbF ₂	$[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2$	s	2s	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$
Al(OH) ₃	$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	s	3s	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{1/4}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	3s	2s	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{1/5}$

16.6

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

Os íons presentes na solução são Na⁺, OH⁻, Ca²⁺, Cl⁻.

O único precipitado possível é Ca(OH)₂ (regras da solubilidade).

$Q > K_{sp}$ para Ca(OH)₂?

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ M} \quad [\text{OH}^-]_0 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

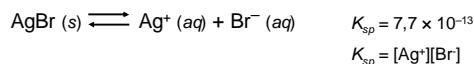
$$Q = [\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 = 0,10 \times (4,0 \times 10^{-4})^2 = 1,6 \times 10^{-8}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 8,0 \times 10^{-6}$$

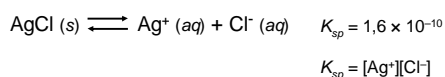
$Q < K_{sp}$ Não há formação de precipitado

16.6

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



$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{7,7 \times 10^{-13}}{0,020} = 3,9 \times 10^{-11} \text{ M}$$



$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{0,020} = 8,0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

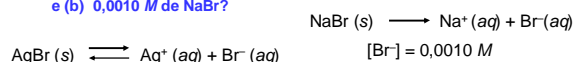
$$3,9 \times 10^{-11} \text{ M} < [\text{Ag}^+] < 8,0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

16.7

Efeito do Ião Comum e Solubilidade

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

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



$$K_{sp} = 7,7 \times 10^{-13}$$

$$s^2 = K_{sp}$$

$$s = 8,8 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Ag}^+] = s$$

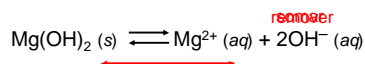
$$[\text{Br}^-] = 0,0010 + s \approx 0,0010$$

$$K_{sp} = 0,0010 \times s \quad s = 7,7 \times 10^{-10}$$

16.8

pH e Solubilidade

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



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

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

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

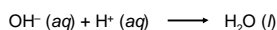
$$s = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

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

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

A um pH menor do que 10,45

Baixa $[\text{OH}^-]$



Aumenta a solubilidade de Mg(OH)_2

A um pH maior do que 10,45

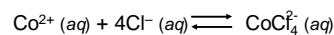
Aumenta $[\text{OH}^-]$

Diminui solubilidade de Mg(OH)_2

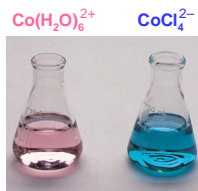
16.9

Equilíbrios de Iões Complexos e Solubilidade

lão complexo — íon contendo um cátion metálico central ligado a uma ou mais moléculas ou íons.



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



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

$K_f \uparrow$ estabilidade do complexo \uparrow

16.10

TABELA 16.4

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

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

16.10

TABELA 16.5

Separação dos Cátions em Grupos de Acordo com as Suas Reações de Precipitação com Vários Reagentes

Grupo	Cátion	Reagentes Precipitantes	Composto Insolúvel	K_{ps}
1	Ag^+ Hg_2^{2+} Pb^{2+}	HCl	AgCl Hg_2Cl_2 PbCl_2	$1,6 \times 10^{-10}$ $3,5 \times 10^{-18}$ $2,4 \times 10^{-4}$
2	Bi^{3+} Cu^{2+} Sn^{2+}	H_2S em soluções ácidas	Bi_2S_3 CdS SnS	$1,6 \times 10^{-72}$ $8,0 \times 10^{-28}$ $6,0 \times 10^{-37}$
3	Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Mn^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+}	H_2S em soluções básicas	Al(OH)_3 CoS Cr(OH)_3 FeS MnS NiS ZnS	$1,8 \times 10^{-33}$ $4,0 \times 10^{-21}$ $3,0 \times 10^{-29}$ $6,0 \times 10^{-19}$ $3,0 \times 10^{-14}$ $1,4 \times 10^{-24}$ $3,0 \times 10^{-23}$
4	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	Na_2CO_3	BaCO_3 CaCO_3 SrCO_3	$8,1 \times 10^{-9}$ $8,7 \times 10^{-9}$ $1,6 \times 10^{-9}$
5	K^+ Na^+ NH_4^+	Não precipita nenhum reagente	Nenhum Nenhum Nenhum	

16.11