

Assim, como podemos definir as concentrações de equilíbrio do ácido e da base conjugada, e como conhecemos K_a , a concentração de íons hidrônio ($= x$) pode ser calculada a partir da expressão usual da constante de equilíbrio.

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0,10 + x)}{0,25 - x}$$

Agora, uma vez que ácido acético é um ácido fraco, e como está se ionizando na presença de uma quantia significativa de sua base conjugada, vamos considerar que o valor de x é muito pequeno. Ou seja, é razoável supor que $(0,10 + x) \text{ M} \approx 0,10 \text{ M}$ e que $(0,25 - x) \text{ M} \approx 0,25 \text{ M}$. Isso nos leva à expressão “aproximada”:

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0,10)}{0,25}$$

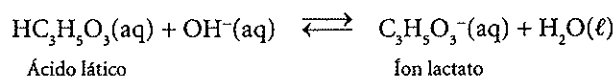
Resolvendo essa expressão, encontramos: $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ e o pH é 4,35.

Sem o sal adicionado, NaCH_3CO_2 , que fornece o “íon comum” CH_3CO_2^- , a ionização do ácido acético 0,25 M produzirá íons H_3O^+ e CH_3CO_2^- com uma concentração de 0,0021 M (resultando em um pH = 2,67). Porém, o princípio de Le Chatelier prevê que a adição do íon comum faz com que a reação proceda menos para a direita. Portanto, conforme descobrimos, $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ é menor do que 0,0021 M na presença do íon acetato adicionado.

Esta seção começou com uma discussão sobre a reação do ácido láctico com o hidróxido de sódio. O Exemplo 18.1 descreve isso com mais detalhes.

Exemplo 18.1 Reação de Ácido Láctico com Hidróxido de Sódio em Deficiência

Problema • Qual é o pH de solução que resulta da adição de 25,0 mL de NaOH 0,0500 M a 25,0 mL de ácido láctico 0,100 M? (K_a para o ácido láctico = $1,4 \times 10^{-4}$.)



Estratégia • Existem duas partes neste problema: um problema de estequiometria seguido de um problema de equilíbrio. Calculamos primeiro as concentrações de ácido láctico e íon lactato presentes depois da reação de ácido láctico com NaOH. Em seguida, conhecendo as concentrações do ácido e da base conjugada, seguimos a estratégia descrita no texto para determinar o pH.

Solução

Parte 1: Problema de Estequiometria

Primeiro, determinê quais espécies permanecem em solução depois da reação ácido-base e quais são as concentrações dessas espécies.

(a) Quantias de NaOH e de ácido láctico:

$$\begin{aligned} (0,0250 \text{ L NaOH})(0,0500 \text{ mol/L}) &= 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH} \\ (0,0250 \text{ L ácido láctico})(0,100 \text{ mol/L}) &= 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol ácido láctico} \end{aligned}$$

(b) Quantia de lactato produzido:

Reconhecendo que NaOH é o reagente limitante, temos:

$$(1,25 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}) \left(\frac{1 \text{ mol de íon lactato}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol de íon lactato produzido}$$

(c) Quantia de ácido láctico consumido:

$$(1,25 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}) \left(\frac{1 \text{ mol de ácido láctico}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol de ácido láctico consumido}$$

(d) Quantia de ácido láctico que resta depois de a reação se completar:

$$2,50 \times 10^{-3} \text{ mol ácido láctico disponível} - 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol ácido láctico consumido} \\ = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol ácido láctico restante}$$

(e) Concentrações de ácido láctico e íons lactato depois da reação:

Observe que o volume total da solução depois da reação é 50,0 mL ou 0,0500 L.

$$[\text{ácido láctico}] = \frac{1,25 \times 10^{-3} \text{ mol de ácido láctico}}{0,0500 \text{ L}} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Como a quantia de ácido láctico restante é igual à quantia de ácido láctico produzido, temos:

$$[\text{ácido láctico}] = [\text{íon lactato}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Parte 2: Cálculo do Equilíbrio

Conhecendo as concentrações “iniciais”, construa uma tabela resumindo as concentrações no equilíbrio:

Equação	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$
Inicial (M)	0,0250		0		0,0250
Varição	-x		+x		+x
Equilíbrio (M)	(0,0250 - x)		x		(0,0250 + x)

Substituindo as concentrações na expressão de equilíbrio, temos:

$$K_a(\text{ácido láctico}) = 1,4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = \frac{(x)(0,0250 + x)}{0,0250 - x}$$

Supondo-se que o valor x é pequeno com relação a 0,0250 M, vemos que:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

que resulta em um pH de 3,85.

Comentário • Há dois pontos a serem observados:

(a) Nossa suposição de que $x \ll 0,0250$ é válida.

(b) O pH da solução contendo apenas 0,100 M de ácido láctico é 2,43. A adição de uma base (o íon lactato) aumenta o pH.

Exercício 18.1 Efeito do Íon Comum

Suponha que você tenha uma solução 0,30 M de ácido fórmico (HCO_2H) e adicionou formato de sódio (NaHCO_2) suficiente para tornar a solução 0,10 M no sal. Calcule o pH da solução de ácido fórmico antes e depois da adição do formato de sódio.

Exercício 18.2 Misturando um Ácido e uma Base

Qual é o pH da solução que resulta da adição de 30,0 mL de NaOH 0,100 M a 45,0 mL de ácido acético 0,100 M?

18.2 Controlando o pH: Soluções-tampão

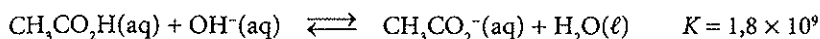
O pH normal do sangue humano é 7,4. No entanto, a adição de pequena quantidade de ácido ou base forte (digamos, 0,01 mol) a um litro de sangue leva à mudança de pH de apenas 0,1 unidade de pH. Para efeito de comparação, se for adicionado 0,01 mol de HCl a 1,0 L de água pura, o pH cairá de 7 para 2. A adição de 0,01 mol de NaOH eleva o pH de 7 para 12. Dizemos que o sangue, assim como muitos outros fluidos, é tamponado. Um **tampão** faz com que a solução torne-se resistente a variações de pH quando da adição de ácido ou base forte (Figura 18.2).

Há dois requisitos para um tampão:

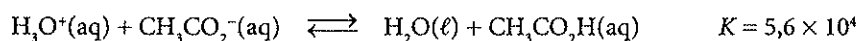
- Duas substâncias são necessárias: um ácido capaz de reagir com íons OH^- adicionado e uma base capaz de consumir íons H_3O^+ adicionados.
- O ácido e a base não devem reagir entre si.

Essas exigências fazem com que um tampão seja geralmente preparado a partir de quantidades aproximadamente iguais de um par ácido-base conjugado: (1) um ácido fraco e sua base conjugada (ácido acético e íon acetato, por exemplo) ou (2) uma base fraca e seu ácido conjugado (amônia e íon amônio, por exemplo). Assim, a ação de um tampão é simplesmente um caso especial do efeito do íon comum. Alguns tampões de uso comum em laboratório são fornecidos na Tabela 18.1.

Para ver como um tampão funciona, consideremos um tampão ácido acético/íon acetato. O ácido acético, um ácido fraco, é necessário para consumir qualquer íon hidróxido adicionado.



A constante de equilíbrio para a reação é bastante grande porque o íon OH^- é uma base muito mais forte do que o íon acetato, CH_3CO_2^- (veja a Seção 17.5 e a Tabela 17.3). Isso significa que qualquer OH^- que entre na solução vindo de uma fonte externa é completamente consumido. De modo semelhante, qualquer íon hidrônio adicionado à solução reage com o íon acetato presente no tampão:



• Tampões e o Efeito do Íon Comum

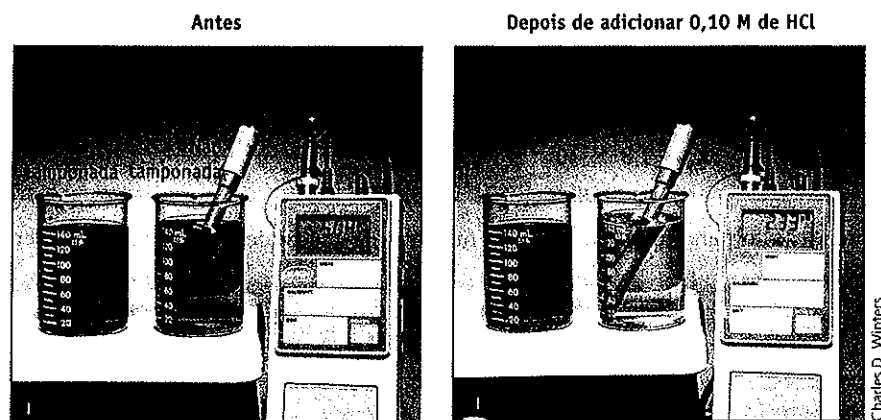
O efeito do íon comum é observado para um ácido (ou uma base) que se ioniza na presença de sua base conjugada (ou ácido). Um tampão é uma solução de um ácido, por exemplo, e sua base conjugada. Portanto, tampões são apenas um tipo especial do efeito do íon comum.

Tabela 18.1 Alguns Sistemas Tampão de Uso Comum

Ácido Fraco	Base Conjugada	K_a do Ácido ($\text{p}K_a$)	Intervalo de pH Útil
Ácido ftálico, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	Íon hidrogenoftalato, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}_2)^-$	$1,3 \times 10^{-3}$ (2,89)	1,9–3,9
Ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Íon acetato, CH_3CO_2^-	$1,8 \times 10^{-5}$ (4,74)	3,7–5,8
Íon dihidrogenofosfato, H_2PO_4^-	Íon hidrogenofosfato, HPO_4^{2-}	$6,2 \times 10^{-8}$ (7,21)	6,2–8,2
Íon hidrogenofosfato, HPO_4^{2-}	Íon fosfato, PO_4^{3-}	$3,6 \times 10^{-13}$ (12,44)	11,3–13,3

A constante de equilíbrio para essa reação também é bastante grande porque H_3O^+ é um ácido muito mais forte que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Os vários exemplos a seguir ilustram como calcular o pH de uma solução-tampão, como preparar um tampão e como um tampão pode controlar o pH de uma solução.



(a) O eletrodo de pH está indicando o pH da água, que contém um traço de ácido (e o indicador azul de bromofenol). A solução à esquerda é uma solução tampão com pH próximo de 7. (Ela também contém o corante azul de bromofenol.)

(b) Quando se adicionam 5 mL de 0,10 M a cada solução, o pH da água cai várias unidades, enquanto o pH tampão fica constante, conforme mostrado pelo fato de que a coloração do indicador não se alterou.

Figura 18.2 Soluções-tampão.

Exemplo 18.2 pH de uma Solução-tampão

Problema • Qual é o pH de um tampão de ácido acético/acetato de sódio com $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0,700 \text{ M}$ e $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,600 \text{ M}$?

Estratégia • Conhecendo as concentrações do ácido fraco e de sua base conjugada, assim como K_a , podemos calcular a concentração do íon hidrônio.

Solução • Escreva uma equação balanceada para a ionização do ácido acético e construa uma tabela IVE.

Equação	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$
Inicial (M)	0,700 0 0,600
Varição (M)	-x +x +x
Equilíbrio (M)	0,700 - x x 0,600 + x

A expressão da constante de equilíbrio apropriada é:

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0,600 + x)}{0,700 - x}$$

Conforme foi explicado no Exemplo 18.1, o valor de x será muito pequeno se comparado a 0,700 ou 0,600; portanto, podemos usar a expressão “aproximada” para encontrar x , a concentração de íons hidrônio.

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0,600)}{0,700}$$

$$x = 2,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2,1 \times 10^{-5}) = 4,68$$

Comentário • O pH do tampão tem um valor entre o pH de ácido acético 0,700 M (2,45) e de acetato de sódio 0,600 M (9,26).

Exercício 18.3 pH de uma Solução-tampão

Qual é o pH de uma solução-tampão composta de ácido fórmico (HCO_2H) 0,50 M e formato de sódio (NaHCO_2) 0,70 M?

EXPRESSÕES GERAIS PARA SOLUÇÕES-TAMPÃO

No Exemplo 18.2, determinamos a concentração de íons hidrônio da solução-tampão ácido acético/ion acetato, resolvendo para x na equação

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0,600)}{0,700}$$

Se rearranjarmos essa equação, obteremos uma equação muito útil, que poderá ajudar a compreender melhor como um tampão funciona.

• Soluções-tampão

Você verá que, em geral, é útil considerar todas as soluções-tampão como se fossem compostas de um ácido fraco e sua base conjugada. Suponha, por exemplo, que um tampão seja composto da base fraca amônia e seu ácido conjugado, o íon amônio. A concentração de íons hidrônio pode ser encontrada a partir da Equação 18.1, considerando-se que o tampão é composto do ácido fraco NH_4^+ e sua base conjugada, NH_3 .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \times K_a$$

Isto é, a concentração do íon hidrogênio na solução-tampão ácido acético/ion acetato é dada pela proporção das concentrações de ácido e da base conjugada, multiplicadas pela constante de ionização do ácido. Na verdade, essa expressão é verdadeira para todas as soluções-tampão baseadas em um ácido fraco e sua base conjugada.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]} \times K_a \quad (18.1)$$

É conveniente usar sempre a Equação 18.1 com uma forma diferente. Se tomarmos o logaritmo negativo de ambos os lados da equação, teremos:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \left\{ -\log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]} \right\} + (-\log K_a)$$

Sabe-se que $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ é definido como pH e que $-\log K_a$ equivale a $\text{p}K_a$ (Seções 17.3 e 17.4). Além disso, uma vez que

$$-\log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]} = +\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

a equação acima pode ser reescrita como

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \quad (18.2)$$

Essa equação é conhecida como a **equação de Henderson-Hasselbalch**.

Ambas as Equações, 18.1 e 18.2, mostram que o pH de uma solução-tampão é controlado por dois fatores: pela força do ácido (expressa por K_a ou $\text{p}K_a$) e as quantidades relativas de base conjugada e ácido. O pH da solução-tampão é estabelecido principalmente pelo valor de K_a ou $\text{p}K_a$, e o pH é ajustado ao se adaptar a proporção entre o ácido e a base conjugada.

Quando as concentrações de base conjugada e ácido são as mesmas em uma solução, a razão $[\text{base conjugada}]/[\text{ácido}]$ é 1. O log de 1 é zero, portanto, $\text{pH} = \text{p}K_a$, nessas condições. Se houver mais base conjugada do que ácido, por exemplo, então $\text{pH} > \text{p}K_a$. Por outro lado, se houver mais ácido do que base conjugada em solução, então, $\text{pH} < \text{p}K_a$.

• A Equação de Henderson-Hasselbalch

Muitos manuais de química enumeram constantes de ionização de ácidos em termos de valores de $\text{p}K_a$, de modo que valores aproximados de pH de possíveis soluções-tampão sejam prontamente aparentes.

Exemplo 18.3 Usando a Equação de Henderson-Hasselbalch

Problema • Ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, 2,00 g) e benzoato de sódio ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$, 2,00 g) são dissolvidos em água suficiente para se obter 1,00 L de solução. Calcule o pH da solução usando a equação de Henderson-Hasselbalch.

Estratégia • A equação de Henderson-Hasselbalch requer o $\text{p}K_a$ do ácido, que pode ser obtido de seu valor K_a (Tabela 17.3 ou o Apêndice H). Você também precisará das concentrações do ácido e da base conjugada.

Solução • O K_a para o ácido benzoico é $6,3 \times 10^{-5}$. Portanto:

$$\text{p}K_a = -\log (6,3 \times 10^{-5}) = 4,20$$

A seguir, precisamos das concentrações do ácido (ácido benzoico) e da base conjugada (ion benzoato):

$$2,00 \text{ g ácido benzoico} \left(\frac{1 \text{ mol}}{122,1 \text{ g}} \right) = 0,0164 \text{ mol ácido benzoico}$$

$$2,00 \text{ g benzoato de sódio} \left(\frac{1 \text{ mol}}{144,1 \text{ g}} \right) = 0,0139 \text{ mol benzoato de sódio}$$

Como o volume da solução é 1,00 L, as concentrações são $[\text{ácido benzoico}] = 0,0164 \text{ M}$ e $[\text{benzoato de sódio}] = 0,0139 \text{ M}$. Assim, usando a Equação 18.2, temos:

$$\text{pH} = 4,20 + \log \frac{0,0139}{0,0164} = 4,20 + \log(0,848) = 4,13$$

Comentário • O pH é menor que o pK_a porque a concentração do ácido é maior do que a concentração da base conjugada (a razão entre as concentrações de base conjugada e ácido é menor do que 1).

Exercício 18.4 Usando a Equação de Henderson-Hasselbalch

Use a equação de Henderson-Hasselbalch para calcular o pH de 1,00 L de uma solução-tampão contendo 15,0 g de NaHCO_3 e 18,0 g de Na_2CO_3 . (Considere esse tampão como uma solução do ácido fraco HCO_3^- tendo CO_3^{2-} como sua base conjugada.)

PREPARANDO SOLUÇÕES-TAMPÃO

Uma solução-tampão deve atender a dois requisitos:

- **Controle de pH:** Ela deve controlar o pH no valor desejado. A equação para a concentração de íons hidrônio em um tampão mostra como isso pode ser feito.

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

Primeiro, deve ser escolhido um ácido cujo pK_a , ou K_a , esteja próximo do valor de pH pretendido (ou $[\text{H}_3\text{O}^+]$). Em seguida, o valor exato de pH (ou $[\text{H}_3\text{O}^+]$) é obtido ajustando-se a razão entre ácido e base conjugada. (O Exemplo 18.4 ilustra essa abordagem.)

- **Capacidade de tamponamento:** O tampão deve ter a capacidade de controlar o pH depois da adição de quantidades razoáveis de ácido e base. Isto é, a concentração de ácido acético e acetato de sódio em um tampão ácido acético/acetato, por exemplo, deve ser suficiente para consumir todos os íons hidróxido adicionados (Exemplo 18.4). Tampões são geralmente preparados na forma de soluções 0,10 – 1,0 M dos reagentes. Entretanto, é possível exceder a capacidade de tamponamento se uma quantidade muito grande de ácido ou base forte for adicionada.

Exemplo 18.4 Preparando uma Solução-tampão

Problema • Você deseja preparar 1,0 L de uma solução-tampão com $\text{pH} = 4,30$. Uma lista de ácidos possíveis (e suas bases conjugadas) é:

Ácido	Base Conjugada	K_a	$\text{p}K_a$
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2 \times 10^{-2}$	1,92
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,8 \times 10^{-11}$	10,32

Qual combinação deve ser selecionada e qual deve ser a razão entre ácido e base conjugada?

Estratégia • Use a equação geral para um tampão (Equação 18.1) ou a equação de Henderson-Hasselbalch (Equação 18.2). A Equação 18.1 informa que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ deveria ser próxima ao valor de K_a do ácido, e a Equação 18.2 diz que o pH deve ser próximo do valor de $\text{p}K_a$ do ácido. Isso definirá qual ácido você deverá usar.

Tendo decidido qual ácido usar, converta o pH a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ para usar a Equação 18.1. Se usar a Equação 18.2, use o valor de $\text{p}K_a$ do ácido na tabela. Por fim, calcule a razão entre ácido e base conjugada.

Solução • A concentração de íons hidrônio do tampão é determinada a partir do pH desejado.

$$\text{pH} = 4,30, \text{ portanto } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,30} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Dos ácidos dados, somente o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) tem valor de K_a próximo da $[\text{H}_3\text{O}^+]$ desejada (ou um $\text{p}K_a$ próximo do pH de 4,30). Agora, você precisa apenas ajustar a razão $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ para obter a concentração de íons hidrônio desejada.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} (1,8 \times 10^{-5})$$

Rearranje essa equação para encontrar a razão $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$.

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{5,0 \times 10^{-5}}{1,8 \times 10^{-5}} = \frac{2,8 \text{ mol/L}}{1,0 \text{ mol/L}}$$

Se você adicionar 0,28 mol de ácido acético e 0,10 mol de acetato de sódio (ou qualquer outro par de quantias molares com a razão 2,8/1) a água suficiente para fazer 1,0 L de solução, a solução-tampão terá um pH de 4,30.

Comentário • Se preferir usar a Equação de Henderson-Hasselbalch, terá:

$$\begin{aligned}\text{pH} = 4,30 &= 4,74 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \\ \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} &= 4,30 - 4,74 = -0,44 \\ \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} &= 10^{-0,44} = 0,36\end{aligned}$$

A razão entre base conjugada e ácido, $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$, é 0,36. A recíproca dessa razão, $\{= [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 1/0,36\}$, é 2,8. Este é o mesmo resultado obtido usando a Equação 18.1.

Exercício 18.5 Preparando uma Solução-tampão

Usando uma solução-tampão de ácido acético/acetato de sódio, que razão entre ácido e base conjugada você necessita para manter o pH em 5,00? Explique como prepararia essa solução.

O Exemplo 18.4 ilustra um ponto muito importante a respeito de soluções-tampão. A concentração de íons hidrônio depende não apenas do valor de K_a para o ácido, mas também da razão entre as concentrações de ácido e da base conjugada. Porém, embora expressemos esses valores em termos de concentrações de reagentes, é o *número relativo de mols de ácido e base conjugada que é importante para determinar o pH de uma solução-tampão*. Como ambos os reagentes estão dissolvidos na mesma solução, suas concentrações dependem do mesmo volume de solução. No Exemplo 18.4, a razão 2,8/1 entre ácido acético e acetato de sódio implica que 2,8 vezes a quantidade de mols de ácido acético que foram dissolvidos por litro, assim como a quantidade de mols de acetato de sódio.

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = \frac{2,8 \text{ mol CH}_3\text{CO}_2\text{H/L}}{1,0 \text{ mol CH}_3\text{CO}_2^-/\text{L}} = \frac{2,8 \text{ mol CH}_3\text{CO}_2\text{H}}{1,0 \text{ mol CH}_3\text{CO}_2^-}$$

Ao dividirmos uma concentração pela outra, os volumes “cancelam-se”, isso significa que somente precisamos nos certificar de que a razão entre os mols de ácido e os mols de base conjugada seja de 2,8 para 1,0 neste exemplo. O ácido e sua base conjugada poderiam ter sido dissolvidos em qualquer quantia razoável de água. Isso também significa que a *diluição de uma solução-tampão não altera seu pH*. Soluções-tampão comerciais são frequentemente comercializadas como reagentes secos pré-misturados. Para usá-las, somente é preciso misturar os reagentes em um volume de água pura (Figura 18.3).

• Como um Tampão Mantém o pH?

Agora vamos explorar quantitativamente a maneira pela qual determinada solução-tampão é capaz de manter o pH de uma solução quando da adição de pequena quantia de ácido forte.

Dica de Solução de Problemas 18.1

Soluções-tampão

A seguir temos um resumo dos aspectos importantes das soluções-tampão:

- Um tampão resiste a mudanças de pH quando se adicionam pequenas quantias de ácido ou base forte.
- Um tampão contém um ácido fraco e sua base conjugada.
- A concentração de íons hidrônio de uma solução-tampão pode ser calculada por meio da Equação 18.1.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]} \times K_a$$

(continua)

(continuação)

- ou o pH pode ser determinado por meio da Equação de Henderson-Hasselbalch (Equação 18.2).
- O pH depende primariamente do K_a do ácido fraco e secundariamente das quantias relativas de ácido e base conjugada.
 - O ácido fraco de um tampão consome base que seja adicionada, e a base conjugada consome ácido que seja adicionado. Essas reações afetam as quantias relativas de ácido fraco e sua base conjugada. Como essa razão tem somente efeito secundário sobre o pH, este se mantém em um nível relativamente constante.
 - O tampão deve ter capacidade suficiente para reagir com quantidades apreciáveis de ácido ou base adicionadas.

COMO UMA SOLUÇÃO-TAMPÃO MANTÉM O pH?

Agora vamos explorar quantitativamente como uma dada solução-tampão mantém o pH de uma solução pela adição de uma pequena quantidade de ácido forte.

Exemplo 18.5 Como uma Solução Mantém o pH?

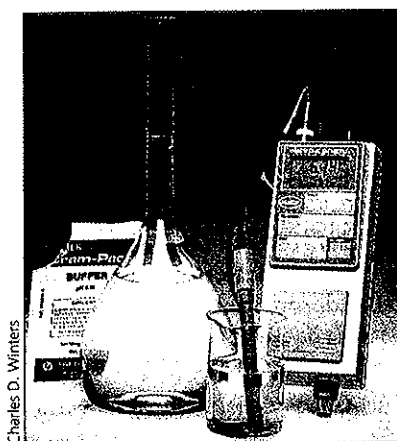


Figura 18.3 Uma solução-tampão comercial. O ácido e a base conjugada sólidos são misturados com água para dar uma solução com o pH indicado. A quantidade de água utilizada não afeta o pH, porque a razão [ácido]/[base conjugada] não depende do volume de solução. (Contudo, se for adicionada água em demasia, as concentrações do ácido e da base conjugada serão baixas e a capacidade do tampão poderá ser excedida. Como vimos, as soluções-tampão geralmente têm concentrações de soluto entre 0,1 M a 1,0 M.)

Problema • Qual é a variação do pH quando 1,00 mL de HCl 1,00 M é adicionado a (1) 1,000 L de água pura e (2) 1,000 L de um tampão ácido acético/acetato de sódio com $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0,700 \text{ M}$ e $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,600 \text{ M}$. (Exemplo 18.2; o pH desse tampão ácido acético/ion acetato foi determinado como 4,68.)

Estratégia • HCl é um ácido forte, portanto consideramos somente o fato de que ele se ioniza completamente, fornecendo íons H_3O^+ . A Parte 1 envolve duas etapas: (a) Encontrar a concentração de H_3O^+ , quando da diluição de 1,00 mL de ácido a 1,000 L; (b) Converter o valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ da solução diluída em pH.

A Parte 2 envolve três etapas: (a) Um cálculo estequiométrico para determinar como as concentrações de ácido e base conjugada variam quando da adição de H_3O^+ ; (b) Um cálculo de equilíbrio para determinar $[\text{H}_3\text{O}^+]$ em uma solução-tampão na qual as concentrações de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e CH_3CO_2^- são ligeiramente alteradas devido à reação de CH_3CO_2^- com o H_3O^+ adicionado; (c) Converter $[\text{H}_3\text{O}^+]$ em pH.

Solução

Parte 1. Adição de HCl à Água Pura

Aqui, 1,00 mL de HCl 1,00 M representa 0,00100 mol de ácido. Se essa quantidade é adicionada a 1,000 L de água pura, a concentração de H_3O^+ da água muda de 10^{-7} M para 10^{-3} M .

$$\begin{aligned} c_1 \times V_1 &= c_2 \times V_2 \\ (1,00 \text{ M})(0,00100 \text{ L}) &= c_2 \times (1,00 \text{ L}) \\ c_2 &= [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ na solução diluída} = 1,00 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

e, portanto, o pH cai de 7 para 3.

Parte 2. Adição de Ácido a um Tampão Ácido Acético/Acetato de Sódio

HCl é um ácido forte que é 100% ionizado em água e fornece H_3O^+ , que reage completamente com a base (o íon acetato) em solução de acordo com a seguinte equação:



	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ do HCl Adicionado	$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ do Tampão	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ do Tampão
Quantia inicial de ácido ou base (mol = $c \times V$)	0,00100	0,600	0,700
Variação (mol)	-0,00100	-0,00100	+0,00100
Depois da reação (mol)	0	0,599	0,701
Concentrações depois da reação ($c = \text{mol}/V$)	0	0,598	0,700

Uma vez que o HCl adicionado reage *completamente* com íons acetato para formar ácido acético, a solução, depois dessa reação (com $V = 1,001 \text{ L}$), é novamente um tampão contendo apenas o ácido fraco e seu sal. Agora só precisamos usar a Equação 18.1 (ou a Equação de Henderson-Hasselbalch) para encontrar $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e o pH da solução-tampão, como nos exemplos 18.2 e 18.3.

Equação	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$
Inicial (M)	0,701 0 0,598
Varição (M)	$-x$ $+x$ $+x$
Equilíbrio (M)	$0,701 - x$ x $0,598 + x$

Como de costume, fazemos a aproximação que x , a quantia de H_3O^+ formada pela ionização do ácido acético na presença do íon acetato, é muito pequeno se comparado com 0,701 M ou 0,598 M. Utilizando a Equação 18.1 podemos calcular um pH de 4,68.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \times K_a = \left(\frac{0,701 \text{ mol/L}}{0,598 \text{ mol/L}} \right) (1,8 \times 10^{-5}) = 2,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,68$$

Comentário • Dentro do número permitido de algarismos significativos, o pH *não muda* na solução depois da adição de HCl. Ainda que tenha variado em 4 unidades quando 1 mL de HCl 1,0 M foi adicionado a 1,0 L de água pura.

Exercício 18.6 Soluções-tampão

Calcule o pH de 0,500 L de uma solução-tampão composta de ácido fórmico (HCO_2H) 0,50 M e formato de sódio (NaHCO_2) 0,70 M antes e depois da adição de 10,0 mL de HCl 1,0 M.

18.3 Titulações Ácido-Base

A *titulação* é uma das maneiras mais importantes de se determinar com precisão a quantidade de um ácido, de uma base ou de outra substância em uma mistura, ou de se determinar a pureza de uma substância. Você aprendeu a executar cálculos estequiométricos envolvidos em titulações no Capítulo 5, (Seção 5.10, vol. 1). No Capítulo 17, descrevemos os seguintes aspectos importantes a respeito das reações ácido-base (Seção 17.6):

- O pH no ponto de equivalência de uma titulação ácido forte/base forte é 7. A solução, no ponto de equivalência, é verdadeiramente “neutra” *somente* quando um ácido forte é titulado com uma base forte, e vice-versa.
- Se a substância que é titulada for um ácido fraco ou uma base fraca, então o pH no ponto de equivalência não será 7 (Tabela 17.5).
 - (a) Ácido fraco titulado com base forte \rightarrow pH > 7 no ponto de equivalência devido à base conjugada do ácido fraco.
 - (b) Base fraca titulada com ácido forte \rightarrow pH < 7 no ponto de equivalência devido ao ácido conjugado da base fraca.

Conhecer as soluções-tampão e saber como funcionam ajudará, agora, a compreender melhor como o pH se altera durante uma reação ácido-base.

• Ponto de Equivalência

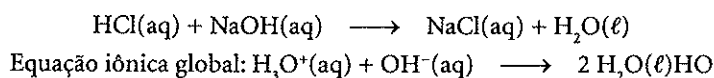
O ponto de equivalência de uma reação é o ponto no qual um reagente é completamente consumido pela adição de outro reagente.

• Titulações Ácido Fraco/Base Fraca

Titulações que combinam um ácido fraco e uma base fraca não são geralmente feitas porque o ponto de equivalência não pode ser determinado precisamente.

TITULAÇÃO DE UM ÁCIDO FORTE COM UMA BASE FORTE

A Figura 18.4 ilustra o que ocorre com o pH à medida que NaOH 0,100 M é lentamente adicionado a 50,0 mL de HCl 0,100 M.



Vamos nos concentrar em quatro regiões deste gráfico:

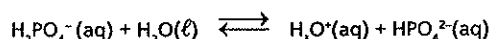
- pH da solução inicial
- pH à medida que NaOH é adicionado à solução de HCl antes do ponto de equivalência

PERSPECTIVAS EM QUÍMICA

Os Tampões em Bioquímica

A manutenção do pH é vital para as células de todos os organismos vivos, porque a atividade das enzimas é influenciada pelo pH. A principal proteção contra as perigosas alterações de pH nas células é proporcionada pelos sistemas-tampão. O pH intracelular da maioria das células é mantido dentro de uma faixa entre 6,9 e 7,4. Dois importantes sistemas-tampão biológicos controlam o pH nesta faixa: o sistema fosfato ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$) e o sistema bicarbonato/ácido carbônico ($\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$).

Os íons fosfato são abundantes nas células, seja como íons em si seja como importantes substituintes em moléculas orgânicas. O mais importante é que o $\text{p}K_a$ para os íons H_2PO_4^- é 7,21, que está muito próximo do valor mais alto da faixa normal de pH.



Se o tampão deve controlar o pH em cerca de 7,4, a razão entre HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- deverá ser de 1,58.

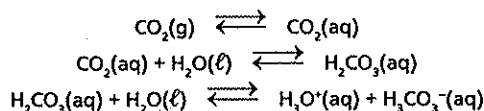
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$7,4 = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx 1,5$$

Uma típica concentração global de fosfato em uma célula ($[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$) é $2,0 \times 10^{-2}$ M. Você pode calcular que $[\text{HPO}_4^{2-}]$ deverá ser cerca de $1,2 \times 10^{-2}$ M e $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ deve ser aproximadamente igual a $7,7 \times 10^{-3}$ M.

O tampão bicarbonato/ácido carbônico é importante no plasma sanguíneo. Aqui, três equilíbrios químicos são importantes.



A constante de equilíbrio global para a segunda e a terceira etapas é $\text{p}K_{\text{global}} = 6,3$, a 37°C , que é a temperatura do corpo humano. Assim,

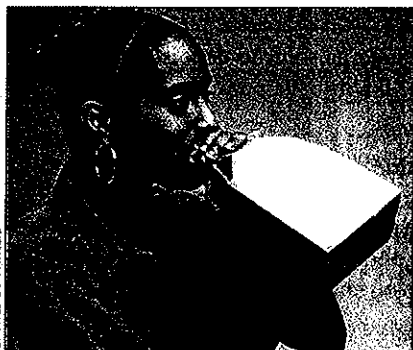
$$7,4 = 6,3 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$$

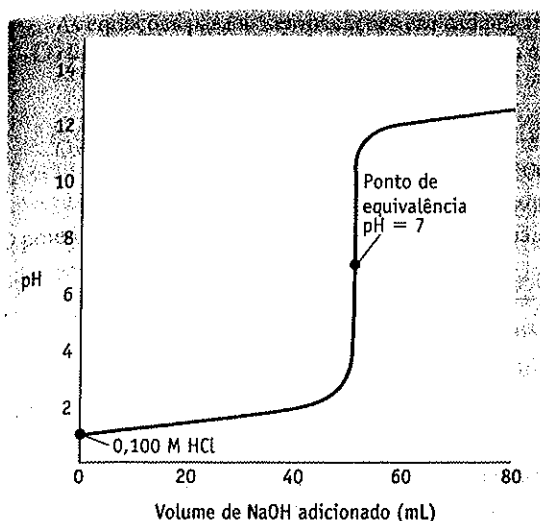
Embora o valor de $\text{p}K_{\text{global}}$ seja cerca de 1 unidade de pH diferente do pH do sangue, a pressão parcial natural do CO_2 nos alvéolos dos pulmões (aproximadamente 40 mm de Hg) é suficiente para manter o $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ a cerca de $1,2 \times 10^{-3}$ M, e o $[\text{HCO}_3^-]$, a cerca de $1,5 \times 10^{-2}$ M.

Se o pH do sangue aumenta acima de 7,45, é possível desenvolver uma condição chamada *alcalose*. Esse problema pode surgir por causa da hiperventilação, de ansiedade em excesso ou de deficiência de oxigênio, em altitudes elevadas. Por fim, esse problema pode levar à superexcitação do sistema nervoso central, espasmos musculares, convulsões e até mesmo à morte. Uma forma de tratar a alcalose aguda é respirar dentro de um saco de papel. O CO_2 que a pessoa exala é reciclado, por isso, ele aumenta o nível de CO_2 do sangue e estabelece um equilíbrio acima da mudança para a direita, aumentando, assim, a concentração do íon hidrônio.

A acidose é o oposto da alcalose. Essa condição pode ocorrer a partir da exalação inadequada do CO_2 . A acidose pode ser revertida respirando-se rápida e profundamente. Duplicar a velocidade da respiração aumenta o pH do sangue em cerca de 0,23 unidades.

Charles D. Winters





50,0 mL of 0,100 M HCl titulados
com 0,100 M NaOH

Quantia de base adicionada	pH
100,0	12,52
80,0	12,36
60,0	11,96
55,0	11,68
51,0	11,00
50,0	7,00
49,0	3,00
48,0	2,69
45,0	2,28
40,0	1,95
20,0	1,37
10,0	1,18
0,0	1,00
quantia muito grande	13,00 (máximo)

Figura 18.4 Variação de pH quando um ácido forte é titulado com uma base forte. Nesse caso, 50,0 mL de 0,100 M HCl são titulados com 0,100 M NaOH. O pH no ponto de equivalência é 7,0 para a reação de um ácido fraco com uma base fraca.

- pH no ponto de equivalência
- pH depois do ponto de equivalência

Antes do início da titulação, a solução é 0,100 M em HCl, portanto o pH é 1,000. À medida que NaOH é adicionado à solução de ácido, a quantia de HCl diminui, e o ácido restante está dissolvido em um volume cada vez maior de solução. Assim, $[H_3O^+]$ diminui e o pH aumenta lentamente. Como exemplo, determinemos o pH após a adição de 10,0 mL de NaOH 0,100 M a 50,0 mL de HCl 0,100 M.

Aqui, construiremos uma tabela para listar as quantias de ácido e base antes da reação, as variações nessas quantias e as quantias restantes no final da reação. Não se esqueça de que o volume da solução ao final da reação é a soma dos volumes de NaOH e HCl (60,0 mL ou 0,0600 L, nesse caso).

	$H_3O^+(aq)$	+	$OH^-(aq)$	\longrightarrow	$2 H_2O(l)$
Quantia inicial (mol = $c \times V$)	0,00500		0,00100		
Variação (mol)	-0,00100		-0,00100		
Após a reação (mol)	0,00400		0		
Após a reação ($c = \text{mol}/V$)	0,00400 mol/0,0600 L = 0,0667 M		0		

Depois de se adicionar 10,0 mol de NaOH, a solução final tem concentração de íons hidrônio de 0,0667 M. O pH é:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (0,0667) = 1,176$$

Quando 49,5 mL de base são adicionados, isto é, logo antes do ponto de equivalência, pode-se usar a mesma abordagem para mostrar que:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (5,0 \times 10^{-4}) = 3,3$$

A solução que está sendo titulada ainda é bastante ácida, mesmo estando muito próxima do ponto de equivalência.

O pH do ponto de equivalência em qualquer titulação ácido-base é dado como sendo o ponto médio da porção vertical da curva de pH versus volume de titulante. (O titulante é a substância sendo adicionada durante a titulação.) Na titulação HCl/NaOH ilustrada na Figura 18.4 pode-se ver que o pH aumenta muito rapidamente próximo ao ponto de equivalência. Na verdade, nesse caso o pH aumenta em sete unidades (a concentração de H_3O^+ aumenta por um fator de dez milhões!) quando se adiciona apenas uma ou duas gotas de solução de NaOH, e o ponto médio da porção vertical da curva corresponde a um pH de 7:

O pH da solução no ponto de equivalência em uma reação ácido forte/base forte é sempre 7 (a 25 °C), porque a solução contém um sal neutro.*

* Trata-se de uma expressão infeliz do autor. Todo sal é neutro em termos de neutralidade elétrica. Neste caso, o correto seria dizer que "a solução contém um sal cujos íons não afetam o pH." (NRT)

Depois que todo o HCl foi consumido e um mínimo excesso de NaOH é adicionado, a solução será básica e o pH continuará a aumentar lentamente à medida que mais NaOH for adicionado (e o volume da solução aumenta). Por exemplo, se calcularmos o pH da solução depois da adição de 55,0 mL de NaOH 0,100 M a 50,0 mL de HCl 0,100 M, encontraremos:

	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	\longrightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Quantia inicial (mol = cV)	0,00500		0,00550		
Variação (mol)	-0,00500		-0,00500		
Após a reação (mol)	0		0,00050		
Após a reação ($c = \text{mol}/V$)	0		0,00050 mol/0,1050 L = 0,0048 M		

Nesse momento, a solução final tem concentração de íons hidróxido de 0,0048 M. O pH é:

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - \log(0,0048)$$

$$\text{pH} = 14,00 - 2,32 = 11,68$$

Exercício 18.7 Titulação de um Ácido Forte com uma Base Forte

Qual é o pH depois que 25,0 mL de NaOH 0,100 M são adicionados a 50,0 mL de HCl 0,100 M? Qual é o pH depois da adição de 50,50 mL de NaOH?

Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Forte

A titulação de um ácido fraco com uma base forte é um pouco diferente da titulação ácido forte/base forte. Observe cuidadosamente a curva da titulação de 100,0 mL de ácido acético 0,100 M com NaOH 0,100 M (Figura 18.5).



Vamos nos concentrar em três pontos importantes dessa curva:

- *O pH antes do início da titulação.* O pH antes da adição de qualquer base pode ser calculado a partir do valor de K_a do ácido fraco e de sua concentração (Exemplo 17.5).
- *O pH no ponto de equivalência.* No ponto de equivalência, a solução contém apenas acetato de sódio, com $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e NaOH tendo sido completamente consumidos. O pH é controlado pelo íon acetato, a base conjugada do ácido acético (Tabela 17.5, página 720).
- *O pH no ponto médio (metade do ponto de equivalência) da titulação.* Este é um ponto importante, porque aqui o pH é igual ao $\text{p}K_a$ do ácido fraco, uma conclusão que será discutida mais detalhadamente, a seguir.

À medida que NaOH é adicionado ao ácido acético, por exemplo, a base é consumida e acetato de sódio é produzido. Assim, em cada ponto entre o início da titulação (quando apenas o ácido acético está presente) e o ponto de equivalência (quando apenas acetato de sódio está presente), a solução contém tanto ácido acético como seu sal, o acetato de sódio. Esses são os componentes de uma *solução-tampão*, e a concentração de íons hidrônio pode ser determinada usando-se a Equação 18.1 ou a Equação 18.2. Portanto, entre o ponto inicial e o ponto de equivalência,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{ácido fraco restante}]}{[\text{base conjugada produzida}]} \times K_a \quad (18.3)$$

ou

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada produzida}]}{[\text{ácido fraco restante}]} \quad (18.4)$$

O fato de um *tampão* estar presente em qualquer ponto entre o início da titulação e o ponto de equivalência é a razão pela qual o pH da solução aumenta mais lentamente depois que alguns mililitros do titulante foram adicionados.

O que acontece quando *exatamente* metade do ácido foi consumido pela base? Metade do ácido (por exemplo, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) foi convertido a base conjugada (CH_3CO_2^-), e resta metade. Assim, a concentração de ácido fraco restante é igual à concentração de base conjugada produzida $\{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]\}$. Utilizando a Equação 18.3 ou a 18.4, verificamos que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (1) \times K_a \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log(1)$$

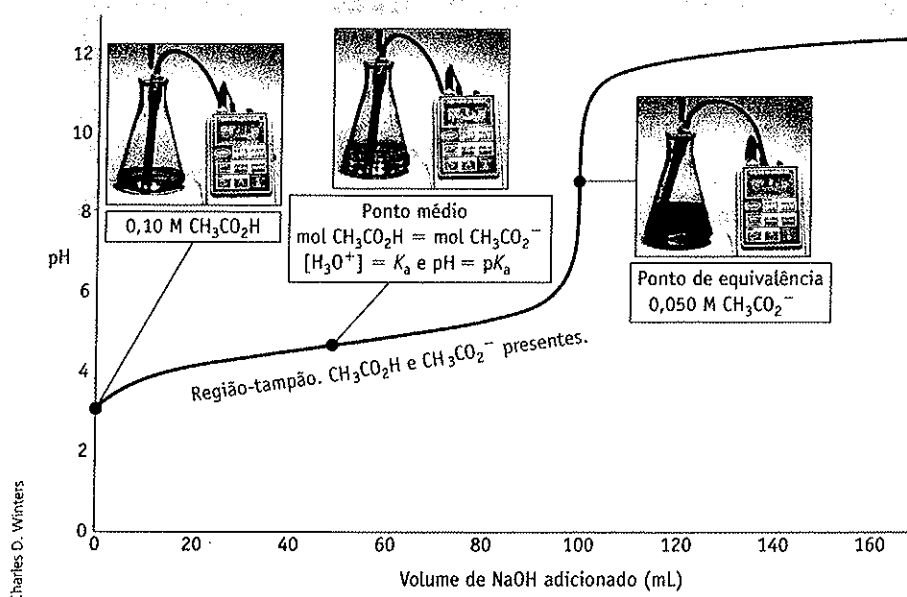


Figura 18.5 A variação de pH durante a titulação de um ácido fraco com uma base forte. Aqui, 100,0 mL de ácido acético 0,100 M são titulados com NaOH 0,100 M. Observe especialmente que: (a) o ácido acético é um ácido fraco. O pH da solução original é 2,87; (b) o pH no ponto em que metade do ácido reagiu com a base é igual ao pK_a do ácido ($pH = pK_a = 4,74$); (c) no ponto de equivalência, a solução consiste em íons acetato, uma base fraca. Portanto, a solução é básica, com um pH de 8,72.

Como $\log 1 = 0$, chegamos à seguinte conclusão geral:

No ponto médio da titulação de um ácido fraco com uma base forte

$$[H_3O^+] = K_a \quad \text{e} \quad pH = pK_a \quad (18.5)$$

No caso específico da titulação de ácido acético com uma base forte, $[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ no ponto médio, e portanto o pH é 4,74. Isso é igual ao pK_a do ácido acético.

Exemplo 18.6 Titulação de Ácido Acético com Hidróxido de Sódio

Problema • Qual é o pH da solução depois que 90,0 mL de NaOH 0,100 M foram adicionados a 100,0 mL de ácido acético 0,100 M? (Figura 18.5.)

Estratégia • Este problema é como o Exemplo 18.1. Ele envolve duas etapas principais: (a) um cálculo estequiométrico para encontrar a quantidade de ácido restante e a quantidade de base conjugada formada depois da adição de NaOH, e (b) um cálculo de equilíbrio para determinar $[H_3O^+]$ em uma solução-tampão em que as quantias de CH_3CO_2H e $CH_3CO_2^-$ são conhecidas a partir da primeira parte dos cálculos.

Solução • Vamos calcular primeiro as quantias de reagentes antes da reação (= concentração \times volume) e, então, utilizar os princípios de estequiometria para calcular as quantias de reagentes e produtos depois da reação.

Equação	CH_3CO_2H	$+ OH^-$	\longrightarrow	$CH_3CO_2^-$	$+ H_2O$
Inicial (mol)	0,0100	0,00900		0	
Variação (mol)	-0,00900	-0,00900		+0,00900	
Após a reação (mol)	0,0010	0		0,00900	

A razão entre as quantidades (mols) de ácido e sua base conjugada é igual à razão entre suas concentrações. Assim, podemos usar as quantias de ácido fraco restante e a base conjugada formada para encontrar o pH a partir da Equação 18.3 (onde usamos quantias e não concentrações).

$$[H_3O^+] = \frac{\text{mol } CH_3CO_2H}{\text{mol } CH_3CO_2^-} \times K_a = \left(\frac{0,0010 \text{ mol}}{0,0090 \text{ mol}} \right) (1,8 \times 10^{-5}) = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$pH = -\log (2,0 \times 10^{-6}) = 5,70$$

O pH é 5,70, o que está de acordo com a Figura 18.5.

Comentário • Se você usar a Equação de Henderson-Hasselbalch (18.2), a solução será:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{mol CH}_3\text{CO}_2^-}{\text{mol CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 4,75 + \log \frac{0,009}{0,001}$$

$$\text{pH} = 4,74 + 0,95 = 5,69$$

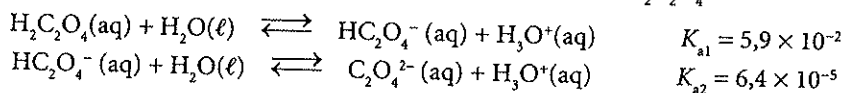
Por fim, observe que o pH obtido (5,69) é apropriado para um ponto depois do ponto médio (4,74), mas antes do ponto de equivalência (8,72).

Exercício 18.8 Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Forte

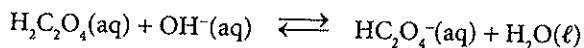
A titulação de ácido acético 0,100 M com NaOH 0,100 M é descrita no texto. Qual é o pH da solução depois que 35,0 mL da base foram adicionados a 100,0 mL de ácido acético 0,100 M?

TITULAÇÃO DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS FRACOS

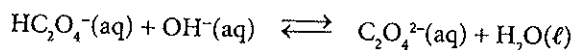
As titulações apresentadas até aqui têm sido para a reação de um ácido monoprótico (HA) com uma base, como NaOH. É possível estender a discussão sobre titulações aos ácidos polipróticos, como o ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



A Figura 18.6 mostra a curva para a titulação de 100 mL de ácido oxálico 0,100 M com NaOH 0,100 M. A primeira subida significativa de pH ocorre depois da adição de 100 mL de base, indicando que o primeiro próton do ácido foi titulado.



Quando o segundo próton do ácido oxálico é titulado, o pH aumenta significativamente outra vez.



O pH no segundo ponto de equivalência é controlado pelo íon, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

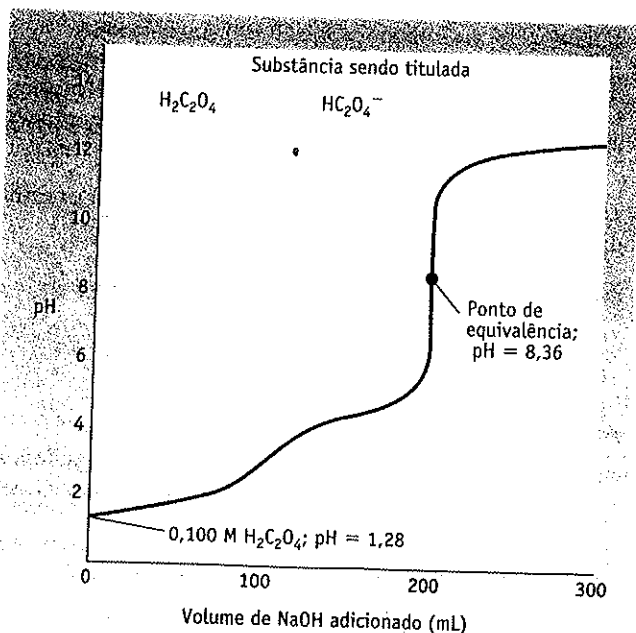
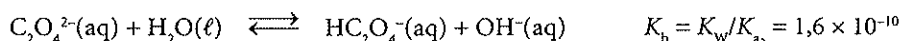


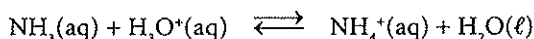
Figura 18.6 Curva de titulação de um ácido diprótico. Curva para a titulação de 100,0 mL de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, um ácido fraco) 0,100 M com NaOH 0,100 M. O primeiro ponto de equivalência (100 mL) ocorre quando o primeiro íon H de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é titulado, e o segundo ponto de equivalência (200 mL) ocorre quando a reação se completa. A curva de pH versus volume de NaOH adicionado mostra um aumento inicial no primeiro ponto de equivalência e outro aumento no segundo ponto de equivalência.



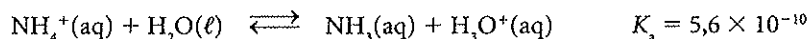
O cálculo do pH no ponto de equivalência indica que ele deveria ser de aproximadamente 8,4, conforme o observado.

TITULAÇÃO DE UMA BASE FRACA COM UM ÁCIDO FORTE

Por fim, é útil que consideremos a titulação de uma base fraca com um ácido forte. A Figura 18.7 ilustra a curva de pH para a titulação de 100,0 mL de NH_3 0,100 M com HCl 0,100 M.



O pH inicial de uma solução 0,100 M de NH_3 é 11,12. Conforme a titulação avança, as espécies importantes em solução são o ácido fraco, NH_4^{+} , e sua base conjugada, NH_3 .



No ponto médio, as concentrações de ácido fraco (NH_4^{+}) e base conjugada (NH_3) são iguais, portanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{[\text{NH}_4^{+}]}{[\text{NH}_3]} \times K_a = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(5,6 \times 10^{-10}) = 9,25$$

À medida que prossegue a adição de HCl a NH_3 , o pH diminui lentamente por causa da ação de tamponamento da combinação $\text{NH}_3/\text{NH}_4^{+}$. Próximo ao ponto de equivalência, entretanto, a solução contém somente o cloreto de amônio, um ácido fraco de Brønsted, e a solução é fracamente ácida.

Exemplo 18.7 Titulação de Amônia com HCl

Problema • Qual é o pH da solução no ponto de equivalência da titulação de 100,0 mL de amônia 0,100 M com HCl 0,100 M? (Figura 18.7.)

Estratégia • Este problema apresenta duas etapas: (a) um cálculo estequiométrico para determinar a concentração de NH_4^{+} no ponto de equivalência, e (b) um cálculo de equilíbrio para determinar $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ em uma solução do ácido fraco NH_4^{+} .

Solução •

Parte 1. Problema de Estequiometria

Aqui estamos titulando 0,0100 mol de NH_3 ($= c \times V$), portanto 0,0100 mol de HCl são necessários. Assim, 100,0 mL de HCl 0,100 M ($= 0,0100$ mol HCl) devem ser usados na titulação.

Equação	NH_3	+	H_3O^{+}	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^{+} + \text{H}_2\text{O}$
Quantia inicial (mol = $c \cdot V$)	0,0100		0		0
Quantia de HCl adicionado (mol)	—		0,0100		—
Variação durante a reação (mol)	−0,0100		−0,0100		+0,0100
Após a reação (mol)	0		0		0,0100
Concentração (mol)	0		0		0,0100 mol 0,200 L = 0,0500 M

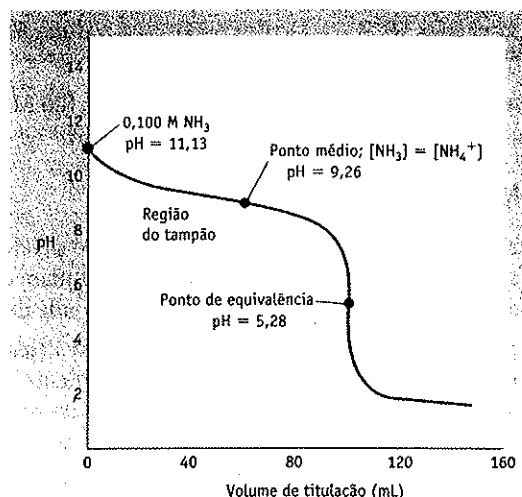


Figura 18.7 Titulação de uma base fraca com um ácido forte. A variação de pH durante a titulação de uma base fraca (100,0 mL de NH_3 0,100 M) com um ácido forte (HCl 0,100 M). O pH a meio caminho do ponto de neutralização é igual ao $\text{p}K_a$ do ácido conjugado (NH_4^{+}) da base fraca (NH_3) ($\text{pH} = \text{p}K_a = 9,26$). No ponto de equivalência a solução contém o íon NH_4^{+} , um ácido fraco, portanto o pH é aproximadamente 5.

Parte 2. Problema de Equilíbrio

Quando o ponto de equivalência é atingido, a solução consiste em NH_4^+ 0,0500 M. O pH é determinado pela ionização desse ácido fraco.

Equação	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
Inicial (M)	0,0500	0	0
Varição (M)	-x	+x	+x
Equilíbrio (M)	0,0500 - x	x	x

Usando K_a para a ionização do ácido fraco NH_4^+ , temos:

$$K_a = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(5,6 \times 10^{-10})(0,0500)} = 5,3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5,28$$

O pH no ponto de equivalência nessa titulação base fraca/ácido forte é de fato ligeiramente ácido, conforme o esperado, de acordo com a Figura 18.7.

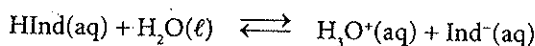
Exercício 18.9 Titulação de uma Base Fraca com um Ácido Forte

Calcule o pH depois que 75,0 mL de HCl 0,100 M são adicionados a 100,0 mL de NH_3 0,100 M. Veja a Figura 18.7.

INDICADORES DE pH

As cores das flores geralmente dependem do pH do meio (página 746). De fato, muitos compostos orgânicos (Figura 18.8), tanto naturais quanto sintéticos, têm cores que mudam em função do pH (Figura 17.2). Isso não apenas adiciona beleza e variedade ao nosso mundo, mas é também uma propriedade útil em química.

Você provavelmente já executou uma titulação ácido-base no laboratório e, antes de iniciá-la, deve ter adicionado um **indicador**. O indicador ácido-base é usualmente um composto orgânico que é, em geral, um ácido fraco ou uma base fraca (semelhante aos corantes antocianinas, das flores (página 746)). Em solução aquosa, a forma ácida está em equilíbrio com sua base conjugada. Abreviando a fórmula da forma ácida do indicador como HInd e a fórmula de sua base conjugada como Ind⁻, podemos escrever a equação de equilíbrio:



• Mauveína, um Corante Sintético

A mauveína, um corante sintético descoberto por Perkin, é um ácido fraco. Veja o Capítulo 11, vol 1.

A importante característica de indicadores ácido-base é que o ácido forma o composto (HInd), apresenta uma cor, e a base conjugada (Ind⁻) apresenta outra (Figura 18.8). Para ver como esses compostos podem ser usados como indicadores do ponto de equivalência, vamos escrever as expressões da constante de equilíbrio usuais para a dependência da concentração de íons hidrônio ou pH em relação à constante de ionização do indicador (K_a) e em relação às quantias relativas de ácido e base conjugada.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \times K_a \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (18.6)$$

Essas equações informam que:

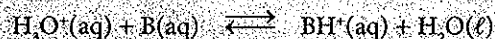
- Quando a concentração de íons hidrônio é equivalente ao valor de K_a (ou quando $\text{pH} = \text{p}K_a$), então $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$.
- Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] > K_a$ (ou $\text{pH} < \text{p}K_a$), então $[\text{HInd}] > [\text{Ind}^-]$.
- Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] < K_a$ (ou $\text{pH} > \text{p}K_a$), então $[\text{HInd}] < [\text{Ind}^-]$.

Agora, vamos aplicar essas conclusões à titulação de um ácido com uma base, usando um indicador cujo valor de $\text{p}K_a$ está na mesma faixa que o pH no ponto de equivalência, na titulação (Figura 18.9). No início da titulação, o pH é baixo e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é alta; a forma ácida do indicador (HInd) predomina. Sua cor é a que observamos. À medida que a titulação progride e o pH aumenta ($[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminui), a concentração da forma ácida HInd diminui, e a concentração da sua base conjugada aumenta

Dica de Solução de Problemas 18.2

Calculando o pH em Vários Estágios de uma Titulação Ácido-Base

A determinação do pH no ponto de equivalência ou antes dele para uma reação ácido-base, envolve várias etapas de cálculo. Não há atalhos. Considere a titulação de uma base fraca, B , com um ácido forte como no Exemplo 18.7. (Os mesmos princípios se aplicam a outras reações ácido-base.)



Etapa 1. Resolva o problema de estequiometria. Até o ponto de equivalência, o ácido é completamente consumido, deixando a solução com uma quantidade de base (B) e seu ácido conjugado (BH^+). Use os princípios de estequiometria para calcular (a) a quantidade de ácido adicionado, (b) a quantidade de base consumida, e (c) a quantidade de ácido conjugado (BH^+) formado.

Etapa 2. Calcule as concentrações de base, $[B]$, e ácido conjugado, $[\text{BH}^+]$, dividindo as quantias pelo volume total de solução. Observe que o volume de solução em qualquer ponto é a soma do volume original de solução de base ao volume de solução de ácido adicionado.

Etapa 3. Calcule o pH antes do ponto de equivalência. Em qualquer ponto antes do ponto de equivalência, a solução é uma solução-tampão porque tanto a base quanto seu ácido conjugado estão presentes. Calcule $[\text{H}_3\text{O}^+]$ usando as concentrações (ou quantias) da Etapa 2 e o valor de K_a para o ácido conjugado da base fraca.

Etapa 4. Calcule o pH no ponto de equivalência. Calcule a concentração de ácido conjugado usando o procedimento das etapas 1 e 2. Use o valor de K_a para o ácido conjugado da base fraca e o procedimento delineado no Exemplo 18.7.

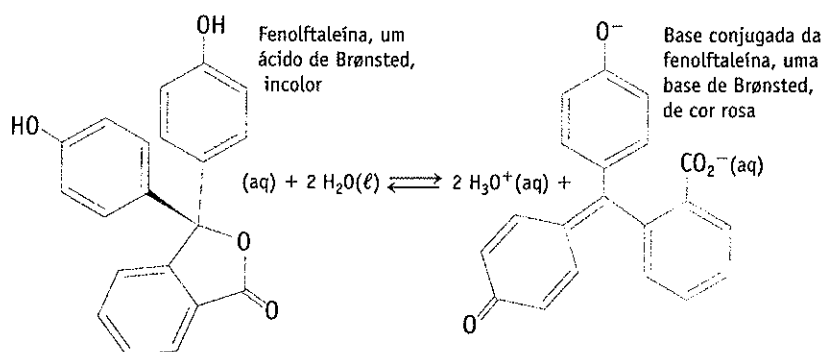
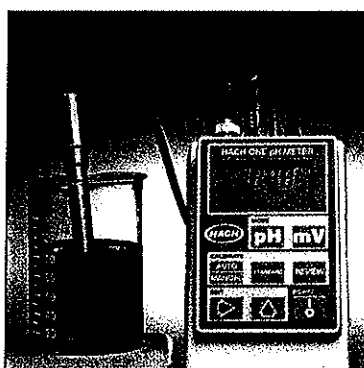
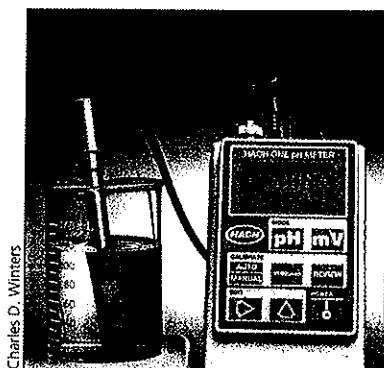


Figura 18.8 Fenolftaleína, um indicador ácido-base comum. A fenolftaleína, um ácido de Brønsted, é incolor. À medida que o pH aumenta, a forma cor-de-rosa da base conjugada predomina, e a cor da solução muda. A mudança de cor é mais facilmente notada por volta de pH 9. Esse corante é comumente utilizado para titulações de ácido forte + base forte, porque a alteração na cor (a aparência de um tom de vermelho) pode ser notada quando o pH está um pouco acima de 7 (Figura 18.4). Para outros corantes indicadores adequados, veja a Figura 18.10.



em solução. Finalmente, quando atingimos o ponto de equivalência, $[\text{Ind}^-]$ é muito maior que $[\text{HInd}]$, e a coloração de Ind^- é observada.

Restam várias questões óbvias a serem respondidas. Se você está tentando analisar um ácido e adiciona um indicador que é um ácido fraco, essa escolha não afetará a análise?

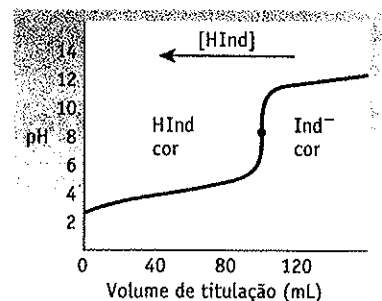


Figura 18.9 A cor do indicador se modifica durante a titulação quando o pK_a de HInd for cerca de 8.

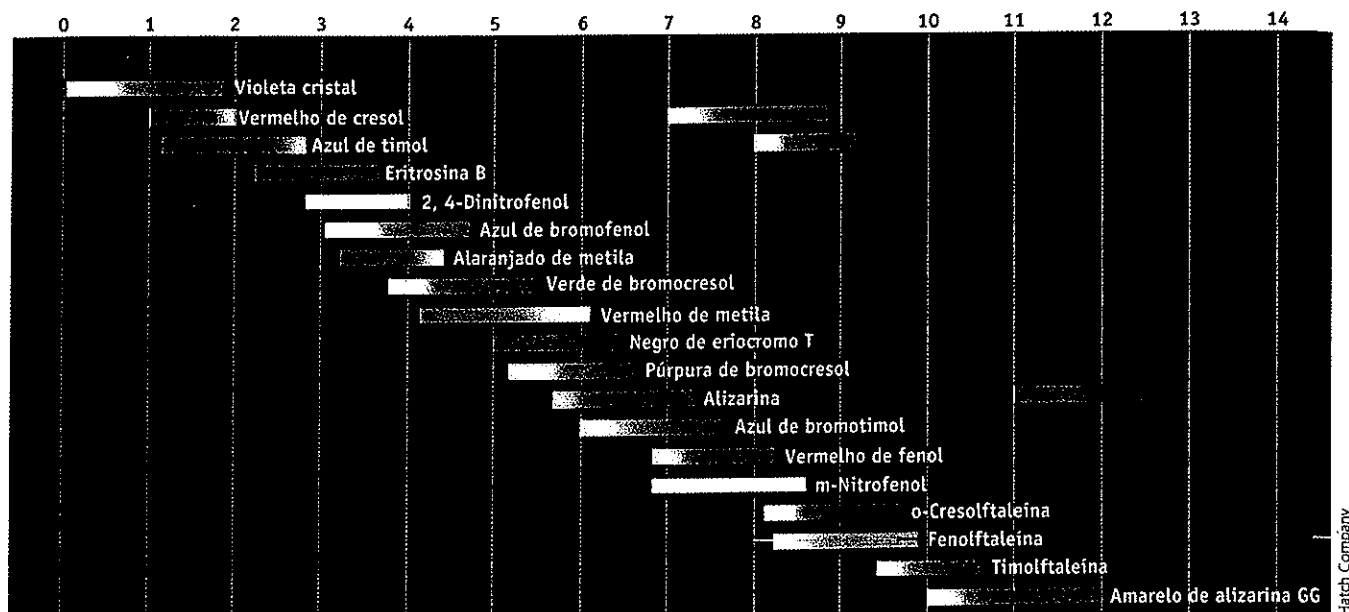


Figura 18.10 Indicadores ácido-base comuns. A mudança de cores ocorre sobre uma cadeia de valores de pH. Note que uns poucos indicadores têm as cores modificadas sobre duas diferentes cadeias de pH.

Lembre-se de que você adiciona apenas uma quantidade mínima de indicador em uma titulação. Embora as moléculas de indicador também reajam com a base à medida que a titulação progride, há tão pouco indicador na solução, que a análise não apresentará nenhum erro significativo.

Outra questão é se você pode determinar precisamente o pH observando a mudança de cor de um indicador. Na prática, sua visão não é tão boa. Em geral, você vê a cor de HInd quando $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ é aproximadamente 10/1, e a cor de Ind^- quando $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ é aproximadamente 1/10. O que significa que a mudança de cor é observada ao longo de uma variação de concentração de íons hidrônio que corresponde a aproximadamente duas unidades de pH. Porém, como você pode observar nas Figuras 18.4-18.7, ao passar pelo ponto de equivalência dessas titulações, o pH varia em até sete unidades.

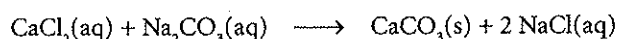
Conforme mostra a Figura 18.10, há grande variedade de indicadores disponíveis; cada um deles muda de cor em um intervalo de pH diferente. Se você está analisando um ácido fraco ou base fraca por titulação, deve escolher um indicador que muda de cor no intervalo de pH que inclui o pH a ser observado no ponto de equivalência. Por exemplo, um indicador que muda de cor no intervalo de $\text{pH } 7 \pm 2$ deve ser usado em uma titulação ácido forte/base forte. Por outro lado, o pH no ponto de equivalência na titulação de um ácido fraco com uma base forte é maior do que 7, e você deve escolher um indicador que muda de cor em um pH próximo ao ponto de equivalência previsto.

Exercício 18.10 Indicadores de pH

Use a Figura 18.10 para decidir qual é o melhor indicador a ser usado na titulação de NH_3 com HCl mostrada na Figura 18.7.

18.4 Solubilidade de Sais

Reações de precipitação (Seção 5.2, Capítulo 5, vol. 1) são reações de troca em que um dos produtos é um composto insolúvel em água, como CaCO_3 :



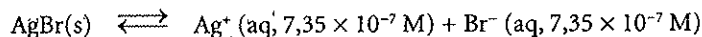
isto é, um composto que apresenta solubilidade em água menor do que 0,01 mol de material dissolvido por litro de solução (Figura 18.11).

Como você consegue prever se uma reação resultará em um produto insolúvel?

No Capítulo 5, vol. 1, apresentamos algumas diretrizes para prever a solubilidade (Figura 5.3) e mencionamos alguns minerais importantes que são insolúveis em água. Agora, queremos fazer nossas estimativas de solubilidade de forma mais quantitativa e explorar as condições sob as quais alguns compostos precipitam-se e outros não.

CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE, K_{ps}

O brometo de prata, AgBr, é usado em filmes fotográficos (Figura 18.11c). Se um pouco de AgBr é colocado em água, uma quantidade mínima do composto dissolve-se, e o equilíbrio se estabelece:



Quando a quantidade máxima possível de AgBr dissolve-se, dizemos que a solução está saturada (Seção 14.2, Capítulo 14, vol. 1), e experimentos mostram que as concentrações de íons prata e brometo em solução são ambas de aproximadamente $7,35 \times 10^{-7} \text{ M}$ a 25°C . A extensão com que um sal insolúvel dissolve-se pode ser expressa em termos da constante de equilíbrio para o processo de dissolução. Nesse caso, a expressão apropriada é:

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

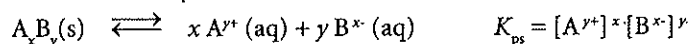
A constante de equilíbrio que reflete a solubilidade de um composto é denominada sua **constante do produto de solubilidade**. Usamos a notação K_{ps} para essas constantes: o subscrito “ps” significa “produto de solubilidade”.

A solubilidade de um composto em água e, portanto, seu valor de K_{ps} , pode ser estimado ao se determinar a concentração do cátion ou do ânion, quando o composto se dissolve. Por exemplo, se determinarmos que AgBr dissolve-se para dar uma concentração de íons prata de $7,35 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, sabemos que $7,35 \times 10^{-7} \text{ mol}$ de AgBr deve ter se dissolvido por litro de solução (e que a concentração de íons brometo também é igual a $7,35 \times 10^{-7} \text{ M}$). Portanto, o valor calculado da constante de equilíbrio para o processo de dissolução é:

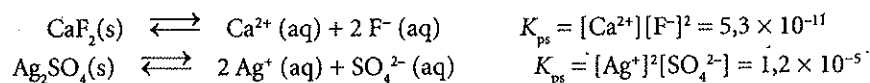
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (7,35 \times 10^{-7})(7,35 \times 10^{-7}) = 5,40 \times 10^{-13} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Constantes de equilíbrio para a dissolução de outros sais insolúveis podem ser calculadas da mesma maneira.

A constante do produto de solubilidade, K_{ps} , para qualquer sal, sempre tem a forma:



Por exemplo,



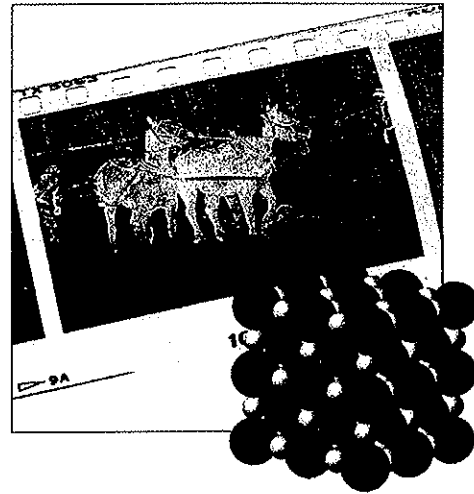
(a) National Oceanic and Atmospheric Administration/NOAA (c) 2009
Jupiterimages Corporation (c) Charles D. Winters



(a) Sulfetos metálicos (e hidróxidos) em uma fumarola negra.



(b) Estalactites de CaCO_3 .



(c) O filme em preto e branco é coberto com uma camada de brometo de prata, que é insolúvel em água. A imagem é formada pelas partículas metálicas da prata.

Figura 18.11 Algumas substâncias insolúveis.

Os valores numéricos de K_{ps} de alguns sais são fornecidos na Tabela 18.2, e outros valores são encontrados no Apêndice J.

Por fim, não confunda a *solubilidade* de um composto com sua *constante do produto de solubilidade*. A *solubilidade* de um sal é a quantidade presente em determinado volume de uma solução saturada expressa em mols por litro, gramas por 100 mL, ou outra unidade. A *constante do produto de solubilidade* é uma constante de equilíbrio. Apesar disso, há conexão entre elas: se uma é conhecida, a outra pode ser calculada.

Exercício 18.11 Escrevendo Expressões de K_{ps}

Escreva expressões de K_{ps} para os seguintes sais insolúveis e procure os valores numéricos das constantes no Apêndice J.

- (a) AgI (b) BaF₂ (c) Ag₂CO₃

Tabela 18.2 Alguns Compostos Ligeiramente Solúveis Comuns e Seus Valores de K_{ps} *

Fórmula	Nome	K_{ps} (25 °C)	Nomes Comuns/Utilidade
CaCO ₃	Carbonato de cálcio	$3,4 \times 10^{-9}$	Calcita, espato da Islândia
MnCO ₃	Carbonato de magnésio(II)	$2,3 \times 10^{-11}$	Rodocrosita (forma cristais cor-de-rosa)
FeCO ₃	Carbonato de ferro(II)	$3,1 \times 10^{-11}$	Siderita
CaF ₂	Fluoreto de cálcio	$5,3 \times 10^{-11}$	Fluorita (fonte de HF e outros fluoretos inorgânicos)
AgCl	Cloreto de prata	$1,8 \times 10^{-10}$	Cloroargirita
AgBr	Brometo de prata	$5,4 \times 10^{-13}$	Usado em filme fotográfico
CaSO ₄	Sulfato de cálcio	$4,9 \times 10^{-5}$	A forma hidratada é geralmente chamada de gipso
BaSO ₄	Sulfato de bário	$1,1 \times 10^{-10}$	Barita (usada em “lama de perfuração” e como componente de tintas)
SrSO ₄	Sulfato de estrôncio	$3,4 \times 10^{-7}$	Celestita
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio	$5,5 \times 10^{-5}$	Cal hidratada

* Os valores apresentados nesta tabela foram retirados de *Lange's Handbook of Chemistry* (15. ed., Nova York, McGraw Hill Publishers, 1999). Outros valores de K_{ps} são dados no Apêndice J.

RELACIONANDO SOLUBILIDADE E K_{ps}

Constantes do produto de solubilidade são determinadas por meio de medidas cuidadosas das concentrações de íons em solução, feitas em laboratório.

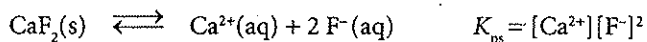


Charles D. Winters

Fluorita. O mineral fluorita é o fluoreto de cálcio, insolúvel em água. O mineral pode variar muito em sua cor, indo do púrpura ao verde e ao incolor. Provavelmente, as cores são devidas a impurezas. O K_{ps} de CaF₂ é $5,3 \times 10^{-11}$.

Exemplo 18.8 K_{ps} a Partir de Medidas de Solubilidade

Problema • O fluoreto de cálcio, principal componente do fluoreto mineral, se dissolve pouco em água.



Calcule o valor de K_{ps} para CaF₂, se a concentração do íon cálcio for $2,4 \times 10^{-4}$ mol/L.

Estratégia • Primeiro, escrevemos a expressão de K_{ps} para CaF₂ e, em seguida, substituímos as concentrações de equilíbrio dos íons pelos valores numéricos.

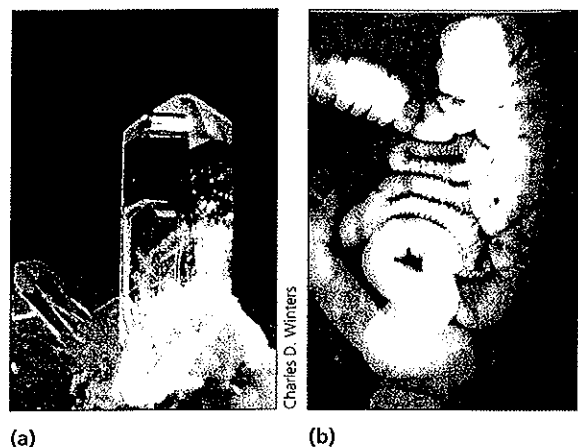
Solução • Quando o CaF₂ dissolve-se até certo ponto em água, a equação química balanceada mostra que a equação do íon F⁻ deve ser duas vezes a concentração do íon Ca²⁺.

$$\text{Se } [\text{Ca}^{2+}] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ M, então } [\text{F}^{-}] = 2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 4,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Isso significa que a constante do produto de solubilidade é

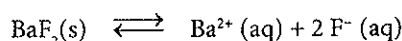
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = (2,4 \times 10^{-4})(4,8 \times 10^{-4})^2 = 5,5 \times 10^{-11}$$

Figura 18.12 Sulfato de bário. O sulfato de bário, um sólido branco, é muito pouco solúvel em água ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$) (Exemplo 18.9). (a) Uma amostra do mineral barita, que é em grande parte formado por sulfato de bário. (b) O sulfato de bário é opaco para os raios X, por isso os médicos o utilizam para examinar o trato digestivo. Um paciente bebe um "coquetel" contendo BaSO_4 , e o percurso do BaSO_4 pelos órgãos digestivos pode ser acompanhado pela análise a partir de raios X. Esta foto é o raio X de um trato gastrointestinal depois de a pessoa ter ingerido sulfato de bário. É muito bom que o BaSO_4 seja tão insolúvel, porque os sais de bário solúveis em água e ácido são tóxicos.



Exercício 18.12 K_{ps} a Partir de Medidas de Solubilidade

A concentração de íons bário, $[\text{Ba}^{2+}]$, em uma solução saturada de fluoreto de bário, é $3,6 \times 10^{-3}$ M. Calcule o valor de K_{ps} para BaF_2 .



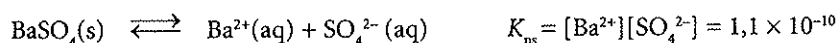
Os valores de K_{ps} para os sais insolúveis são de grande valor porque podem ser usados para estimar a solubilidade de um sólido ou para determinar se um sólido irá precipitar quando soluções de seu ânion e cátion são misturadas. Vamos primeiro ver um exemplo da estimativa da solubilidade de um sal a partir de seu valor de K_{ps} . Posteriormente, veremos como usar essas previsões para planejar a separação de íons que estão misturados em solução (página 781).

Exemplo 18.9 Solubilidade a Partir de K_{ps}

Problema • O K_{ps} para BaSO_4 (na forma do mineral barita; Figura 18.12) é $1,1 \times 10^{-10}$ a 25°C . Calcule a solubilidade de sulfato de bário em água pura em (a) mols por litro e (b) gramas por litro.

Estratégia • Quando 1 mol de BaSO_4 dissolve-se, 1 mol de íons Ba^{2+} e 1 mol de íons SO_4^{2-} são produzidos. Portanto, a solubilidade de BaSO_4 pode ser estimada calculando-se a concentração de Ba^{2+} ou de SO_4^{2-} a partir da constante do produto de solubilidade.

Solução • A equação para a solubilidade de BaSO_4 é:



Vamos denotar a solubilidade de BaSO_4 (em mols por litro) por x ; isto é, x mols de BaSO_4 dissolvem-se por litro. Portanto, tanto $[\text{Ba}^{2+}]$ como $[\text{SO}_4^{2-}]$ devem ser iguais a x no equilíbrio.

Equação	$\text{BaSO}_4(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
Inicial (M)			0		0
Variação (M)			+x		+x
Equilíbrio (M)			x		x

Como K_{ps} é o produto das concentrações de íons bário e sulfato, K_{ps} é o quadrado da solubilidade, x :

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} = (x)(x) = x^2$$

e, portanto, o valor de x é:

$$x = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

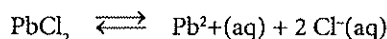
A solubilidade de BaSO_4 em água pura é $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L. Para encontrar a solubilidade em gramas por litro, precisamos apenas multiplicar pela massa molar de BaSO_4 .

$$\text{Solubilidade em gramas por litro} = (1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L})(233 \text{ g/mol}) = 0,0024 \text{ g/L}$$

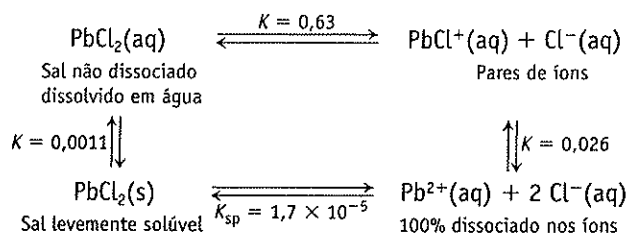
UM EXAME MAIS DETALHADO

Cálculos de Solubilidade

O valor de K_{ps} reportado para o cloreto de chumbo(II), $PbCl_2$, é $1,7 \times 10^{-5}$. Se considerarmos que o equilíbrio apropriado em solução é:

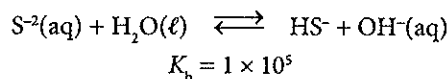


a solubilidade calculada de $PbCl_2$ é 0,016 M. O valor experimental para a solubilidade do sal, entretanto, é 0,036 M. O valor experimental é mais que duas vezes o valor calculado! Qual é o problema? Há vários, conforme resumido no diagrama a seguir.

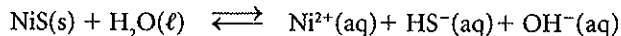


O principal problema no caso do cloreto de chumbo(II), e em muitos outros casos, é que o composto dissolve-se mas não está 100% dissociado em seus íons constituintes. Em vez disso, dissolve-se como o sal não dissociado ou forma pares de íons.

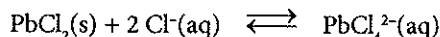
Outros problemas que levam a discrepâncias entre solubilidades calculadas e experimentais são as reações de íons com água (especialmente ânions) e formação de íons complexos. Um exemplo do primeiro efeito é a reação de íons sulfeto com água, uma reação fortemente produto-favorecida.



Isso significa dizer que a solubilidade de um sulfeto metálico é mais bem descrita por uma equação química, tal qual



A formação de íons complexos é ilustrada pelo fato de que o cloreto de chumbo é mais solúvel na presença de *excesso* de íons cloreto, devido à formação do íon complexo



Tanto a hidrólise quanto a formação de íons complexos serão discutidas detalhadamente nas páginas 774-775 e 779-780.

Para mais informações sobre esses efeitos, veja:

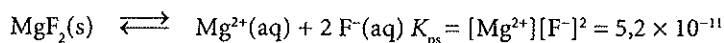
- L. Meites, J. S. F. Pode e H. C. Thomas. *Journal of Chemical Education*, vol. 43, p. 667-672, 1966.
- S. J. Hawkes. *Journal of Chemical Education*, vol. 75, p. 1179-1181, 1998.
- R. W. Clark e J. M. Bonicamp. *Journal of Chemical Education*, vol. 75, p. 1182-1185, 1998.
- R. J. Myers. *Journal of Chemical Education*, vol. 63, p. 687-690, 1986.

Exemplo 18.10 Solubilidade a Partir de K_{ps}

Problema • Sabendo que o valor de K_{ps} para MgF_2 é $5,2 \times 10^{-11}$, calcule a solubilidade do sal em (a) mols por litro e (b) gramas por litro.

Estratégia • O problema é definir a solubilidade do sal em termos que nos permitam resolver a expressão de K_{ps} para esse valor. Sabemos que, se 1 mol de MgF_2 dissolve-se, 1 mol de íons Mg^{2+} e 2 mols de íons F^{-} aparecem na solução. Isso significa que a solubilidade de MgF_2 (em mols dissolvidos por litro) equivale à concentração de íons Mg^{2+} na solução. Assim, se a solubilidade de MgF_2 é x mol/L, então $[Mg^{2+}] = x$ e $[F^{-}] = 2x$.

Solução • Começamos escrevendo a equação de equilíbrio e a expressão de K_{ps} :



Construímos, então, uma tabela IVE.

Equação	$\text{MgF}_2(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$
Inicial (M)			0	0
Variação (M)			+x	+2x
Equilíbrio (M)			x	2x

Substituindo esses valores na expressão de K_{ps} , encontramos:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3$$

Resolvendo a equação para x:

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,2 \times 10^{-11}}{4}} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

encontramos que $2,4 \times 10^{-4}$ mol de MgF_2 dissolvem-se por litro para dar:

A solubilidade de MgF_2 em gramas por litro é:

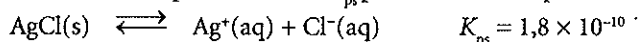
$$(2,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L})(62,3 \text{ g/mol}) = 0,015 \text{ g MgF}_2/\text{L}$$

Comentário • Problemas como este fazem que os estudantes às vezes façam perguntas como: “Vocês não estão contando as coisas duas vezes quando multiplicam x por dois e, ainda por cima, elevam ao quadrado?” na expressão $K_{ps} = (x)(2x)^2$. A resposta é não. O 2 no termo 2x é baseado na estequiometria do composto. O expoente de 2 na concentração do íon F^{-} é definido a partir das regras para se escrever expressões de equilíbrio.

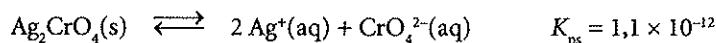
Exercício 18.13 Solubilidade de Sais a Partir de K_{ps}

Usando o valor de K_{ps} do Apêndice J, calcule a solubilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em mols por litro e em gramas por litro.

As solubilidades *relativas* de sais também podem ser deduzidas comparando-se os valores das constantes do produto de solubilidade, mas você deve ter cuidado! Por exemplo, o valor de K_{ps} para o cloreto de prata é:



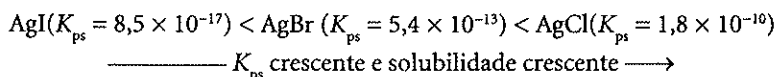
enquanto para o cromato de prata é:



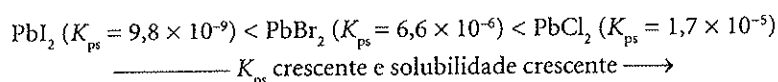
Apesar de o Ag_2CrO_4 ter um K_{ps} numericamente menor do que o AgCl , o sal de carbonato é aproximadamente cinco vezes *mais* solúvel do que o sal de cloreto. Se você determinar solubilidades a partir dos valores de K_{ps} , como nos exemplos anteriores, verá que a solubilidade de AgCl é $1,3 \times 10^{-5}$ mol/L, enquanto a de Ag_2CrO_4 é $6,5 \times 10^{-5}$ mol/L. A partir desse exemplo e de inúmeros outros, concluímos que:

Comparações diretas das solubilidades de dois sais com base em seus valores de K_{ps} só podem ser feitas para sais que tenham a mesma razão de íons.

Isso significa, por exemplo, que você pode comparar diretamente as solubilidades de sais 1:1 como os haletos de prata por meio da comparação de seus valores de K_{ps} .



Da mesma forma, você pode comparar sais 1:2, como os haletos de chumbo:



mas você não pode comparar diretamente um sal 1:1 (AgCl) com um sal 2:1 (Ag_2CrO_4).

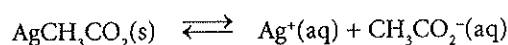
Exercício 18.14 Comparando Solubilidades de Sais

Usando valores de K_{ps} , tente prever qual dos sais em cada par é mais solúvel em água.

- (a) AgCl ou AgCN
- (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- (c) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaSO_4

SOLUBILIDADE E O EFEITO DO ÍON COMUM

O tubo de ensaio à esquerda, na Figura 18.13, contém um precipitado de acetato de prata, AgCH_3CO_2 , em água. A solução é saturada, e os íons prata e os íons acetato na solução estão em equilíbrio com o acetato de prata sólido.



Mas o que acontecerá se a concentração do íon prata aumentar, com a adição de nitrato de prata, por exemplo? O princípio de Le Chatelier (Seção 16.6) sugere – e também observamos – que deverá se formar mais precipitado de acetato de prata, porque um íon produto foi adicionado, fazendo com que o equilíbrio se desloque para formar mais acetato de prata.

A ionização de ácidos fracos e bases fracas é afetada pela presença de um íon comum ao processo de equilíbrio (Seção 18.1), e o efeito da adição de íons prata a uma solução saturada de acetato de prata é outro exemplo do efeito do íon comum. A adição de um íon comum a uma solução saturada de um sal sempre diminuirá a solubilidade do sal.

Exemplo 18.11 Efeito do Íon Comum e Solubilidade de Sais

Problema • Se AgCl sólido é adicionado a 1,00 L de NaCl 0,55 M, que massa de AgCl se dissolverá?

Estratégia • A presença de um íon comum ao equilíbrio sempre diminui a solubilidade de um sal. Para determinar a solubilidade do sal sob essas circunstâncias, calcule a concentração do íon que não é o íon comum (Ag^+ , nesse caso).

Solução • Em água pura, a solubilidade de AgCl é igual a $[\text{Ag}^+]$ ou $[\text{Cl}^-]$.

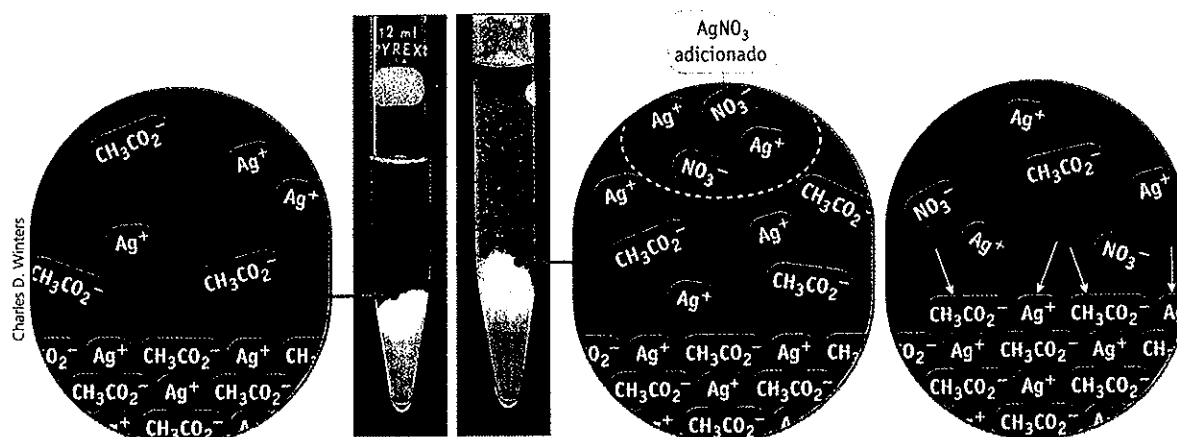
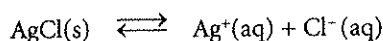


Figura 18.13 O efeito do íon comum. O tubo de ensaio à esquerda contém uma solução saturada de acetato de prata, AgCH_3CO_2 . Quando 1,0 M de AgNO_3 é adicionado ao tubo, à direita, se formará mais acetato de prata sólido.

A solubilidade do AgCl em água pura = $[Ag^+]$ ou $[Cl^-] = \sqrt{K_{ps}} = 1,3 \times 10^{-5}$ mol/L ou 0,0019 g/L.

Entretanto, em água já contendo um íon comum, nesse caso, o íon Cl^- , o princípio de Le Chatelier prevê que a solubilidade será menor que $1,3 \times 10^{-5}$ mol/L. Nesse caso, a solubilidade de AgCl é equivalente à concentração de íons Ag^+ em solução, portanto, construímos uma tabela IVE para mostrar as concentrações de Ag^+ e Cl^- quando o equilíbrio é estabelecido.

Equação	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$
Inicial (M)	0 0,55
Variação (M)	+x +x
Equilíbrio (M)	x 0,55 + x

Um pouco de AgCl dissolve-se na presença de íons cloreto e produz concentrações de íons Ag^+ e Cl^- de x mol/L. Como havia algum íon Cl^- presente, entretanto, a concentração total de íons cloreto é aquela que já estava presente (0,55 M) *mais* a quantia fornecida pela dissociação de AgCl (é igual a x).

As concentrações de equilíbrio na tabela são substituídas na expressão de K_{ps} :

$$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = (x)(0,55 + x)$$

que é rearranjada a

$$x^2 + 0,55x - K_{ps} = 0$$

Essa é uma equação quadrática que pode ser resolvida pelos métodos descritos no Apêndice A. Uma abordagem mais simples, porém, é fazer a aproximação de que x é um valor *muito* baixo em comparação com 0,55 [e, portanto, $(0,55 + x \approx 0,55)$]. Essa é uma suposição razoável, porque sabemos que a solubilidade é igual a $1,3 \times 10^{-5}$ M *sem* o íon comum Cl^- , e que ela será ainda menor na presença de Cl^- , adicionado. Portanto:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= 1,8 \times 10^{-10} \approx (x)(0,55) \\ x &= [Ag^+] \approx 3,3 \times 10^{-10} \text{ M} \end{aligned}$$

Então, a solubilidade em gramas por litro é

$$(3,3 \times 10^{-10} \text{ mol/L})(143 \text{ g/mol}) = 4,7 \times 10^{-8} \text{ g/L}$$

Conforme o previsto pelo princípio de Le Chatelier, a solubilidade de AgCl na presença de Cl^- é menor ($3,3 \times 10^{-10}$ M) do que em água pura ($1,3 \times 10^{-5}$ M).

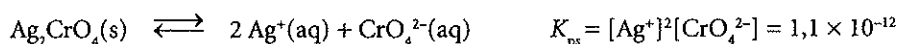
Comentário • Como etapa final, verifique a aproximação substituindo o valor calculado de x na expressão exata $K_{ps} = (x)(0,55 + x)$. Se o produto $(x)(0,55 + x)$ for igual ao valor dado de K_{ps} , a aproximação é válida.

$$K_{ps} = (x)(0,55 + x) = (3,3 \times 10^{-10})(0,55 + 3,3 \times 10^{-10}) \approx 1,8 \times 10^{-10}$$

A aproximação que fizemos aqui é semelhante à aproximação que fazemos nos problemas de equilíbrio ácido-base (página 92 e o Exemplo 17.5).

Exemplo 18.12 Efeito do Íon Comum e Solubilidade de Sais

Problema • Calcule a solubilidade de cromato de prata, Ag_2CrO_4 , a 25 °C, na presença de uma solução de K_2CrO_4 0,0050 M.



Para efeito de comparação, calcula-se que a solubilidade do sal em água pura seja de $1,3 \times 10^{-4}$ mol/L.

Estratégia • Na presença de íons cromato vindos do sal K_2CrO_4 solúvel em água, a concentração de íons Ag^+ produzidos por Ag_2CrO_4 será menor do que em água pura. Considere que a solubilidade de Ag_2CrO_4 seja x mol/L. Isto significa que a concentração de íons Ag^+ será 2x mol/L, enquanto a concentração de íons CrO_4^{2-} será x mol/L *mais* a quantia de CrO_4^{2-} que já está em solução.

Solução •

Equação	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	
Inicial (M)	0	0,0050
Variação (M)	+2x	+x
Equilíbrio (M)	2x	0,0050 + x

Substituindo as quantias no equilíbrio na expressão de K_{ps} , temos

$$K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$= (2x)^2 (0,0050 + x)$$

Novamente consideramos x muito pequeno em relação a 0,0050, e portanto $(0,0050 + x) \approx 0,0050$. (Isto é razoável porque $[\text{CrO}_4^{2-}]$ é 0,00013 M, sem a adição de íons cromato, e é certo que x é ainda menor na presença de íons cromato adicionais.) Assim, a expressão aproximada é:

$$K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2x)^2 (0,0050)$$

Resolvendo, descobrimos que x , a solubilidade do cromato de prata na presença de íons cromato em excesso, é

$$x = \text{solubilidade } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 7,4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

A concentração do íon prata na presença do íon comum é

$$[\text{Ag}^+] = 2x = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Essa concentração de íons prata é menor que o seu valor em água pura ($1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$), devido à presença de um íon “comum” ao equilíbrio.

Exercício 18.15 Efeito do Íon Comum e Solubilidade de Sais

Calcule a solubilidade de BaSO_4 (a) em água pura e (b) na presença de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,010 M. O valor de K_{ps} para BaSO_4 é $1,1 \times 10^{-10}$.

Exercício 18.16 O Efeito do Íon Comum e Solubilidade de Sais

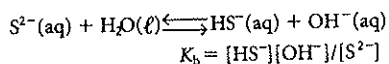
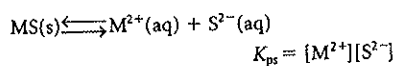
Calcule a solubilidade de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ a 25 °C (a) em água pura e (b) na presença de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,10 M. K_{ps} para $\text{Zn}(\text{CN})_2$ é $8,0 \times 10^{-12}$.

Os exemplos 18.11 e 18.12 nos permitem propor duas ideias gerais importantes:

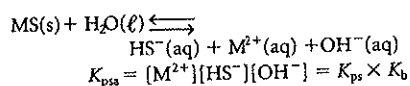
- A solubilidade de um sal sempre será reduzida pela presença de um íon comum, de acordo com o princípio de Le Chatelier.
- Fizemos a aproximação de que a quantidade de íon comum adicionado à solução era muito grande em comparação com a quantidade de íons vindos do sal insolúvel, e isso permitiu que simplificássemos nossos cálculos. Este é quase sempre o caso, mas você deve verificar para ter certeza.

• Solubilidade do Sulfeto Metálico

A solubilidade de um sulfeto metálico é melhor representada por uma constante de solubilidade de produto, modificada, K_{ps} , que é definida como segue:



Reação global:

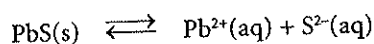


Valores de K_{ps} para diversos sulfetos metálicos estão incluídos no Apêndice J.

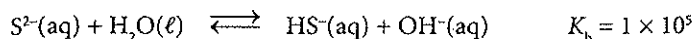
O EFEITO DE ÂNIONS BÁSICOS NA SOLUBILIDADE DE SAIS

Da próxima vez que você se sentir tentado a jogar um sal insolúvel na pia da cozinha ou do laboratório, pare e pense nas consequências. Muitos íons metálicos, como chumbo, cromo e mercúrio são tóxicos no meio ambiente. Mesmo que um sal dito insolúvel de um desses cátions pareça não se dissolver, sua solubilidade em água pode ser maior do que se imagina, devido em parte à possibilidade de que o ânion do sal seja uma base fraca ou que o cátion seja um ácido fraco.

O sulfeto de chumbo, PbS , que é encontrado na natureza como o mineral galeña (Figura 18.14), é um exemplo do efeito das propriedades ácido-base de um íon na solubilidade de um sal. Quando colocado em água, uma quantia-traço dissolve-se:



e um produto da reação é o íon sulfeto. Este ânion é uma base forte:

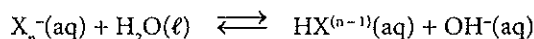


e sofre hidrólise (reação com água) extensa (Tabela 17.3). O processo de equilíbrio para a dissolução de PbS é deslocado para a direita, e a concentração de íons chumbo em solução é maior do que a esperada a partir da simples ionização do sal.

O exemplo do sulfeto de chumbo leva à seguinte observação geral:

Qualquer sal que contenha um ânion que é a base conjugada de um ácido fraco se dissolverá em água em maior quantidade do que a prevista pelo K_{ps} .

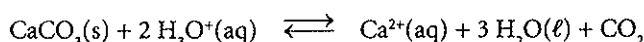
Isso significa que sais de fosfato, acetato, carbonato e cianeto, bem como sulfeto, podem ser afetados porque todos esses ânions sofrem a reação de hidrólise geral:



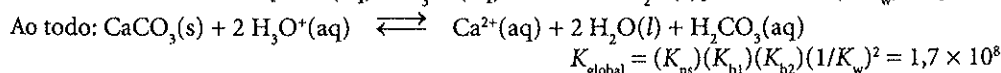
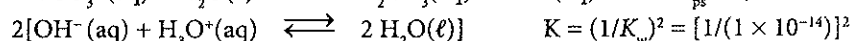
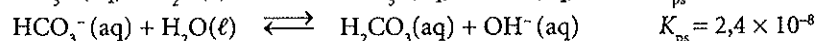
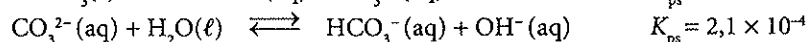
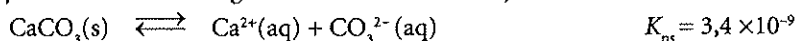
A observação de que ânions de sais insolúveis podem sofrer hidrólise está relacionada à outra conclusão geral bastante útil:

Sais insolúveis em que o ânion é a base conjugada de um ácido fraco se dissolverão em ácidos fortes.

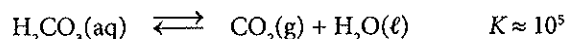
Sais insolúveis que contêm ânions como o acetato, o carbonato, o hidróxido, o fosfato e o sulfeto dissolvem-se em ácidos fortes. Por exemplo, sabe-se que se um ácido forte for adicionado a um carbonato metálico insolúvel, tal como $CaCO_3$, o sal é dissolvido (Seção 5.5, vol. 1):



Pode-se imaginar essa reação como o resultado global de uma série de reações:

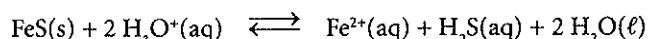


O ácido carbônico, produto desta reação, é instável:

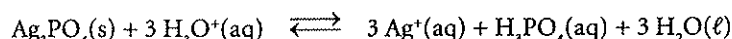


e observa-se o CO_2 borbulhar para fora da solução, processo que desloca o equilíbrio $CaCO_3 + H_3O^+$ ainda mais para a direita. O carbonato de cálcio dissolve-se completamente em ácido forte quando o sistema é aberto e o CO_2 pode escapar!

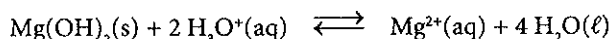
Muitos sulfetos metálicos também são solúveis em ácidos fortes:



assim como fosfatos metálicos (Figura 18.15):



e hidróxidos metálicos:



Em geral, a solubilidade de um sal que contém a base conjugada de um ácido fraco é aumentada pela adição de um ácido mais forte à solução. Por outro lado, sais não são solúveis em ácido forte se o ânion for a base conjugada de um ácido forte. Por exemplo, AgCl não é solúvel em ácido forte:

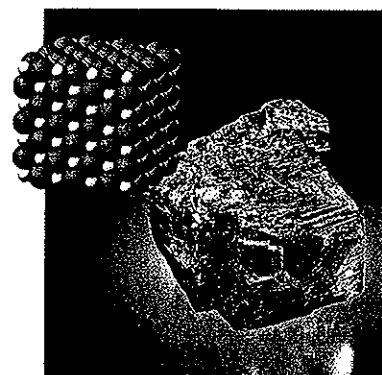
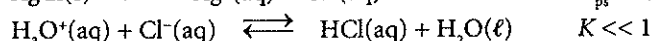
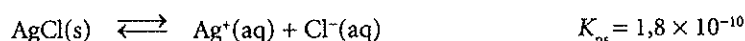
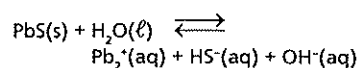


Figura 18.14 Sulfeto de chumbo. Este e outros sulfetos metálicos se dissolvem em uma proporção muito maior do que a esperada, porque o íon sulfeto reage com água para formar as espécies muito estáveis HS^- e OH^- .



(O modelo de PbS mostra que a célula unitária é cúbica, uma característica refletida pelos cristais cúbicos do mineral galena.)

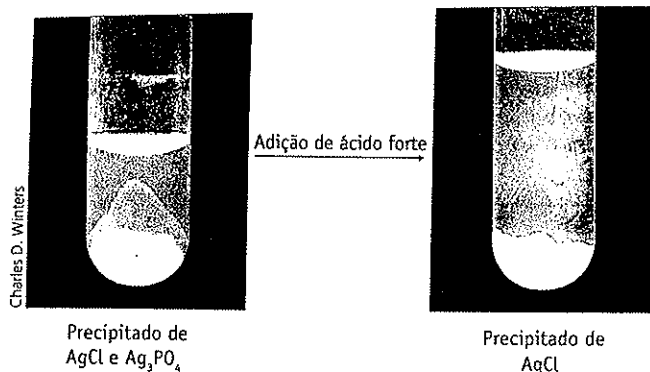
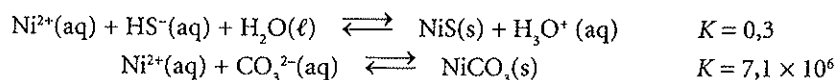


Figura 18.15 O efeito do ânion na solubilidade de sais em ácido. (esquerda) Um precipitado de AgCl (branco) e Ag_3PO_4 (amarelo). (direita) A adição de um ácido forte dissolve o Ag_3PO_4 (mas não o AgCl insolúvel). O ânion básico PO_4^{3-} reage com ácido para formar H_3PO_4 , enquanto o Cl^- é uma base muito fraca para formar HCl.

porque o Cl^- é uma base muito fraca (Tabela 17.3) de modo que sua concentração não é reduzida pela reação com o ácido forte H_3O^+ (Figura 18.15). Essa mesma conclusão aplica-se a sais insolúveis de Br^- e I^- .

18.5 Reações de Precipitação

Os minérios contêm metais na forma de um sal insolúvel (Figura 18.16). Para complicar, eles frequentemente contêm vários desses sais metálicos. Muitos métodos industriais para separar os metais de seus minérios envolvem a dissolução de sais metálicos para se obter o íon ou os íons metálicos em solução. A solução é então concentrada de alguma forma, e um agente de precipitação é adicionado para precipitar seletivamente apenas um tipo de íon metálico na forma de um sal insolúvel. No caso do níquel, por exemplo, o íon Ni^{2+} pode ser precipitado como sulfeto de níquel(II) insolúvel ou carbonato de níquel(II).

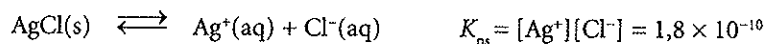


A etapa final na obtenção do metal é reduzir o cátion metálico ao metal, química ou eletroquimicamente (Capítulo 20).

Nosso objetivo imediato é desenvolver métodos para determinar se um precipitado se formará sob determinadas condições. Por exemplo, se Ag^+ e Cl^- estão presentes em determinada concentração, haverá precipitação de AgCl na solução?

K_{ps} E O QUOCIENTE DE REAÇÃO, Q

O cloreto de prata, como o brometo de prata, é usado em filmes fotográficos. Ele dissolve-se muito pouco em água e tem valor muito baixo de K_{ps} .



Observemos esse problema por outro ângulo: se uma solução contém determinada concentração de íons Ag^+ e Cl^- , haverá precipitação de AgCl? Essa é a mesma pergunta que fizemos na Seção 16.3, quando queríamos saber se determinada mistura de reagentes e produtos era uma mistura em equilíbrio, se os reagentes continuavam a formar produtos ou se haveria a reversão de produtos a reagentes. O procedimento consistiu em calcular o quociente de reação, Q .

Para o cloreto de prata, a expressão para o quociente de reação, Q , é:

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

Lembre-se de que a diferença entre Q e K é que as concentrações usadas na expressão do quociente de reação podem ou não ser aquelas no equilíbrio. Para o caso de um sal ligeiramente solúvel como o AgCl, podemos chegar às seguintes conclusões (Seção 16.3):

1. Se $Q = K_{ps}$, a solução é saturada e está em equilíbrio.

Quando o produto das concentrações dos íons é igual a K_{ps} , as concentrações devem ser seus valores de equilíbrio.

2. Se $Q < K_{ps}$, a solução não é saturada.

Isso pode significar duas coisas: (a) Se há AgCl sólido presente, haverá dissolução até que se atinja o equilíbrio (quando $Q = K_{ps}$). (b) Se não houver AgCl presente, pode-se adicionar mais $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ou mais $\text{Cl}^-(\text{aq})$ (ou ambos) à solução até que se inicie a precipitação de AgCl sólido (quando $Q > K_{ps}$).

3. Se $Q > K_{ps}$, o sistema não está em equilíbrio; a solução é supersaturada.

As concentrações de Ag^+ e Cl^- em solução são altas demais, e haverá precipitação de AgCl (até que $Q = K_{ps}$).



Figura 18.16 Minerais. Os minerais, frequentemente, são sais insolúveis. Os minerais mostrados aqui são a fluorita, de cor violeta clara (fluoreto de cálcio), a hematita preta [óxido de ferro(III)] e a goetita [uma mistura de óxido de ferro(III) e hidróxido de ferro(III)], que tem cor de ferrugem.

Exemplo 18.13 Solubilidade e o Quociente de Reação

Problema • Um pouco de AgCl sólido foi colocado em um béquer com água. Depois de algum tempo, um experimento mostra que as concentrações de Ag^+ e Cl^- são ambas $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. O sistema já atingiu o equilíbrio? Isto é, a solução está saturada? Em caso negativo, haverá dissolução adicional de AgCl?

Estratégia • Use as concentrações experimentais dos íons para calcular o quociente de reação Q . Compare Q e K_{ps} para decidir se o sistema está em equilíbrio (se $Q = K_{ps}$).

Solução • Para este caso de AgCl:

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,2 \times 10^{-5})(1,2 \times 10^{-5}) = 1,4 \times 10^{-10}$$

Aqui, Q é menor que K_{ps} ($1,8 \times 10^{-10}$). A solução ainda não está saturada, e o AgCl continuará a se dissolver até $Q = K_{ps}$, quando $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Isto é, haverá dissolução adicional de $0,1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de AgCl (aproximadamente 0,14 mg) por litro.

Exercício 18.17 Solubilidade e o Quociente de Reação

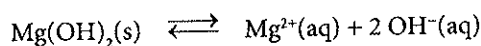
PbI_2 sólido ($K_{ps} = 9,8 \times 10^{-9}$) é colocado em um béquer com água. Após algum tempo, a concentração de chumbo(II) é determinada, e encontra-se o valor de $1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$. O sistema já atingiu o equilíbrio? Isto é, a solução está saturada? Em caso negativo, haverá dissolução adicional de PbI_2 ?

 K_{ps} , O QUOCIENTE DE REAÇÃO E REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

Conhecendo algo a respeito do quociente de reação, podemos decidir (i) se um precipitado se formará quando as concentrações de íons são conhecidas ou (ii) quais concentrações de íons são necessárias para iniciar a precipitação de um sal insolúvel.

Suponha que a concentração de íons magnésio(II) em solução aquosa seja $1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$. Se adicionarmos NaOH suficiente para tornar a solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ em íons hidróxido, OH^- , haverá precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 5,6 \times 10^{-12}$)? Em caso negativo, haverá precipitação se a concentração de OH^- for aumentada para $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$?

Nossa estratégia será, como no Exemplo 18.13. Isto é, utilizar as concentrações de íons para calcular o valor de Q e, então, comparar Q com K_{ps} para decidir se o sistema está em equilíbrio. Vamos começar com a equação para a dissolução de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ insolúvel.



Quando as concentrações de íons magnésio e hidróxido são aquelas dadas anteriormente, descobrimos que Q é menor do que K_{ps} .

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (1,5 \times 10^{-6})(1,0 \times 10^{-4})^2 = 1,5 \times 10^{-14}$$

$$Q (1,5 \times 10^{-14}) < K_{ps} (5,6 \times 10^{-12})$$

O quociente de reação é menor que o valor de K_{ps} . Portanto, a solução ainda não está saturada, e não ocorre precipitação.

Quando $[\text{OH}^-]$ é aumentada para $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$, o quociente de reação é Q é $1,5 \times 10^{-10}$:

$$Q = (1,5 \times 10^{-6})(1,0 \times 10^{-2})^2 = 1,5 \times 10^{-10}$$

$$Q = (1,5 \times 10^{-10}) > K_{ps} (5,6 \times 10^{-12})$$

Agora, o quociente da reação valor é maior do que K_{ps} . Ocorre a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que continua até que as concentrações de Mg^{2+} e OH^- tenham diminuído e atinjam o ponto em que seu produto é igual a K_{ps} .

Exercício 18.18 Decidindo se Haverá a Formação de um Precipitado

O SrSO_4 irá precipitar a partir de uma solução contendo $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de íons estrôncio, Sr^{2+} , se for adicionada uma quantidade do sal solúvel Na_2SO_4 suficiente para formar $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de solução em SO_4^{2-} ? (K_{ps} para SrSO_4 é $3,4 \times 10^{-7}$.)

Agora que sabemos como decidir se um precipitado se formará quando a concentração de cada íon for conhecida, vamos voltar ao problema de decidir quanto do agente de precipitação é necessário para iniciar a precipitação de um íon com um determinado nível de concentração.

Exemplo 18.14 Concentrações de Íons Necessárias para Iniciar a Precipitação

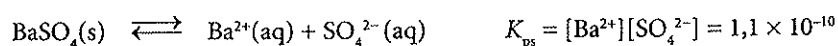
Problema • A concentração do íon bário, Ba^{2+} , em uma solução é 0,010 M.

Que concentração de íon sulfato, SO_4^{2-} , é necessária para apenas iniciar a precipitação de BaSO_4 ?

Quando a concentração do íon sulfato na solução atinge 0,015 M, que concentração do íon bário permanecerá na solução?

Estratégia • Existem três variáveis na expressão de K_{ps} : K_{ps} e as concentrações do ânion e do cátion. Aqui, conhecemos K_{ps} ($1,1 \times 10^{-10}$) e as concentrações do íon. Podemos calcular a concentração do outro íon.

Solução • Vamos começar escrevendo a equação balanceada para o equilíbrio que existirá quando BaSO_4 tiver se precipitado.



(a) Quando o produto das concentrações dos íons excede K_{ps} ($= 1,1 \times 10^{-10}$) – isto é, quando $Q > K_{ps}$ – ocorrerá precipitação. A concentração do íon Ba^{2+} é conhecida (0,010 M), portanto, é possível calcular a concentração do íon SO_4^{2-} necessária para a precipitação.

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{0,010} = 1,1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

O resultado nos diz que se o íon sulfato estiver em quantidade apenas um pouco maior do que $1,1 \times 10^{-8} \text{ M}$, BaSO_4 começará a se precipitar; então, $Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ será maior do que K_{ps} .

(b) Se a concentração do íon sulfato aumentar para 0,015 M, a concentração máxima do íon Ba^{2+} que pode existir em solução (em equilíbrio com o BaSO_4 sólido) é

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \times 10^{-10}}{0,015} = 7,3 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Comentário • O fato de que a concentração do íon bário é tão pequena sob essas circunstâncias significa que o íon Ba^{2+} foi, essencialmente, completamente removido da solução. (Sua concentração começou em 0,010 M e diminuiu em um fator de cerca de 1 milhão.) Pode-se dizer que a precipitação do íon Ba^{2+} é, para todos os fins práticos, completa.

Exemplo 18.15 K_{ps} e Precipitações

Problema • Suponha que se misturam 100,0 mL de BaCl_2 0,0200 M com 50,0 mL de Na_2SO_4 0,0300 M. Haverá precipitação de BaSO_4 ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$)?

Estratégia • Neste caso, misturamos duas soluções, uma que contém íons Ba^{2+} e outra que contém íons SO_4^{2-} . Primeiro, encontre a concentração de cada um desses íons após a mistura das soluções. Então, conhecendo as concentrações de íons na solução diluída, calcule Q e compare com o valor de K_{ps} para BaSO_4 .

Solução • Primeiro, use a equação $c_1V_1 = c_2V_2$ (Seção 5.8, Capítulo 5, vol. 1) para calcular c_2 , a concentração de íons Ba^{2+} ou SO_4^{2-} depois da mistura, formando uma solução com um volume de 150, mL ($= V_2$).

$$[\text{Ba}^{2+}] \text{ depois de misturar} = \frac{(0,0200 \text{ mol/L})(0,100 \text{ L})}{0,1500 \text{ L}} = 0,0133 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ depois de misturar} = \frac{(0,0300 \text{ mol/L})(0,0500 \text{ L})}{0,150 \text{ L}} = 0,0100 \text{ M}$$

Agora podemos calcular o quociente de reação:

$$Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (0,0133)(0,0100) = 1,33 \times 10^{-4}$$

Q é maior que K_{ps} , portanto há precipitação de BaSO_4 .

Exercício 18.19 Concentrações de Íons Necessárias para Iniciar a Precipitação

Qual é a concentração mínima de I^- capaz de causar a precipitação de PbI_2 em uma solução 0,050 M de $Pb(NO_3)_2$? K_{ps} para PbI_2 é $9,8 \times 10^{-9}$. Que concentração de íons Pb^{2+} permanece em solução quando a concentração de I^- é 0,0015 M?

Exercício 18.20 K_{ps} e Precipitação

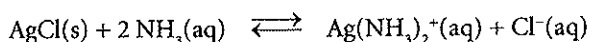
Tem-se 100,0 mL de nitrato de prata 0,0010 M. Haverá precipitação de $AgCl$ se você adicionar 5,0 mL de HCl 0,025 M?

18.6 Solubilidade e Íons Complexos

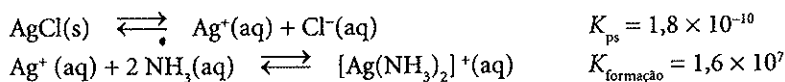
O carbonato de cálcio não se dissolve em água, mas dissolve-se em ácidos fortes. Em comparação, o cloreto de prata não se dissolve em água ou em ácido forte – mas dissolve-se em amônia. Como explicar essa observação e como podemos usá-la de maneira prática?

Íons metálicos existem em solução na forma de íons complexos (Seção 17.9) (Figura 18.17). Íons complexos consistem no íon metálico e outras moléculas ou íons, unidos em uma única entidade. Em água, íons metálicos são sempre rodeados por moléculas de água, sendo o lado negativo da molécula polar de água, o átomo de oxigênio, atraído pelo íon metálico positivo. De fato, qualquer molécula ou íon polar, como, por exemplo NH_3 , pode ser atraído pelo íon metálico.

Como se verá no Capítulo 22, íons complexos são importantes em química e são a base de substâncias biologicamente importantes como a hemoglobina e a vitamina B_{12} . São importantes porque um íon complexo solúvel em água pode, com frequência, ser formado preferencialmente em relação a um sal insolúvel. Por exemplo, a adição de amônia aquosa suficiente a $AgCl$ fará com que o sal insolúvel dissolva-se devido à formação do íon complexo $Ag(NH_3)_2^+$ (Figura 18.18).



Podemos imaginar essa dissolução de $AgCl(s)$ como um processo de duas etapas. Primeiro, o $AgCl$ dissolve-se minimamente em água formando íons $Ag^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$. Então, o íon $Ag^+(aq)$ combina-se com NH_3 para formar o complexo de amônia. A diminuição da concentração de íons $Ag^+(aq)$ devido à complexação com NH_3 leva a um deslocamento do equilíbrio para a direita, e mais $AgCl$ sólido dissolve-se.



Este é um exemplo da combinação de dois (ou mais) equilíbrios, dos quais um é produto-favorecido e outro é reagente-favorecido.

A constante de equilíbrio para a formação de um íon complexo como $[Ag(NH_3)_2]^+$ é chamada de **constante de formação**, $K_{formação}$. O alto valor dessa constante de equilíbrio significa que o equilíbrio é bastante deslocado para a direita e fornece a força motriz para a dissolução de $AgCl$ na presença de NH_3 . Se combinarmos $K_{formação}$ e K_{ps} , obteremos a constante de equilíbrio global para a dissolução de $AgCl$ em amônia aquosa.

$$\begin{aligned} K_{global} &= K_{ps} \times K_{formação} = (1,8 \times 10^{-10})(1,6 \times 10^7) = 2,9 \times 10^{-3} \\ &= 2,9 \times 10^{-3} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} \end{aligned}$$

Embora o valor de K_{global} pareça baixo, usamos alta concentração de NH_3 , de modo que o valor de $[Ag(NH_3)_2]^+$ em solução pode ser alto. O cloreto de prata é, portanto, mais solúvel na presença de amônia do que em água pura.

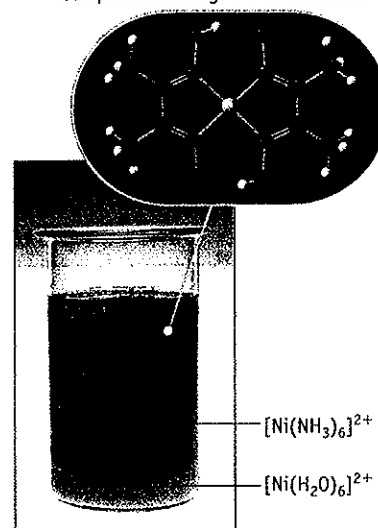
Complexo dimetilgloxima do íon Ni^{2+} 

Foto: Charles D. Winters

Figura 18.17 Íons complexos. A solução verde contém íons $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ solúveis nos quais moléculas de água estão ligadas a íons Ni^{2+} por meio de forças íon-dipolo. Este íon complexo dá à solução sua cor verde. O sólido vermelho insolúvel é o complexo dimetilgloximato do íon Ni^{2+} $[Ni(C_4H_8O_2N_2)_2]^{2+}$ (modelo acima, à direita). A formação deste belo composto vermelho insolúvel é o teste clássico para a presença do íon Ni^{2+} aquoso.

• Equilíbrios Sucessivos

Dissolver AgI em NH_3 é um exemplo daquilo a que os químicos geralmente se referem como "equilíbrios sucessivos", quando uma reação produto-favorecida afeta o equilíbrio como um todo. Outro exemplo é o aumento da solubilidade de um sal insolúvel, devido à reação de seu ânion com água (página 774), e outro exemplo é a dissolução do CaCO_3 em ácido forte (página 775).

Constantes de formação foram determinadas para muitos íons complexos (Apêndice K). Consequentemente, é possível comparar as estabilidades de vários íons complexos comparando suas constantes de formação. Para o íon prata(I), alguns outros valores são:

Equilíbrio de Formação	$K_{\text{formação}}$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^{-}(\text{aq})$	$2,5 \times 10^5$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})$	$2,0 \times 10^{13}$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$	$5,6 \times 10^{18}$

A formação dos três complexos de prata é fortemente produto-favorecida. O íon complexo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ é o mais estável dos três.

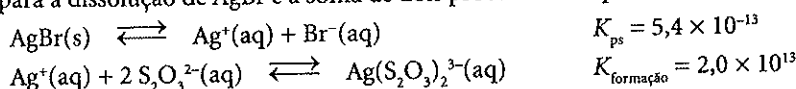
A Figura 18.18 mostra o que ocorre quando íons complexos se formam. Partindo de um precipitado de AgCl, a adição de amônia aquosa dissolve o precipitado para formar o íon complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. O brometo de prata é ainda mais estável que $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, portanto AgBr forma-se preferencialmente ao íon complexo quando da adição de íons brometo. Se íons tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, forem então adicionados, o AgBr dissolve-se devido à formação de $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, um íon complexo com uma grande constante de formação.

Exemplo 18.16 Íons Complexos e Solubilidade

Problema • Qual é o valor da constante de equilíbrio, K_{global} , para a dissolução de AgBr em uma solução saturada com o íon tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Figura 18.18)? Explique por que o AgBr pode se dissolver prontamente ao se adicionar tiosulfato de sódio aquoso ao sólido.

Estratégia • A soma de vários processos de equilíbrio fornece a equação química global. K_{global} é o produto dos valores de K das equações químicas somadas (Seção 16.10).

Solução • A reação global para a dissolução de AgBr é a soma de dois processos de equilíbrio.



Charles D. Winters

(a) AgCl(s) , $K_{\text{ps}} = 1,8 \times 10^{-10}$
O AgCl precipita mediante a adição de NaCl(aq) ao $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ (Figura 5.4).

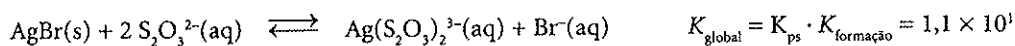
(b) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$
O AgCl precipitado se dissolve mediante a adição de NH_3 aquoso para resultar em $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ solúvel em água.

(c) AgBr(s) , $K_{\text{ps}} = 5,4 \times 10^{-13}$
O íon complexo prata-amônia se transforma em AgBr insolúvel, pela adição de NaBr(aq) .

(d) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})$
O AgBr sólido é dissolvido ao se adicionar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$. O produto é o íon complexo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, solúvel em água.

Figura 18.18 Formação e dissolução de precipitados. Compostos insolúveis geralmente se dissolvem mediante a adição de um agente de complexação.

Equação química global:



O valor de K_{global} é maior que 1, indicando uma reação produto-favorecida. Espera-se que AgBr dissolva-se prontamente em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aquoso, conforme o observado (Figura 18.18).

Exercício 18.21 Íons Complexos e Solubilidade

Calcule o valor da constante de equilíbrio, K_{global} , para a dissolução de Cu(OH)_2 em amônia aquosa para formar o íon complexo $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ (Figura 17.7).

18.7 Solubilidade, Separações de Íons e Análise Qualitativa

Em muitos cursos introdutórios de química, uma parte do trabalho de laboratório é dedicada à análise qualitativa de soluções aquosas, a identificação de ânions e de cátions. O propósito desse tipo de atividade no laboratório é (1) introduzir a química básica de vários íons e (2) ilustrar como os princípios de equilíbrio químico podem ser aplicados. Esta seção do capítulo dá exemplos de algumas dessas ideias.

Suponha uma solução que contenha os íons metálicos Ag^+ , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Seu objetivo é separar os íons, de modo que cada tipo de íon fique em um tubo de ensaio diferente ao final do processo; a identidade de cada íon pode, então, ser confirmada. Como primeira etapa nesse processo, queremos encontrar um reagente que forme um precipitado com um ou mais dos cátions, deixando os outros em solução. Isto é feito comparando-se os valores de K_{ps} para sais dos cátions com vários ânions (por exemplo, S^{2-} , OH^- , Cl^- ou SO_4^{2-}), procurando algum ânion que forme um sal insolúvel com alguns cátions, mas não com outros.

Consultando a lista de produtos de solubilidade no Apêndice J, observa-se que todos os íons em nosso exemplo formam sulfetos muito insolúveis (Ag_2S , PbS e CuS). Porém, somente dois deles formam cloretos insolúveis, AgCl e PbCl_2 . Assim, seu “reagente mágico” para a separação parcial dos cátions poderia ser HCl aquoso, que forma precipitados com Ag^+ e Pb^{2+} (AgCl e PbCl_2), enquanto os íons Cu^{2+} permanecem em solução (Figura 18.19).

Alguns Sulfetos e Cloretos Insolúveis

Composto	K_{ps} ou K_{psa} , a 25 °C*
Ag_2S	6×10^{-51}
PbS	3×10^{-28}
CuS	6×10^{-37}
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$
PbCl_2	$1,7 \times 10^{-5}$

* Veja o Apêndice J.

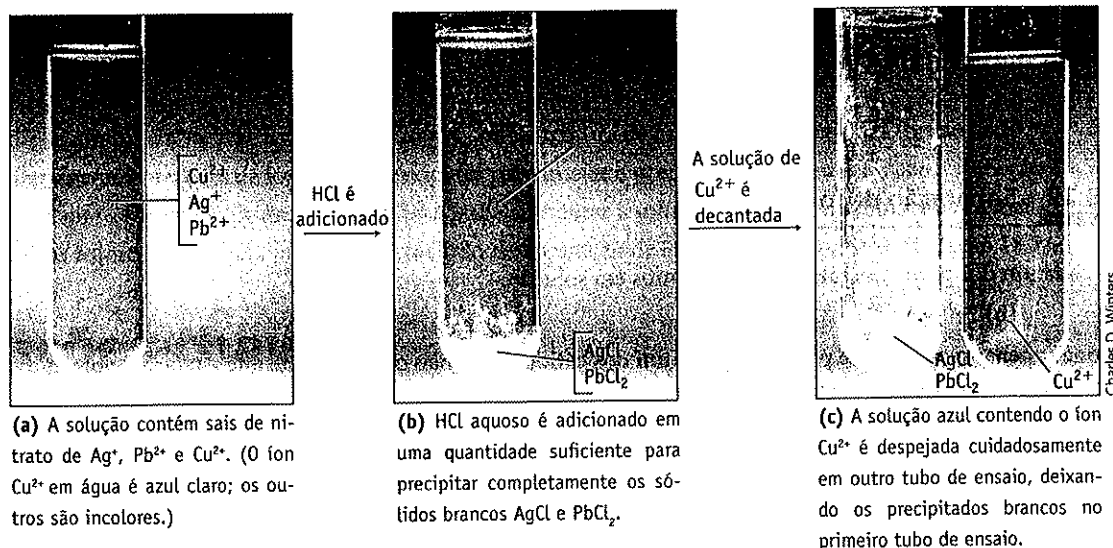


Figura 18.19 Separações de íons por diferença de solubilidade.

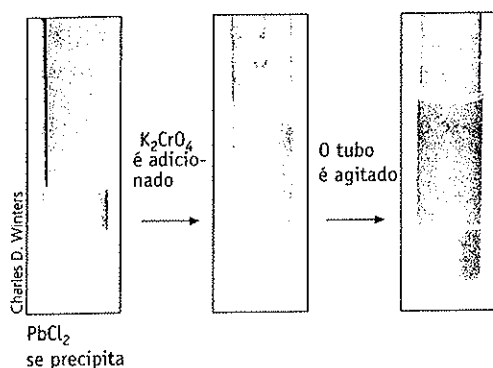


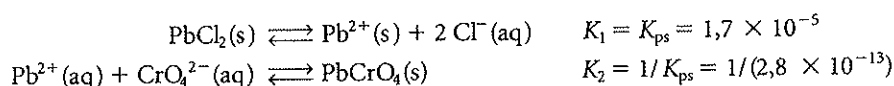
Figura 18.20 Cloreto de chumbo(II) e cromato de chumbo(II). O tubo de ensaio da esquerda contém um precipitado branco de PbCl₂. O tubo de ensaio da direita mostra o que ocorre quando o precipitado de PbCl₂ é agitado na presença de K₂CrO₄. O sólido branco PbCl₂ transformou-se no PbCrO₄, amarelo, menos solúvel.

Temos agora quatro problemas para resolver. O primeiro é como separar AgCl e PbCl₂, que se encontram agora no mesmo tubo de ensaio [parte (c) da Figura 18.19] em tubos de ensaio separados. Isto é relativamente fácil: PbCl₂ (com um valor de K_{ps} de $1,7 \times 10^{-5}$) é muito mais solúvel em água do que AgCl, e o sal de chumbo dissolve-se prontamente em água quente, enquanto o AgCl permanece insolúvel.

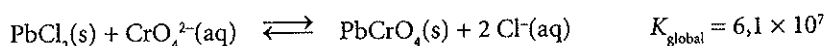
Assim, temos três tubos de ensaio: um que contém PbCl₂, outro com AgCl e o terceiro com íons Cu²⁺. Como podemos verificar a presença de PbCl₂ em um dos tubos de ensaio? A resposta é convertê-lo a um sal ainda mais insolúvel com aparência característica. Considere dois compostos de chumbo(II) comuns: cloreto de chumbo(II) branco e cromato de chumbo(II) amarelo intenso.

$$\text{PbCl}_2, K_{ps} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ e } \text{PbCrO}_4, K_{ps} = 2,8 \times 10^{-13}$$

Se forem adicionadas algumas gotas de K₂CrO₄ a uma pequena quantidade do precipitado branco de PbCl₂ e agitar a mistura, o sólido se transformará em PbCrO₄ (Figura 18.20). A possibilidade dessa reação é evidente a partir da constante de equilíbrio, K_{global} para o processo:



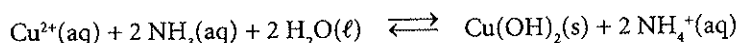
Equação química global:



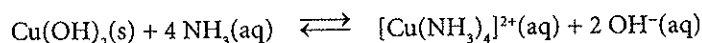
O valor de K_{global} ($= K_1 \times K_2$) é muito alto, indicando que a reação deve proceder da esquerda para a direita, conforme observado (Figura 18.20).

Como podemos verificar a presença de AgCl em um dos tubos de ensaio? Uma maneira é tentar dissolver o AgCl sólido em amônia aquosa (Figura 18.16), uma reação característica de AgCl. Em comparação, o PbCl₂ não reage com amônia aquosa.

Por fim, como poderíamos verificar que a solução azul no terceiro tubo de ensaio realmente corresponde à presença de íons Cu²⁺? O teste clássico consiste na adição de amônia aquosa, o que leva inicialmente à precipitação de hidróxido de cobre(II) azul-claro (devido à presença de íons OH⁻ em solução na amônia aquosa).



Porém, à medida que mais amônia é adicionada, o hidróxido de cobre(II) é convertido no íon complexo muito estável [Cu(NH₃)₄]²⁺, que tem coloração azul intensa bastante característica (Figura 17.7).



Exercício 18.22 Separação de Íons

Os cátions de cada um dos pares a seguir aparecem juntos em solução.

- (a) Ag⁺ e Ca²⁺ (b) Fe²⁺ e K⁺

Pode-se adicionar apenas um reagente para precipitar um dos cátions, mas não o outro. Consulte a tabela de produtos de solubilidade no Apêndice J e a Figura 5.1 (Capítulo 5, vol. 1) e decida se usaria Cl⁻, S²⁻ ou OH⁻ como íon precipitante em cada um dos casos. [Os íons precipitantes são introduzidos na forma de HCl, (NH₄)₂S ou NaOH, por exemplo.]

Revisão dos Objetivos do Capítulo

Ao finalizar o estudo deste capítulo, você deverá se perguntar se atingiu os objetivos nele previstos. Especificamente, você deve ser capaz de:

Entender o efeito dos íons comuns

- Prever o efeito da adição de um "íon comum" no pH da solução de um ácido fraco ou de uma base fraca (Seção 18.1).

Entender o controle do pH em soluções aquosas com tampões (Seção 18.2)

- Descrever o funcionamento de soluções-tampão.
- Utilizar a equação de Henderson-Hasselbalch (Equação 18.2) para calcular o pH de uma solução-tampão de determinada composição.
- Descrever como uma solução-tampão de um determinado pH pode ser preparada.
- Calcular o pH de uma solução-tampão antes e depois de adicionar ácido ou base.
- Prever o pH de uma reação ácido-base em seu ponto de equivalência (veja também as Seções 17.5 e 17.6).

Ácido	Base	pH no Ponto de Equivalência
Forte	Forte	= 7 (neutro)
Forte	Fraca	< 7 (ácida)
Fraco	Forte	> 7 (básica)

Avaliar o pH durante titulações ácido-base (Seção 18.3)

- Calcular o pH no ponto de equivalência na reação de um ácido forte com uma base fraca, ou na reação de uma base forte com um ácido fraco.
- Entender as diferenças entre as curvas de titulação para uma titulação ácido forte-base forte *versus* casos em que uma das substâncias é fraca.
- Descrever como um indicador funciona em uma titulação ácido-base.

Aplicar os conceitos de equilíbrio químico à solubilidade de compostos iônicos

- Escrever a expressão da constante de equilíbrio – a constante do produto de solubilidade, K_{ps} – para qualquer sal insolúvel (Seção 18.4).
- Calcular os valores de K_{ps} a partir de dados experimentais (Seção 18.4).
- Estimar a solubilidade de um sal a partir do valor de K_{ps} (Seção 18.4).
- Calcular a solubilidade de um sal na presença de um íon comum (Seção 18.4).
- Entender o efeito de ânions básicos na solubilidade de um sal (Seção 18.4).
- Decidir se um precipitado se formará quando as concentrações de íons forem conhecidas (Seção 18.5).
- Calcular as concentrações de íons que são exigidas para iniciar a precipitação de um sal insolúvel (Seção 18.5).
- Entender que a formação de um íon complexo pode aumentar a solubilidade de um sal insolúvel (Seção 18.6).
- Utilizar os valores de K_{ps} para projetar um método de separação de íons em solução, entre si (Seção 18.7).

Equações-chave

Equação 18.1 (página 753)

Concentração de íons hidrônio em uma solução-tampão composta de um ácido fraco e de sua base conjugada.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]} \times K_a$$

Equação 18.2 (página 753)

Equação de Henderson-Hasselbalch. Para calcular o pH de uma solução-tampão composta de ácido fraco e sua base conjugada.

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

Equação 18.3 (página 760)

Equação para calcular a concentração do íon hidrônio antes do ponto de equivalência na titulação de um ácido fraco com uma base forte. Veja também a Equação 18.4 para conhecer a versão dessa equação baseada na equação de Henderson-Hasselbalch.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{ácido fraco restante}]}{[\text{base conjugada produzida}]} \times K_a$$

Equação 18.5 (página 761)

A relação entre o pH da solução e o $\text{p}K_a$ do ácido fraco no ponto médio na titulação (ou meia neutralização) de um ácido fraco com uma base forte (ou de uma base fraca com um ácido forte).

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

Questões de Estudo

PRATICANDO HABILIDADES

O Efeito do Íon Comum

(Veja os Exemplos 18.1 e 18.2)

- O pH da solução aumenta, diminui ou permanece o mesmo quando você:
 - Adiciona cloreto de amônio sólido a uma solução aquosa diluída de NH_3 ?
 - Adiciona acetato de sódio sólido a uma solução aquosa diluída de ácido acético?
 - Adiciona NaCl sólido a uma solução aquosa diluída de NaOH ?
- O pH da solução aumenta, diminui ou permanece o mesmo quando você:
 - Adiciona oxalato de sódio sólido, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a 50,0 mL de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,015 M?
 - Adiciona cloreto de amônio sólido a 75 mL de HCl 0,016 M?
 - Adiciona 20,0 g de NaCl a 1,0 L de acetato de sódio, NaCH_3CO_2 0,10 M?
- Qual é o pH de uma solução 0,20 M em amônia, NH_3 , e 0,20 M em cloreto de amônio, NH_4Cl ?
- Qual é o pH de ácido acético 0,15 M, ao qual foi adicionado 1,56 g de acetato de sódio, NaCH_3CO_2 ?
- Qual é o pH da solução que resulta da adição de 30,0 mL de KOH 0,015 M a 50,0 mL de ácido benzoico 0,015 M?

- Qual é o pH da solução que resulta da adição de 25,0 mL de HCl 0,12 M a 25,0 mL de NH_3 0,43 M?

Soluções-tampão

(Veja o Exemplo 18.3)

- Qual é o pH da solução-tampão que contém 2,2 g de NH_4Cl em 250 mL de NH_3 0,12 M? O pH final é mais baixo ou mais alto do que o pH da solução de amônia original?
- O ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$) é encontrado no soro do leite, no chucrute, e também nos músculos, depois da realização de alguma atividade. (K_a para o ácido láctico = $1,4 \times 10^{-4}$.)
 - Se 2,75 g de $\text{NaCH}_3\text{CHOHCO}_2$, lactato de sódio, forem adicionados a $5,00 \times 10^2$ mL de 0,100 de ácido láctico, qual é o pH da solução-tampão resultante?
 - O pH final é menor ou maior do que o pH da solução de ácido láctico?
- Que massa de acetato de sódio, NaCH_3CO_2 , deve ser adicionada a 1,00 L de ácido acético 0,10 M para se obter uma solução com $\text{pH} = 4,50$?
- Que massa de cloreto de amônio, NH_4Cl , deve ser adicionada a exatamente $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução de NH_3 0,10 M para se obter uma solução com um pH de 9,00?

Usando a Equação de Henderson-Hasselbalch

(Veja o Exemplo 18.4)

11. Calcule o pH da solução que tem uma concentração de ácido acético de 0,050 M e uma concentração de acetato de sódio de 0,075 M.
12. Calcule o pH de uma solução que tem uma concentração de cloreto de amônio de 0,050 M e uma concentração de amônia de 0,045 M.
13. Uma solução-tampão é composta de ácido fórmico e sua base conjugada, o íon formiato.
 - (a) Qual é o pH de uma solução que tem concentração de ácido fórmico de 0,050 M e concentração de formiato de sódio de 0,035 M?
 - (b) Qual deve ser a razão entre ácido e base conjugada de modo a aumentar o pH em 0,5?
14. Uma solução-tampão é composta de 1,360 g de KH_2PO_4 e 5,677 g de Na_2HPO_4 .
 - (a) Qual é o pH da solução-tampão?
 - (b) Que massa de KH_2PO_4 deve ser adicionada para diminuir o pH da solução-tampão em 0,5?

Preparando uma Solução-tampão

(Veja o Exemplo 18.5)

15. Qual das combinações a seguir seria a melhor para se tamponar o pH em aproximadamente 9?
 - (a) HCl e NaCl
 - (b) NH_3 e NH_4Cl
 - (c) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e NaCH_3CO_2
16. Qual das combinações a seguir seria a melhor escolha para se tamponar o pH de uma solução em aproximadamente 7?
 - (a) H_3PO_4 e NaH_2PO_4
 - (b) NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4
 - (c) Na_2HPO_4 e Na_3PO_4
17. Descreva como preparar uma solução-tampão a partir de NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 , para ter um pH de 7,5.
18. Descreva como preparar uma solução-tampão a partir de NH_3 para ter um pH de 9,5.

Adicionando um Ácido ou uma Base a uma Solução-tampão

(Veja o Exemplo 18.6)

19. Uma solução-tampão foi preparada adicionando-se 4,95 g de acetato de sódio, NaCH_3CO_2 , a $2,50 \times 10^2$ mL de ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0,150 M.
 - (a) Qual é o pH do tampão?

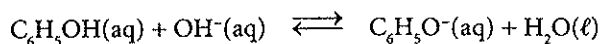
(b) Qual é o pH de $1,00 \times 10^2$ mL da solução-tampão se você adicionar 82 mg de NaOH à solução?

20. Você dissolve 0,425 g de NaOH em 2,00 L de uma solução-tampão que tem $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 0,132$ M. Qual é o pH da solução antes de se adicionar NaOH? E depois de se adicionar NaOH?
21. Uma solução-tampão é preparada adicionando-se 0,125 mol de cloreto de amônio a $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução 0,500 M de amônia.
 - (a) Qual é o pH do tampão?
 - (b) Se 0,0100 mol de gás HCl for borbulhado em $5,00 \times 10^2$ mL do tampão, qual é o novo pH da solução?
22. Qual será a variação de pH quando 20,0 mL de NaOH 0,100 M for adicionado a 80,0 mL de uma solução-tampão consistindo de NH_3 0,169 M e de NH_4Cl 0,183 M?

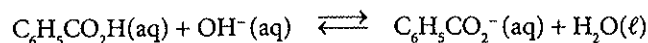
Mais Sobre Reações Ácido-Base: Titulações

(Veja os Exemplos 18.6 e 18.7)

23. O fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, é um ácido orgânico fraco. Suponha que 0,515 g do composto seja dissolvido em exatamente 125 mL de água. A solução resultante é titulada com NaOH 0,123 M.

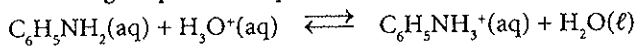


- (a) Qual é o pH da solução inicial de fenol?
- (b) Quais são as concentrações dos seguintes íons no ponto de equivalência: Na^+ , H_3O^+ , OH^- e $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$?
- (c) Qual é o pH da solução no ponto de equivalência?
24. Suponha que você dissolve 0,235 g de ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, um ácido fraco, em água suficiente para produzir $1,00 \times 10^2$ mL de solução e, então, titular a solução com 0,108 M de NaOH.



- (a) Qual era o pH da solução original de ácido benzoico?
- (b) Quais são as concentrações dos seguintes íons no ponto de equivalência: Na^+ , H_3O^+ , OH^- e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$?
- (c) Qual é o pH da solução no ponto de equivalência?
25. São necessários 36,78 mL de HCl 0,0105 M para se atingir o ponto de equivalência na titulação de 25,0 mL de amônia aquosa.
 - (a) Qual era a concentração de NH_3 na solução inicial de amônia?
 - (b) Quais são as concentrações de H_3O^+ , OH^- e NH_4^+ no ponto de equivalência?
 - (c) Qual é o pH da solução no ponto de equivalência?

26. Uma solução de anilina, $C_6H_5NH_2$, uma base fraca, em 25,0 mL de água requer 25,67 mL de HCl 0,175 M para atingir o ponto de equivalência.



- (a) Qual era a concentração de anilina na solução original?
 (b) Quais são as concentrações de H_3O^+ , OH^- e $C_6H_5NH_3^+$ no ponto de equivalência?
 (c) Qual é o pH da solução no ponto de equivalência?

Curvas de Titulação e Indicadores

(Veja as Figuras 18.4-18.10)

27. Sem fazer cálculos detalhados, esboce a curva para a titulação de 30,0 mL de NaOH 0,10 M com HCl 0,10 M. Indique o pH aproximado no início da titulação e no ponto de equivalência. Qual é o volume total de solução no ponto de equivalência?
28. Sem fazer cálculos detalhados, esboce a curva para a titulação de 50,0 mL de piridina C_5H_5N , 0,050 M (uma base fraca), com HCl 0,10 M. Indique o pH aproximado no início da titulação e no ponto de equivalência. Qual é o volume total de solução no ponto de equivalência?
29. Ao se titular 25,0 mL de NH_3 0,10 M com HCl 0,10 M.
 (a) Qual é o pH da solução de NH_3 antes do início da titulação?
 (b) Qual é o pH no ponto de equivalência?
 (c) Qual é o pH no ponto médio da titulação?
 (d) Que indicador da Figura 18.10 poderia ser utilizado para detectar o ponto de equivalência?
 (e) Calcule o pH da solução após a adição de 5,00, 15,0, 20,0, 22,0 e 30,0 mL do ácido. Combine essa informação com aquela obtida nos itens (a) a (c) e desenhe a curva de titulação.
30. Construa um gráfico de pH em função do volume de base para a titulação de 25,0 mL de HCN 0,500 M com NaOH 0,75 M.
 (a) Qual é o pH antes que algum NaOH seja adicionado?
 (b) Qual é o pH no ponto médio da titulação?
 (c) Qual é o pH quando 95% do NaOH tiver sido adicionado?
 (d) Que volume da base, em milímetros, é necessário para se atingir o ponto de equivalência?
 (e) Qual é o pH no ponto de equivalência?
 (f) Que indicador seria mais adequado para essa titulação (Figura 18.10)?
 (g) Qual é o pH quando 105% da base requerida tiver sido adicionada?
31. Usando a Figura 18.10, sugira um indicador para ser utilizado em cada uma das titulações a seguir:

- (a) A base fraca piridina é titulada com HCl
 (b) O ácido fórmico é titulado com NaOH
 (c) A etilenodiamina, uma base fraca diprótica, é titulada com HCl
32. Usando a Figura 18.10, sugira um indicador para ser usado em cada uma das titulações a seguir:
 (a) $NaHCO_3$ é titulado para CO_3^{2-} com NaOH
 (b) O ácido hipocloroso é titulado com NaOH
 (c) A trimetilamina é titulada com HCl

Diretrizes de Solubilidade

(Reveja a Seção 5.1, a Figura 5.3 e o Exemplo 5.1, no Capítulo 5, vol. 1)

33. Dê o nome de dois sais insolúveis dos seguintes íons:
 (a) Cl^-
 (b) Zn^{2+}
 (c) Fe^{2+}
34. Dê o nome de dois sais insolúveis dos seguintes íons:
 (a) SO_4^{2-}
 (b) Ni^{2+}
 (c) Br^-
35. Usando as diretrizes de solubilidade (Figura 5.3), preveja se cada um dos seguintes compostos é solúvel ou insolúvel em água:
 (a) $(NH_4)_2CO_3$
 (b) $ZnSO_4$
 (c) NiS
 (d) $BaSO_4$
36. Preveja se cada um dos seguintes compostos é solúvel ou insolúvel em água:
 (a) $Pb(NO_3)_2$
 (b) $Fe(OH)_3$
 (c) $ZnCl_2$
 (d) CuS

Escrevendo Expressões da Constante do Produto de Solubilidade

(Veja o Exercício 18.11)

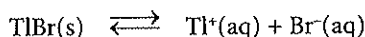
37. Para cada um dos seguintes sais insolúveis, (i) escreva uma equação balanceada mostrando o equilíbrio que ocorre quando o sal é adicionado à água e (ii) escreva a expressão de K_{ps} .
 (a) $AgCN$
 (b) $NiCO_3$
 (c) $AuBr_3$

38. Para cada um dos seguintes sais insolúveis, (i) escreva uma equação balanceada mostrando o equilíbrio que ocorre quando o sal é adicionado à água e (ii) escreva a expressão de K_{ps} .
- (a) $PbSO_4$
 (b) BaF_2
 (c) $AgPO_4$

Calculando K_{ps}

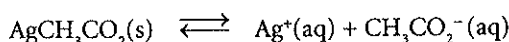
(Veja os Exemplos 18.8 e 18.10)

39. Quando 1,55 g de brometo de tálio(I) sólido é adicionado a 1,00 L de água, o sal se dissolve pouco.

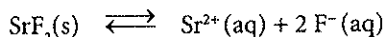


Os íons tálio(I) e brometo em equilíbrio com $TlBr$ têm concentração de $1,9 \times 10^{-3} M$ cada. Qual é o valor de K_{ps} para $TlBr$?

40. A 20 °C, uma solução aquosa saturada de acetato de prata, $AgCH_3CO_2$, contém 1,0 g do composto de prata dissolvido em 100,0 mL de solução. Calcule K_{ps} para o acetato de prata.



41. Quando 250 mg de SrF_2 , fluoreto de estrôncio, são adicionados a 1,00 L de água, o sal se dissolve muito pouco.



Em equilíbrio, determina-se que a concentração de Sr^{2+} é $1,0 \times 10^{-3} M$. Qual é o valor de K_{ps} para SrF_2 ?

42. O hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$, se dissolve em água até 1,3 g por litro. Qual é o valor de K_{ps} para $Ca(OH)_2$?

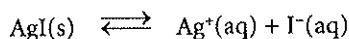


43. Você adiciona 0,979 g de $Pb(OH)_2$ a 1,00 L de água pura a 25 °C. O pH é 9,15. Faça uma estimativa do valor de K_{ps} para $Pb(OH)_2$.
44. Você coloca 1,234 g de $Ca(OH)_2$ sólido em 1,00 L de água pura a 25 °C. O pH é 12,68. Faça uma estimativa do valor de K_{ps} para $Ca(OH)_2$.

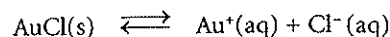
Estimativas da Solubilidade de Sais a Partir de K_{ps}

(Veja os Exemplos 18.9 e 18.10 e o Exercício 18.14)

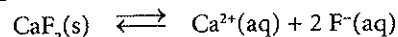
45. Faça uma estimativa da solubilidade de iodeto de prata em água pura a 25 °C em (a) mols por litro e (b) gramas por litro.



46. Qual é a concentração molar de $Au^+(aq)$ em uma solução saturada de $AuCl$ em água pura a 25 °C?



47. Faça uma estimativa da solubilidade de fluoreto de cálcio, CaF_2 , em (a) mols por litro e (b) gramas por litro de água pura.



48. Faça uma estimativa da solubilidade do brometo de chumbo(II), (a) em mols por litro e (b) em gramas por litro de água pura.

49. O valor de K_{ps} para o sulfato de rádio, $RaSO_4$, é $4,2 \times 10^{-11}$. Se 25 mg de sulfato de rádio são colocados em $1,00 \times 10^2$ mL de água, todo o sal se dissolve? Em caso negativo, quanto se dissolve?

50. Se 55 mg de sulfato de chumbo(II) são colocados em 250 mL de água pura, todo o sal se dissolve? Em caso negativo, quanto se dissolve?

51. Use valores de K_{ps} para decidir qual composto dos seguintes pares é mais solúvel:

(a) $PbCl_2$ ou $PbBr_2$

(b) HgS ou FeS

(c) $Fe(OH)_2$ ou $Zn(OH)_2$

52. Use valores de K_{ps} para decidir qual composto dos seguintes pares é mais solúvel:

(a) $AgBr$ ou $AgSCN$

(b) $SrCO_3$ ou $SrSO_4$

(c) AgI ou PbI_2

(d) MgF_2 ou CaF_2

Efeito do Íon Comum e Solubilidade de Sais

(Veja os Exemplos 18.11 e 18.12)

53. Calcule a solubilidade molar de tiocianato de prata, $AgSCN$, em água pura e em água contendo $NaSCN$ 0,010 M.

54. Calcule a solubilidade do brometo de prata, $AgBr$, em mols por litro, em água pura. Compare este valor com a solubilidade molar de $AgBr$ em 225 mL de água, aos quais foi adicionado 0,15 g $NaBr$.

55. Compare a solubilidade, em miligramas por mililitro de iodeto de prata, AgI , em (a) água pura e (b) em água que é 0,020 M em $AgNO_3$.

56. Qual é a solubilidade, em miligramas por mililitro, de BaF_2 (a) água pura e (b) em água contendo 5,0 mg/mL de KF ?

Efeito de Ânions Básicos na Solubilidade de Sais

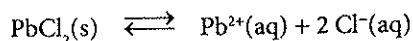
(Veja as páginas 163-165)

57. Qual composto insolúvel em cada par deveria ser mais solúvel em ácido nítrico do que em água pura?
- PbCl_2 ou PbS
 - Ag_2CO_3 ou AgI
 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AgCl
58. Qual composto em cada par é mais solúvel em água do que é previsto por um cálculo a partir de K_{ps} ?
- AgI ou Ag_2CO_3
 - PbCO_3 ou PbCl_2
 - AgCl ou AgCN

Reações de Precipitação

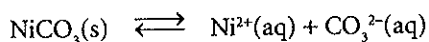
(Veja os Exemplos 18.13-18.15)

59. Você tem uma solução que apresenta uma concentração de chumbo(II) de 0,0012 M.



Se adicionarmos um sal solúvel suficiente, contendo cloreto, até que a concentração de Cl^{-} seja de 0,010 M, haverá precipitação de PbCl_2 ?

60. O carbonato de sódio é adicionado a uma solução na qual a concentração do íon Ni^{2+} é 0,0024 M.



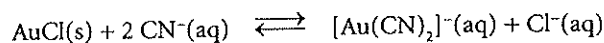
Que precipitação de NiCO_3 ocorrerá (a) quando a concentração do íon carbonato for $1,0 \times 10^{-6}$ M ou (b) quando for 100 vezes maior (ou $1,0 \times 10^{-4}$ M)?

61. Se a concentração de Zn^{2+} em exatamente 10 mL de água é $1,6 \times 10^{-4}$ M, haverá precipitação de hidróxido de zinco, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, quando 4,0 mg de NaOH forem adicionados?
62. Você tem 95 mL de uma solução que tem uma concentração de chumbo(II) de 0,0012 M. O PbCl_2 se precipitará quando 1,20 g de NaCl for adicionado?
63. Se a concentração de íons Mg^{2+} na água do mar é 1.350 mg/L, que concentração de OH^{-} seria necessária para precipitar $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
64. Um precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se formará quando 25,0 mL de 0,010 M de NaOH for combinado com 75,0 mL de uma solução de 0,10 M de cloreto de magnésio?

Solubilidade e Íons Complexos

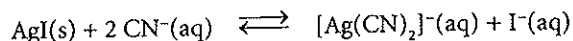
(Veja o Exemplo 18.16)

65. O cloreto de ouro(I) sólido, AuCl , se dissolve quando se adiciona o íon cianeto, CN^{-} , em excesso, formando o íon complexo solúvel em água.



Mostre que essa equação é a soma de duas outras equações, uma para a dissolução do AuCl para formar seus íons, e a outra para formação do íon $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$ a partir de Au^{+} e CN^{-} . Calcule K_{global} para a equação global.

66. O iodeto de prata sólido, AgI , se dissolve quando se adiciona cianeto de sódio aquoso a ele.



Mostre que essa equação é a soma de duas outras equações, uma para a dissolução do AgI para formar seus íons, e a outra para formação do íon $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ a partir de Ag^{+} e CN^{-} . Calcule K_{global} para a equação global.

Separações

(Veja o Exercício 18.22)

67. Cada um dos pares de íons a seguir são encontrados juntos em solução aquosa. Usando a tabela de constantes do produto de solubilidade, no Apêndice J, proponha um método de separação desses íons por meio da precipitação de um deles como sal insolúvel, enquanto o outro permanece em solução.

- Ba^{2+} e Na^{+}
- Ni^{2+} e Pb^{2+}

68. Cada um dos pares de íons a seguir são encontrados juntos em solução aquosa. Usando a tabela de constantes do produto de solubilidade, no Apêndice J, proponha um método de separação desses íons por meio da adição de um reagente para precipitar um deles como sal insolúvel, enquanto o outro permanece em solução.

- Cu^{2+} e Ag^{+}
- Al^{3+} e Fe^{3+}

QUESTÕES GERAIS

Estas questões envolvem conceitos básicos de equilíbrios químicos, mas podem também se referir a conceitos de capítulos anteriores.

69. Em cada um dos seguintes casos, verifique se ocorrerá a formação de um precipitado, ao se misturar os reagentes indicados, e escreva uma equação balanceada para a reação.

- $\text{NaBr}(\text{aq}) + \text{AgNO}_3(\text{aq})$
- $\text{KCl}(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$

70. Em cada um dos seguintes casos, verifique se ocorrerá a formação de um precipitado, ao se misturar os reagentes indicados, e escreva uma equação balanceada para a reação.

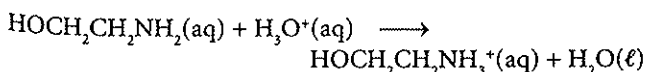
- $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$
- $\text{K}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + \text{FeCl}_3(\text{aq})$

71. Se você misturar 48 mL de BaCl_2 0,0012 M com 24 mL de H_2BaSO_4 $1,0 \times 10^{-6}$ M, haverá a formação de um precipitado de BaSO_4 ?
72. Calcule a concentração de íons hidrônio e o pH da solução que resulta quando 20,0 mL de ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0,15 M, são misturados com 5,0 mL de HCl 0,17 M.
73. Calcule a concentração de íons hidrônio e o pH da solução que resulta quando 50,0 mL de NH_3 0,40 M são misturados com 25,0 mL de HCl 0,20 M.
74. Para cada um dos seguintes casos, decida se o pH é menor do que 7, igual a 7 ou maior do que 7.
- volumes iguais de ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0,10 M, e KOH 0,10 M são misturados
 - 25 mL de NH_3 0,015 M são misturados com 12 mL de HCl 0,015 M
 - 150 mL de HNO_3 0,20 M são misturados com 75 mL de NaOH 0,40 M
 - 25 mL de H_2SO_4 0,45 M são misturados com 25 mL de NaOH 0,90 M
75. Coloque os seguintes compostos em ordem crescente de solubilidade em água: Na_2CO_3 , BaCO_3 e Ag_2CO_3 .
76. Uma amostra de água dura contém cerca de $2,0 \times 10^{-3}$ M de Ca^{2+} . Um sal solúvel contendo fluoreto, como o NaF , é adicionado para “fluoretar” a água (para ajudar na prevenção de cáries dentárias). Qual é a concentração máxima de F^- que pode estar presente sem a precipitação de CaF_2 ?



Fontes alimentares do íon fluoreto. Adicionar o íon fluoreto à água potável (ou a um dentífrico) previne a formação de cáries dentárias.

77. Qual é o pH de uma solução-tampão preparada a partir de 5,15 g de NH_4NO_3 e 0,10 L de NH_3 0,15 M? Qual será o novo pH, se a solução for diluída com água pura a um volume de $5,00 \times 10^2$ mL?
78. A base fraca, etanolamina, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, pode ser titulada com HCl .

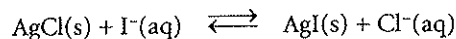


Considere que você tem 25,0 mL de uma solução 0,010 M de etanolamina, que é titulada com HCl 0,0095 M. (K_b para a etanolamina é $3,2 \times 10^{-5}$.)

- Qual é o pH da solução de etanolamina antes do início da titulação?
 - Qual é o pH no ponto de equivalência?
 - Qual é o pH no ponto médio da titulação?
 - Que indicador da Figura 18.10 seria a melhor opção para detectar o ponto de equivalência?
 - Calcule o pH da solução após a adição de 5,00, 10,0 e 30,0 mL do ácido.
 - Combine as informações dos itens (a), (b) e (e) e faça um gráfico aproximado da curva de titulação.
79. O hidrocloreto de anilina, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)\text{Cl}$, é um ácido fraco. (Sua base conjugada é a base fraca, anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). O ácido pode ser titulado com uma base forte, como NaOH .
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$$
- Considere que 50,0 mL de hidrocloreto de anilina 0,100 M são titulados com NaOH 0,185 M. (K_a para o hidrocloreto de anilina é $2,4 \times 10^{-5}$.)
- Qual é o pH da solução de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)\text{Cl}$ antes do início da titulação?
 - Qual é o pH no ponto de equivalência?
 - Qual é o pH no ponto médio da titulação?
 - Que indicador da Figura 18.10 poderia ser usado para detectar o ponto de equivalência?
 - Calcule o pH da solução após a adição de 10,0, 20,0 e 30,0 mL de base.
 - Combine as informações dos itens (a), (b) e (e) e faça um gráfico aproximado da curva de titulação.
80. Se você colocar 5,0 mg de SrCO_3 em 1,0 L de água pura, todos os sais irão se dissolver antes de ser estabelecido o equilíbrio ou restará algum sal sem ser dissolvido?
81. Para se obter um tampão com pH 2,50, que volume de NaOH 0,150 M deve ser adicionado a 100, mL de H_3PO_4 0,230 M?
82. Que massa de Na_3PO_4 deve ser adicionada a 80,0 mL de 0,200 M de HCl para se obter um tampão com um pH de 7,75?
83. Para a titulação de 50,0 mL de etilamina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, 0,150 M com HCl 0,100 M, determine o pH em cada um dos seguintes pontos e então use a informação para esboçar a curva de titulação e escolher um indicador apropriado.
- no início, antes da adição de HCl
 - no ponto médio da titulação
 - quando 75% do ácido necessário tiver sido adicionado
 - no ponto de equivalência
 - quando 10,0 mL de HCl além do necessário são adicionados
 - esboce a curva de titulação
 - sugira um indicador apropriado para esta titulação

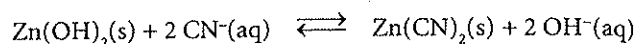
84. Que volume de NaOH 0,120 M deve ser adicionado a 100 mL de NaHC_2O_4 0,100 M para se atingir um pH de 4,70?
85. Descreva o efeito sobre o pH, das seguintes ações:
- adição de acetato de sódio, NaCH_3CO_2 , a $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0,100 M
 - adição de NaNO_3 a HNO_3 0,100 M
 - explique por que existe ou não existe um efeito em cada caso
86. Uma solução-tampão é preparada pela dissolução de 1,50 g cada, de ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, e benzoato de sódio, $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$, em 150,0 mL de solução.
- Qual é o pH dessa solução-tampão?
 - Qual componente do tampão deve ser adicionado e que quantidade é necessária para mudar o pH para 4,00?
 - Que quantidade de NaOH 2,0 M ou HCl 2,0 M deve ser adicionada ao tampão para alterar o pH para 4,00?
87. Uma solução-tampão com um pH 12,00 consiste em Na_3PO_4 e Na_2HPO_4 . O volume da solução é 200,0 mL.
- Qual componente do tampão está presente em maior quantidade?
 - Se a concentração de Na_3PO_4 é 0,400 M, qual é a massa de Na_2HPO_4 presente?
 - Qual componente do tampão deve ser adicionado para mudar o pH para 12,25? Que massa desse componente é necessária?
88. Que volume de HCl 0,200 M deve ser adicionada a 500,0 mL de NH_3 0,250 M para se ter um tampão com pH de 9,00?
89. Os cátions Ba^{2+} e Sr^{2+} podem ser precipitados como sulfatos muito insolúveis.
- Se você adicionar sulfato de sódio a uma solução contendo esses cátions metálicos, cada um com concentração de 0,1 M, qual precipita primeiro, BaSO_4 ou SrSO_4 ?
 - Qual será a concentração do primeiro íon que se precipita (Ba^{2+} ou Sr^{2+}) quando o segundo sal, mais solúvel, começa a se precipitar?
90. Com frequência, trabalharemos com os sais Fe^{3+} , Pb^{2+} e Al^{3+} , no laboratório. (Todos eles são encontrados na natureza, e todos são importantes, economicamente falando.) Se você tiver uma solução contendo esses três íons, cada um com uma concentração de 0,10 M, em que ordem seus hidróxidos se precipitarão à medida que NaOH aquoso for lentamente adicionado à solução.

91. Qual é a constante de equilíbrio para a seguinte reação?



O equilíbrio está deslocado predominantemente para a esquerda ou para a direita? Haverá formação de AgI se adicionarmos íons iodeto, I^- , a uma solução saturada de AgCl?

92. Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação.



O equilíbrio está deslocado predominantemente para a esquerda ou para a direita? O hidróxido de zinco pode ser transformado em cianeto de zinco, se adicionarmos um sal solúvel do íon cianeto?

93. Em princípio, os íons Ba^{2+} e Ca^{2+} podem ser separados devido à diferença de solubilidade de seus fluoretos, BaF_2 e CaF_2 . Se você tem uma solução que é 0,10 M tanto em Ba^{2+} como em Ca^{2+} , o CaF_2 precipitará primeiro à medida que íons F^- forem lentamente adicionados à solução.

(a) Que concentração de íons fluoreto precipitará a máxima quantidade de íons Ca^{2+} sem que haja precipitação de BaF_2 ?

(b) Que concentração de Ca^{2+} permanece em solução quando o BaF_2 começa a precipitar?

94. Uma solução contém íon iodeto, I^- , 0,10 M, e íon carbonato, CO_3^{2-} , 0,10 M.

(a) Se $\text{Pb(NO}_3)_2$ sólido for lentamente adicionado à solução, que sal precipitará primeiro, PbI_2 ou PbCO_3 ?

(b) Qual será a concentração do primeiro íon que precipita (CO_3^{2-} ou I^-) quando o segundo sal, o mais solúvel, começa a precipitar?

95. Uma solução contém íons Ca^{2+} e Pb^{2+} , ambos, com uma concentração igual a 0,010 M. Você deseja separar os dois íons um do outro da forma mais completa possível, precipitando um deles sem que o outro precipite, usando Na_2SO_4 aquoso como agente precipitante.

(a) Qual precipitará primeiro à medida que o sulfato de sódio é adicionado, CaSO_4 ou BaSO_4 ?

(b) Qual será a concentração do primeiro íon que precipita (Ca^{2+} ou Ba^{2+}) quando o segundo sal, o mais solúvel, começa a precipitar?

96. A capacidade de tamponamento é definida como o número de mols de um ácido forte ou de uma base forte, que são exigidos para modificar o pH de um litro da solução-tampão em uma unidade. Qual é a capacidade de tamponamento de uma solução que é 0,10 M em ácido acético, e 0,10 M, em acetato de sódio?