

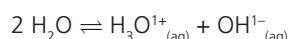
Equilíbrio Iônico I

Equilíbrio iônico K_w /pH e pOH

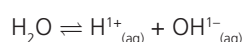
Equilíbrio iônico na água

A água sofre uma reação chamada autoionização.

Ela ocorre em pequena escala, pois a cada 500 milhões de moléculas, apenas 1 sofre ionização. A reação é:



Ou simplificadamente,



A constante de equilíbrio K_c é expressa por:

$$K_c = \frac{[\text{H}^{1+}] \cdot [\text{OH}^{1-}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow \underbrace{K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{K_w} = [\text{H}^{1+}] \cdot [\text{OH}^{1-}]$$

Você notou que $[\text{H}_2\text{O}]$ é incorporada à constante de equilíbrio. Nos equilíbrios iônicos, a $[\text{H}_2\text{O}]$ é sempre constante ($\approx 55,6 \text{ mol/L}$). Então, a 25°C :

$$K_w = [\text{H}^{1+}] \cdot [\text{OH}^{1-}] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

Observe que K_w ($w = \text{water} = \text{água}$, em inglês), como toda constante de equilíbrio, depende da temperatura. Veja na tabela.

Valores do Produto Iônico da Água (K_w) em Diferentes Temperaturas		
0°C		$0,11 \cdot 10^{-14}$
10°C		$0,29 \cdot 10^{-14}$
20°C		$0,69 \cdot 10^{-14}$
25°C		$1,01 \cdot 10^{-14}$
30°C		$1,48 \cdot 10^{-14}$
40°C		$3,02 \cdot 10^{-14}$
60°C		$9,33 \cdot 10^{-14}$
80°C		$23,4 \cdot 10^{-14}$

- **Em soluções neutras**, temos $[\text{H}^{1+}] = [\text{OH}^{1-}]$.
Como $K_w = [\text{H}^{1+}] \cdot [\text{OH}^{1-}] = 1,0 \cdot 10^{-14}$

$$\Rightarrow [\text{H}^{1+}] = [\text{OH}^{1-}] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- **Em soluções ácidas**, temos $[\text{H}^{1+}] > [\text{OH}^{1-}]$.

Logo: $[\text{H}^{1+}] > 10^{-7}$ e $[\text{OH}^{1-}] < 10^{-7} \text{ mol/L}$

- **Em soluções básicas**, temos $[\text{H}^{1+}] < [\text{OH}^{1-}]$.

Então: $[\text{H}^{1+}] < 10^{-7}$ e $[\text{OH}^{1-}] > 10^{-7} \text{ mol/L}$

Resumindo, temos:

Água pura	$[\text{H}^+] = 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$
Soluções ácidas	$[\text{H}^+] > 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
Soluções básicas	$[\text{H}^+] < 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

Conceito de pH e pOH

Para evitar o uso constante de potências negativas de 10, o químico dinamarquês Sørensen propôs a criação de novos conceitos. São eles:

• pH $\rightarrow$ potencial hidrogeniônico $\Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}^{1+}]}$

• pOH $\rightarrow$ potencial hidroxiliônico $\Rightarrow \boxed{\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]}$

pH e pOH relacionam-se pela fórmula, derivada das propriedades dos logaritmos:

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ a } 25^\circ\text{C}}$$

Demonstração:



Sabendo dos conceitos vistos no item anterior, é fácil ver que:

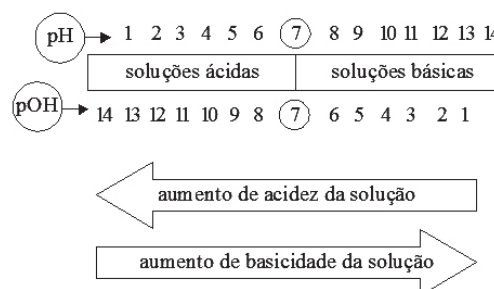
- em água pura (solução neutra) $\Rightarrow \text{pH} = \text{pOH} = 7$
- em solução ácida $\Rightarrow \text{pH} < 7$ e $\text{pOH} > 7$
- em solução básica $\Rightarrow \text{pH} > 7$ e $\text{pOH} < 7$

Resumindo, temos:

Água pura	$\text{pH} = 7$	$\text{pOH} = 7$
Soluções ácidas	$\text{pH} < 7$	$\text{pOH} > 7$
Soluções básicas	$\text{pH} > 7$	$\text{pOH} < 7$

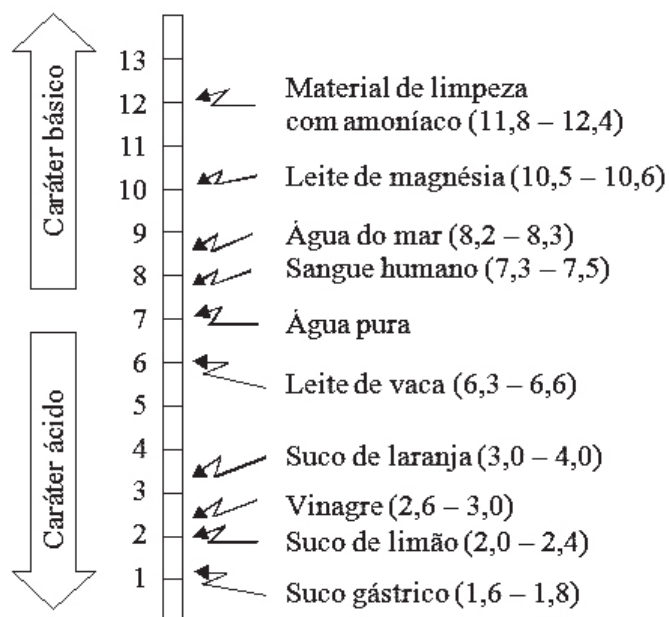
Em escalas de pH, teremos:

SOLUÇÕES NEUTRAS



Enfim, a **escala de pH** representa uma escala cômoda para se medir a acidez ou a basicidade de uma solução. Avisamos também que a escala de pH é usada com muito mais frequência que a **escala de pOH**.

Vejamos alguns exemplos cotidianos de pH:



Observação:

Você já deve ter percebido que, quanto maior a acidez, menor o valor de pH.

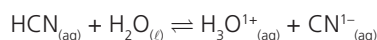
Para facilitar:

$$[H^+] = 10^{-n} \text{ mol/litro} \Leftrightarrow \text{pH} = n$$

Equilíbrios iônicos – K_A e K_B

Ionização de ácidos

Todo ácido sofre ionização em solução aquosa, mesmo que em pequena escala. Observe o exemplo, sempre respeitando a teoria de Bronsted-Lowry:



Daí, K_c seria:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}][\text{H}_2\text{O}]}, \text{ mas como } [\text{H}_2\text{O}] \text{ é constante, temos:}$$

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Escrevendo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ como simplesmente $[\text{H}^+]$. Conclui-se que:

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

onde K_a é a constante de ionização dos ácidos. Vejamos alguns valores de K_a na tabela a seguir.

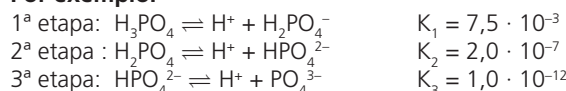
	Ácido	K_a	
 Aumenta força do ácido	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	 Aumenta K_a
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	
	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	
	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	
	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	
	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	
	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	

Observações:

Você já percebeu que:

- Quanto mais forte o ácido, maior será o valor de K_a e menor o valor de $\text{p}K_a$.
- Só há sentido em falar de constante de ionização (K_a) para **eletrólitos fracos e soluções diluídas**.
- No caso de um ácido poliprótico, a ionização é gradativa, ionizando um H^+ por vez.

Por exemplo:



Nesses casos, definimos um α e um K para cada etapa. Tanto α como K vão diminuindo de cada etapa para a seguinte. Ou seja:

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots$$

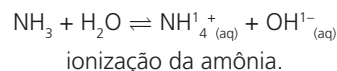
Ionização de bases

As bases, formadas por ligação iônica, sofrem **dissociação** em solução aquosa em escala praticamente completa e são consideradas eletrólitos fortes em termos de seu grau de dissociação. Algumas são solúveis e outras bem menos solúveis. Alguns autores consideram que as bases de solubilidade baixa são fracas (como são pouco solúveis têm baixa concentração de íons OH^-), mas essa terminologia é, no mínimo, inconveniente.

Não confunda força das bases com sua solubilidade.

As bases fracas se ionizam em contato com a água e o fazem por reações de transferência de prótons (teoria de Bronsted-Lowry). São bases fracas a amônia (NH_3), as aminas, os derivados nitrogenados, como a piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) e alguns ânions conjugados de ácidos.

Veja:



Expressando K_c para essa ionização:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}, \text{ mas, sabendo que } [\text{H}_2\text{O}] \text{ é constante, então:}$$

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

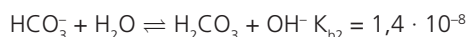
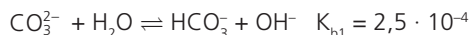
Daí:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Todo o raciocínio desenvolvido para os ácidos no item anterior é válido para as bases agora. Ou seja:

- Quanto maior o valor de K_b (e menor o pK_b), mais forte será a base.
- O valor de K_b só depende da temperatura.
- Para o caso de bases polipróticas, como o íon CO_3^{2-} , a protonação ocorre em etapas:

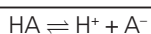
Exemplos:



Lei da diluição de Ostwald

É a lei que relaciona o grau de equilíbrio (a) com a constante de equilíbrio (k), numa determinada temperatura.

Vamos supor que **n** moles de **HA** sejam dissolvidos em água, produzindo **V** litros de solução.



A equação mostra que um mol de **HA**, ao se ionizar, produz um mol de **H⁺** e um mol de **A⁻**. Supondo que, dos moles de **A** introduzidos na água, apenas **x** moles de **HA** se ionizam, temos:

$$\alpha = \frac{x}{n} \Rightarrow x = \alpha n$$

Elaborando a nossa conhecida tabela:

	HA	$\rightleftharpoons$	H ⁺	+	A ⁻
No início	n		0		0
Reação / Formação	- x		+x		+x
No equilíbrio	(n - x)		+x		+x

Não esqueça que $x = \alpha \cdot n$

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{\frac{\alpha n}{V} \cdot \frac{\alpha n}{V}}{\frac{n - \alpha n}{V}} = \frac{\frac{\alpha n}{V} \cdot \frac{\alpha n}{V}}{\frac{n(1 - \alpha)}{V}}$$

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{n}{V} \quad (1)$$

$\frac{n}{V}$ = concentração em mol/L do ácido HA = η

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \eta \quad (2)$$

Para eletrólitos fracos, α é muito pequeno, portanto $\alpha < 1$. Logo, $(1 - \alpha) \cong 1$. A equação (2) fica:

$$K = \alpha^2 \cdot \eta$$

Conclusão:

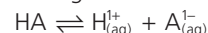
O grau de ionização de um eletrólito aumenta, tendendo para 100%, à medida que se dilui a solução.

Cuidados necessários:

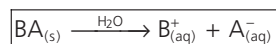
- Se $K = K_a$, α é o grau de ionização do ácido.
- Se $K = K_b$, α é o grau de ionização das bases.
- Se $K = K_h$, α é o grau de hidrólise.

Efeito do íon comum

Se a reação do ácido genérico HA:



Agora, vamos dissolver, na mesma solução o sal $B^+A^{1-}_{(s)}$. Observe que o íon A^- é comum ao ácido e ao sal.



Já sabemos que os sais solúveis são eletrólitos fortes (dissociação completa). Então, o ânion A^{1-} vai atuar no equilíbrio dado anteriormente, segundo o Princípio de Le Chatelier, deslocando-o para a esquerda. Note que há diminuição de $[H^+]$ e consequente diminuição da força do ácido.

Conclusão:

A dissolução de um sal $B^+A^{1-}_{(s)}$ numa solução aquosa de um ácido HA produz o deslocamento do equilíbrio de ionização do ácido para a esquerda e gera:

- uma diminuição da concentração dos íons H^+ na solução.
- um aumento do pH da solução.
- uma diminuição do grau de ionização do ácido.

Esse é o chamado efeito do íon comum.

Observações:

Muito cuidado com o efeito do íon não comum (aquele que retira íons do equilíbrio). O caso mais frequente é a adição de OH^{1-} a um ácido fraco, aumentando sua força, pelo deslocamento do equilíbrio para a direita.

Exemplo:

Adição de NaOH ao equilíbrio:

O OH^- reage com H^+ : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ retirando H^+ da solução e deslocando o equilíbrio para a direita.

Composição × pH

Para uma concentração definida de íons H_3O^+ na solução aquosa, e de posse da(s) constante(s) de ionização, a concentração de cada espécie está determinada através da sua fração molar em solução aquosa. Observe a dedução para o caso do ácido carbônico, H_2CO_3 ($K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$), onde:

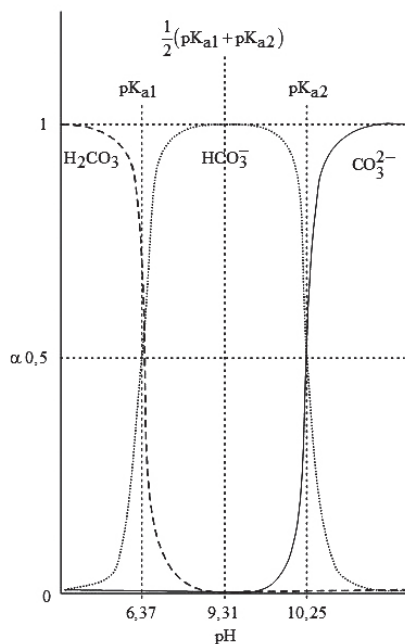
$$\alpha H_2CO_3 = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

$$\alpha HCO_3^- = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

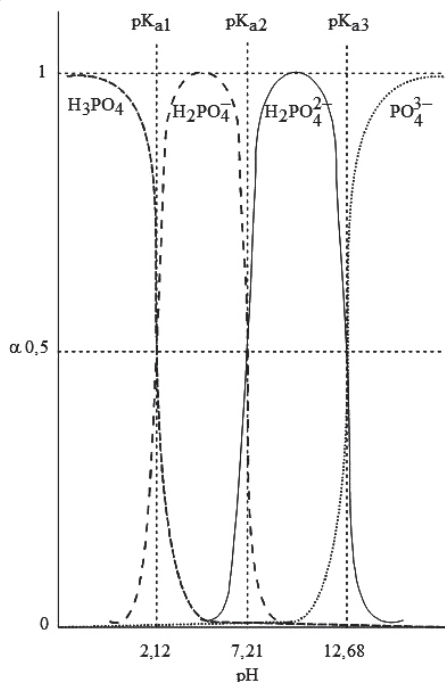
$$\alpha CO_3^{2-} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

Demonstração:

O gráfico, chamado gráfico alfa é:



Observe o gráfico composição – pH (gráfico alfa) para o ácido fosfórico.



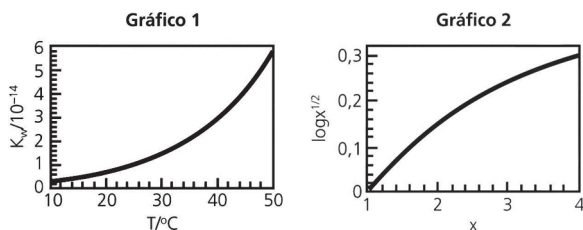
Você seria capaz de, sem realizar cálculos, escrever a expressão para a fração de H_2PO_4^- em pH definido?



Exercícios

01. (UFRJ) As medidas de acidez da neve e da chuva nos Estados Unidos e na Europa indicam diminuição acentuada do pH nos últimos 200 anos. Como exemplo extremo, foi observada uma diminuição de 4 unidades na escala de pH da água da chuva na Escócia. Considerando que há 200 anos atrás o pH da água da chuva na Escócia era neutro, determine o valor da concentração atual de íons hidrogênio (em mol/L) na água da chuva na Escócia.
- A) 10^{-3} M B) 10^{-4} M
C) 10^{-5} M D) 10^{-6} M
E) 10^{-7} M
02. (Fuvest) A criação de camarão em cativeiro exige, entre outros cuidados, que a água a ser utilizada apresente pH próximo de 6. Para tornar a água, com pH igual a 8,0 adequado à criação de camarão, um criador poderia:
- A) adicionar água de cal.
B) adicionar carbonato de sódio sólido.
C) adicionar solução aquosa de amônia.
D) borbulhar, por certo tempo, gás carbônico.
E) borbulhar, por certo tempo, oxigênio.
03. (PUCMG) Ao tomar água, um indivíduo diluiu seu suco gástrico (solução contendo ácido clorídrico), de pH = 2, de 50 mL para 500 mL. O pH da solução resultante, logo após a ingestão de água, é igual a:
- A) 0 B) 2
C) 3 D) 4
E) 6
04. (UFRRJ) Em um potenciômetro, se faz a leitura de uma solução 0,001 M de hidróxido de sódio (utilizado na neutralização do ácido láctico). Sabendo-se que o grau de dissociação é total, o valor do pH encontrado corresponde a:
- A) 2,7 B) 5,4
C) 12,0 D) 11,0
E) 9,6
05. (UFRRJ) Juntando 1,0 litro de uma solução aquosa de HCl com pH = 1,0 a 10,0 litros de uma solução aquosa de HCl com pH = 6,0, qual das opções a seguir contém o valor de pH que mais se aproxima do pH de 11,0 litros da mistura obtida?
- A) pH $\approx$ 0,6. B) pH $\approx$ 1,0.
C) pH $\approx$ 2,0. D) pH $\approx$ 3,5.
E) pH $\approx$ 6,0.
06. (UFRS) O volume, em mL, de uma solução de ácido clorídrico de pH = 2, necessário para neutralizar completamente 500 mL de uma solução de hidróxido de potássio de pH = 11 é de:
- A) 13 B) 50
C) 100 D) 500
E) 2275
07. (PUC-SP) Recentemente foram notificados casos de botulismo ocorridos devido à ingestão de alimentos contaminados com *Bacillus botulinus*, extremamente venenosos, mas que não sobrevivem em pH inferior a 4,5. Para enlatar 0,990 L de alimento (inicialmente neutro) e impedir a proliferação desses bacilos, deve-se adicionar:
- A) 10 mL de solução de NaOH 0,001 mol/L.
B) 10 mL de solução de NaOH 0,01 mol/L.
C) 10 mL de solução de HCl 0,001 mol/L.
D) 10 mL de solução de HCl 0,01 mol/L.
E) 10 mL de solução de NaCl 0,001 mol/L.
08. (UFPE) Nas proximidades de um grande polo petroquímico, ocorrem intensas emissões de SO_3 para a atmosfera. Como resultado destas emissões foi detectado que a água da chuva nessa região apresenta um pH igual a 3. Um reservatório na vizinhança, com capacidade de 92 mil metros cúbicos de água, recebe em certos períodos uma média de 20 mil litros de água de chuva por dia. Quantos dias de chuva seriam necessários para que a água deste reservatório fique com pH igual a 5? Assuma que a água do reservatório esteja inicialmente neutra.

09. (Fuvest) O produto iônico da água, K_w , varia com a temperatura conforme indicado no gráfico 1.



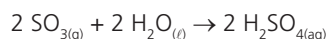
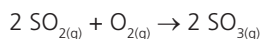
- A) Na temperatura do corpo humano, 36°C
- qual é o valor de K_w ?
 - qual é o valor do pH da água pura e neutra? Para seu cálculo, utilize o gráfico 2.
- B) A reação de autoionização da água é exotérmica ou endotérmica? Justifique sua resposta, analisando dados do gráfico 1.
- Assinale, por meio de linhas de chamada, todas as leituras feitas nos dois gráficos.

10. (UFRS) Quando a 1,0 L de H_2SO_4 $0,04 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ se adicionam 3,0 L de NaOH $0,04 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$, a solução resultante terá pH aproximadamente igual a:

- A) 1
B) 2
C) 7
D) 12
E) 13

11. (FGV) Um empresário de agronegócios resolveu fazer uma tentativa de diversificar sua produção e iniciar a criação de rãs. Ele esperou a estação das chuvas e coletou 1 m^3 de água para dispor os girinos. Entretanto, devido à proximidade de indústrias poluidoras na região, a água da chuva coletada apresentou $\text{pH} = 4$, o que tornou necessário um tratamento químico com adição de carbonato de cálcio, CaCO_3 , para se atingir $\text{pH} = 7$. Para a correção do pH no tanque de água, a massa em gramas, de carbonato de cálcio necessária é, aproximadamente, igual a:
- A) 0,1
B) 0,2
C) 0,5
D) 5,0
E) 10

12. (UFPI) No semiárido nordestino, considera-se a chuva como uma dádiva divina. Nessa região, é comum a coleta de água da chuva para beber, atribuindo-se a esta uma qualidade superior à daquelas oriundas de outras fontes. Entretanto, o fenômeno da chuva ácida (presença dos ácidos HNO_3 , H_2SO_4 ou HCO_3^- na água) ocorre, mesmo a centenas de quilômetros de uma fonte poluidora, podendo transformar essa dádiva em um presente de grego, se o pH for inferior a ($\text{pH} < 5,6$). Admitindo o gás SO_2 como um dos responsáveis por esse processo, uma vez que:



e considerando uma conversão de 100% em todas as etapas, qual o pH de um copo de 200 mL de água da chuva, considerando inicialmente $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de SO_2 ?

- A) 0,5
B) 2,0
C) 3,5
D) 5,0
E) 7,0

13. (AFBJ) Determine o pH de uma solução de hidróxido de sódio de concentração $6,7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Dados eventualmente necessários:

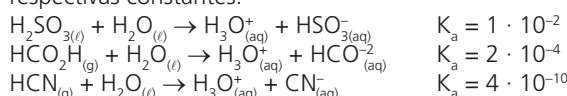
$$\sqrt{45} = 6,7; \log 15 = 1,2.$$

14. (Fatec) Considere volumes iguais de soluções $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ dos ácidos listados a seguir, designados por I, II, III e IV e seus respectivos K_a :

	Ácido	Fórmula	K_a
I.	Ácido etanoico	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
II.	Ácido onocloroacético	CH_2ClCOOH	$1,3 \cdot 10^{-3}$
III.	Ácido dicloroacético	CHCl_2COOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$
IV.	Ácido tricloroacético	CCl_3COOH	$2,3 \cdot 10^{-1}$

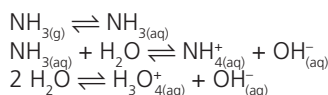
a concentração de H^+ será:

- A) maior na solução do ácido IV.
B) maior na solução do ácido I.
C) a mesma nas soluções dos ácidos II e III.
D) a mesma nas soluções dos ácidos I, II, III e IV.
E) menor na solução do ácido IV.
15. (PUC-SP) Considere as seguintes reações de ionização e suas respectivas constantes:



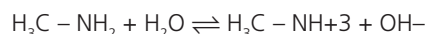
Ao se prepararem soluções aquosas de concentração $0,01 \text{ mol/L}$ dessas três substâncias, pode-se afirmar, sobre os valores de pH dessas soluções que:

- A) $\text{pH H}_2\text{SO}_3 < \text{pH HCO}_2\text{H} < 7 < \text{pH HCN}$
B) $\text{pH HCN} < \text{pH HCO}_2\text{H} < \text{pH H}_2\text{SO}_3 < 7$
C) $7 < \text{pH H}_2\text{SO}_3 < \text{pH HCO}_2\text{H} < \text{pH HCN}$
D) $\text{pH H}_2\text{SO}_3 < \text{pH HCO}_2\text{H} < \text{pH HCN} < 7$
E) $\text{pH H}_2\text{SO}_3 = \text{pH HCO}_2\text{H} = \text{pH HCN} < 7$
16. (Fatec) O estado de equilíbrio existente em um frasco contendo solução de amoníaco, mantido fechado e a temperatura constante, pode ser representado pelas equações:



Se o frasco for aberto e permanecer assim por algumas horas.

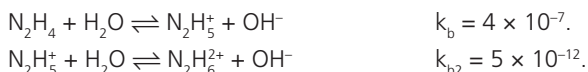
- A) o pH da solução se manterá constante.
B) a concentração de íons $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ aumentará.
C) a concentração de íons $\text{OH}^-(\text{aq})$ diminuirá.
D) a concentração de $\text{NH}_{3(g)}$ aumentará.
E) a concentração de $\text{NH}_{3(aq)}$ se manterá constante.
17. (PUCSP) Peixes mortos têm cheiro desagradável devido à formação de substâncias provenientes da decomposição de proteínas. Uma dessas substâncias é a metilamina que, em presença de água, apresenta o seguinte equilíbrio:



Para diminuir o cheiro desagradável da metilamina, o mais adequado é adicionar ao sistema:

- A) sabão, porque dissolve a amina.
B) cal, porque fornece íons OH^- .
C) salmoura, porque reage com a amina.
D) limão, porque desloca o equilíbrio no sentido da direita para esquerda.
E) vinagre, porque desloca o equilíbrio no sentido da esquerda para direita.

18. (AFBJ) A hidrazina é uma base fraca diprótica em que as constantes de ionização são mostradas a seguir:



Determine a concentração dos íons $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ e o pH de uma solução 0,1M de hidrazina.

Dado: $\log 2 = 0,3$.

- A) 4×10^{-7} ; 10,3 B) 5×10^{-10} ; 3,7
C) 5×10^{-12} ; 10,3 D) 4×10^{-13} ; 11,7
E) 7×10^{-8} ; 10,7
19. (Unifesp) O pH do plasma sanguíneo, em condições normais, varia de 7,35 a 7,45 e é mantido nesta faixa principalmente devido à ação tamponante do sistema $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, cujo equilíbrio pode ser representado por:



Em determinadas circunstâncias, o pH do plasma pode sair dessa faixa. Nas circunstâncias:

- I. histeria, ansiedade ou choro prolongado, que provocam respiração rápida e profunda (hiperventilação);
II. confinamento de um indivíduo em um espaço pequeno e fechado;
III. administração endovenosa de uma solução de bicarbonato de sódio.

A situação que melhor representa o que ocorre com o pH do plasma, em relação à faixa normal, é:

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

20. (Fuvest) Valor numérico da constante de dissociação do ácido acético = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Dada amostra de vinagre foi diluída com água até se obter uma solução de pH = 3. Nesta solução as concentrações, em mol/L, de CH_3COO^- e de CH_3COOH são, respectivamente, da ordem de:

- A) $3 \cdot 10^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-10}$.
B) $3 \cdot 10^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-2}$.
C) $1 \cdot 10^{-3}$ e $2 \cdot 10^{-5}$.
D) $1 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-12}$.
E) $1 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-2}$.

GABARITO – Equilíbrio Iônico I

01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
A	D	C	D	C	B	D	*	*	D
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D	B	*	A	D	C	E	C	D	E

* 08: 46

09: A) $2,2 \times 10^{-14}$; pH = 6,83

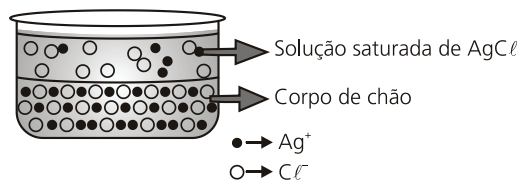
B) Endotérmica. Pois com a elevação da temperatura há um aumento do valor da constante de ionização.

13: 7,8

Produto de Solubilidade (K_{ps})

Qual o uso do K_{ps} ?

Imagine um sistema constituído por uma solução saturada de AgCl e o AgCl sólido (corpo de chão ou corpo de fundo).



O equilíbrio é $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(aq)}$ (solução saturada). Esse equilíbrio pode ser expresso por:

$$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}, \text{ onde } K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Como [sólido] é constante, este será incluído no valor de K . Ficaremos, então:

$$\underbrace{K \cdot [\text{AgCl}]}_{K_{ps}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \Rightarrow K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

onde K_{ps} é o **produto de solubilidade**.

Exemplo:

$$\left. \begin{aligned} K_{ps} \text{ do } \text{PbCl}_2 &= [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \\ K_{ps} \text{ do } \text{Ag}_3\text{PO}_4 &= [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \\ K_{ps} \text{ do } \text{BaSO}_4 &= [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \\ K_{ps} \text{ do } \text{Fe}_2\text{S}_3 &= [\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 \end{aligned} \right\} \text{ na solução saturada.}$$

Preveno a precipitação

Quando colocamos um sal na água, desejamos saber se formará este uma solução insaturada ou saturada (com ou sem corpo de fundo). Para prevenirmos se há ou não precipitação, é importante definir o produto iônico de um sal: Q_{ps} . Essa relação tem a mesma expressão utilizada para o K_{ps} , mas o seu valor pode ser calculado a qualquer instante, sem necessidade de a solução estar saturada.

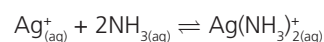
Concluiremos que:

$$\left\{ \begin{aligned} \text{Se } Q_{ps} &= K_{ps} \Rightarrow \text{solução está saturada.} \\ \text{Se } Q_{ps} &< K_{ps} \Rightarrow \text{solução está insaturada.} \\ \text{Se } Q_{ps} &> K_{ps} \Rightarrow \text{haverá precipitação do sal formando} \\ &\Rightarrow \text{corpo de chão, até que } Q_{ps} = K_{ps}. \end{aligned} \right.$$

Formação de Complexos

A formação de íons complexos pode perturbar equilíbrios da solubilidade e até mesmo dissolver precipitados, dependendo da estabilidade do complexo.

Para complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, a sua formação é dada por:



Com constante de equilíbrio (chamada K_f) com valor de $1,6 \cdot 10^7$.

Logo:

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,6 \cdot 10^7$$

Veja a tabela de Peter Atkins e Loretta Jones com algumas constantes de formação para complexos:

Equilíbrio	K_f
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2\text{CN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})^-_{2(\text{aq})}$	$5,6 \times 10^8$
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2\text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}$	$1,6 \times 10^7$
$\text{Au}^+_{(\text{aq})} + 2\text{CN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})^-_{2(\text{aq})}$	$2,0 \times 10^{38}$
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{aq})}$	$1,2 \times 10^{13}$
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{C}_6\text{H}_5\text{I}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HgC}_6\text{H}_5_4^{2-}_{(\text{aq})}$	$1,2 \times 10^5$
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 6\text{CN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}_{(\text{aq})}$	$7,7 \times 10^{36}$
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 6\text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}_{(\text{aq})}$	$5,6 \times 10^8$



Exercícios

01. (UFF) O seguinte equilíbrio ocorre em meio aquoso:



Pode-se afirmar que:

- A) se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = K_{\text{ps}}$, então a solução é insaturada.
- B) se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 > K_{\text{ps}}$, então a solução é saturada.
- C) se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 < K_{\text{ps}}$, então a solução é supersaturada.
- D) se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = K_{\text{ps}}$, então a solução é saturada.
- E) se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 > K_{\text{ps}}$, então a solução é insaturada.

02. (Mack) A concentração mínima de íons SO_4^{2-} necessária para ocorrer a precipitação de PbSO_4 , numa solução que contém $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de íons Pb^{2+} , deve ser:

Dado: $K_{\text{ps}} \text{ PbSO}_4 = 1,3 \times 10^{-8}$, a 25°C

- A) superior a $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- B) inferior a $13 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$
- C) igual a $1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- D) igual a $1,3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$
- E) igual a $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

03. (Unirio) A concentração de íons OH^- necessária para iniciar uma precipitação de hidróxido férrico, em uma solução $0,5 \text{ molar}$ de cloreto férrico, conhecendo-se a constante de solubilidade do hidróxido férrico, igual a $1,10 \times 10^{-36}$, é, aproximadamente:

Dado: $(2,2)^{1/3} = 1,3$

- A) $0,80 \times 10^{-12} \text{ M}$
- B) $1,03 \times 10^{-12} \text{ M}$
- C) $1,30 \times 10^{-12} \text{ M}$
- D) $2,60 \times 10^{-12} \text{ M}$
- E) $2,80 \times 10^{-12} \text{ M}$

04. À determinada temperatura de $t^\circ \text{C}$, a solubilidade do sulfato de prata, $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ em água é $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. O produto de solubilidade, K_{ps} , deste sal, à mesma temperatura é:

- A) $4,0 \times 10^{-4}$
- B) $8,0 \times 10^{-4}$
- C) $6,4 \times 10^{-5}$
- D) $3,2 \times 10^{-5}$
- E) $8,0 \times 10^{-6}$

05. (Cesgranrio) O CaCO_3 é um sal pouco solúvel em água. Sabendo-se que o produto de solubilidade do CaCO_3 , a 25°C , é igual a $4,0 \times 10^{-10}$, a quantidade máxima desse sal que se dissolverá em 200 mL de água, nessa temperatura, considerando desprezível a variação de volume nessa dissolução, será de:

- A) $2 \times 10^{-5} \text{ g}$
- B) $4,0 \times 10^{-4} \text{ g}$
- C) $8,0 \times 10^{-4} \text{ g}$
- D) $2,0 \times 10^{-2} \text{ g}$
- E) $4,0 \times 10^{-2} \text{ g}$

06. (ITA) A massa molar do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é $58,3 \text{ g/mol}$ e seu produto de solubilidade em água numa determinada temperatura é $4,6 \times 10^{-24}$. Colocando excesso de hidróxido de magnésio sólido em contato com $1,0 \text{ litro}$ de água pura, o máximo de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que irá se dissolver nesse volume de água, nessa temperatura, será:

- A) $\sqrt{4,6 \cdot 10^{-24}} \text{ mol}$
- B) $\sqrt[3]{4,6 \cdot 10^{-24}} \text{ mol}$
- C) $\sqrt[3]{\frac{4,6 \cdot 10^{-24}}{58,3}} \text{ g}$
- D) $\left(\sqrt[3]{\frac{4,6 \cdot 10^{-24}}{4}} \right) \text{ mol}$
- E) $\frac{(4,6 \cdot 10^{-24} \cdot 58,3)}{3} \text{ g}$

07. (UEL) Uma forma de identificar a presença de íons Cu^{2+} em solução aquosa, mesmo em baixas concentrações, é acrescentar amônia. Forma-se um íon complexo que confere à solução uma cor azul intensa. Dessa forma, quando amônia é acrescentada em um sistema químico no qual ocorre o equilíbrio de solubilidade: $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ o mesmo:

- A) mantém-se inalterado, mas a solução sobrenadante torna-se ácida.
- B) mantém-se inalterado, mas a solução sobrenadante fica mais básica.
- C) sofre perturbação e estabelece-se outro estado de equilíbrio no qual a quantidade de precipitação é maior.
- D) sofre perturbação e estabelece-se outro estado de equilíbrio no qual a quantidade de precipitado é menor ou inexistente.
- E) sofre perturbação e estabelece-se outro estado de equilíbrio no qual a concentração de íons $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ é menor ou inexistente.

08. (Cesgranrio) A $50,0 \text{ mL}$ de solução aquosa, contendo $2,66 \text{ g}$ de cloreto de cálcio, adicionam-se $50,0 \text{ mL}$ de solução aquosa contendo $4,08 \text{ g}$ de nitrato de prata. Considerando a reação que ocorre e a baixa solubilidade do cloreto de prata [$K_{\text{ps}} = 10^{-10}$], está correto afirmar que há, no máximo, formação da seguinte massa, em gramas, de AgCl :

- A) 1,72
- B) 2,96
- C) 3,44
- D) 5,68
- E) 6,74

09. (ITA) Seja **S** a solubilidade de Ag_3PO_4 em 100 g de água pura numa dada temperatura. A seguir, para a mesma temperatura, são feitas as seguintes afirmações a respeito da solubilidade de Ag_3PO_4 em 100 g de diferentes soluções aquosas:

- I. A solubilidade do Ag_3PO_4 em solução aquosa 1 mol/L de HNO_3 é maior do que **S**;
- II. A solubilidade do Ag_3PO_4 em solução aquosa 1 mol/L de AgNO_3 é menor do que **S**;
- III. A solubilidade do Ag_3PO_4 em solução aquosa 1 mol/L de Na_3PO_4 é menor do que **S**;
- IV. A solubilidade do Ag_3PO_4 em solução aquosa 1 mol/L de KCN é maior do que **S**;
- V. A solubilidade do Ag_3PO_4 em solução aquosa 1 mol/L de NaNO_3 é praticamente igual a **S**.

Dessas afirmações, estão corretas:

- A) apenas I, II e III.
- B) apenas I, III e IV.
- C) apenas II, III e IV.
- D) apenas II, III e V.
- E) todas.

10. (UFC) Considere uma solução a 25 °C contendo $0,20 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ de Sr^{2+} e $0,20 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ de Ba^{2+} , à qual se adiciona lentamente Na_2SO_4 para dar origem a compostos insolúveis.

Dados: $K_{ps}(\text{SrSO}_4) = 8 \times 10^{-7}$ $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1 \times 10^{-10}$.

- A) Estime a concentração de íons SO_4^{2-} no momento em que ocorrer a precipitação do primeiro composto insolúvel.
B) Desconsiderando a existência de diluição, estime a concentração de íons Ba^{2+} quando iniciar a precipitação de SrSO_4 .
11. (UFU) O sulfato de bário é muito pouco solúvel em água ($K_{ps} = 1,3 \times 10^{-10}$ a 25 °C). Embora os íons bário sejam tóxicos (concentração máxima tolerada $\sim 1,0 \text{ mg L}^{-1}$), este sal é muito usado como contraste em exames radiológicos administrados via oral ou retal. Sabendo que um paciente é alérgico ao íon bário e que a dissolução de sulfato de bário é endotérmica, a melhor maneira de reduzir a concentração de íons bário em uma suspensão aquosa de uso oral é:
A) adicionar um pouco de sulfato de sódio.
B) aquecer a suspensão e dar ao paciente.
C) adicionar mais sulfato de bário sólido.
D) filtrar os íons antes de dar ao paciente.

12. (Fuvest) Preparam-se duas soluções saturadas, uma de oxalato de prata ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e outra de tiocianato de prata (AgSCN). Esses dois sais têm, aproximadamente, o mesmo produto de solubilidade (da ordem de 10^{-12}). Na primeira, a concentração de íons prata é $[\text{Ag}^+]_1$ e, na segunda, $[\text{Ag}^+]_2$; as concentrações de oxalato e tiocianato são, respectivamente, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ e $[\text{SCN}^-]$. Nesse caso, é **correto** afirmar que:

- A) $[\text{Ag}^+]_1 = [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] < [\text{SCN}^-]$
B) $[\text{Ag}^+]_1 > [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > [\text{SCN}^-]$
C) $[\text{Ag}^+]_1 > [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{SCN}^-]$
D) $[\text{Ag}^+]_1 < [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] < [\text{SCN}^-]$
E) $[\text{Ag}^+]_1 = [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > [\text{SCN}^-]$

13. (PUC-Camp) Não devem ser lançadas em cursos d'água naturais, soluções aquosas contendo altas concentrações de íons $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$. Uma recomendação para "remover" tais íons, altamente poluidores e tóxicos é precipitá-los sob forma de sulfeto de mercúrio (II), HgS . O produto de solubilidade desse sal em água é da ordem de 10^{-54} . Sendo assim, a "remoção" é tal que, estatisticamente, para dissolver-se um único íon Hg^{2+} contido no HgS , seria necessário um volume de água da ordem de:

Dado: Constante de Avogadro = 10^{24} mol^{-1}

- A) dez mil litros. B) mil litros.
C) cem litros. D) dez litros.
E) um litro.

14. (PUC-SP) Dados:

solubilidade do $\text{BaSO}_4 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$
solubilidade do $\text{CaSO}_4 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$
solubilidade do $\text{MgCO}_3 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$
solubilidade do $\text{Mg(OH)}_2 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$
solubilidade do $\text{NaCl} = 6,5 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$

Foram realizados 4 experimentos independentes, sendo misturados volumes iguais de soluções aquosas dos compostos indicados nas concentrações especificadas a seguir.

Experimento 1:

$\text{BaCl}_{2(aq)} 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ e

Experimento 2:

$\text{CaCl}_{2(aq)} 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ e

$\text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$

$\text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$

Experimento 3:

$\text{MgCl}_{2(aq)} 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ e

Experimento 4:

$\text{MgCl}_{2(aq)} 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ e

$\text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)} 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$

$\text{NaOH}_{(aq)} 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$

Houve formação de precipitado:

- A) somente nos experimentos 1 e 3.
B) somente nos experimentos 2 e 4.
C) somente nos experimentos 1 e 4.
D) somente nos experimentos 1, 2 e 3.
E) em todos os experimentos.

15. (UFG) O rótulo de um soro informa que o teor de cloreto de sódio é de 0,9% (m/v). Na análise de 25 mL desse soro, utilizando uma solução de nitrato de prata, obteve-se 908 mg de cloreto de prata sólido ($K_{ps} \text{ AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$). Essa análise indica que, nesse soro, o teor de:

- A) cloreto de sódio é maior que o indicado no frasco.
B) cloreto de sódio é igual ao indicado no frasco.
C) cloreto é igual ao de sódio.
D) cloreto é maior que o indicado no frasco.
E) cloreto é menor que o de sódio.

GABARITO – Produto de Solubilidade (K_{ps})

01	02	03	04	05
D	A	C	D	B
06	07	08	09	10
D	D	C	E	*
11	12	13	14	15
A	B	B	A	D

* 10. A) $[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B) $[\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



Anotações

AN – 18/08/12 – REV.: TONY

BEM-VINDO AO CEARÁ TERRA DE FARIAS BRITO

O 1º LUGAR DO BRASIL NO ITA, NO IME
E NOS VESTIBULARES MAIS DIFÍCEIS.

O Farias Brito, sozinho, aprovou no ITA mais que todas as capitais do Brasil, exceto Fortaleza.

FARIAS BRITO 18

SÃO PAULO-SP	9	BRASÍLIA-DF	6	CURITIBA-PR	1
RIO DE JANEIRO-RJ	8	GOIÂNIA-GO	1	PORTO ALEGRE-RS	1
RECIFE-PE	7	BELO HORIZONTE-MG	1	SALVADOR-BA	1

O Farias Brito, sozinho, aprovou no IME mais que todas as capitais do Brasil, exceto Fortaleza e Rio de Janeiro.

FARIAS BRITO 45

SÃO PAULO-SP	25	GOIÂNIA-GO	14	BELÉM-PA	4
RECIFE-PE	18	BELO HORIZONTE-MG	12	SALVADOR-BA	2
BRASÍLIA-DF	17	CURITIBA-PR	5	PORTO ALEGRE-RS	4

O Farias Brito ajuda o Ceará a trilhar o melhor caminho na educação. A escola apoia jovens na busca pelos seus objetivos, sempre colaborando nos desafios mais difíceis. O resultado é o 1º lugar geral do Brasil no IME, 1º lugar no ITA (entre as capitais), 1º no ENEM do Ceará, 1º nas olimpíadas, 1º em escolas militares e 1º nos vestibulares mais difíceis. O Farias Brito tem orgulho do seu Estado e, principalmente, de levar seus alunos a ocuparem o lugar de maior destaque: o 1º.



ORGANIZAÇÃO EDUCACIONAL
FARIAS BRITO
Lições para toda a vida.
www.fariasbrito.com.br