

Capítulo 16

SOLUÇÕES AQUOSAS: SOLUBILIDADE E EQUILÍBRIO DOS ÍONS COMPLEXOS

TÓPICOS GERAIS

16.1 A SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS IÔNICOS

O produto de solubilidade

O efeito do íon-comum

16.2 REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

Prevedendo a ocorrência de precipitação

16.3 EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO ÍONS COMPLEXOS

A dissociação de íons complexos

Cálculos de dissociação de íons complexos

Anfoterismo de hidróxidos compostos

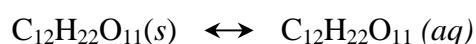
16.4 EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS

A precipitação de sulfetos metálicos

Neste capítulo continuaremos nossos estudos de equilíbrio iônico em soluções aquosas. Estudaremos inicialmente os equilíbrios de solubilidade, que são exemplos de equilíbrio heterogêneo, porque envolvem o equilíbrio de um sólido com seus íons em solução, em sistema de duas fases. Em seguida, consideraremos o equilíbrio (homogêneo) entre um íon complexo e seus produtos de dissociação. Finalmente, abordaremos alguns sistemas nos quais interagem equilíbrios envolvendo solubilidade e outros, de tal maneira que várias condições de equilíbrio são satisfeitas simultaneamente.

16.1 A SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS IÔNICOS

Quando um *não-eletrólito* sólido se dissolve em água, a solução resultante contém apenas um tipo de espécie de soluto: moléculas neutras. Assim, uma solução saturada de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, contém apenas moléculas de sacarose em equilíbrio com um excesso de soluto não-dissolvido.



Entretanto, quando um *eletrólito* sólido se dissolve, pelo menos dois tipos de partículas (íons) são liberados para a solução e, na saturação, o equilíbrio é mais complexo. Assim, em uma solução saturada de NaCl, íons sódio e íons cloreto em solução estão em equilíbrio com excesso de NaCl sólido:



O PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Considere um sólido iônico, MA, pouco solúvel, formado de íons M^+ e A^- localizados em pontos no retículo cristalino. Suponha que uma quantidade suficiente de MA seja dissolvida em água para produzir uma solução saturada contendo algum MA sólido. Estabelece-se um *equilíbrio de solubilidade* que pode ser escrito:



Para o qual a condição de equilíbrio é:

$$\boxed{\frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = K'}$$

Entretanto, esta expressão pode ser simplificada. Como vimos na Seção 14.4, a concentração de uma substância quando em fase sólida pura é uma constante. Assim, a condição de equilíbrio pode ser reescrita como:

$$[M^+][A^-] = K' [MA]$$

Ou:

$$[M^+][A^-] = K_{ps}$$

Onde K_{ps} representa o produto dos dois termos constantes K' e $[MA]$. A expressão da lei da ação das massas à esquerda, $[M^+][A^-]$, é chamada de *produto iônico* e a constante ou equilíbrio K_{ps} é o *produto solubilidade*, ou *constante do produto de solubilidade* da substância MA. No equilíbrio, o produto iônico é igual ao produto de solubilidade.

Resumindo: Para uma solução de MA dissolvida em água:



O produto iônico é definido como:

$$[M^+][A^-]$$

Se a solução estiver saturada, isto é, se ela estiver no equilíbrio:



Então o produto iônico será igual à constante K_{ps} , chamado *produto de solubilidade*. (Isto é, naturalmente, apenas o enunciado da condição de equilíbrio).

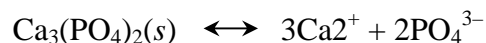
A forma do produto iônico depende da estequiometria da reação. Assim, para:



A condição de equilíbrio é:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = K_{ps}$$

E para:



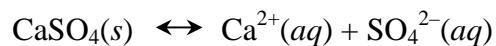
Condição de equilíbrio é:

$$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = K_{ps}$$

Valores numéricos de produtos de solubilidade podem ser calculados a partir de medidas de solubilidade, embora geralmente sejam usados métodos indiretos para substâncias que apresentam solubilidade muito baixa.

Exemplo 16.1 A solubilidade de sulfato de cálcio em água é $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Calcule o valor de K_{ps} para o CaSO_4 a esta temperatura.

Solução: O equilíbrio de solubilidade é:



E assim a condição de equilíbrio é:

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

Da equação, podemos ver que quando $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de CaSO_4 se dissolvem para preparar 1 litro de uma solução saturada, as concentrações iônicas resultantes são:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

E:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (4,9 \times 10^{-3})(4,9 \times 10^{-3}) = 2,4 \times 10^{-5}$$

K_{ps} para o CaSO_4 é $2,4 \times 10^{-5}$ a 25°C .

Problema Paralelo: A solubilidade de ZnS é $3,5 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Calcule o valor de K_{ps} para ZnS nessa temperatura. **Resposta:** $1,2 \times 10^{-23}$.

Exemplo 16.2 A solubilidade do cloreto de chumbo é $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Qual é o valor de K_{ps} para PbCl_2 nessa temperatura?

Solução: O equilíbrio de solubilidade é:

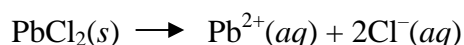


E desta forma no equilíbrio:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

E avaliando K_{ps} como um problema de substituição de concentrações molares do lado direito.

Quando $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de PbCl_2 se dissolvem por litro, o processo é:



E as concentrações iônicas resultantes são:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2(1,6 \times 10^{-2}) = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Desta forma, substituindo na expressão de produto iônico, obtemos:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \\ &= (1,6 \times 10^{-2})(3,2 \times 10^{-2})^2 = 1,6 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Problema Paralelo: A solubilidade do hidróxido de cobalto (III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ é $7,8 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Calcule o valor de K_{ps} para o composto nesta temperatura. **Resposta:** $1,0 \times 10^{-43}$.

Valores de alguns produtos de solubilidade a 25°C são dados na Tabela 16.1 (uma lista mais completa está no Apêndice H). Tais valores são úteis para calcular solubilidades molares de substâncias.

Exemplo 16.3 O produto de solubilidade do iodeto de prata, AgI, é $8,5 \times 10^{-17}$ a 25°C . Qual é a solubilidade do AgI em água a esta temperatura?

Solução: Iodeto de prata se dissolve de acordo com a equação:



Neste exemplo, os íons Ag^+ e I^- estão presentes numa relação 1:1, uma vez que a sua única fonte é o AgI que se dissolveu. (Isto não é sempre verdade; ver Exemplo 16.5.) Se x é igual ao número de mols de AgI dissolvidos por litro (a solubilidade do AgI), então:

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

$$[\text{I}^-] = x$$

No equilíbrio:

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

Substituindo, temos:

$$(x)(x) = 8,5 \times 10^{-17}$$

$$x = \sqrt{8,5 \times 10^{-17}} = 9,2 \times 10^{-9}$$

A solubilidade do AgI é $9,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C .

Problema Paralelo: A 25°C o valor de K_{ps} para o sulfeto de cobre (II) é 8×10^{-37} . Qual é a solubilidade molar do CuS em água nesta temperatura? **Resposta:** $9 \times 10^{-19} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 16.1 Produtos de solubilidade (25°C).

<i>Composto</i>	<i>K_{ps}</i>
AgCl	1,7 x 10 ⁻¹⁰
Ag ₂ CrO ₄	1,9 x 10 ⁻¹²
Ag ₂ S	5,5 x 10 ⁻⁵¹
Al(OH) ₃	5 x 10 ⁻³³
BaF ₂	1,7 x 10 ⁻⁶
BaSO ₄	1,5 x 10 ⁻⁹
CaF ₂	1,7 x 10 ⁻¹⁰
Ca(OH) ₂	1,3 x 10 ⁻⁶
CaSO ₄	2,4 x 10 ⁻⁵
Cu(OH) ₂	1,6 x 10 ⁻¹⁹
CuS	8 x 10 ⁻³⁷
Fe(OH) ₃	2 x 10 ⁻¹⁵
Mg(OH) ₂	8,9 x 10 ⁻¹²
PbCl ₂	1,6 x 10 ⁻⁵
ZnS	1,2 x 10 ⁻²³

Exemplo 16.4 K_{ps} para o fluoreto de estrôncio a 25°C é $2,5 \times 10^{-9}$. Calcule a solubilidade de SrF₂ em água a esta temperatura.

Solução: o equilíbrio de solubilidade é:



Esta estequiometria indica que em solução saturada de SrF₂ a [F⁻] é o dobro da [Sr²⁺]. Se x é igual ao número de mols de SrF₂ dissolvidos por litro de solução (a solubilidade), então:

$$[\text{Sr}^{2+}] = x$$

$$[\text{F}^{-}] = 2x$$

No equilíbrio:

$$[\text{Sr}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = K_{ps}$$

$$x(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-9}$$

$$4x^3 = 2,5 \times 10^{-9}$$

$$x = 8,5 \times 10^{-4}$$

A solubilidade do SrF_2 em água é $8,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C .

Problema Paralelo: O valor de K_{ps} para o sulfato de prata é $1,6 \times 10^{-5}$ a 25°C . Calcule a solubilidade molar de Ag_2SO_4 em água nessa temperatura. **Resposta:** $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

O EFEITO DO ÍON COMUM

Na Seção 15.1 mostramos que a dissociação de um ácido fraco, HÁ:



É reprimida pela presença de íon A^- adicional na solução, o que é chamado *efeito do íon comum*. Este efeito é também responsável pela redução da solubilidade de um sólido iônico provocada pela presença de cátions ou ânions adicionais comuns aos do sólido.

No Exemplo 16.3 calculamos que a solubilidade do iodeto de prata, AgI, em água a 25°C é $9,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. O princípio de Le Châtelier prevê que um aumento de $[\text{I}^-]$ deslocará o equilíbrio:



Para a esquerda, diminuindo $[\text{Ag}^+]$. Assim, se dissolvermos AgI em uma solução que já contém algum I^- , o equilíbrio será estabelecido a uma $[\text{Ag}^+]$ menor. Portanto, a solubilidade do AgI é menor em solução de NaI do que em água pura.

Exemplo 16.5 Calcular a solubilidade de AgI em uma solução de NaI $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . K_{ps} para AgI é $8,5 \times 10^{-17}$ a 25°C .

Solução: Neste exemplo a relação $[\text{Ag}^+]$ para $[\text{I}^-]$ não é 1:1 (como no Exemplo 16.3), devido aos íons I^- adicionados em solução do NaI. Antes da dissolução de qualquer AgI, $[\text{I}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. (Lembre-se: NaI é um eletrólito forte.) x é o número de mols de AgI que se dissolve por litro (a solubilidade). Então, no equilíbrio:

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

$$[\text{I}^-] = 0,10 + x$$

As concentrações iônicas antes e depois da dissolução de AgI podem ser resumidas como:

	$\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{I}^-(aq)$	
Concentração antes da análise de AgI (mol L ⁻¹)	0	0,10
Variação (mol L ⁻¹)	+ x	+ x
Concentração de equilíbrio (mol L ⁻¹)	+ x	0,10 + x

Substituindo na condição de equilíbrio:

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

Obtemos:

$$x(0,10 + x) = 8,5 \times 10^{-17}$$

Admitindo que $x \ll 0,10$, então $0,10 + x \approx 0,10$ e, assim:

$$\begin{aligned} x(0,10) &\approx 8,5 \times 10^{-17} \\ x &\approx 8,5 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

Este número, evidentemente, é negligenciável em comparação com 0,10 e, assim, nossa suposição foi justificada. Portanto, a solubilidade de AgI em, 0,10 mol L⁻¹ de NaI é $8,5 \times 10^{-16}$ mol L⁻¹ a 25°C.

Comentários Adicionais

Se compararmos os resultados dos Exemplos 16.3 e 16.5, podemos ver uma evidência quantitativa da diminuição da solubilidade devido ao efeito do íon comum.

<i>Exemplo</i>	<i>Solvente</i>	<i>Solubilidade de AgI (mol L⁻¹)</i>
16.3	Água	$9,2 \times 10^{-9}$
16.5	0,10 mol L ⁻¹ de NaI	$8,5 \times 10^{-16}$

Problema Paralelo: A 25°C o valor de K_{ps} para o sulfeto de cobre (II) é 8×10^{-37} . Qual é a solubilidade molar de CuS na solução nesta temperatura em que $[\text{S}^{2-}]$ é 1×10^{-10} mol L⁻¹? **Resposta:** 8×10^{-27} mol L⁻¹.

Exemplo 16.6 Calcule a solubilidade do hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a 25°C em: (a) água pura e (b) solução tendo pH igual a 12,00. K_{ps} do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é $8,9 \times 10^{-12}$ nesta temperatura.

Solução:

(a) O equilíbrio de solubilidade neste caso é:



Se x é o número de mols de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que se dissolvem por litro, então:

$$[\text{Mg}^{2+}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = 2x$$

Mas e os íons OH^- presentes devido à dissociação da água? A água é um eletrólito tão fraco que admitiremos que $[\text{OH}^-]$ proveniente de sua dissociação é negligenciável em comparação com a $[\text{OH}^-]$ proveniente do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. No equilíbrio:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{ps}$$

Substituindo, temos:

$$x(2x)^2 = 8,9 \times 10^{-12}$$

$$4x^3 = 8,9 \times 10^{-12}$$

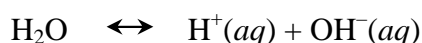
E, assim:

$$\text{Solubilidade} = x = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

E quanto à nossa suposição de que a contribuição $[\text{OH}^-]$ obtida da dissociação de água é desprezível? A concentração do íon hidróxido nesta solução é:

$$[\text{OH}^-] = 2x = 2(1,3 \times 10^{-4}) = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Em água pura, $[\text{OH}^-]$ da autodissociação:



É apenas $1,0 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$ e nesta solução $[\text{OH}^-]$ de apenas esta autodissociação é ainda menor, porque o equipamento foi deslocado para a esquerda pelos íons OH^- de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Portanto, neste caso estávamos seguros quando admitimos que a $[\text{OH}^-]$ da água pode ser desprezada.

(b) Neste caso, $[\text{OH}^-]$ é alta no início (antes que qualquer $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tenha sido dissolvido). Como $\text{pH} = 12,00$:

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

E, assim, antes que qualquer $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tenha sido dissolvido:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-12}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$$

Se x é o número de mols de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que se dissolvem por litro, então:

	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	
Concentração no início (mol L^{-1})	0	0,010
Varição (mol L^{-1})	+ x	+ $2x$
Concentração de equilíbrio (mol L^{-1})	+ x	$0,010 + 2x$

No equilíbrio:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-] = K_{ps}$$

Substituindo:

$$x(0,010 + 2x)^2 = 8,9 \times 10^{-12}$$

Admitindo que $2x \ll 0,010$, podemos simplificar esta equação:

$$x(0,010)^2 \approx 8,9 \times 10^{-12}$$

$$x \approx 8,9 \times 10^{-8}$$

Podemos ver que nossa suposição foi válida a solubilidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em uma solução de $\text{pH} = 12,00$ é $8,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C .

Comentários Adicionais

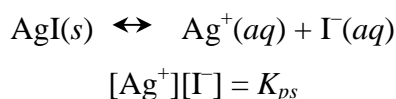
O Exemplo 16.6 é outra demonstração clara do efeito do íon comum. A presença de OH⁻ adicional em solução reduz bastante a solubilidade de Mg(OH)₂.

<i>Exemplo</i>	<i>Solvente</i>	<i>Solubilidade de AgI (mol L⁻¹)</i>
16.6 (a)	Água	1,3 x 10 ⁻⁴
16.6 (b)	Solução pH = 12,00	8,9 x 10 ⁻⁸

Problema Paralelo: Qual é a solubilidade molar do fluoreto de bário a 25°C em (a) água pura, (b) 0,10 mol L⁻¹ BaCl₂? K_{ps} de BaF₂ nesta temperatura é 1,7 x 10⁻⁶. **Resposta:** (a) 7,5 x 10⁻³ mol L⁻¹, (b) 2,1 x 10⁻³ mol L⁻¹.

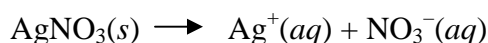
16.2 REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

Agora, vamos analisar em detalhes o que ocorre com um íon de um sal insolúvel quando é adicionado a uma solução contendo ânions de sal. Considere novamente o equilíbrio de solubilidade para o iodeto de prata:

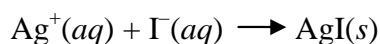


Esta condição é satisfeita no equilíbrio, o que significa em uma *solução saturada*. Se a solução for *insaturada* o produto iônico, $[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$, é *menor que* K_{ps} . Na condição instável de *supersaturação*, $[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$ é *maior que* K_{ps} .

Suponha que temos uma solução de iodeto de sódio, NaI 0,50 mol L⁻¹ à qual adicionamos pequenas porções de AgNO₃ sólido, pouco a pouco. A solução de NaI contém íons Na⁺ e I⁻, porque NaI é um sal e, portanto, um forte eletrólito. O nitrato de prata, um sal e eletrólito forte, libera Ag⁺ para a solução:



À medida que adicionamos AgNO_3 , $[\text{Ag}^+]$ aumenta gradativamente, portanto, o valor numérico do produto iônico também aumenta, $[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$. Não ocorre nada visível até que o valor do produto iônico alcance o do K_{ps} . Neste ponto a próxima pequena porção de AgNO_3 adicionada provoca o início da precipitação de AgI (e a sua saturação não ocorre):



A adição de mais Ag^+ causará mais precipitação, o que diminui $[\text{I}^-]$ de tal maneira que $[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$ permaneça igual a K_{ps} .

Os resultados deste experimento são resumidos na Tabela 16.2. $[\text{Ag}^+]$ no início aumenta irregularmente com a adição de diferentes porções de AgNO_3 . Quando $[\text{Ag}^+]$ alcança $1,7 \times 10^{-16}$, o produto iônico é igual a K_{ps} e, assim, a adição de mais Ag^+ inicia a precipitação, já que o produto iônico não pode exceder K_{ps} (estamos admitindo que não ocorre supersaturação). Aumento ainda maior de $[\text{Ag}^+]$ diminui $[\text{I}^-]$ por meio de precipitação, de tal maneira que a condição de equilíbrio:

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

É mantida.

Tabela 16.2 Variação das concentrações iônicas durante a precipitação de AgI (25°C).

<i>Condição</i>	$[\text{Ag}^+] \text{ mol L}^{-1}$	$[\text{I}^-] \text{ mol L}^{-1}$	<i>Produto iônico</i> $[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$	K_{ps} para AgI
Insaturação	0	0,50	0	$< 8,5 \times 10^{-17}$
	$1,0 \times 10^{-50}$	0,50	$5,0 \times 10^{-51}$	$< 8,5 \times 10^{-17}$
	$3,6 \times 10^{-38}$	0,50	$1,8 \times 10^{-38}$	$< 8,5 \times 10^{-17}$
	$6,4 \times 10^{-29}$	0,50	$3,2 \times 10^{-29}$	$< 8,5 \times 10^{-17}$
	$3,6 \times 10^{-19}$	0,50	$1,6 \times 10^{-19}$	$< 8,5 \times 10^{-17}$
Saturação	$1,7 \times 10^{-16}$	0,50	$8,5 \times 10^{-17}$	$= 8,5 \times 10^{-17}$
Saturação e precipitação	$1,8 \times 10^{-16}$	0,47	$8,5 \times 10^{-17}$	$= 8,5 \times 10^{-17}$
	$2,0 \times 10^{-16}$	0,43	$8,5 \times 10^{-17}$	$= 8,5 \times 10^{-17}$
	$7,1 \times 10^{-16}$	0,12	$8,5 \times 10^{-17}$	$= 8,5 \times 10^{-17}$
	$4,3 \times 10^{-15}$	0,02	$8,5 \times 10^{-17}$	$= 8,5 \times 10^{-17}$
	$6,5 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-17}$	$= 8,5 \times 10^{-17}$

PREVENDO A OCORRÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO

Quando uma solução de AgNO_3 é misturada com uma de NaI , não haverá formação de precipitado, desde que o produto iônico permaneça menor do que K_{ps} . Entretanto, se o produto-iônico na mistura (calculado como se não tivesse ocorrido precipitação) exceder o K_{ps} , então a solução estará em uma condição supersaturada instável e as precipitações irão ocorrer, geralmente imediatamente, até as concentrações de ambos os íons ficarem reduzidos a um ponto no qual o produto iônico seja igual a K_{ps} . Todavia, para *prever* se o precipitado pode ou não se formar, é necessário simplesmente calcular o valor que o produto iônico teria se não ocorresse precipitação e compará-lo com o produto de solubilidade. Naturalmente, a não ser que seja formada uma solução supersaturada, o produto iônico, na realidade, nunca terá chance de exceder o K_{ps} . Para prever se uma precipitação pode ou não ocorrer, primeiro calculamos o valor que o produto iônico teria imediatamente logo após a mistura, mas antes de qualquer possível precipitação. Então comparamos este resultado com o valor do produto da solubilidade. *Se o produto iônico exceder o K_{ps} , então ocorrerá precipitação. (Se ocorrer supersaturação, a previsão de ocorrência de precipitação poderá ser retardada.)*

Exemplo 16.7 Haverá formação de precipitado se forem misturados 25,0 mL de NaI $1,4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e 35,0 mL de AgNO_3 $7,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$? (K_{ps} de $\text{AgI} = 8,5 \times 10^{-17}$ a 25°C .) Assuma que não haja supersaturação.

Solução: Na solução original de NaI , $[\text{I}^-] = 1,4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, e na solução de AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] = 7,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Precisamos calcular estas concentrações depois de feita a mistura, admitindo que não ocorra precipitação. Se os volumes são aditivos, o que é sempre uma boa suposição quando as soluções são diluídas, então o volume da mistura final é 25,0 mL + 35,0 mL ou 60 mL. Cada concentração é, portanto, reduzida por diluição quando as duas soluções são misturadas. Como o volume da solução contendo iodeto aumenta de 25,0 para 60,0 mL, a concentração final de iodeto (antes de qualquer possível precipitação) é:

$$\begin{aligned} [\text{I}^-] &= [\text{I}^-]_{\text{inicial}} \times (\text{razão dos volumes}) \\ &= 1,4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \times \frac{25,0 \text{ mL}}{60,0 \text{ mL}} = 5,8 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Assim, a concentração final de prata (antes de uma possível precipitação) é:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{Ag}^+]_{\text{inicial}} \times (\text{razão dos volumes}) \\ &= 7,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \times \frac{35,0 \text{ mL}}{60,0 \text{ mL}} = 4,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Portanto, o produto iônico é:

$$\begin{aligned}[\text{Ag}^+][\text{I}^-] &= (4,6 \times 10^{-7})(5,8 \times 10^{-10}) = 2,7 \times 10^{-16} \\ 2,7 \times 10^{-16} &> 8,5 \times 10^{-17} \\ \text{Produto iônico} &> K_{ps}\end{aligned}$$

Então a precipitação do AgI ocorrerá até que o valor do produto iônico tenha sido diminuído ao do produto de solubilidade.

Problema Paralelo: o valor do produto de solubilidade do cloreto de chumbo, PbCl_2 , é $1,6 \times 10^{-5}$ (a 25°C). São misturados 5,0 mL de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ com 25 mL de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Ocorrerá precipitação do PbCl_2 ? Assuma que não ocorra supersaturação.

Resposta: Não.

Exemplo 16.8 O produto de solubilidade do CaF_2 é $1,7 \times 10^{-10}$ e do CaCO_3 é $4,7 \times 10^{-9}$ (ambos a 25°C .). Uma solução contém F^- e CO_3^{2-} em concentrações $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. CaCl_2 sólido é adicionado lentamente. Que sólido precipita primeiro: CaF_2 ou CaCO_3 ?

Solução: Precisamos determinar qual produto de solubilidade é ultrapassado primeiro quando $[\text{Ca}^{2+}]$ aumenta ligeiramente. Simplesmente pelos valores de K_{ps} poderíamos chegar à conclusão de que, como $1,7 \times 10^{-10}$ é menor que $4,7 \times 10^{-9}$, o primeiro K_{ps} a ser excedido será o do CaF_2 e, portanto, precipitará primeiro. Mas este não é o caso. Para CaF_2 precipitar:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 > 1,7 \times 10^{-10}$$

Ou:

$$[\text{Ca}^{2+}] > \frac{1,7 \times 10^{-10}}{[\text{F}^-]^2} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{(5 \times 10^{-5})^2} = 6,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Para CaCO_3 ser precipitado:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > 4,7 \times 10^{-9}$$

E assim:

$$[\text{Ca}^{2+}] > \frac{4,7 \times 10^{-9}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4,7 \times 10^{-9}}{5,0 \times 10^{-5}} = 9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Em outras palavras, quando $[Ca^{2+}]$ atinge o valor $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, o $CaCO_3$ começa a precipitar. Neste ponto o K_{ps} do CaF_2 ainda não foi ultrapassado, portanto, esta substância não precipita. (O CaF_2 só começará a precipitar depois de ter sido adicionada uma quantidade suficiente de $CaCl_2$ para aumentar $[Ca^{2+}]$ para $6,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.)

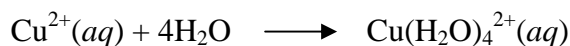
Problema Paralelo: O produto de solubilidade do $BaSO_4$ é $1,5 \times 10^{-9}$, e para o BaF_2 é $1,7 \times 10^{-6}$ (os dois a $25^\circ C$). Em uma solução, $[SO_4^{2-}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[F^-] = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. $Ba(NO_3)_2$ sólido lentamente adicionado à solução. Qual substância precipita primeiro? **Resposta:** $BaSO_4$

16.3 EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO ÍONS COMPLEXOS

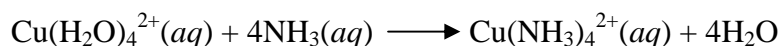
Como foi dito na Seção 12.2, o termo *íon complexo* normalmente significa uma partícula carregada composta de um íon central cercada por íons ou moléculas denominadas *ligante*. O número de ligações formadas entre os ligantes e o íon central é chamado de *número de coordenação* ou *ligantes* do íon central no complexo. No Capítulo 22 estudaremos a estrutura geométrica e a ligação nestes complexos. Consideraremos agora os processos de equilíbrios pelos quais tais complexos perdem seus ligantes, isto é, se dissociam em solução.

A DISSOCIAÇÃO DE ÍONS COMPLEXOS

Quando sulfato cúprico, $CuSO_4$, é dissolvido em água, o íon cúprico Cu^{2+} se torna hidratado. Quatro moléculas de água estão fortemente ligadas ao Cu^{2+} ; podemos escrever o processo de hidratação como:

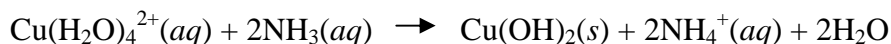


O íon cobre (II) hidratado é um íon complexo e apresenta uma coloração azul média. Agora, se adicionarmos um excesso de amônia, a solução adquire uma cor azul muito escura. A nova coloração indica a presença de um novo íon complexo, no qual moléculas de água foram substituídas por NH_3 como ligantes. A reação simples pode ser escrita:

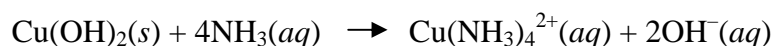


Comentários Adicionais

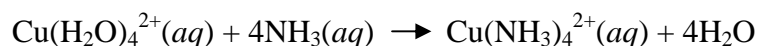
Se adicionarmos NH_3 aquoso a uma solução contendo Cu^{2+} , veremos a formação de um precipitado de hidróxido de cobre (II) de coloração azul-média:



Isto ocorre devido à basicidade da amônia. Adições posteriores de amônia farão o precipitado se redissolver, formando um íon complexo cobre-amônia:

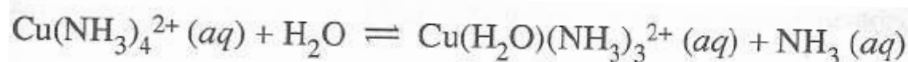


O processo todo é representado pela equação (precipitação seguida de formação do íon complexo de amônia):

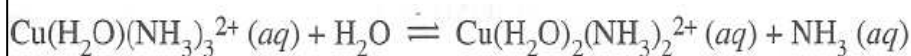


Para simplificar, as *hidratações da água* que circulam um íon em soluções aquosas são freqüentemente omitidas em suas fórmulas. Assim, em soluções aquosas, o íon de cobre (II) é normalmente escrito Cu^{2+} . Entretanto, algumas vezes, essas moléculas de água são importantes e devem ser mostradas.

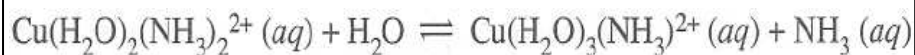
Um íon complexo como o $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ tem tendência de trocar ligantes com o solvente por meio dos processos de equilíbrios em etapas. Assim, quando $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ está em solução, são estabelecidas as seguintes seqüências de equilíbrio:



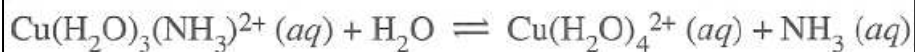
$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3^{2+}]}$$

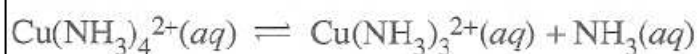


$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2^{2+}]}$$

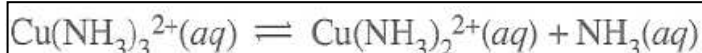


$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)^{2+}]}$$

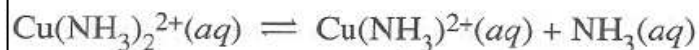
Cada uma destas reações é uma *reação de troca*, porque moléculas de NH_3 e H_2O trocam de lugar. Na prática, cada uma é chamada *dissociação* porque, se as moléculas de H_2O forem omitidas, cada equação apresenta a perda de uma molécula de NH_3 pelo complexo (análogo à perda do íon de hidrogênio de um ácido poliprótico fraco). Isto nos leva à seguinte equação na condição de equilíbrio:



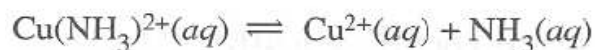
$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}$$



$$K_4 = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}$$

Multiplicando entre si as condições de equilíbrio das etapas de dissociação, obtemos:

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

O produto das constantes de dissociação individuais é muitas vezes denominado *constante de dissociação global*, K_{diss} , do íon complexo. Temos, portanto, a condição de equilíbrio:

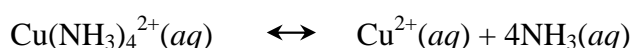
$$K_{\text{diss}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

Tabela 16.3 Constantes de dissociação (instabilidade) global para alguns íons complexos (25°).

Íon	Reação Global	K_{diss}
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,9 \times 10^{-8}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	6×10^{-14}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$6,3 \times 10^{-36}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	1×10^{-12}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	1×10^{-25}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	1×10^{-42}

Comentários Adicionais

K_{diss} é chamada constante de dissociação *global* por ter sido escrita para um equilíbrio no qual todas as quatro moléculas de amônia liberam íons Cu^{2+} simultaneamente:



Lembre-se, entretanto, de que as quatro moléculas de NH_3 deixam o complexo separadamente. A "condição de equilíbrio global" acima está correta, mas a equação combinada da qual parece derivar não indica o correto equilíbrio estequiométrico

Constantes de dissociação globais para alguns íons são dadas na Tabela 16.3. Os valores destas constantes podem ser usados para estimar a estabilidade de complexos. (Constantes de dissociação de íons complexos são também chamadas constantes de instabilidade, porque quanto maior a constante, mais instável é o complexo. Muitas vezes são dadas em tabelas as recíprocas destas constantes. Elas correspondem a reações escritas de maneira inversa, isto é, como associações. Quando dadas desta maneira, estas constantes são denominadas *constantes de estabilidade* ou *constantes de formação*.)

CÁLCULOS DE DISSOCIAÇÃO DE ÍONS COMPLEXOS

É claro que, devido às dissociações serem em múltiplas etapas, o cálculo exato das concentrações de todas as espécies em soluções de complexos como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é uma tarefa difícil. Entretanto, em algumas situações, as concentrações das espécies dissolvidas mais importantes podem ser calculadas fazendo-se algumas suposições razoáveis:

Exemplo 16.9 0,10 mol de sulfato cúprico, CuSO_4 , é adicionado a 1,0 litro de NH_3 2,0 mol L^{-1} . Calcule a concentração de Cu^{2+} na solução resultante, assumido volume constante.

Solução: A Tabela 16.3 indica que a constante de dissociação para $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é 1×10^{-12} e, como este é um valor baixo, concluímos que este complexo será formado:



Sabemos, entretanto, que esta reação não é quantitativa e, portanto no equilíbrio haverá uma pequena quantidade de Cu^{2+} na solução. Para calcular esta concentração, executamos um experimento hipotético. Primeiro admitimos que a reação é quantitativa, consumindo todo Cu^{2+} :

	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$+ 4\text{NH}_3(\text{aq})$	$\leftrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$
Mols no início	0,10	2,0	0
Varição	-0,10	-0,40	+0,10
Mols depois da reação	0	1,6	0,10

Imaginemos agora que o $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dissocia-se ligeiramente para fornecer um pouco de Cu^{2+} para a solução a fim de estabelecer o equilíbrio final. x é igual ao número de mols de íons Cu^{2+} liberados para um litro de solução. Como K_{diss} é pequeno, sabemos que o complexo se dissocia muito pouco e que o número de mols de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e de NH_3 será essencialmente aquele de antes da dissociação do complexo. Como o volume da solução é 1,0 L, no equilíbrio:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] \approx 1,6 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = x$$

A condição de equilíbrio para a dissociação é:

$$K_{\text{diss}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

Substituindo, temos:

$$\frac{(x)(1,6)^4}{0,10} \approx 1 \times 10^{-10} \quad (\text{Ver Tabela 16.3})$$

$$x \approx 2 \times 10^{-14}$$

Assim, a presença de amônia reduziu a concentração de Cu^{2+} [na realidade $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$], para $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$.

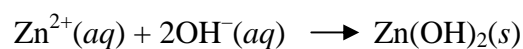
Problema Paralelo: 2,0 mol de KCN são adicionados a 1,0 L de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de FeCl_3 . Assumindo volume constante, e negligenciando a hidrólise do Fe^{3+} e CN^- , calcule $[\text{Fe}^{3+}]$ na solução resultante. **Resposta:** $1 \times 10^{-44} \text{ mol L}^{-1}$.

Comentários Adicionais

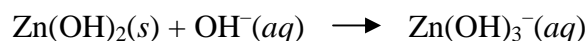
Provar que as suposições acima são válidas não é fácil, porque a dissociação ocorre em quatro passos. Desta forma, resolver um problema semelhante, no qual um grande excesso de NH_3 não esteja presente, exige a solução de várias equações simultâneas, o que, quando possível, leva muito tempo sem a ajuda de um computador. Já existem programas para a solução destes sistemas de equações.

ANFOTERISMO DE HIDRÓXIDOS COMPOSTOS

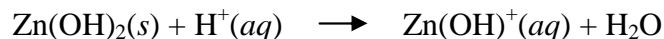
Quando uma solução de NaOH é adicionada a uma de ZnCl_2 , forma-se um precipitado de hidróxido de zinco. A equação simplificada pode ser escrita como:



O produto, hidróxido de zinco, se dissolverá com a adição de excesso de base:

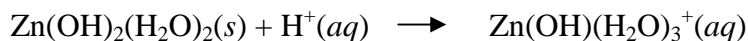


Ou de ácido:



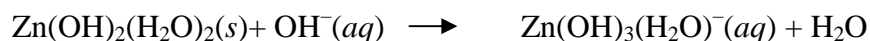
O hidróxido de zinco é, portanto, capaz de agir tanto como um ácido de Arrhenius (reagindo com OH^-) quanto como uma base de Arrhenius (reagindo com H^+). Estas substâncias são chamadas *anfóteras*.

O comportamento anfótero de hidróxido de metais pode ser explicado em termos do equilíbrio envolvendo íons complexos. Acredita-se que, em todas as espécies contendo zinco dadas anteriormente, o zinco tem um número de coordenação 4. Na realidade, Zn^{2+} é $\text{Zn(H}_2\text{O)}_4^{2+}$ e Zn(OH)_3 é $\text{Zn(OH)}_3\text{H}_2\text{O}^-$, por exemplo. O hidróxido de zinco pouco solúvel se dissolve em solução ácida porque reage com H^+ :



Onde o produto que contém o zinco na solução é mais estável do que o reagente, porque carrega uma carga elétrica, que é um íon.

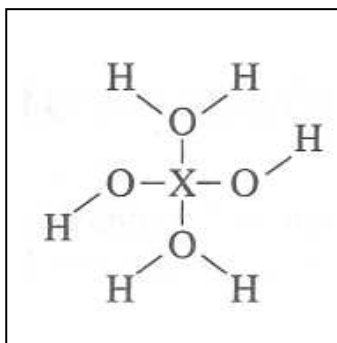
Hidróxido de zinco se dissolve em solução básica pela mesma razão: quando OH^- retira um próton de uma das moléculas de água:



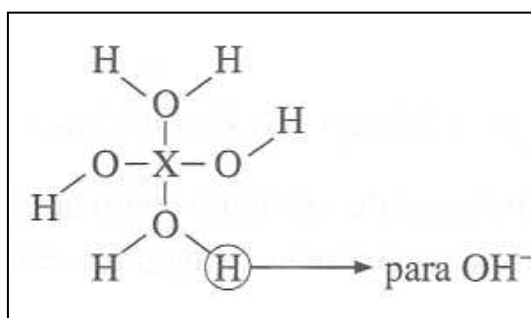
Um ânion é formado.

O critério experimental para o anfoterismo num composto hidróxido (algum grupo que contenha o grupo OH) é que eles são solúveis em ácidos e bases fortes.

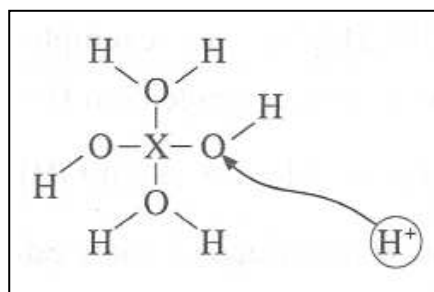
Hidróxidos podem ser ácidos, básicos ou anfóteros. A diferença depende das forças relativas da ligação entre o átomo central e o oxigênio e da ligação entre o oxigênio e o hidrogênio. Se indicamos esquematicamente um composto hidróxido como sendo:



Então, o comportamento ácido pode ser descrito como a perda de um próton por um ligante água para o íon hidróxido:



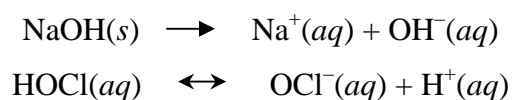
O comportamento básico é descrito como o ganho de um próton por um grupo hidróxido.



Na terminologia de Brönsted-Lowry, uma espécie capaz tanto de doar ou aceitar prótons é denominada *anfiprótica*.

Para um hidroxí-composto poder agir como ácido, a ligação O—H deve ser fraca. Para que ele aja como base, a ligação O—H deve ser forte. O fato de que um ou outro ou ambos os fatos ocorrerem, depende, por sua vez, da capacidade do átomo central do complexo de atrair elétrons para si. Se ele tem forte tendência de atrair elétrons, a ligação O—H é enfraquecida e um próton é perdido, resultando um comportamento ácido. Se, por outro lado, a capacidade do átomo central de atrair elétrons é fraca, os átomos de oxigênio podem se ligar a mais prótons, resultando um comportamento básico.

A tendência de um átomo em atrair elétrons é medida pela sua eletronegatividade. O composto hidróxi-composto de um metal altamente eletropositivo geralmente chamado hidróxido é, portanto, básico, enquanto aquele de um não-metal altamente eletronegativo é ácido. Assim, hidróxido de sódio (NaOH) é básico, mas o ácido hipocloroso (ClOH, usualmente escrito HOCl) é ácido. As equações para a dissociação de Arrhenius destes hidróxi-compostos são escritas:



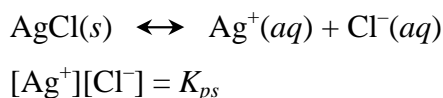
O hidróxido de zinco representa um caso intermediário, anfoterismo.

16.4 EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS

Equilíbrios ácido-base, de solubilidade e de formação de íons complexos podem competir simultaneamente por uma ou mais espécies em solução. Embora o cálculo exato das concentrações nestes sistemas possa envolver a resolução de quatro, cinco, seis ou mais equações com muitas incógnitas, é possível fazer simplificações.

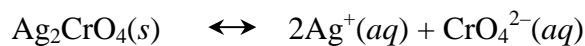
Exemplo 16.10 Uma solução contém Cl^- $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e CrO_4^{2-} $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. AgNO_3 sólido é adicionado lentamente. Admitindo que o volume da solução permanece constante, calcule: (a) $[\text{Ag}^+]$ quando AgCl começa a precipitar; (b) $[\text{Ag}^+]$ quando começa a precipitar Ag_2CrO_4 ; (c) $[\text{Cl}^-]$ quando começa a precipitar Ag_2CrO_4 . (Valores de K_{ps} são dados na Tabela 16.1.)

Solução: (a) AgCl começará primeiro a precipitar quando o produto iônico tomar-se igual ao valor do K_{ps} .



$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{0,10} = 1,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

(b) Com a adição de mais Ag^+ , $[\text{Ag}^+]$ aumenta e $[\text{Cl}^-]$ diminui com a precipitação de AgCl na solução. Finalmente, $[\text{Ag}^+]$ fica suficientemente alta para que o produto de solubilidade do Ag_2CrO_4 seja ultrapassado pelo seu produto iônico.



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

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

$$= \sqrt{\frac{1,9 \times 10^{-12}}{1,0 \times 10^{-8}}} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

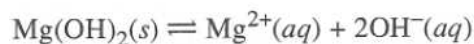
(c) Quando $[\text{Ag}^+]$ tiver aumentado até $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-]$ será diminuída até:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{1,4 \times 10^{-2}} = 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Problema Paralelo: Em 1,00 L de uma certa solução, $[\text{F}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Adiciona-se lentamente BaCl_2 sólido. Assumindo volume constante, calcule: (a) $[\text{Ba}^{2+}]$ quando BaSO_4 começa a precipitar, (b) $[\text{Ba}^{2+}]$ quando BaF_2 começa a precipitar, (c) $[\text{SO}_4^{2-}]$ quando BaF_2 começa a precipitar. (Use os valores K_{ps} da Tabela 16.1.). **Resposta:** (a) $1,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $8,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Exemplo 16.11 Se 0,050 mol de NH_3 é adicionado a 1,0 litro de MgCl_2 0,020 mol L^{-1} , quantos mols de NH_4Cl devem ser adicionados na solução para evitar a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$? (Assuma volume constante.)

Solução: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitará se a $[\text{OH}^-]$ ficar suficientemente alta para ultrapassar o K_{ps} . Pela dissociação do NH_3 são produzidos íons OH^- , mas esta dissociação pode ser reprimida pela adição de NH_4^+ à solução. Inicialmente, devemos achar em que ponto o K_{ps} para $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é ultrapassado.

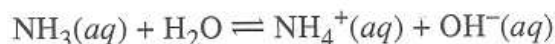


$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{ps}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Mg}^{2+}]}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{8,9 \times 10^{-12}}{0,020}} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Devemos adicionar NH_4^+ suficiente para reprimir a dissociação do NH_3 , de tal maneira que $[\text{OH}^-]$ não ultrapasse o valor $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



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

Se $[\text{OH}^-]$ deve ser mantida *abaixo* de $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, então $[\text{NH}_4^+]$ deve ser mantida *acima*:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= \frac{[\text{NH}_3]K_b}{[\text{OH}^-]} \\ &= \frac{(0,050)(1,8 \times 10^{-5})}{2,1 \times 10^{-5}} = 0,043 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

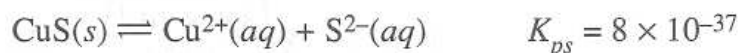
Assim, a adição de pelo menos $0,043 \text{ mol}$ de NH_4Cl evitará a precipitação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Problema Paralelo: Deseja-se misturar volumes iguais de $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ e $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaF}$. Normalmente, o CaF_2 insolúvel precipitará. Qual deverá ser a concentração de $[\text{H}^+]$ na solução, para prevenir a precipitação? (Assuma volumes aditivos. K_{ps} para CaF_2 é $1,7 \times 10^{-10}$ e K_a para HF é $6,7 \times 10^{-4}$.) **Resposta:** $0,46 \text{ mol L}^{-1}$.

PRECIPITAÇÃO DE SULFETOS METÁLICOS

Uma das ilustrações mais interessantes de equilíbrios simultâneos é encontrada na precipitação seletiva de sulfetos insolúveis em análise inorgânica qualitativa. Sulfeto de cobre (II) (CuS ; $K_{ps} = 8 \times 10^{-37}$) e sulfeto de zinco (ZnS ; $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-23}$) podem ser precipitados de uma solução contendo Cu^{2+} e Zn^{2+} havendo S^{2-} suficiente para que ambos os valores dos K_{ps} sejam ultrapassados. Por meio do controle da concentração do íon sulfeto, de tal maneira que apenas o K_{ps} do CuS seja ultrapassado, mas não o do ZnS , os íons Cu^{2+} podem ser removidos deixando apenas íons Zn^{2+} na solução.

Temos uma solução $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ em Zn^{2+} e em Cu^{2+} . Para que o K_{ps} de CuS seja ultrapassado:

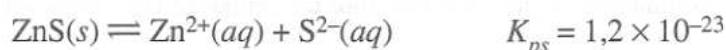


$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{ps}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$= \frac{8 \times 10^{-37}}{0,020} = 4 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$$

Para que o K_{ps} do ZnS seja ultrapassado:



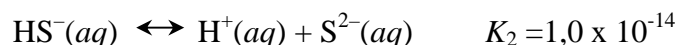
$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{ps}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$= \frac{1,2 \times 10^{-23}}{0,020} = 6,0 \times 10^{-22} \text{ mol L}^{-1}$$

Se regularmos a concentração de íons sulfeto de tal maneira que seja maior do que $4 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$, mas menor que $6,0 \times 10^{-23} \text{ mol L}^{-1}$, somente o CuS precipitará. Teoricamente, poderíamos fazer esta separação adicionando suficientes íons sulfeto, do Na_2S , por exemplo, para obter a $[\text{S}^{2-}]$ desejada na solução, mas pense na impossibilidade prática de medir uma quantidade tão pequena de mols de sulfeto de sódio. (Por curiosidade, calcule o número de íons sulfeto que estão presentes em um litro de solução de $4 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$.) Felizmente, existe uma maneira mais fácil. Podemos regular a concentração de íons sulfeto em solução, *indiretamente*, usando a dissociação do ácido fraco H_2S .

Sulfeto de hidrogênio, ou ácido sulfídrico, é um ácido diprótico fraco.



É evidente destas equações que um aumento da $[\text{H}^+]$ deslocará ambos os equilíbrios para a esquerda, reduzindo $[\text{S}^{2-}]$. Abaixando $[\text{H}^+]$, aumentará $[\text{S}^{2-}]$. Portanto, podemos regular $[\text{S}^{2-}]$ meramente ajustando o pH da solução, o que é muito mais fácil do que ajustar $[\text{S}^{2-}]$

diretamente. H_2S é adicionado, resultando numa saturação da solução; a temperatura e pressão normais, isso significa que $[\text{H}_2\text{S}]$ é aproximadamente igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Exemplo 16.12 Uma solução contém Cu^{2+} e Zn^{2+} em concentração $0,020 \text{ mol L}^{-1}$, Deseja-se separar os dois ajustando o pH e em seguida saturando a solução com H_2S de tal maneira que apenas o CuS precipite. Calcule: (a) o pH *mais baixo* que poderia ser usado para precipitar CuS e (b) o pH *mais alto* que poderia ser usado sem que haja precipitação de ZnS . (Admita uma solução saturada de H_2S $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.)

Solução: (a) No equilíbrio:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1$$

E:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_2$$

Multiplicando estas igualdades entre si, temos:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_1K_2$$

Ou:

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1K_2$$

Como $[\text{H}_2\text{S}]$ em uma solução saturada é $0,10 \text{ mol L}^{-1}$:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] &= [\text{H}_2\text{S}]K_1K_2 \\ &= (0,10)(1,1 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-14}) = 1,1 \times 10^{-22} \end{aligned}$$

Ou:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-22}}{[\text{S}^{2-}]}}$$

Já salientamos que para precipitar o CuS em uma solução $\text{Cu}^{2+} 0,020 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{S}^{2-}]$ deve ultrapassar o valor $4 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$. Isto significa que $[\text{H}^+]$ não deve ser mais alta do que:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-22}}{4 \times 10^{-35}}} = 2 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$$

Em outras palavras, o pH não deve ser mais baixo do que:

$$\text{pH} = -\log(2 \times 10^6) = -6,3$$

Uma solução tão ácida não pode ser preparada, e assim concluímos que CuS é tão insolúvel que a concentração do íon sulfeto sempre será suficientemente alta para precipitar CuS, por mais baixo que seja o pH.

(b) Para que não haja precipitação de ZnS, a concentração do íon sulfeto deve ser mantida abaixo de $6,0 \times 10^{-22} \text{ mol L}^{-1}$, como calculamos anteriormente. Precisamos encontrar quão alta deve ser a $[\text{H}^+]$ para manter $[\text{S}^{2-}]$ abaixo deste valor. Desta relação:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-22}}{[\text{S}^{2-}]}}$$

Para termos agora a concentração máxima de íon hidrogênio permitida:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-22}}{6,0 \times 10^{-22}}} = 0,43 \text{ mol L}^{-1}$$

Isto corresponde a um pH de $-\log 0,43 = 0,37$.

Resumindo, qualquer pH menor que 0,37 permitirá a precipitação de CuS, mas impedirá a precipitação de ZnS em uma solução saturada de H_2S .

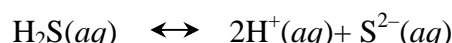
Problema Paralelo: Calcule o pH mínimo no qual CoS ($K_{ps} = 5,0 \times 10^{-22}$) poderá precipitar de uma solução saturada de H_2S no qual $[\text{Co}^{2+}]$ é $0,020 \text{ mol L}^{-1}$. **Resposta:** 1,18.

Comentários Adicionais

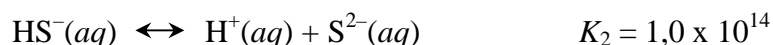
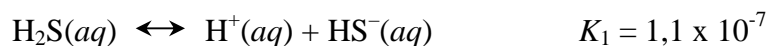
Observe a relação:

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1K_2$$

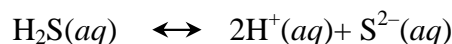
Ela é útil para o cálculo de uma das três concentrações da esquerda, se duas delas forem dadas, conhecendo-se os valores de K_1 e K_2 . Entretanto, isto é perigoso. Esta relação *parece* ser o enunciado da condição de equilíbrio para:



E a dificuldade aqui é que, se você fizer uso da estequiometria mostrada na equação, encontrará, provavelmente, conclusões erradas. Você deve, por exemplo, concluir que $[\text{H}^+]$ é duas vezes $[\text{S}^{2-}]$ na solução de sulfeto de hidrogênio dissolvida em água. Na verdade, a relação de $[\text{H}^+]$ para $[\text{S}^{2-}]$ é muitas vezes maior do que aquela. (Prova-se, usando K_1 e K_2 separadamente para calcular $[\text{H}^+]$ e $[\text{S}^{2-}]$ em uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2S .) Também a equação parece indicar que em tal solução a $[\text{S}^{2-}]$ iguala-se ao decréscimo na $[\text{H}_2\text{S}]$ devido à dissociação, que também é incorreta. A estequiometria 1:2:1 mostrada pela equação será válida se uma molécula de H_2S liberar seus 2 íons de hidrogênio simultaneamente. Entretanto, isto ocorre seqüencialmente:



A estequiometria mostrada na equação:



Está incorreta porque a equação é a soma de duas outras e não representa um *processo simples*. Quando se somar duas equações de equilíbrio, o resultado poderá mostrar uma estequiometria incorreta.

Sempre que precisar, use a relação:

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1K_2$$

Mas não use a estequiometria errada que a equação de pseudo-equilíbrio acima supõe.

RESUMO

Neste capítulo estudamos equilíbrios entre eletrólitos "insolúveis" (ligeiramente solúveis) e seus íons em solução. Estes *equilíbrios de solubilidade* são heterogêneos e, assim, a concentração do excesso de sólido não aparece na expressão da lei da ação das massas. A constante de equilíbrio nestes casos é chamada *produto de solubilidade*. Um dos seus usos é prever se haverá ou não precipitação em uma mistura de soluções. Se o produto de solubilidade de um composto é ultrapassado pelo seu *produto iônico* em solução, que é a expressão da ação das massas para a reação de dissolução, ocorrerá precipitação.

O segundo tipo de equilíbrio descrito neste capítulo é o *equilíbrio de íons complexos*. Os cálculos baseados em tais equilíbrios são muitas vezes matematicamente complicados, mas a presença de um grande excesso de um dos componentes simplifica bastante o problema.

Foi apresentada uma breve discussão sobre o comportamento anfotérico de hidróxidos. O comportamento ácido-base destes compostos pode ser relacionado com a eletronegatividade do átomo central do complexo.

O capítulo é concluído com vários exemplos de *equilíbrios simultâneos*, equilíbrios que competem simultaneamente por uma ou mais espécies de soluto.

PROBLEMAS

Nota: Assumir 25° C. Use dados do Apêndice H quando necessário.

Equilíbrio de Solubilidade

* **16.1** Em uma solução saturada de BaCrO₄, [Ba²⁺] = 9,2 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. Calcule o produto de solubilidade do BaCrO₄.

16.2 Adiciona-se brometo de prata (AgBr) sólido a uma solução de NaBr 0,10 mol L⁻¹ até saturá-la. [Ag⁺] neste ponto é 5,0 x 10⁻¹². Calcule o *K_{ps}* do AgBr.

* **16.3** Em uma solução saturada de fluoreto de magnésio, MgF₂, em água, [Mg²⁺] = 2,7 x 10⁻³ mol L⁻¹. Qual o *K_{ps}* do MgF₂?

16.4 A solubilidade do fluoreto de bário, BaF₂, em NaF 0,10 mol L⁻¹ é 1,7 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Calcule o *K_{ps}* do BaF₂.

16.5 A solubilidade do cianeto de prata, AgCN, em água é $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Qual é o K_{ps} do AgCN?

* **16.6** A solubilidade do iodato de chumbo, $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, em água é $3,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Qual é o K_{ps} deste composto?

* **16.7** A solubilidade do hidróxido de manganês (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$, em uma solução de pH = 12,50 é $2,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o K_{ps} para o $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

16.8 Qual é a solubilidade do hidróxido cúprico, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, em água pura?

16.9 Qual é a solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em uma solução de pH = 10,80?

16.10 Qual é a concentração de íons sulfato em uma solução saturada de BaSO_4 ?

* **16.11** Qual é a concentração de íons prata em uma solução saturada de Ag_2CrO_4 ?

* **16.12** O K_{ps} do brometo de chumbo, PbBr_2 , é $4,0 \times 10^{-5}$. Qual é a concentração mínima de íons brometo necessária para precipitar PbBr_2 de uma solução $0,080 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

16.13 Volumes iguais de soluções $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e AgNO_3 são misturados. AgCl precipitará?

Equilíbrios de Íons Complexos

* **16.14** Suponha que 0,10 mol AgNO_3 e 1,0 mol de NH_3 sejam dissolvidos em água suficiente para preparar 1,0 L de solução. Calcule $[\text{Ag}^+]$ na solução.

16.15 0,10 mol de ferricianeto de potássio, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, e 0,10 mol de cianeto de potássio são dissolvidos em água suficiente para preparar 255 mL de solução. Calcule a concentração de Fe^{3+} na solução resultante (ignorar todas as hidrólises).

* **16.16** Qual deveria ser a concentração de amônia em uma solução para abaixar $[Ag^+]$ de uma solução de $AgNO_3$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$? Admita que não haja variação de volume com a adição de NH_3 .

Equilíbrios Simultâneos

16.17 Sulfeto de cádmio (CdS ; $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-28}$) precipitará, se forem adicionados $1,5 \times 10^{-2}$ mols de $CdCl_2$ a 575 mL de solução de H_2S saturada? (Ignore a hidrólise do Cd^{2+} .)

16.18 Uma solução de $SnCl_2$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tamponada, em pH 2,0, é saturada com H_2S . O SnS precipitará? (K_{ps} para o SnS é 1×10^{-26} .)

* **16.19** Qual é o pH mais baixo no qual Co^{2+} $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ pode ser precipitado como CoS ($K_{ps} = 5,0 \times 10^{-22}$) de uma solução saturada de H_2S ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$)?

16.20 $0,10 \text{ mol}$ de $AgCl$ se dissolverá em $0,10 \text{ L}$ de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) $4,0 \text{ mol L}^{-1}$?

16.21 Uma solução é preparada pela mistura de 125 mL de NaF $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ e 365 mL de Na_2SO_4 $0,40 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida adiciona-se lentamente $BaCl_2$ sólido a esta solução.

(a) Calcule $[Ba^{2+}]$ quando o $BaSO_4$ começa a precipitar.

(b) Calcule $[Ba^{2+}]$ quando o BaF_2 começa a precipitar.

(c) Calcule $[SO_4^{2-}]$ quando o BaF_2 começa a precipitar.

PROBLEMAS ADICIONAIS

16.22 Calcule a solubilidade do sulfeto de zinco, ZnS , em água pura (ignore a hidrólise).

16.23 Calcule a solubilidade do ZnS em $ZnCl_2$ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (ignore a hidrólise).

16.24 O íon mercuroso é Hg_2^{2+} . Calcule sua concentração em uma solução de cloreto mercuroso, Hg_2Cl_2 . (K_{ps} do Hg_2Cl_2 é $1,1 \times 10^{-18}$.)

* **16.25** Qual é a concentração mínima de íons sulfato necessária para iniciar a precipitação de sulfato de cálcio, $CaSO_4$, de uma solução de $CaCl_2$ $0,50 \text{ mol L}^{-1}$?

16.26 25,0 mL de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $1,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ são misturados com 35,0 mL de NaF $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. BaF_2 precipitará?

16.27 Adiciona-se lentamente NaF $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a uma solução que contém Ba^{2+} e Ca^{2+} cujas concentrações são $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Que substância precipita primeiro?

* **16.28** Uma solução é $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em SO_4^{2-} e contém alguns íons F^- . Quando BaCl_2 sólido é adicionado, formam-se simultaneamente BaF_2 e BaSO_4 . Qual é a concentração de íons fluoreto antes da precipitação?

16.29 É possível precipitar CaSO_4 de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 pela adição de CaCl_2 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$?

16.30 Em uma solução preparada pela adição de CuSO_4 e NH_3 em água suficiente para preparar 1,0 L, $[\text{NH}_3]$ é $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cu}^{2+}]$ é $5,0 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$. Quantos mols de CuSO_4 foram adicionados à solução?

16.31 Na_2CO_3 sólido é lentamente adicionado a uma solução de MgCl_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Qual precipita primeiro: MgCO_3 ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$? (K_{ps} do MgCO_3 é $2,1 \times 10^{-5}$ e do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é $8,9 \times 10^{-12}$)

16.32 NH_3 é lentamente adicionado a uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, sem mudança de volume. Calcule $[\text{NH}_3]$ quando começa a precipitação.

16.33 Numa solução em que $[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{NH}_3] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Qual é a mínima $[\text{NH}_4^+]$ necessária para evitar a precipitação do $\text{Pb}(\text{OH})_2$?