

## Equilíbrios Iônicos

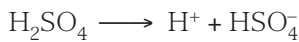
1. Calcule as concentrações em mol/L de todas as espécies (menos H<sub>2</sub>O) presentes numa solução 0,1 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dadas as constantes de ionização do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

K<sub>1</sub> = muito elevado

K<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup>

**Resolução:**



Como K<sub>1</sub> é muito elevado a ionização é praticamente total, portanto [H<sup>+</sup>] = [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 0,1 mol/L

	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	K <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup>
início	0,1      0,1      0	
reage/forma	x          x          x	
equilíbrio	(0,1 - x)    (0,1 + x)    x	

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \therefore 10^{-2} = \frac{(0,1 + x)x}{(0,1 - x)}$$

$$10^{-2} = \frac{0,1x + x^2}{0,1 - x} \therefore 10^{-3} - 10^{-2}x = 0,1x + x^2$$

$$x^2 + (0,1 + 10^{-2})x - 10^{-3} = 0$$

$$x^2 + 0,11x - 10^{-3} = 0$$

$$x \approx 8,0 \times 10^{-3}$$

No equilíbrio final temos

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,1 - 8 \times 10^{-3} = 0,100 - 0,008 = 0,092 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 0,1 + 8 \times 10^{-3} = 0,108 \text{ mol/L}$$

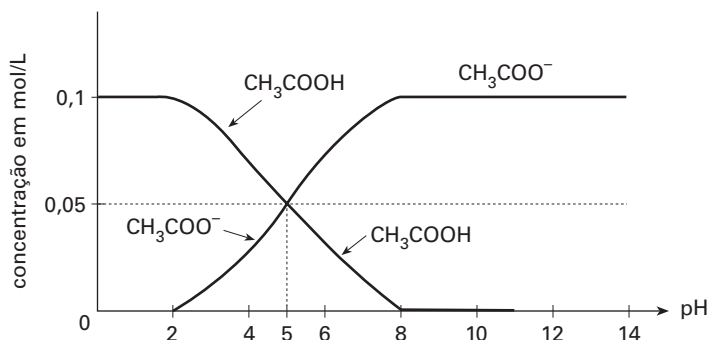
$$[\text{SO}_4^{2-}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

} (Resposta)

Como o K<sub>2</sub> não é muito pequeno não podemos fazer (0,1 - x) = 0,1 e nem (0,1 + x) = 0,1

2. O gráfico ao lado mostra a variação das concentrações de CH<sub>3</sub> — COOH e CH<sub>3</sub> — COO<sup>-</sup> numa solução 0,1 mol/L de CH<sub>3</sub> — COOH, em pH variando de 0 a 14.

Lembre-se que uma solução de 0,1 mol/L de CH<sub>3</sub>COOH tem um pH fixo, na mesma temperatura e que os pH indicados no gráfico (0 a 14) foram obtidos adicio-



nando à solução 0,1 mol/L de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , íons de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  em quantidade suficiente para serem atingidos os valores indicados no gráfico. Com os dados fornecidos no gráfico calcule a constante de ionização do  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Resolução:**



Adicionando  $\text{H}^+$  (diminuindo o pH) à essa solução 0,1 mol/L de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , temos deslocamento do equilíbrio, portanto,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  aumenta e  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  diminui, como mostra o gráfico.

Adicionando  $\text{OH}^-$ , ou seja, retirando  $\text{H}^+$  (aumentando o pH) à solução 0,1 mol/L de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , temos deslocamento do equilíbrio e, com isso,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  diminui e  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  aumenta, como mostra o gráfico.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

O gráfico mostra que num pH = 5 :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \therefore \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5}$$

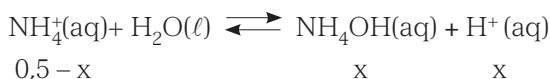
$$K = [\text{H}^+] \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-5} \times 1 = 10^{-5} \quad (\text{Resposta})$$

3. (IME) Calcule o pH de uma solução aquosa de 0,5 molar de  $\text{NH}_4\text{CN}$ . Dados:  $K_{\text{HCN}} = 7 \times 10^{-10}$ ;  $K_{\text{NH}_3} = 1,75 \times 10^{-5}$ ;  $K_{\text{W}} = 1 \times 10^{-14}$ . Considere que no equilíbrio  $[\text{NH}_4^+]$  e  $[\text{CN}^-]$  são iguais.

$$\log 2 = 0,3 \quad \log 3 = 0,48 \quad \log 5 = 0,7$$

**Resolução:**

Equação da hidrólise do  $\text{NH}_4^+$



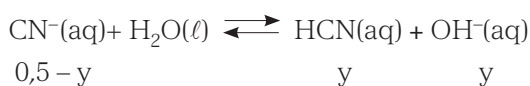
Solução aquosa de  $\text{NH}_3$  = Solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$

Por isso,  $K_{\text{NH}_3} = K_{\text{NH}_4\text{OH}}$  (constante da base)

$$K_{\text{h}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,7 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{h}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \therefore 5,7 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,5}$$

$$x^2 = 2,85 \times 10^{-10} \therefore x = 1,69 \times 10^{-5} = [\text{H}^+]$$



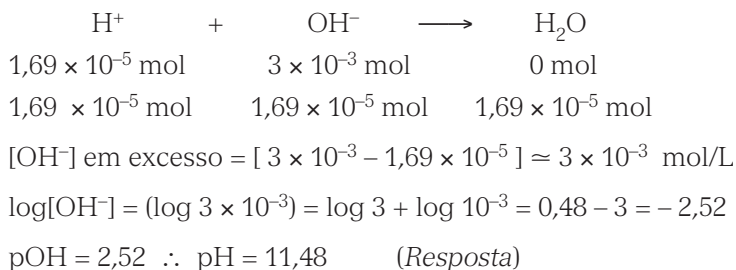
$$K_{\text{h}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{7 \times 10^{-10}} = 1,4 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{h}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \therefore 1,4 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{0,5 - y} \approx \frac{y^2}{0,5}$$

$$y^2 = 0,7 \times 10^{-5} = 7 \times 10^{-6} \therefore y = 2,64 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,64 \times 10^{-3} \approx 3 \times 10^{-3}$$

$[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+] \therefore [\text{H}^+]$  é desprezível



4. (IME) A solução formada a partir da dissolução de 88 g de ácido n-butanóico e 16 g de hidróxido de sódio em um volume de água suficiente para completar 1,00 L, apresenta pH igual 4,65. Determine qual será o novo pH da solução formada ao se adicionar mais 0,03 moles do hidróxido em questão.

Dados: Massas atômicas (u): H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23

Número	Mantissa
2	30
3	48
43	63
57	76

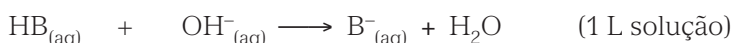
**Resolução:**



MM = 88 g/mol

NaOH MM = 40 g/mol

$$n_{\text{HB}} = 1 \text{ mol} \quad n_{\text{NaOH}} = \frac{16}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,4 \text{ mol}$$



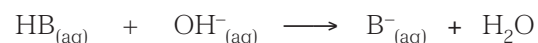
$$\begin{array}{rcccl}
 1 \text{ mol} & & 0,4 \text{ mol} & & 0 \text{ mol} \\
 0,6 \text{ mol} & & 0 \text{ mol} & & 0,4 \text{ mol}
 \end{array}$$

Depois da reação temos 1 L de solução tampão (HB/B<sup>-</sup>)

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]}$$

$$4,65 = \text{pK}_a - \log \frac{0,6}{0,4} \quad (\text{I})$$

Adicionando mais 0,03 mol de NaOH a essa solução tampão temos.



$$\begin{array}{rcccl}
 0,6 \text{ mol} & & 0,03 \text{ mol} & & 0,4 \text{ mol} \\
 0,57 \text{ mol} & & 0 \text{ mol} & & 0,43 \text{ mol}
 \end{array}$$

Na nova solução tampão temos [HB] = 0,57 mol/L e [B<sup>-</sup>] = 0,43 mol/L

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{0,57}{0,43} \quad (\text{II})$$

$$(\text{II}) - (\text{I}) \Rightarrow \text{pH} - 4,65 = -\log \frac{0,57}{0,43} + \log \frac{0,6}{0,4}$$

$$\text{pH} = 4,65 - \log \frac{0,57}{0,43} + \log \frac{0,6}{0,4}$$

$$\log \frac{0,57}{0,43} = \log 0,57 - \log 0,43 = \bar{1},76 - \bar{1},63 = -0,24 + 0,37 = 0,13$$

$$\log \frac{0,57}{0,43} = 0,13$$

$$\log \frac{0,6}{0,4} = \log \frac{3}{2} = \log 3 - \log 2 = 0,48 - 0,30 = 0,18$$

$$\text{pH} = 4,65 - 0,13 + 0,18 = 4,70 \quad (\text{Resposta})$$

5. (IME) O dióxido de carbono representa, em média, 0,037% da composição volumétrica do ar seco atmosférico, nas condições ambientes. Esse gás, dissolvido em água, sofre um processo de hidratação para formar um ácido diprótico, que se ioniza parcialmente no líquido.

Admitindo-se que água pura seja exposta a  $\text{CO}_2(\text{g})$  atmosférico, nas condições ambientes, e sabendo que o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida desse gás é descrito pela lei de Henry, calcule:

- a solubilidade do  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , expressa em  $\text{mg L}^{-1}$ , nas condições especificadas acima, sabendo que a constante da lei de Henry para  $\text{CO}_2$  gasoso dissolvido em água a  $25^\circ\text{C}$  é  $3,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ .
- a concentração molar do ânion bicarbonato, expressa em  $\text{mol L}^{-1}$ , sabendo que a constante de dissociação ácida para o primeiro equilíbrio de ionização do ácido diprótico a  $25^\circ\text{C}$  é  $4,4 \times 10^{-7}$ .

Massas atômicas: H = 1,0 u; C = 12 u; O = 16 u.

### Resolução:

- a) A composição em volume dos componentes do ar é igual à composição em número de moléculas (consequência da hipótese de Avogadro)

$$100 \text{ moléculas dos componentes do ar} \begin{cases} 0,037 \text{ moléculas de } \text{CO}_2 \\ 99,963 \text{ moléculas de } \text{N}_2 \text{ e } \text{O}_2 \end{cases}$$

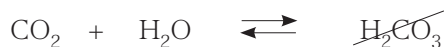
$$\text{Em termos de algarismos significativos} \begin{cases} 0,037 \text{ moléculas de } \text{CO}_2 \\ 100 \text{ moléculas dos componentes do ar} \end{cases}$$

Ar nas condições ambientes:  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm.

$$\text{Fração molar de } \text{CO}_2 \text{ no ar} = \frac{0,037}{100} = 37 \times 10^{-5}$$

$$\text{Pressão do } \text{CO}_2 \text{ no ar} = 37 \times 10^{-5} \times 1 \text{ atm} = 37 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$\text{Aplicação da lei de Henry: } [\text{CO}_2]_{(\text{aq})} = K \cdot p = 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 37 \times 10^{-5} \text{ atm} = 126 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 126 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^{-7} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 0,55 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 0,55 \text{ mg/L} \quad (\text{Resposta a})$$

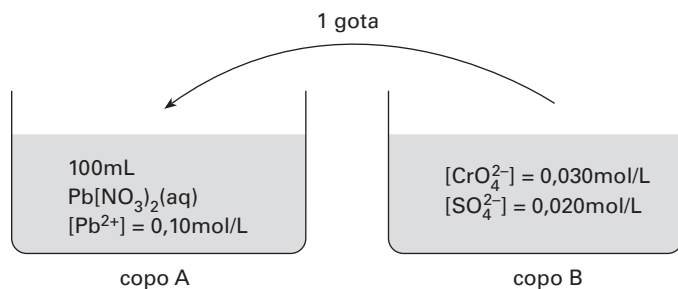


$$(1,26 \times 10^{-5} - x) \text{ mol/L} \quad \quad \quad x \text{ mol/L} \quad x \text{ mol/L}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \therefore 4,4 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{1,26 \times 10^{-5}} \therefore x = 2,35 \times 10^{-6}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2,35 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (\text{Resposta b})$$

6. (ITA) A  $25^\circ\text{C}$ , o produto de solubilidade, em água, do  $\text{PbSO}_4$  é igual a  $2,0 \cdot 10^{-8}$  e o do  $\text{PbCrO}_4$  é igual a  $3,2 \cdot 10^{-14}$ . Um copo de um litro contém 100 mL de uma solução aquosa 0,10 molar de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nesta temperatura. A esta solução junta-se gota-a-gota, sob constante agitação, uma solução que contém 0,020 mol/L de sulfato e 0,030 mol/L de cromato, o único cátion sendo o sódio. Continuando esta adição, o que pode precipitar primeiro:  $\text{PbSO}_{4(\text{c})}$  ou  $\text{PbCrO}_{4(\text{c})}$ ? ou irá aparecer uma mistura destes dois sólidos? Neste último caso, qual a proporção de cada um dos sais precipitados?

**Resolução:**

20 gotas = 1 mL  $\therefore$  1 gota = 1/20 mL = 0,05 mL

Vamos calcular as  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  e  $[\text{SO}_4^{2-}]$  no copo A no instante em que 1 gota é transferida de B para A, supondo não haver precipitação.

0,05 mL de  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  0,03 mol/L  $\xrightarrow{\text{diluição}}$  100 mL de  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  x mol/L

0,05 mL de  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  0,02 mol/L  $\xrightarrow{\text{diluição}}$  100 mL de  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  y mol/L

$$0,05 \times 0,03 = 100 \times x \therefore x = 15 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$0,05 \times 0,02 = 100 \times y \therefore y = 10 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 0,10 \times 15 \times 10^{-6} = 1,5 \times 10^{-6} > K_{ps} \text{ do PbCrO}_4$$

Conclusão: Precipitou  $\text{PbCrO}_4$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \times 10 \times 10^{-6} = 1 \times 10^{-6} > K_{ps} \text{ do PbSO}_4$$

Conclusão: Precipitou  $\text{PbSO}_4$

$[\text{Pb}^{2+}] \gg \gg [\text{CrO}_4^{2-}]$  e  $[\text{SO}_4^{2-}]$  em A

A  $[\text{Pb}^{2+}]$  permanece praticamente constante em A enquanto o volume de B transferido para A foi desprezível em relação ao volume de A (100 mL).

Portanto, já na primeira gota de solução transferida (gotejada) precipitam  $\text{PbCrO}_4$  e  $\text{PbSO}_4$ , na proporção de 3:2, que é a proporção  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ :  $[\text{SO}_4^{2-}]$ .

7. 1 L de  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  0,02 mol/L é adicionado a 1 L de  $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$  0,2 mol/L. Calcule o pH desse tampão.

Dado: constante de ionização do  $\text{CH}_3\text{COOH} = 2 \times 10^{-5}$

**Resolução:**

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ no tampão} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ no tampão} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ mol/L}$$

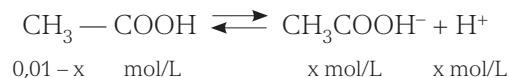
$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= -\log 2 \times 10^{-5} = -(\log 2 + \log 10^{-5}) = \\ &= -(0,3 - 5) = +4,7 \end{aligned}$$

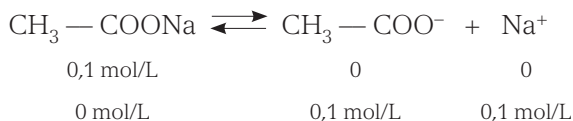
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]}{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}$$

$$\text{pH} = 4,7 - \log \frac{0,01}{0,1} = 4,7 - \log 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,7 - (-1) = 5,7 \quad (\text{Resposta})$$

Resolução sem utilizar a equação de HENDERSON-HASSEL-BACH





$$[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = \cancel{x} + 0,1 = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3 - \text{COOH}] = 0,01 - \cancel{x} = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$2 \times 10^{-5} = \frac{0,1 \times [\text{H}^+]}{0,01} \quad \therefore [\text{H}^+] = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\log[\text{H}^+] = \log 2 + \log 10^{-6} = 0,3 - 6 = -5,7$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -(-5,7) = 5,7$$

8. Qual das fórmulas seguintes permite calcular o pH de uma base fraca BOH?

a)  $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} [\text{BOH}]$

b)  $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} [\text{BOH}]$

c)  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} [\text{BOH}]$

d)  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} [\text{BOH}]$

**Resolução:**



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{BOH}]}$$

$$\text{pK}_b = -\log \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{BOH}]}$$

$$\text{pK}_b = -(2 \log [\text{OH}^-] - \log [\text{BOH}])$$

$$\frac{1}{2} \text{pK}_b = -\log [\text{OH}^-] - \frac{1}{2} \log [\text{BOH}]$$

$$\frac{1}{2} \text{pK}_b = \text{pOH} - \frac{1}{2} \log [\text{BOH}]$$

$$\frac{1}{2} \text{pK}_b = 14 - \text{pH} - \frac{1}{2} \log [\text{BOH}]$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log [\text{BOH}]$$

Resposta (a)

9. O pH de um tampão HA/B<sup>+</sup>A<sup>-</sup> ou simplesmente HA/A<sup>-</sup> pode ser calculado pela equação de HENDERSON-HASSEL-BACH, que pode ser escrita de diversas maneiras:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ ou}$$

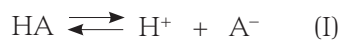
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \text{ ou}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \text{ ou}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \text{ ou}$$

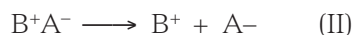
Faça a dedução da equação de HENDERSON-HASSEL-BACH para o tampão HA/A<sup>-</sup> em função da constante de ionização (K<sub>a</sub>) do ácido, da concentração do ácido, [HA] e da concentração do ânion do sal, [A<sup>-</sup>].

**Resolução:**



início            [HA]            0            0

equilíbrio    [HA] - [A<sup>-</sup>]    [H<sup>+</sup>]    [A<sup>-</sup>]



equilíbrio       0            [B<sup>+</sup>]    [A<sup>-</sup>]

[A<sup>-</sup>] em (I) é desprezível porque o ácido é fraco

[A<sup>-</sup>] em (II) é a [B<sup>+</sup>A<sup>-</sup>] porque o sal é 100% dissociado

[A<sup>-</sup>] no tampão ≈ [A<sup>-</sup>] do sal = [sal]

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

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \text{ ou } \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \quad (\text{Resposta})$$

10. Qual das fórmulas seguintes permite calcular o pH de uma solução de ácido fraco HA?

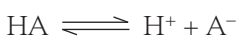
a)  $\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log [\text{HA}]$

b)  $\text{pH} = \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log [\text{HA}]$

c)  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log [\text{HA}]$

d)  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log [\text{HA}]$

**Resolução:**



$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

$$\log K_a = 2 \log [\text{H}^+] - \log [\text{HA}]$$

$$-\text{p}K_a = -2 \text{pH} - \log [\text{HA}]$$

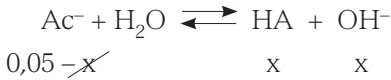
$$2 \text{pH} = \text{p}K_a - \log [\text{HA}] \quad \therefore \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log [\text{HA}] \quad (\text{Resposta c})$$

11. (ITA) Determine o valor aproximado do pH no ponto de equivalência, quando se titula 25,0 mL de ácido acético 0,1000 mol L<sup>-1</sup> com hidróxido de sódio 0,1000 mol L<sup>-1</sup>. Sabe-se que log 2 = 0,3 e K<sub>a</sub> = 1,8 × 10<sup>-5</sup>

**Resolução:**

25 mL HAc 0,1 mol/L + 25 mL Na OH 0,1 mol/L → 50 mL NaAc 0,05 mol/L (ponto de equivalência)

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAC}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$



$$K_h = \frac{x^2}{0,05} = 5,6 \times 10^{-10} \therefore x^2 = 0,28 \times 10^{-10} \therefore x = 0,53 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] \approx 0,50 \times 10^{-5} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-5}$$

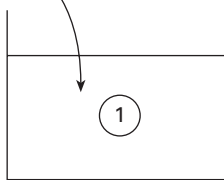
$$\log [OH^-] = -\log 2 + \log 10^{-5} = -0,3 + (-5) = -5,3$$

$$pOH = 5,3 \therefore pH = 14 - 5,3 = 8,7 \quad (\text{Resposta})$$

12. A solubilidade do Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em solução 0,1 mol/L de CaCl<sub>2</sub> é maior, menor ou igual à solubilidade do Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em solução 0,1 mol/L de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>? K<sub>s</sub> do Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> = 4 × 10<sup>-31</sup>

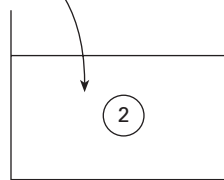
**Resolução:**

x mol Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



1L CaCl<sub>2</sub> 0,1 mol/L  
 3x mol Ca<sup>2+</sup>  
 2x mol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

y mol Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



1L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 mol/L  
 3y mol Ca<sup>2+</sup>  
 2y mol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

$$\textcircled{1} [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3x + 0,1)^3 (2x)^2 = 4 \times 10^{-31} = K_s \text{ do Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$0,1^3 (4x^2) = 4 \times 10^{-31} \therefore 10^{-3} x^2 = 10^{-31}$$

$$x^2 = 10^{-28} \therefore x = 10^{-14}$$

$$\textcircled{2} [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3y)^3 (2y + 0,1)^2 = 4 \times 10^{-31}$$

$$27y^3 \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-31} \therefore 27y^3 = 40 \times 10^{-30}$$

$$y^3 = \frac{40}{27} \cdot 10^{-30}$$

$$y^3 \approx 10^{-30} \therefore y \approx 10^{-10}$$

$$10^{-14} < 10^{-10} \therefore x < y$$

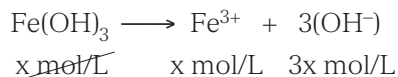
A solubilidade do Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em solução 0,1 mol/L de CaCl<sub>2</sub> é menor que em solução 0,1 mol/L de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.  
 (Resposta)

13. O produto de solubilidade do Fe(OH)<sub>3</sub> é igual 2,7 × 10<sup>-35</sup>. Calcule a solubilidade do Fe(OH)<sub>3</sub> em água expressa em mol/L.

**Resolução:**

Se x mol/L a solubilidade do Fe(OH)<sub>3</sub>, na solução saturada de Fe(OH)<sub>3</sub> temos [Fe<sup>3+</sup>] = x mol/L e [OH<sup>-</sup>] = 3x mol/L





$$K_p = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$2,7 \times 10^{-35} = x (3x)^3 = 27x^4$$

$$27 \times 10^{-36} = 27x^4 \quad \therefore x^4 = 10^{-36} \quad x = 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Na solução saturada de  $\text{Fe(OH)}_3$  temos:

$$\text{Fe}^{3+} = 10^{-9} \text{ mol/L} \text{ e } [\text{OH}^-] = 3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Na solução saturada de  $\text{Fe(OH)}_3$  temos:

$$[\text{OH}^-] \text{ proveniente do } \text{Fe(OH)}_3 = 3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] \text{ proveniente da dissociação do } \text{H}_2\text{O} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = \cancel{3 \times 10^{-9}} + 10^{-7} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Como a  $[\text{OH}^-]$  proveniente do  $\text{Fe(OH)}_3$  é desprezível em relação à  $[\text{OH}^-]$  proveniente do  $\text{H}_2\text{O}$  o cálculo da solubilidade do  $\text{Fe(OH)}_3$  precisa ser feito levando em consideração o  $[\text{OH}^-]$  proveniente do  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \quad \therefore 27 \times 10^{-36} = x(10^{-7})^3$$

A solubilidade do  $\text{Fe(OH)}_3$  na solução saturada é igual a  $2,7 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ . (Resposta)

Confirmação do resultado

$$\text{Solução saturada: } [\text{Fe}^{3+}] = 2,7 \times 10^{-14}$$

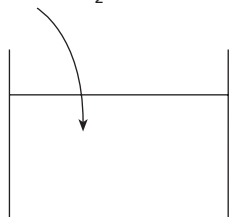
$$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$K_s = (2,7 \times 10^{-14})(10^{-7})^3 = 2,7 \times 10^{-35}$$

14. A solubilidade do  $\text{PbCl}_2$  em solução 1 mol/L de  $\text{Pb(NO}_3)_2$  é maior, menor ou igual do que em solução 0,01 mol/L de  $\text{NaCl}$ ?  $K_{ps}$  do  $\text{PbCl}_2 = 4 \times 10^{-12}$

### Resolução

x mol  $\text{PbCl}_2$



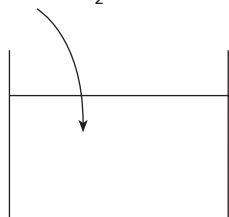
1L  $\text{Pb(NO}_3)_2$  1 mol/L  
 $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (1 + x)(2x)^2 = 4 \times 10^{-12}$$

Como  $K_{ps}$  é muito pequeno:  $(1 + x) \approx 1$

$$\cancel{4x^2} = \cancel{4} \times 10^{-12} \quad \therefore x = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

y mol  $\text{PbCl}_2$



1L  $\text{NaCl}$  0,01 mol/L  
 $[\text{Pb}^{2+}] = y \text{ mol/L}$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = y(10^{-2})^2 = 10^{-4}y = 4 \times 10^{-12}$$

$$y = 4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$x > y$$

A solubilidade do  $\text{PbCl}_2$  numa solução que contém 1 mol/L de  $\text{Pb(NO}_3)_2$  é maior do que numa solução que contém  $10^{-2} \text{ mol/L}$  de  $\text{NaCl}$ . (Resposta)

15. (ITA) Supondo que a temperatura seja 25 °C e que as soluções tenham comportamento ideal, com que solutos, facilmente disponíveis, e com que concentrações, respectivas, podemos obter:
- uma solução cujo pH seja igual a -0,5 (negativo)?
  - uma solução cujo pH seja igual a + 14,5?

**Resolução:**

a)  $\text{pH} = -0,5 \therefore [\text{H}^+] = 10^{+0,5} = 10^{1/2} = \sqrt{10} = 3,16 \text{ mol/L}$

Podemos preparar uma solução 3,16 mol/L de um monoácido forte, por exemplo,  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ . (Resposta a)

b)  $\text{pH} = + 14,5 \therefore \text{pOH} = 14 - 14,5 = -0,5 \therefore [\text{OH}^-] = 10^{+0,5} = 10^{1/2} = \sqrt{10} = 3,16$

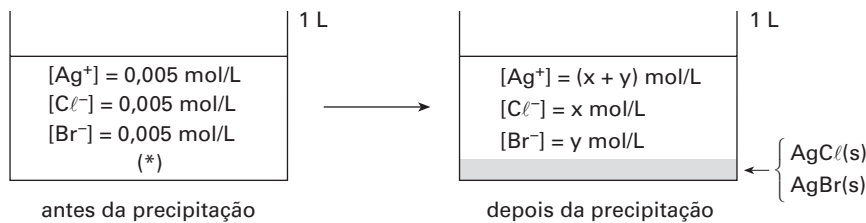
Podemos preparar uma solução 3,16 mol/L de um monobase forte, por exemplo,  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ . (Resposta b)

16. (IME) Mistura-se 500 cm<sup>3</sup> de uma solução de  $\text{AgNO}_3$ , 0,01 M, com 500 cm<sup>3</sup> de outra solução que contém 0,005 moles de  $\text{NaCl}$  e 0,005 moles de  $\text{NaBr}$ . Determine as concentrações molares de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  na solução final em equilíbrio.

Dados:  $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$

$K_{\text{ps}}(\text{AgBr}) = 5,0 \times 10^{-13}$

**Resolução:**



(\*) Não foram citados os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  porque não interessam na resolução.

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (x + y) x = 1,8 \times 10^{-10}$  (I)

$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (x + y) y = 5,0 \times 10^{-13}$  (II)

$(\text{I}) \div (\text{II}) = \frac{x}{y} = 0,36 \times 10^3 = 360 \therefore \boxed{x = 360y}$

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (x + y) x = 1,8 \times 10^{-10}$

$(360y + y) (360y) = 1,8 \times 10^{-10}$

$(360y)^2 = 1,8 \times 10^{-10} \therefore 360y = 1,34 \times 10^{-5} \therefore y = \frac{1,34 \times 10^{-5}}{360} = 3,72 \times 10^{-8}$

$y = [\text{Br}^-] = 3,72 \times 10^{-8}$  (Resposta)

$x = 360y \therefore [\text{Cl}^-] = 360 \times 3,72 \times 10^{-8} = 1,34 \times 10^{-5} \therefore [\text{Cl}^-] = 1,39 \times 10^{-5}$  (Resposta)

$[\text{Ag}^+] = x + y = 1,34 \times 10^{-5} + 3,72 \times 10^{-8} \approx 1,34 \times 10^{-5}$  (Resposta)

Confirmação das respostas

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,34 \times 10^{-5}) (1,34 \times 10^{-5}) = 1,8 \times 10^{-10} = K_s \text{ do } \text{AgCl}$

$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (1,34 \times 10^{-5}) (3,72 \times 10^{-8}) = 5,0 \times 10^{-13} = K_s \text{ do } \text{AgBr}$

17. Considere as afirmações abaixo relativas à concentração (mol/L) das espécies químicas presentes no ponto de equivalência da titulação de um ácido forte (do tipo HA) com uma base forte (do tipo BOH):

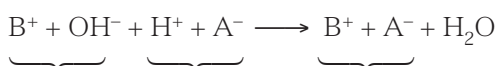
- I. A concentração do ânion  $A^-$  é igual à concentração do cátion  $B^+$ .
- II. A concentração do cátion  $H^+$  é igual à constante de dissociação do ácido HA.
- III. A concentração do cátion  $H^+$  consumido é igual à concentração inicial do ácido HA.
- IV. A concentração do cátion  $H^+$  é igual à concentração do ânion  $A^-$ .
- V. A concentração do cátion  $H^+$  é igual à concentração do cátion  $B^+$ .

Das afirmações feitas, estão **CORRETAS**

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

**Resolução:**

No ponto de equivalência da titulação ácido-base as quantidades em mol do ácido HA e da base BOH são iguais. Como o ácido HA e a base BOH são fortes a equação iônica da reação é:



I) Correta

No ponto de equivalência  $n_{HA} = n_{BOH} \therefore [A^-] = [B^+]$

II) Incorreta

$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$  no equilíbrio ( $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ ) e não no ponto de equivalência.

Como o HA é forte, está muito ionizado e por isso  $[HA] \ll [H^+] = [A^-]$  e  $K_{HA}$  é muito elevado.

A afirmação II não tem sentido.

III) Correta. Todo o  $H^+$  provem do HA  $\therefore [H^+]_{consumido} = [HA]_{inicial}$ .

IV e V) Incorretas. No ponto de equivalência todo o  $H^+$  se converteu em  $H_2O$ .

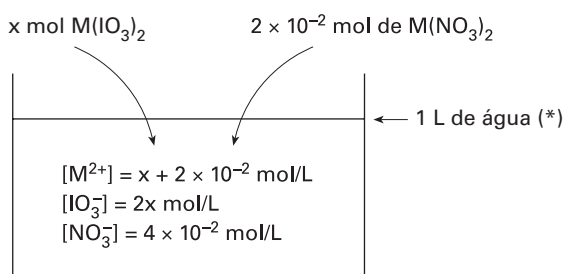
Somente I e II estão corretas. (Resposta a)

18. (IME) O produto de solubilidade em água, a 25 °C, do sal hipotético  $M(IO_3)_2$  é  $7,2 \times 10^{-9}$ .

Calcule a solubilidade molar desse sal em uma solução aquosa  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $M(NO_3)_2$ .

**Resolução:**

Seja  $x \text{ mol/L}$  a solubilidade do  $M(IO_3)_2$  em uma solução  $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  de  $M(NO_3)_2$ .



(\*) como as soluções em questão são diluídas, os volumes dessas soluções são praticamente iguais aos volumes de água.

$$[M^{2+}][IO_3^-]^2 = K_{ps} \text{ do } M(IO_3)_2 = 7,2 \times 10^{-9}$$

$$(x + 2 \times 10^{-2}) (2x)^2 = 7,2 \times 10^{-9}$$

O valor do  $K_{ps}$  do  $M(IO_3)_2$  é muito pequeno em relação ao valor de sua solubilidade, por isso

$$\cancel{x} + 2 \times 10^{-2} \approx 2 \times 10^{-2}$$

$$(2 \times 10^{-2}) (2x)^2 = 7,2 \times 10^{-9}$$

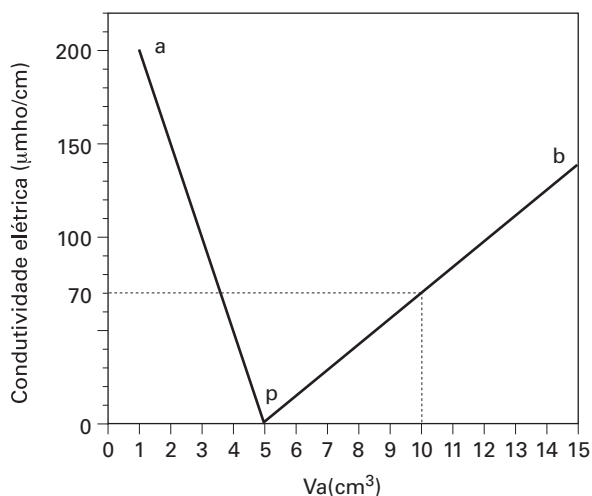
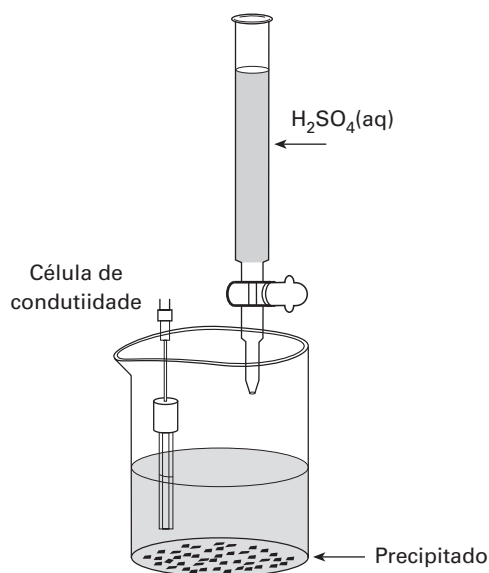
$$(2 \times 10^{-2}) (4x^2) = 7,2 \times 10^{-9}$$

$$4x^2 = \frac{7,2 \times 10^{-9}}{2 \times 10^{-2}} = 3,6 \times 10^{-7} \therefore x^2 = \frac{3,6 \times 10^{-7}}{4} = 9 \times 10^{-8}$$

$$x = \sqrt{9 \times 10^{-8}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L (Resposta)}$$

19. (UFRJ) Sabe-se que a condutividade elétrica de uma solução é uma medida de sua facilidade de conduzir corrente elétrica. Assim, quanto maior a quantidade de íons dissociados, maior será a condutividade da solução.

Num experimento, uma solução aquosa de ácido sulfúrico foi gradualmente adicionada a um recipiente equipado com uma célula de condutividade contendo inicialmente 40 mL de uma solução de hidróxido de bário 0,0125 M, conforme a figura a seguir. Enquanto o ácido era adicionado, foram tomadas medidas relativas à condutividade elétrica da solução. O gráfico a seguir registra os dados de condutividade em função do volume de solução ácida adicionada ( $V_a$ ).



Com base nas informações apresentadas:

- escreva a equação da reação entre o ácido sulfúrico e o hidróxido de bário;
- explique a variação da condutividade elétrica nos trechos a-p e p-b indicados no gráfico.
- Determine o pH da solução ácida que apresenta condutividade elétrica igual a 70  $\mu\text{mho/cm}$

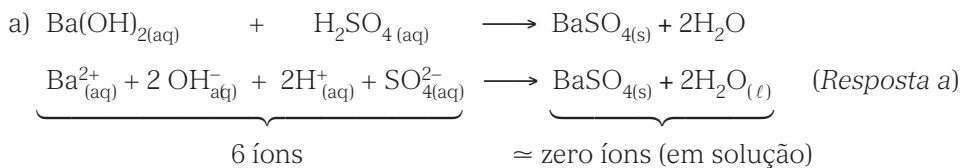
(Dados:  $\log_{10}2 = 0,30$ ;  $\log_{10}3 = 0,48$ ;  $\log_{10}5 = 0,70$ ).

### Resolução:

$$n_{\text{Ba(OH)}_2} = 40 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,0125 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5 \text{ cm}^3 = 5 \times 10^{-3} \text{ L}$$

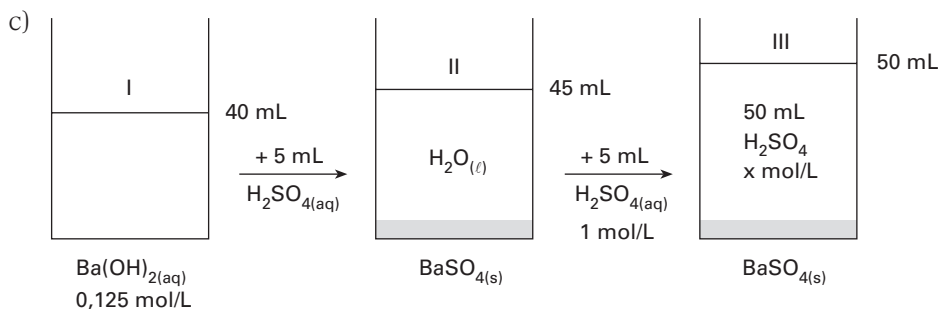
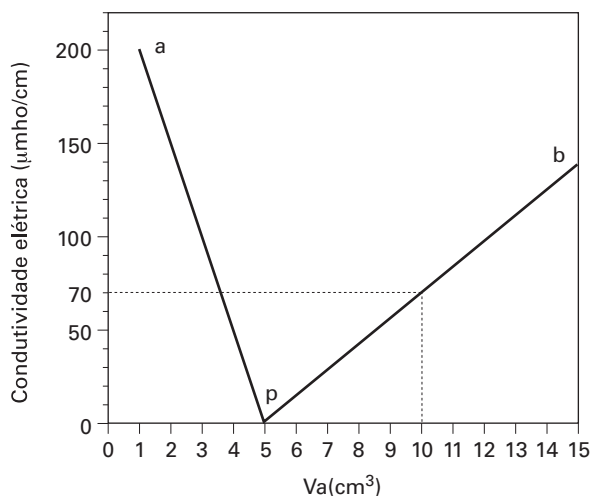
$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1 \text{ mol/L}$$



b) À medida que a reação ocorre, diminui a condutividade elétrica porque estão sendo retirados os íons da solução. Esta, torna-se igual a zero quando  $n_{\text{Ba(OH)}_2} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  e corresponde ao ponto *p* no gráfico.

Para  $V > 5 \text{ cm}^3$  haverá excesso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e à medida que aumenta  $V$ , aumenta a condutividade elétrica pois aumenta a concentração de íons ( $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) na solução do béquer.

O gráfico mostra que a condutividade elétrica =  $70 \mu\text{mho/cm}$  ocorre quando o volume total de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$  adicionado é igual a  $10 \text{ cm}^3$ . (Resposta b)



Na passagem de II  $\longrightarrow$  III há diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol/L.

45 mL de água + 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$  1 mol/L  $\longrightarrow$  50 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  x mol/L

$$x = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{III}} = 0,1 \text{ mol/L} \quad \therefore [\text{H}^+]_{\text{III}} = 2 \times 0,1 = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,2 = -\log (2 \times 10^{-1}) = -(\log 2 + \log 10^{-1}) = -(0,3 - 1) \quad \therefore \text{pH} = 0,7$$

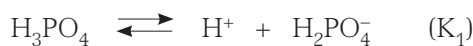
(Resposta c)

20. Calcule as concentrações em mol/L de todas as espécies (excepto  $\text{H}_2\text{O}$ ) presentes em uma solução 0,01 mol/L de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Dadas as constantes de ionização:

$$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 6,6 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 10^{-12}$$

**Resolução:**

início	0,01	0	0
reage/forma	-x	+x	+x
equilíbrio	(0,01 - x)	x	x

$$7,5 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{(0,01 - x)} \quad \therefore x^2 = 7,5 \times 10^{-5} - 7,5 \times 10^{-3} x$$

$$x^2 + 7,5 \times 10^{-3} x - 7,5 \times 10^{-5} = 0 \quad \text{Resolvendo: } x = 5,7 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = (0,01 - 5,7 \times 10^{-3}) = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



início	$5,7 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	0
reage/forma	-y	+y	+y
equilíbrio	$(5,7 \times 10^{-3} - y)$	$(5,7 \times 10^{-3} + y)$	y

$$6,6 \times 10^{-8} = \frac{(5,7 \times 10^{-3} + y)(y)}{(5,7 \times 10^{-3} - y)} \quad \text{Resolvendo: } y = 5 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 5,7 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-7} \approx 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 5,7 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-7} \approx 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



Como  $K_3 \lll K_2$  ( $10^{-12} \lll 6,6 \times 10^{-8}$ ) a quantidade de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  formados nessa etapa da ionização é desprezível (praticamente igual a zero).

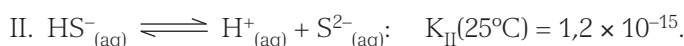
No equilíbrio final teremos

$$[\text{H}^+] = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

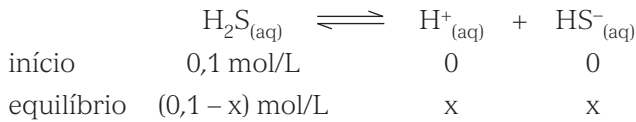
$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (\text{Resposta})$$

21. (ITA) Na temperatura de 25 °C e pressão igual a 1 atm, a concentração  $\text{H}_2\text{S}$  numa solução aquosa saturada é de aproximadamente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Nesta solução, são estabelecidos os equilíbrios representados pelas seguintes equações químicas balanceadas:



Assinale a informação **ERRADA** relativa a concentrações aproximadas (em  $\text{mol L}^{-1}$ ) das espécies presentes nesta solução.

- $[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] \approx 1 \times 10^{-23}$ .
- $[\text{S}^{2-}] \approx 1 \times 10^{-15}$ .
- $[\text{H}^+] \approx 1 \times 10^{-7}$ .
- $[\text{HS}^-] \approx 1 \times 10^{-4}$ .
- $[\text{H}_2\text{S}] \approx 1 \times 10^{-1}$ .

**Resolução:**

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \therefore 9,1 \times 10^{-8} = \frac{x^2}{(0,1 - x)}$$

Como o ácido é muito fraco  $(0,1 - x) \approx 0,1$

$$x^2 = 0,91 \times 10^{-8} \therefore x = \sqrt{0,91 \times 10^{-8}} \approx 1 \times 10^{-4}$$

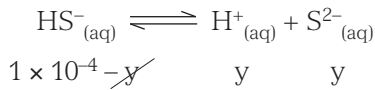
$$[\text{HS}^-] \approx 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Como  $K_{II} \ll K_I$  a quantidade de  $\text{HS}^-$  **consumida** na ionização do  $\text{HS}^-$  é desprezível. Portanto a alternativa **D** está **correta**.

$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 1 \times 10^{-4} \therefore$  alternativa **C** está **incorreta**. (Resposta)

Como o ácido é muito fraco  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{S}]_{\text{inicial}} = 1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

A alternativa **E** está **correta**.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \therefore 1,2 \times 10^{-15} = \frac{(10^{-4} - y)y}{1 \times 10^{-4}} \therefore y = 1,2 \times 10^{-15}$$

Conclusão: a alternativa **B** está **correta**.

22. (IME) Um litro de solução saturada de sulfeto de manganês contém 10 g de  $\text{MnS}$  sólido. Calcule a quantidade de sulfeto de manganês que passará para a solução, ao se variar o pH de 6,5 para 6,0, pela adição de um ácido forte, considerando o volume da solução constante.

Dados: Massas molares em g/mol: Mn = 55; S = 32

$$K_{ps} \text{ do } \text{MnS} = 7,9 \times 10^{-13}$$

$$K_{a1} \text{ do } \text{H}_2\text{S} = 6,3 \times 10^{-8} \quad K_{a2} \text{ do } \text{H}_2\text{S} = 1,0 \times 10^{-15}$$

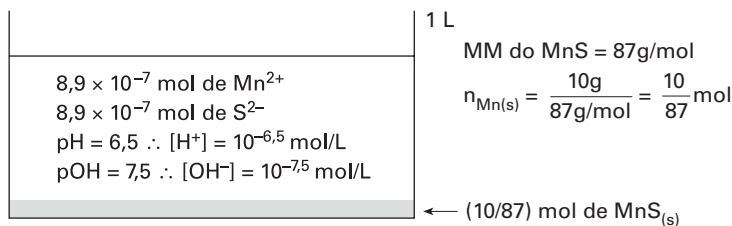
**Resolução:**

Cálculo de  $[\text{Mn}^{2+}]$  e  $[\text{S}^{2-}]$  na solução saturada com pH = 6,5.

$$[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = x^2 = 7,9 \times 10^{-13} = 79 \times 10^{-14}$$

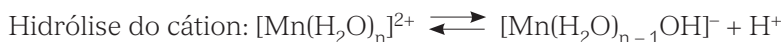
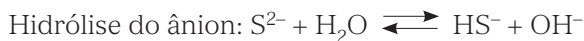
$$[\text{Mn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = \sqrt{79 \times 10^{-14}} = 8,9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Como o volume do sistema é igual a 1 L as concentrações em mol/L são numericamente iguais às quantidades em mol.

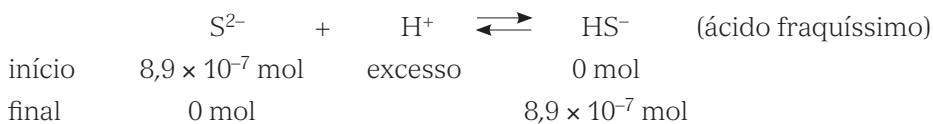


Justificativa para o fato de o pH da solução saturada ser igual a 6,5, ou seja,  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ .

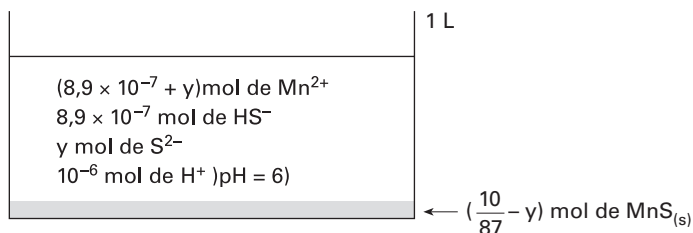
O sal  $\text{MnS}$  resulta da reação do ácido fraco  $\text{H}_2\text{S}$  com a base fraca  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Por isso, na solução aquosa do  $\text{MnS}$  ocorre a hidrólise tanto do cátion  $\text{Mn}^{2+}$  como do ânion  $\text{S}^{2-}$ . A hidrólise do  $\text{Mn}^{2+}$  ocorre em maior extensão que a hidrólise do  $\text{S}^{2-}$  e, por isso, a solução de  $\text{MnS}$  é ligeiramente ácida (pH= 6,5).



Ao ser adicionado o ácido *forte* à solução saturada, os íons  $\text{H}^+$  do ácido forte adicionado retiram os íons  $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$  da solução saturada através da reação:



À medida que o ácido forte adicionado retira os íons  $\text{S}^{2-}$  da solução saturada,  $y$  mol de  $\text{MnS}_{(\text{s})}$  do corpo de chão passa para a solução saturada para manter  $[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = \text{constante} = 79 \times 10^{-14}$ . Terminada a reação com o ácido forte adicionado temos:



$$[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = (8,9 \times 10^{-7} + y)y = 79 \times 10^{-14}$$

$$y^2 + 8,9 \times 10^{-7}y - 79 \times 10^{-14} = 0 \quad \text{Resolvendo a equação: } y = 5,5 \times 10^{-7}$$

A quantidade de  $\text{MnS}$  que passará para a solução ao variar o pH de 6,5 para 6,0 é igual a  $5,5 \times 10^{-7}$  mol. (Resposta)

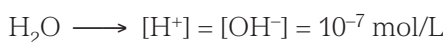
23. (UERJ) Um aluno, para calcular o pH da água, sabendo que seu produto iônico, a 25 °C, corresponde a  $10^{-14}$ , utilizou, por engano, a seguinte fórmula:

$$\text{pH} = -\log_{100} [\text{H}^+]$$

O valor encontrado pelo aluno foi igual a:

- 1,4
- 3,5
- 7,0
- 10,0

**Resolução:**



$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ por definição de pH}$$

$$\text{Por engano} \longrightarrow \text{pH} = -\log_{100} [\text{H}^+] = 100^{-\text{pH}} \therefore [\text{H}^+] = (10^2)^{-\text{pH}} \therefore [\text{H}^+] = 10^{-2\text{pH}}$$

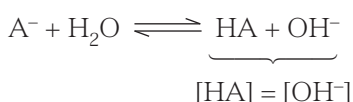
$$\text{Na água } [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$-2 \text{ pH} = -7 \therefore \text{pH} = 3,5$$

Resposta: b

24. Deduza a fórmula que dá o pH de uma solução onde ocorre a hidrólise de um ânion  $\text{A}^-$ , em função do  $\text{pK}_a$  e  $[\text{A}^-]$ .

**Resolução:**





$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]} = \frac{10^{-14}}{K_a} \therefore [\text{OH}^-]^2 = \frac{10^{-14}}{K_a} \times [\text{A}^-]$$

$$2\log[\text{OH}^-] = -14 - \log K_a + \log[\text{A}^-]$$

$$\log[\text{OH}^-] = -7 - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log[\text{A}^-]$$

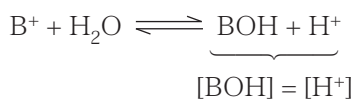
$$-\log[\text{OH}^-] = +7 + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log[\text{A}^-]$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log[\text{A}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \therefore \boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log[\text{A}^-]} \quad (\text{Resposta})$$

25. Deduza a fórmula que dá o pH de uma solução onde ocorre a hidrólise de um cátion  $\text{B}^+$ , em função do  $\text{p}K_B$  e  $[\text{B}^+]$ .

**Resolução:**



$$K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{B}^+]} = \frac{10^{-14}}{K_b} \therefore [\text{H}^+]^2 = \frac{10^{-14}}{K_b} \times [\text{B}^+]$$

$$2\log[\text{H}^+] = -14 - \log K_b + \log[\text{B}^+]$$

$$\log[\text{H}^+] = -7 - \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log[\text{B}^+]$$

$$-\log[\text{H}^+] = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log[\text{B}^+]$$

$$\boxed{\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log[\text{B}^+]} \quad (\text{Resposta})$$