

# Capítulo 15

## *SOLUÇÕES AQUOSAS: EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE*

### *TÓPICOS GERAIS*

#### 15.1 A DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

Constantes de dissociação para ácidos fracos

Ácidos polipróticos

Cálculos para ácidos fracos

Constantes para reações de hidrólise de cátions

O mecanismo da hidrólise do cátion

Hidrólise e pH

O pH de soluções de sais

#### 15.2 A DISSOCIAÇÃO DE BASES FRACAS

Constantes de dissociação de bases fracas

Cálculos para bases fracas

#### 15.5 INDICADORES ÁCIDO-BASE E TITULAÇÃO

Indicadores

Titulações ácido-base

Curvas de titulação

#### 15.3 A DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA

O produto iônico da água

Soluções ácidas, básicas e neutras

pH

#### 15.6 TAMPÕES

O efeito tampão

Tampões em sistemas biológicos

#### 15.4 HIDRÓLISE

Hidrólise do ânion

Constantes para reações de hidrólise de ânions

Hidrólise do cátion

#### 15.7 EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE SIMULTÂNEOS

Misturas de ácidos fracos

Ácidos polipróticos

Sais ácidos

Neste capítulo e no próximo consideramos o caso especial dos sistemas em equilíbrio no solvente água. Todas as características gerais de equilíbrio que discutimos no Capítulo 14 também aparecem nestes sistemas. Por exemplo, o princípio de Le Châtelier é de suma importância na previsão das mudanças do equilíbrio em solução aquosa e, como ocorre com os sistemas gasosos, todas as reações em solução aquosa tendem a atingir um equilíbrio.

Neste capítulo, consideramos aqueles equilíbrios em soluções aquosas que são classificados como equilíbrios ácido-base de acordo com as definições de Arrhenius ou de Brønsted-Lowry. São todos equilíbrios homogêneos; todas as espécies reativas se encontram em soluções aquosas. No Capítulo 16, estudaremos os equilíbrios de solubilidade e de íons complexos, além de sistemas mais complicados nos quais há vários equilíbrios inter-relacionados.

### 15.1 A DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

#### CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO PARA ÁCIDOS FRACOS

Já vimos (Seções 11.6 e 12.1) que um ácido fraco é aquele que não está completamente dissociado. A equação de Arrhenius para a dissociação do ácido fraco HA é:



Cuja condição de equilíbrio é:

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

Como este equilíbrio é um equilíbrio de *dissociação*, sua constante é denominada *constante de dissociação* e é normalmente designada por  $K_{\text{diss}}$ ,  $K_d$  ou  $K_a$  ( $a$  para ácido). É também chamada *constante de ionização*,  $K_i$ .

A equação de Brønsted-Lowry para a dissociação (Para sermos mais exatos, devemos chamar a atenção para o fato do termo *dissociação* se referir à definição de Arrhenius, não sendo, portanto apropriado para a definição de Brønsted-Lowry. Apesar disso, é comum usar este termo quando nos referimos à perda de um próton por um ácido (e a respectiva transferência de água), quer seja o processo analisado sob o ponto de vista de Arrhenius quer de Brønsted-Lowry.) de HA enfatiza o fato do ácido transferir um próton para a água:



E a condição de equilíbrio é escrita como:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = K'$$

Em soluções diluídas, entretanto, a concentração de moléculas de água é essencialmente a mesma do que em água pura (aproximadamente 55 mol/L). Esta é uma concentração alta e como comparativamente são necessárias poucas moléculas de água para a hidratação, reação etc., a concentração da  $\text{H}_2\text{O}$  em soluções diluídas permanece essencialmente constante. Considerando a  $[\text{H}_2\text{O}]$  constante, podemos escrever:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K'[\text{H}_2\text{O}] = K$$

Onde  $K'$  é uma constante devido ao fato de ser o produto de duas quantidades constantes.

As duas expressões:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K \text{ (Arrhenius)}$$

<i>Reação de dissociação (a) Arrhenius</i>		
<i>Ácido</i>	<i>(b) Brønsted-Lowry</i>	<i>K<sub>a</sub></i>
Acético	(a) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (b) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Cloroso	(a) $\text{HClO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$ (b) $\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$
Cianídrico	(a) $\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ (b) $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \times 10^{-10}$
Fluorídrico	(a) $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$ (b) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6,7 \times 10^{-4}$
Hipocloroso	(a) $\text{HOCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$ (b) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$3,2 \times 10^{-8}$

E

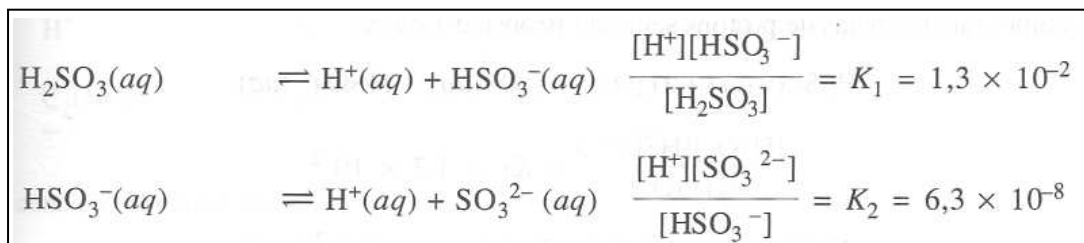
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K \quad (\text{Brønsted-Lowry})$$

São equivalentes; indicam que no equilíbrio o produto das concentrações dos íons hidrogênio (hidratados) e dos íons A dividido pela concentração de moléculas de HA não dissociadas é uma constante, a constante de dissociação do HA. (Mais rigorosamente falando, a expressão da lei da ação das massas é uma constante no equilíbrio apenas se for expressa em termos de *atividades* químicas em vez de concentrações. A atividade química de uma espécie em solução diluída é aproximadamente igual a sua concentração - esta afirmação é mais correta quanto mais diluída for a solução. Numa *solução ideal* a concentração é igual à atividade. Quando as partículas do soluto são íons, a solução precisa ser bastante diluída para que a atividade e a concentração sejam essencialmente iguais.)

A *força* de um ácido, isto é, o seu grau de dissociação em solução, é indicada pela magnitude de sua constante de dissociação. Quanto mais fraco um ácido, menor será sua constante de dissociação. A Tabela 15.1 apresenta valores de  $K_a$  para alguns ácidos fracos. Em cada caso é mostrada a dissociação de acordo com a descrição de: (a) Arrhenius e (b) Brønsted-Lowry. Outras constantes de dissociação de ácidos fracos são dadas no Apêndice H.

### ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Muitos ácidos têm mais de um próton disponível. Estes ácidos são chamados *dipróticos* se houver dois prótons disponíveis por molécula, *tripróticos* se houver três prótons disponíveis etc. Assim, o ácido sulfuroso,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , é um ácido diprótico e se dissocia em duas etapas, tendo cada uma delas sua própria constante de dissociação. Estas etapas podem ser escritas como dissociações de Arrhenius:



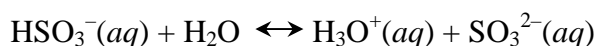
**Tabela 15.2** Constantes de dissociação de ácidos polipróticos (25°C).

Ácido	Fórmula	$K_a$
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	$K_1 = 5,0 \times 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \times 10^{-12}$
Carbônico	$H_2CO_3$ $(H_2O + CO_2)$	$K_1 = 4,2 \times 10^{-7}$ $K_2 = 5,6 \times 10^{-11}$
Fosfórico	$H_3PO_4$	$K_1 = 7,6 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \times 10^{-8}$ $K_3 = 4,4 \times 10^{-13}$
Sulfúrico	$H_2SO_4$	$K_1$ (grande; ácido forte) $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$
Sulfuroso	$H_2CO_3$ $(H_2O + SO_2)$	$K_1 = 1,3 \times 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \times 10^{-8}$

Ou como transferências de prótons segundo Brønsted-Lowry:



$$\frac{[H_3O^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = K_1 = 1,3 \times 10^{-2}$$



$$\frac{[H_3O^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = K_2 = 6,3 \times 10^{-8}$$

A Tabela 15.2 indica as constantes de dissociação de alguns ácidos polipróticos (outras são fornecidas no Apêndice H). Observe que, para todos os ácidos,  $K_2$  é menor do que  $K_1$ . Isto é verdadeiro porque é necessário mais energia para separar um próton de um íon dinegativo do que para separá-lo de um íon mononegativo.

## CÁLCULOS PARA ÁCIDOS FRACOS

Os métodos introduzidos na Seção 14.6 são facilmente aplicáveis a problemas que envolvem a dissociação de ácidos fracos.

**Exemplo 15.1** Qual é a concentração de cada espécie derivada do soluto numa solução de ácido acético ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ), 0,50 mol/L?

**Solução:** O equilíbrio de dissociação é:



Para o qual  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  (Tabela 15.1). Seja  $x$  o número de mols de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em um litro, que se dissocia para estabelecer o equilíbrio. Então, o número de mols de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  por litro no equilíbrio será  $0,50 - x$ . Como *um* mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  se dissocia para formar *um* mol de  $\text{H}^+$  e *um* mol de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  o número de mols de  $\text{H}^+$  e o número de mols de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  por litro, no equilíbrio, devem ser iguais a  $x$ . As concentrações iniciais (antes de ocorrer a dissociação) e as concentrações finais de equilíbrio são dadas a seguir:

<i>Soluto</i>	<i>Concentração inicial, mol/L</i>	<i>Varição na concentração mol/L</i>	<i>Concentração no equilíbrio, mol/L</i>
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0,50	$-x$	$0,50 - x$
$\text{H}^+$	0	$+x$	$x$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	0	$+x$	$x$

A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_a$$

Substituindo, temos

$$\frac{(x)(x)}{0,50 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 9,0 \times 10^{-6} - (1,8 \times 10^{-5})x$$

$$x^2 + (1,8 \times 10^{-5})x - 9,0 \times 10^{-6} = 0$$

Substituindo na fórmula quadrática (Apêndice D),

$$x = \frac{-(1,8 \times 10^{-5}) \pm \sqrt{(1,8 \times 10^{-5})^2 - 4(1)(-9,0 \times 10^{-6})}}{2(1)}$$

E resolvendo para  $X$ , temos:

$$x = 3,0 \times 10^{-3} \quad \text{ou} \quad x = -3,0 \times 10^{-3}$$

Rejeitamos a raiz negativa porque corresponde a uma concentração negativa; assim:

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,50 - x = 0,50 - 3,0 \times 10^{-3} = 0,50 \text{ mol/L}$$

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

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = x = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Apesar da fórmula quadrática nos fornecer uma resposta correta, poderíamos ter resolvido o problema mais facilmente usando o senso químico comum, já aplicado anteriormente no Exemplo 14.8. Como o ácido é bastante fraco ( $K_a$  é pequeno), admitiremos que o número de mols de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  dissociados por litro é pequeno em comparação com o número total de mols presentes.

Isto significa que na expressão:

$$\frac{(x)(x)}{0,50 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Se  $x \ll 0,50$  ( $x$  é muito menor que 0,50), então:

$$0,50 - x \approx 0,50$$

E,

$$\frac{(x)(x)}{0,50} \approx 1,8 \times 10^{-5}$$

Isto é mais fácil de ser resolvido:

$$x^2 \approx 9,0 \times 10^{-6}$$

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

Agora, é importante testar nossa suposição de que  $x \ll 0,50$ . Realmente, a suposição é correta por que:

$$0,50 - x = 0,50 - (3,0 \times 10^{-3}) = 0,50$$

Em outras palavras  $x$  é desprezível em comparação a 0,50. Tendo provado isto, podemos continuar e encontrar todas as concentrações como fizemos no primeiro método (fórmula quadrática).

**Problema Paralelo:** Calcule a concentração de todas as espécies de soluto presentes em uma solução 0,10 mol/L de ácido hipocloroso, HOCl ( $K_a = 3,2 \times 10^{-8}$ ). **Resposta:** [HOCl]=0,10 mol/L;  $[H^+] = 5,7 \times 10^{-5}$  mol/L;  $[OCl^-] = 5,7 \times 10^{-5}$  mol/L.

**Exemplo 15.2** Em  $HC_2H_3O_2$  0,50 mol/L, qual a percentagem de moléculas de  $HC_2H_3O_2$  dissociadas?

**Solução:** No Exemplo 15.1, chamamos  $x$  o número de mols de  $HC_2H_3O_2$  que se dissociam por litro. A percentagem de dissociação de um ácido é o número de mols dissociados por litro dividido pelo número inicial de mols por litro, vezes 100, ou:

$$\%_{\text{diss}} = \frac{3,0 \times 10^{-3} \text{ mols por litro, dissociados}}{0,50 \text{ mols por litro, inicial}} \times 100 = 0,60\%$$

**Problema Paralelo:** Qual a percentagem de dissociação em HOCl 0,20 mol/L? (ver Problema Paralelo 15.1). **Resposta:**  $4,0 \times 10^{-2}\%$ .

Neste ponto, um fato muitas vezes esquecido é que a igualdade expressa pela condição de equilíbrio:

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

É verdadeira independentemente de como o equilíbrio é estabelecido e de quanto valem as concentrações individuais. Mais especificamente, é verdadeira mesmo que  $[H^+] \neq [A^-]$ , como é o caso no próximo exemplo.

**Exemplo 15.3** Uma solução é preparada pela adição de 0,40 mol de acetato de sódio,  $NaC_2H_3O_2$ , e 0,50 mol de ácido acético e quantidade de água suficiente para completar um litro. Calcule a concentração de todas as espécies de soluto presentes e a percentagem de dissociação do ácido acético nesta solução.

**Solução:** O acetato de sódio é um sal, portanto dissocia-se totalmente (100%) ao se dissolver:



Sendo que na solução resultante,  $[Na^+] = 0,40 \text{ mol/L}$  e  $[C_2H_3O_2^-] = 0,40 \text{ mol/L}$ . O ácido acético se dissolve, mas por ser um ácido fraco não se dissocia totalmente. Apenas algumas de suas moléculas se dissociam atingindo o equilíbrio:



Agora, como anteriormente,  $x$  é o número de mols de  $HC_2H_3O_2$  dissociados por litro. Isto significa que  $[H^+] = x$ . Porém,  $[C_2H_3O_2^-]$  desta vez é diferente de  $[H^+]$  porque há duas fontes de íons  $C_2H_3O_2^-$ : o sal  $NaC_2H_3O_2$ , totalmente dissociado, e o ácido  $HC_2H_3O_2$ , pouco dissociado. A concentração total de  $C_2H_3O_2^-$  é a soma das contribuições dos dois:  $0,40 \text{ mol/L}$  (do sal) mais  $x \text{ mol/L}$  (do ácido). Como no Exemplo 15.2,  $[HC_2H_3O_2]$  no equilíbrio é igual a  $0,50 - x$ . Em resumo:

<i>Soluto</i>	<i>Concentração inicial, mol/L</i>	<i>Variação na concentração, mol/L</i>	<i>Concentração de equilíbrio, mol/L</i>
$HC_2H_3O_2$	0,50	$-x$	$0,50 - x$
$H^+$	0	$+x$	$x$
$C_2H_3O_2^-$	0,40	$+x$	$0,40 + x$

A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_a$$

Substituindo, obtemos:

$$\frac{(x)(0,40 + x)}{0,50 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Em vez de enfrentar a exatidão minuciosa da fórmula quadrática, simplesmente observamos o valor baixo de  $K_a$  e prevemos que o número de mols de  $HC_2H_3O_2$  dissociado é provavelmente muito menor do que o número total de mols de  $HC_2H_3O_2$ ; assim, se:

$$x \ll 0,50$$

Então, provavelmente:

$$x \ll 0,40$$

De modo que:

$$0,40 + x \approx 0,40$$

E,

$$0,50 - x \approx 0,50$$

Portanto,

$$\frac{(x)(0,40)}{0,50} \approx 1,8 \times 10^{-5}$$

Resolvendo para  $x$ , obtemos:

$$x \approx 2,3 \times 10^{-5}$$

As aproximações foram justificadas? Certamente:  $2,3 \times 10^{-5}$  é tão menor do que 0,50 ou 0,40 que este se toma desprezível em comparação a cada um destes números. Assim,

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,50 - x = 0,50 - 2,3 \times 10^{-5} = 0,50 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0,40 + x = 0,40 + 2,3 \times 10^{-5} = 0,40 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = 0,40 \text{ mol/L (não esqueça este!)}$$

$$\begin{aligned} \%_{\text{diss}} &= \frac{\text{mols dissociados}}{\text{mols totais}} \times 100 = \\ &= \frac{2,3 \times 10^{-5}}{0,50} \times 100 = 4,6 \times 10^{-3} \% \end{aligned}$$

**Problema Paralelo:** 0,10 mol de NaOCl é dissolvido em 0,500 L de uma solução 0,20 mol/L HOCl. Se o volume final é 0,500 L, qual a concentração de cada espécie de o soluto e qual a percentagem de dissociação do HOCl na solução resultante? ( $K_a$  para HOCl é  $3,2 \times 10^{-8}$ .) **Resposta:** [HOCl] = 0,20 mol/L; [H<sup>+</sup>] =  $3,2 \times 10^{-8}$  mol/L; [OCl<sup>-</sup>] = 0,20 mol/L; [Na<sup>+</sup>] = 0,20 mol/L; %<sub>diss</sub> =  $1,6 \times 10^{-5}$ %

Compare a porcentagem de dissociação encontrada no Exemplo 15.3 com aquela encontrada no Exemplo 15.2.

<i>Exemplo</i>	<i>Solução</i>	<i>% de HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> dissociado</i>
15.2	0,50 mol/L HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,60%
	0,50 mol/L HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
15.3	+	0,0046%
	0,40 mol/L C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	

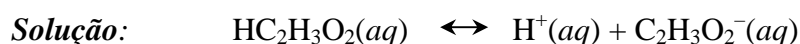
Vemos novamente uma ilustração do princípio de Le Châtelier. Os íons  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  adicionais (Exemplo 15.3) mantiveram o equilíbrio:



Bastante deslocado para a esquerda, reprimindo a dissociação do  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Este é um exemplo do chamado *efeito do íon comum*, no qual a presença de íons adicionais na solução reprime uma dissociação. A dissociação do  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  também pode ser contida pela presença de íons  $\text{H}^+$ , provenientes de um ácido forte como o HCl.

O princípio de Le Châtelier prevê também que o grau ou percentagem de dissociação de um eletrólito fraco é maior quanto mais diluída for sua solução.

**Exemplo 15.4** Calcule a percentagem de dissociação em uma solução 0,10 mol/L de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .



Considere  $x$  igual ao número de mols de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  dissociados por litro. Assim, no equilíbrio:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= x \\ [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] &= x \\ [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] &= 0,10 - x \end{aligned}$$

A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_a$$

$$\frac{(x)(x)}{0,10 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Admitindo que  $x \ll 0,10$ , de tal modo que  $0,10 - x \approx 0,10$ , então:

$$\frac{(x)(x)}{0,10} \approx 1,8 \times 10^{-5}$$

O que dá:

$$x \approx 1,3 \times 10^{-3}$$

(A suposição foi justificada? Sim:  $1,3 \times 10^{-3} \ll 0,10$ .)

$$\% \text{ diss} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{0,10} \times 100 = 1,3\%$$

**Problema Paralelo:** Calcule a percentagem de dissociação em uma solução 0,10 mol/L HOCl. **Resposta:**  $5,7 \times 10^{-2}\%$ .

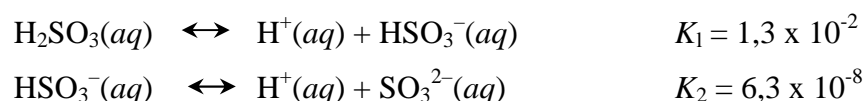
Agora, compare os resultados dos Exemplos 15.2 e 15.4:

<i>Exemplo</i>	<i>Concentração de HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>% diss</i>
15.2	0,50 mol/L	0,60
15.4	0,10 mol/L	1,3

Como prevê o princípio de Le Châtelier, a percentagem de dissociação de um eletrólito fraco em solução aumenta com a diluição. (O número total de partículas de soluto aumenta e compensa parcialmente o efeito da diluição.)

**Exemplo 15.5** Calcule a concentração de todas as espécies de soluto em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,10 mol/L. (Ver a Tabela 15.2 para os valores das constantes de dissociação.)

**Solução:** o ácido sulfuroso é diprótico, portanto, temos de considerar duas dissociações:



Observe que  $K_2$  é muito menor que  $K_1$ . Isto implica duas importantes conseqüências: primeiro, embora ambas as dissociações produzam  $\text{H}^+$ , a contribuição da segunda dissociação pode ser desprezada em comparação com a da primeira; segundo, podemos desprezar o  $\text{HSO}_3^-$  consumido na segunda dissociação, comparando com aquele formado na primeira. Uma última observação: o valor de  $K_1$  é razoavelmente grande tendo em vista as constantes de dissociação de ácidos fracos. (É o mesmo que dizer que, apesar do ácido sulfuroso ser um ácido fraco, ele não é tão fraco.) Quando o valor de uma constante de dissociação é maior que  $10^{-5}$ , a proporção de ácido dissociado não pode ser desprezada em comparação com o total.

Considerando  $x$  igual ao número de mols dissociados por litro, temos, no equilíbrio:

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

$$[\text{HSO}_3^-] = x$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,10 - x$$

(Note que, considerando  $[\text{H}^+] = x$ , estamos ignorando a contribuição feita pela segunda dissociação.) A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = K_1$$

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

Entretanto, como neste caso  $K_1$  não é tão pequena, não podemos desprezar  $x$  em comparação a 0,10 no denominador. (Se fizermos isto e resolvermos a equação aproximada resultante, vamos encontrar um valor aparente para  $x$  igual a 0,036, que certamente não pode ser desprezado frente a 0,10.) Portanto, sem efetuar a aproximação, obtemos:

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

Rearranjando, resolvendo por meio da fórmula quadrática e escolhendo a raiz positiva, obtemos:

$$x = 3,0 \times 10^{-2}$$

E assim:

$$[\text{H}^+] = x = 3,0 \times 10^{-2}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = x = 3,0 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,10 - x = 3,0 \times 10^{-2} = 0,07 \text{ mol/L}$$

Ainda não terminamos porque uma pequena quantidade de  $\text{SO}_3^{2-}$  (íon sulfito) está presente. Qual é a sua concentração? Pela segunda dissociação vemos que sua condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = K_2$$

Agora  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{HSO}_3^-]$  se referem a concentrações *totais* na solução e não apenas às proporções produzidas por uma ou outra etapa. Além disso, determinamos do nosso primeiro cálculo que:

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

E assim,

$$\frac{(3 \times 10^{-2})(\text{SO}_3^{2-})}{3 \times 10^{-2}} = K_2$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = K_2 = 0,5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

#### Nota adicional

Observe a segunda equação de dissociação.  $6,3 \times 10^{-8}$  deve ser também o número de mols de  $\text{H}^+$  por litro produzido *apenas pela segunda dissociação*. Este valor é negligenciável quando comparado com o produzido pela primeira,  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ .  $6,3 \times 10^{-8}$  representa também o número de mols de  $\text{HSO}_3^-$  por litro consumido na segunda dissociação. Este é certamente pequeno quando comparado com  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol litro}^{-1}$  formado na primeira dissociação, justificando, portanto o fato de ter sido desprezado no nosso primeiro cálculo.

#### Comentários Adicionais

Você pode não estar familiarizado com a técnica de resolução de uma equação aproximada e até desconfiar dela. Entretanto, ela pode ser perfeitamente válida e confiável se usada corretamente. Por exemplo, quando você admite que pode "desprezar  $x$  quando comparado com 0,50" no termo  $(0,50 - x)$ , se esta suposição não for correta você logo perceberá ao comparar o valor calculado de  $x$  com 0,50. Se o valor de  $x$  for, por exemplo, 0,08, certamente ele *não* poderá ser desprezado porque  $0,50 - 0,08 = 0,42$ . Isto significa que você precisa usar a fórmula quadrática ou algum método equivalente. Chega-se à conclusão de que "desprezível" normalmente significa menos do que 5% da concentração original. Ao resolver um problema sobre equilíbrios, se a subtração de  $x$  de um número muda o valor deste número de mais de 1 ou 2 no último algarismo significativo, o valor de  $x$  não é desprezível.

**Problema Paralelo** Calcule as concentrações de todas as espécies de soluto em uma solução 0,25 mol/L de ácido ascórbico (vitamina C),  $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ . (Consulte a Tabela 15.2.)

**Resposta:**  $[\text{H}^+] = [\text{HC}_6\text{H}_6\text{O}_6^-] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] = 0,25 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}] = 1,5 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ .

## 15.2 A DISSOCIAÇÃO DE BASES FRACAS

### CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE BASES FRACAS

A dissociação de uma base fraca em solução aquosa é semelhante à de um ácido fraco, exceto pelo fato de que a atenção é focalizada na produção de íons  $\text{OH}^-$ . Se considerarmos o hidróxido DOH como sendo uma base fraca de Arrhenius, sua dissociação é dada por:

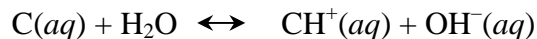


Para a qual a condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{D}^+][\text{OH}^-]}{[\text{DOH}]} = K_b$$

Onde o subscrito  $b$  se refere à base. Esta constante é muitas vezes designada por  $K_{\text{diss}}$ ,  $K_d$  ou  $K_i$  ( $i$  para ionização).

Uma base de Brønsted-Lowry é um receptor de prótons. Se  $C$  for tal base, a dissociação pode ser representada por:



Para a qual a condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{CH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}]} = K_b$$

Onde, como anteriormente, a concentração de água essencialmente constante foi "incorporada" a  $K_b$ .

Embora geralmente o ponto de vista de Brønsted-Lowry seja o mais útil para bases fracas, as duas abordagens são equivalentes. Considere, por exemplo, a substância amônia,  $\text{NH}_3$ . Amônia é um gás a temperatura e pressão ambientes muito solúvel em água formando uma solução aquosa básica. No passado acreditava-se na hipótese de que amônia reagisse com a água formando uma base fraca de Arrhenius, de fórmula  $\text{NH}_4\text{OH}$  e chamada *hidróxido de amônio*.



Para a qual a condição de equilíbrio é:

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

Existe um pequeno problema aí. Não só o  $\text{NH}_4\text{OH}$  não pode ser isolado como substância pura, mas também pode ser demonstrado que moléculas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  não existem, nem em solução. Uma maneira de contornar o problema é tratar a amônia como uma base de Brönsted-Lowry:



Para a qual a condição de equilíbrio é:

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

Está claro que o resultado é essencialmente o mesmo, quer consideremos a base como  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NH}_3$ . No equilíbrio:

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

E a natureza da espécie não-dissociada não é importante (na realidade ela deve ser mais complexa do que  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). É por esta razão que a constante de dissociação  $K_b$  é encontrada em algumas tabelas às vezes referindo-se a  $\text{NH}_3$  e em outras a  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Seu valor numérico é  $1,8 \times 10^{-5}$  e está incluído entre as constantes de dissociação de várias bases na Tabela 15.3 e no Apêndice H. Soluções aquosas de amônia disponíveis comercialmente, fornecidas para uso em laboratório, são invariavelmente rotuladas como "hidróxido de amônio". No entanto, a visão de Brönsted-Lowry é normalmente mais conveniente para descrever bases fracas em água e, assim, as equações de dissociação foram escritas de acordo com ela na Tabela 15.3.

**Tabela 15.3** Constantes de dissociação de bases fracas (25°C).

<i>Reação de dissociação Base</i>	<i>Brönsted-Lowry</i>	<i>K<sub>b</sub></i>
Amônia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Hidroxilamina	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$	$9,1 \times 10^{-9}$
Metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,4 \times 10^{-4}$
Nicotina	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$7,4 \times 10^{-7}$
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{H}_2^{2+} + \text{OH}^-$	$1,4 \times 10^{-11}$
Fosfina	$\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1 \times 10^{-14}$

### CÁLCULOS PARA BASES FRACAS

**Exemplo 15.6** Calcule a concentração de cada espécie de soluto presente numa solução de  $\text{NH}_3$  0,40 mol/L. Qual é a percentagem de dissociação nesta solução?

**Solução:** O equilíbrio de dissociação é:



Se  $x$  é o número de mols de  $\text{NH}_3$  por litro que se dissociam ("que recebem prótons" seria uma linguagem melhor), no equilíbrio:

$$[\text{NH}_4^+] = x$$

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

$$[\text{NH}_3] = 0,40 - x$$

A condição de equilíbrio é:

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

$$\frac{(x)(x)}{0,40 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Aqui,  $K_b$  é um número tão pequeno que podemos admitir  $x \ll 0,40$ , de maneira que  $0,40 - x \approx 0,40$ . Então:

$$\frac{(x)(x)}{0,40} \approx 1,8 \times 10^{-5}$$

O que nos dá:

$$x \approx 2,7 \times 10^{-3}$$

(Um teste mostra que nossa suposição é válida;  $2,7 \times 10^{-3} \ll 0,40$ .) Portanto:

$$[\text{NH}_4^+] = x = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,40 - x = 0,40 - 2,7 \times 10^{-3} = 0,40 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \%_{\text{diss}} &= \frac{\text{mols dissociados}}{\text{total de mols}} \times 100 \\ &= \frac{2,7 \times 10^{-3}}{0,40} \times 100 = 0,68\% \end{aligned}$$

### Comentários Adicionais

Você percebe que não faria diferença se tivéssemos escrito a dissociação como:



Poderíamos ter escrito

$$[\text{NH}_4^+] = x$$

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

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,40 - x$$

O que, quando substituído na condição de equilíbrio:

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

Nos dá:

$$\frac{(x)(x)}{0,40 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

De tal modo que:

$$[\text{NH}_4^+] = x = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,40 - x = 0,40 - 2,7 \times 10^{-3} = 0,40 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \%_{\text{diss}} &= \frac{\text{mols dissociados}}{\text{total de mols}} \times 100 \\ &= \frac{2,7 \times 10^{-3}}{0,40} \times 100 = 0,68\% \end{aligned}$$

Que é exatamente o que obtivemos antes. A única diferença é se queremos chamar a espécie não-dissociada de  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

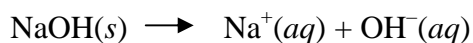
**Problema Paralelo:** Calcule a concentração de cada espécie de soluto e a percentagem de dissociação em uma solução 0,10 mol/L de hidroxilamina,  $\text{NH}_2\text{OH}$ . (Ver Tabela 15.3.) **Resposta:**  $[\text{NH}_3\text{OH}^+] = [\text{OH}^-] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{NH}_2\text{OH}] = 0,10 \text{ mol/L}$ ;  $\%_{\text{diss}} = 3,0 \times 10^{-2}\%$ .

**Exemplo 15.7** Suponha que 0,10 mol de  $\text{NH}_3$  é adicionado a 1,0 litro de  $\text{NaOH}$  0,10 mol/L. Qual é a concentração de íons  $\text{NH}_4^+$  se o volume da solução permanece inalterado?

**Solução:** A dissociação é:



Entretanto, desta vez a maior parte dos íons  $\text{OH}^-$  é proveniente da base forte  $\text{NaOH}$ :



E poucos da base fraca  $\text{NH}_3$ .

A solução de  $\text{NaOH}$  é 0,10 mol/L e  $[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ mol/L}$  antes da adição da amônia. Seja  $x$  o número de mols de  $\text{NH}_3$  que se dissociam por litro. Então:

$$[\text{NH}_4^+] = x$$

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

$$[\text{NH}_3] = 0,10 - x$$

A condição de equilíbrio é:

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

Substituindo, obtemos:

$$\frac{(x)(0,10 + x)}{0,10 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

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

$$\frac{(x)(0,10)}{0,10} \approx 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x \approx 1,8 \times 10^{-5}$$

(A suposição foi justificada,  $1,8 \times 10^{-5} \ll 0,10$ .) Assim:

$$[\text{NH}_4^+] = x = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

**Problema Paralelo:** A 0,400 litros de água foram adicionados 0,10 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,10 mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Se o volume final é de 0,400 litros, qual a  $[\text{OH}^-]$  na solução resultante?

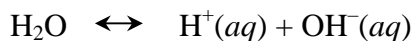
**Resposta:**  $1,8 \times 10^{-5}$ .

### 15.3 A DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA

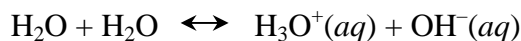
A água pura apresenta uma condutividade elétrica definida, ainda que baixa, como consequência de sua habilidade em sofrer autodissociação.

#### O PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA

A autodissociação da água pode ser escrita como:



Ou como:



E, portanto, a condição de equilíbrio pode ser escrita como:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K'$$

Ou como:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K''$$

Em ambos os casos, como a concentração de moléculas de água é essencialmente constante:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K' [\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

Ou:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K'' [\text{H}_2\text{O}]_2 = K_w$$

O valor da constante  $K_w$ , chamada *constante de dissociação para a água*, é  $1,0 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ . ( $K_w$  é também chamada *produto iônico da água*). A esta temperatura, independentemente de a água ser a mais pura das águas destiladas ou a mais suja proveniente

do grande, escuro e lamacento rio Tietê, o produto das concentrações do íon hidrogênio (hidratado) e do íon hidróxido é uma constante:  $1,0 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

#### Comentários Adicionais

Note que  $K_w$  é um número muito pequeno. A água pura é um eletrólito fraco e, portanto, um fraco condutor de eletricidade.

#### SOLUÇÕES ÁCIDAS, BÁSICAS E NEUTRAS.

Em uma **solução ácida** a concentração de íons hidrogênio (hidrônio) é maior do que a de íons hidróxido. Uma solução **básica** é aquela na qual ocorre o inverso, isto é,  $[\text{OH}^-]$  excede  $[\text{H}^+]$ . Finalmente, em uma **solução neutra**,  $[\text{OH}^-]$  é igual a  $[\text{H}^+]$ .

Como  $[\text{OH}^-][\text{H}^+]$  é igual a uma constante, estas duas concentrações podem ser consideradas "balanceadas" uma em relação à outra: quando uma delas aumenta, a outra deve diminuir. Elas não são independentes, são vinculadas por meio de  $[\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_w$ , o que nos permite calcular a concentração de uma a partir da outra.

**Exemplo 15.8** Qual é a concentração de íon hidróxido em uma solução de HCl 0,020 mol/L (a  $25^\circ\text{C}$ )?

**Solução:** Como HCl é um ácido forte, está completamente dissociado em  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Além disso, todo o  $\text{H}^+$  na solução é proveniente do HCl, já que a  $\text{H}_2\text{O}$  é um eletrólito muito fraco. Portanto, nesta solução,  $[\text{H}^+] = 0,020$  mol/L.

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,020} = 5,0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

**Problema Paralelo:** Qual a concentração de íons hidrogênio em uma solução 0,020 mol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (a  $25^\circ\text{C}$ )? **Resposta:**  $2,5 \times 10^{-13}$  mol/L.

**Exemplo 15.9** Qual a concentração de íons hidrogênio em uma solução neutra?

**Solução:** Em uma solução neutra:

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

Portanto:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

### **pH**

A concentração hidrogeniônica em uma solução pode variar de mais de 10 mol/L a menos de  $1 \times 10^{-15}$  mol/L. A escala de pH foi feita para expressar este grande intervalo de acidez de uma maneira mais conveniente. O **pH** é definido como *o logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica* (ou do íon hidrônio). (Novamente estamos considerando que a solução é suficientemente diluída para ser ideal e, assim sendo, a *atividade química* pode ser substituída pela concentração. Mais rigorosamente,  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ , onde *a* representa a atividade.)

Matematicamente:

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

Ou:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Assim, para uma solução na qual  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-3}$  mol/L, o pH é 3,0. Uma solução neutra,  $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7}$  mol/L, tem pH 7,0.

**Exemplo 15.10** Qual é o pH de uma solução de HCl  $4,6 \times 10^{-3}$  mol/L?

**Solução:** Como o HCl é um ácido forte (e a contribuição de  $\text{H}^+$  proveniente da  $\text{H}_2\text{O}$  é muito pequena),  $[\text{H}^+] = 4,6 \times 10^{-3}$  mol/L. Então:

$$\text{pH} = -\log(4,6 \times 10^{-3}) = 2,34$$

**Problema Paralelo:** Qual o pH de uma solução de NaOH  $2,0 \times 10^{-2}$  mol/L? **Resposta:** 12,30.

**Exemplo 15.11** O pH de uma certa solução é 11,68. Qual a sua concentração hidrogeniônica?

**Solução:** Desta vez temos de fazer a operação inversa:

$$\begin{aligned}[\text{H}^+] &= \text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}} \\ &= \text{antilog}(-11,68) = 10^{-11,68} = 2,1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

**Problema Paralelo:** O pH de uma certa solução é 3,49. Qual é  $[\text{H}^+]$  na solução?

**Resposta:**  $3,2 \times 10^{-4}$  mol/L.

A 25°C,  $[\text{H}^+]$  em uma solução é  $1,0 \times 10^{-7}$  mol/L, portanto, o pH desta solução é 7,00. Como uma solução *ácida* tem uma  $[\text{H}^+]$  *maior que*  $1,0 \times 10^{-7}$  mol/L, ela deve ter um pH *menor que* 7,00. E, como uma solução *básica* tem uma  $[\text{H}^+]$  *menor que*  $1,0 \times 10^{-7}$  mol/L, ela deve ter um pH maior que 7,00. (Leia de novo.)

O uso do simbolismo p\_ foi estendido para outras quantidades. Por exemplo,  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ ,  $\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-]$ , e  $\text{p}K_a = -\log K_a$ . pOH é especialmente útil por causa, da seguinte relação:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Tomando o logaritmo decimal de ambos os lados, obtemos:

$$\begin{aligned}\log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] &= \log K_w \\ -\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] &= -\log K_w\end{aligned}$$

E, portanto:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

A 25°C,  $K_w$  é  $1,0 \times 10^{-14}$  mol/L; assim,  $\text{p}K_w = 14,00$ . Portanto:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

**Exemplo 15.12** Qual é o pH e o pOH de uma solução de NaOH 0,016 mol/L (a 25°C)?

**Solução:** O NaOH é uma base forte. Ignorando a contribuição mínima feita por  $[\text{OH}^-]$  proveniente da dissociação da água, podemos dizer que  $[\text{OH}^-] = 0,016 \text{ mol/L} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Então:

$$\text{pOH} = -\log(1,6 \times 10^{-2}) = 1,80$$

Para achar o pH podemos escolher entre dois métodos:

**Método 1:**

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$= \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,6 \times 10^{-2}} = 6,3 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(6,3 \times 10^{-13}) = 12,20$$

**Método 2:**

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH}$$

$$= 14,00 - 1,80 = 12,20$$

**Problema Paralelo:** Quais são o pH e o pOH de uma solução de  $\text{HNO}_3$ ,  $3,36 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (a 25°C)? **Resposta:** pH = 2,47; pOH = 11,53.

A relação entre  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ , pH e pOH, acidez e basicidade está resumida na Tabela 15.4. Observe que cada linha na tabela representa uma *diminuição* de  $[\text{H}^+]$  e *um aumento* de  $[\text{OH}^-]$  por um fator de 10, comparado à linha imediatamente inferior. Tem-se a tendência de esquecer que a variação de apenas uma unidade de pH corresponde a uma variação tão grande (décupla) em  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{H}^+]$ .

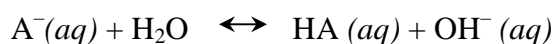
Na Figura 15.1 são dados os valores de pH de uma série de substâncias comuns.

## 15.4 HIDRÓLISE

Hidrólise é um termo útil, oriundo da definição de Arrhenius de ácidos e bases. A palavra significa "quebra pela água". A hidrólise é uma reação entre um ânion ou um cátion e água, com fornecimento de íons  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$  para a solução.

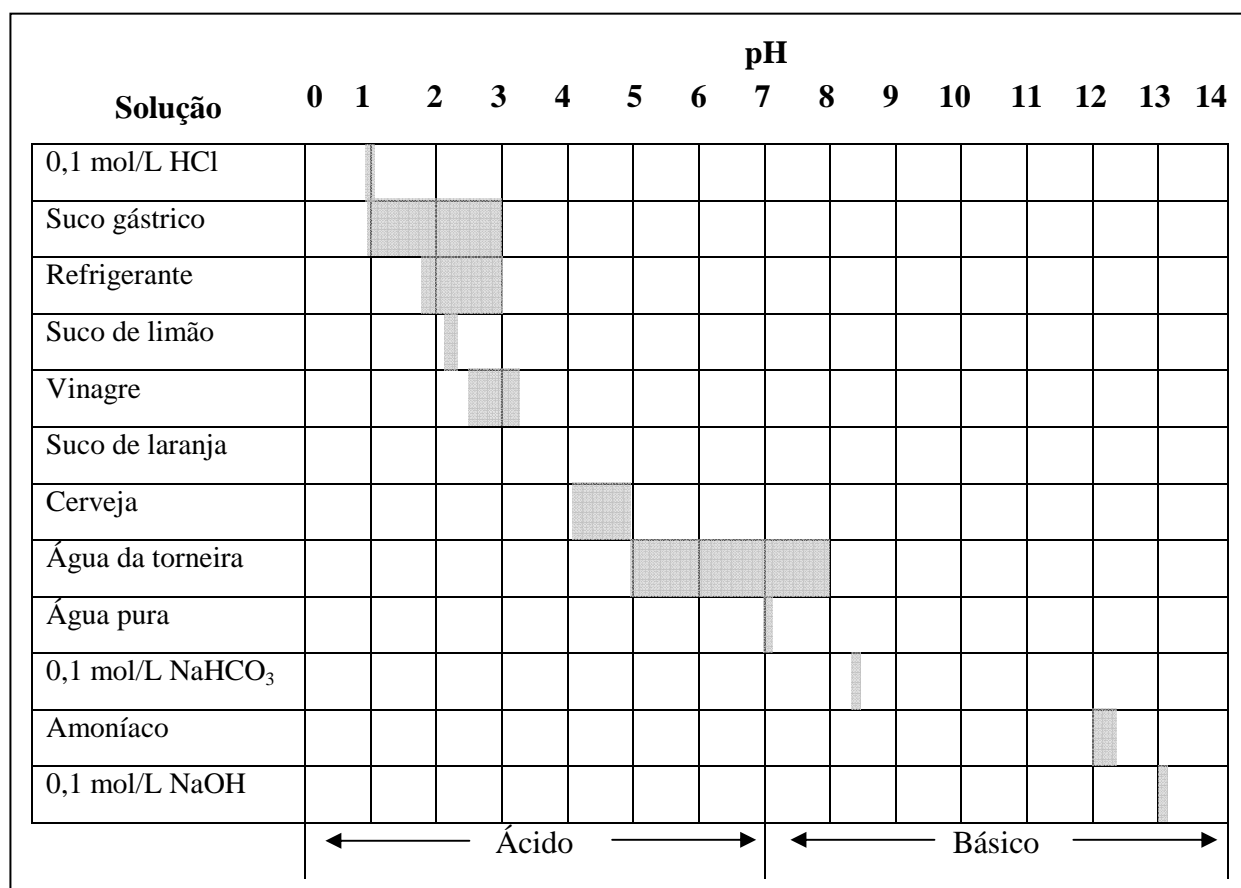
### HIDRÓLISE DO ÂNION

A hidrólise de um ânion  $\text{A}^-$  pode ser representada como:



**Tabela 15.4** pH, pOH e acidez (25°C).

	$[\text{H}^+], \text{mol/L}$	pH	$[\text{OH}^-], \text{mol/L}$	pOH	
Meio Ácido	10	-1	$10^{-15}$	15	Meio Ácido
	1	0	$10^{-14}$	14	
	$10^{-1}$	1	$10^{-13}$	13	
	$10^{-2}$	2	$10^{-12}$	12	
	$10^{-3}$	3	$10^{-11}$	11	
	$10^{-4}$	4	$10^{-10}$	10	
	$10^{-5}$	5	$10^{-9}$	9	
Neuro	$10^{-6}$	6	$10^{-8}$	8	Neuro
Meio Básico	$10^{-7}$	7	$10^{-7}$	7	Meio Básico
	$10^{-8}$	8	$10^{-6}$	6	
	$10^{-9}$	9	$10^{-5}$	5	
	$10^{-10}$	10	$10^{-4}$	4	
	$10^{-11}$	11	$10^{-3}$	3	
	$10^{-12}$	12	$10^{-2}$	2	
	$10^{-13}$	13	$10^{-1}$	1	
$10^{-14}$	14	1	0		
$10^{-15}$	15	10	-1		



**Figura 15.1** Valores de pH de algumas substâncias comuns.

A reação consiste na remoção de prótons da molécula de água para formar moléculas de HÁ e íons hidróxidos, sendo que estes últimos deixam a solução básica, Por que ocorreria esta reação? De acordo com Arrhenius, ela ocorre porque HA é um ácido fraco. Em outras palavras, afirmar que HÁ é um ácido fraco equivale a afirmar que a ligação na molécula de HÁ é suficientemente forte para evitar que essa molécula não se dissocie completamente.

A definição de ácido e base dada por Brönsted-Lowry não distingue entre a hidrólise de qualquer outra reação de transferência de prótons. Em outras palavras, um ânion que hidrolisa (remove um próton da água) é simplesmente uma base de Brönsted-Lowry e a hidrólise de um ânion é apenas uma transferência de próton da água para o ânion. A hidrólise do ânion ocorre quando A<sup>-</sup> é uma base suficientemente forte para remover um próton da água e estabelecer o equilíbrio acima.

Como se pode prever qualitativamente o grau de uma reação de hidrólise? Um ácido fraco de Arrhenius é o produto da hidrólise de um ânion e quanto mais fraco for este ácido maior o grau de hidrólise do ânion. Por exemplo, pode-se prever que o íon cianeto, CN<sup>-</sup>, hidrolise mais que o íon fluoreto, F<sup>-</sup>, porque HCN é um ácido mais fraco ( $K_a = 1,0 \times 10^{-10}$ ) do

que HF ( $K_a = 6,7 \times 10^{-4}$ ). Quanto mais fraco um ácido, mais fortemente seu próton está ligado à molécula e, conseqüentemente, maior a tendência de seu ânion hidrolisar para formar o ácido. Na linguagem de Brønsted-Lowry, *quanto mais fraco é um ácido, mais forte é sua base conjugada*. (Ver Seção 12.1)

**Exemplo 15.13** O íon cloreto,  $\text{Cl}^-$  hidrolisa em solução aquosa?

**Solução:** Não. Se o íon cloreto hidrolisasse, o faria para formar o ácido HCl, e a equação para o processo seria:



Mas esta reação não ocorre. Como podemos afirmar isso? O ácido clorídrico é um ácido forte, existe pouca tendência para que  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  combinem entre si. Portanto, a hidrólise do  $\text{Cl}^-$  e a remoção de  $\text{H}^+$  da molécula de água não ocorre.

#### Comentários Adicionais

Não pense que "HCl é formado e depois dissocia-se totalmente porque é um ácido forte". Em vez disto, pense que, "como o HCl é um ácido forte, não existe a tendência de ele se formar em solução".

**Problema Paralelo:** Será que o íon fluoreto,  $\text{F}^-$ , hidrolisa em solução aquosa?

**Resposta:** Sim. Sabemos que HF é um ácido fraco, portanto, podemos prever que o  $\text{F}^-$  hidrolisa para formar HF.

#### CONSTANTES PARA REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE ÂNIONS

Quando o ânion  $\text{A}^-$  hidrolisa, o seguinte equilíbrio é estabelecido:



Para o qual a condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_h$$

Onde  $K_h$  é a *constante de hidrólise* ou *constante hidrolítica* (e na qual  $[H_2O]$  foi, como sempre, "incorporada" ao valor de  $K_h$ ). As constantes de hidrólise raramente são dadas em tabelas, uma vez que é muito fácil calcular seus valores a partir de outros dados, como segue: multiplicando o numerador e o denominador da condição de equilíbrio anterior por  $[H^+]$ , obtemos:

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = K_h$$

Rearranjando, teremos:

$$\frac{[HA]}{[H^+][A^-]} \times [H^+][OH^-] = K_h$$

Ou:

$$\frac{1}{K_a} K_w = K_h$$

Simplificando:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

**Exemplo 15.14** Calcule o pH e a percentagem de hidrólise em uma solução de NaCN 1,0 mol/L (25°C).

**Solução:** NaCN (cianeto de sódio) é um sal, portanto, totalmente dissociado em solução, formando  $Na^+$  (1,0 mol/L) e  $CN^-$  (1,0 mol/L). Sabemos que o íon sódio não hidrolisa (NaOH é uma base forte) e que o íon cianeto,  $CN^-$ , hidrolisa porque é o ânion de um ácido fraco, HCN:



Para o qual a condição de equilíbrio é:

$$\frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = K_h$$

Primeiro, encontraremos o valor numérico de  $K_h$ :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$= \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

Onde  $K_a$  para o HCN foi tirado da Tabela 15.1. Agora que sabemos o valor de  $K_h$ , podemos continuar. Seja  $x$  o número de mols de  $\text{CN}^-$  que hidrolisa por litro. Assim, no equilíbrio:

$$[\text{HCN}] = x$$

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

$$[\text{CN}^-] = 1,0 - x$$

Substituindo na condição de equilíbrio:

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

Admitiremos como de costume que  $x \ll 1,00 - x \approx 1,0$  e:

$$\frac{(x)(x)}{1,0} \approx 2,5 \times 10^{-5}$$

$$x \approx \sqrt{2,5 \times 10^{-5}} = 5,0 \times 10^{-3}$$

(A suposição foi justificada:  $5,0 \times 10^{-3} \ll 1,0$ .) Portanto:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] = x = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CN}^-] = 1,0 - x = 1,0 - 5,0 \times 10^{-3} = 1,0 \text{ mol/L}$$

A partir de  $[\text{OH}^-]$  podemos obter  $[\text{H}^+]$  e a partir desta, o pH:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{5,0 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-12}) = 11,70$$

$$\% \text{ hidrólise} = \frac{\text{mols de } \text{CN}^- \text{ hidrolisados}}{\text{total de mols } \text{CN}^-} \times 100$$

$$= \frac{5,0 \times 10^{-3}}{1,0} \times 100 = 0,50\%$$

**Problema Paralelo:** Calcule o pH e a percentagem de hidrólise em uma solução 1,0 mol/L de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  ( $25^\circ\text{C}$ ). **Resposta:**  $\text{pH} = 9,37$ ; % de hidrólise =  $2,4 \times 10^{-3}\%$ .

### ***HIDRÓLISE DO CÁTION***

Quando um cátion hidrolisa, os produtos são uma base fraca e íons  $\text{H}^+$ . A hidrólise de um cátion,  $\text{M}^+$ , pode geralmente ser representada pela equação:



Se o cátion for um simples íon metálico. Entretanto, se mostramos a hidrólise do íon amônio desta maneira, devemos indicar a formação da espécie questionável  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Seção 15.2):



Para a qual a condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_h$$

A equação de Brönsted-Lowry para esta reação é:



Para a qual a condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a$$

As duas maneiras (Arrhenius e Brönsted-Lowry) de escrever as equações e suas condições de equilíbrio são equivalentes.

## CONSTANTES PARA REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE CÁTIONS

Como já vimos anteriormente, a constante de hidrólise pode ser calculada a partir de  $K_w$  e da constante de dissociação do eletrólito fraco:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Na linguagem de Brønsted-Lowry, isto significa:

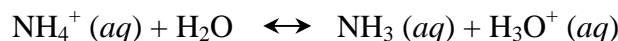
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

Geralmente:

$$K_a K_b = K_w$$

**Exemplo 15.15** Qual é o pH de uma solução de cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,20 mol/L?

**Solução:** Cloreto de amônio é um sal e, portanto, totalmente dissociado em  $\text{NH}_4^+$  (0,20 mol/L) e  $\text{Cl}^-$  (0,20 mol/L). Os íons  $\text{NH}_4^+$  hidrolisam. (Ver Exemplo 15.13.)



A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_h$$

Primeiro calculamos  $K_h$ :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Onde o valor  $K_b$  foi obtido da Tabela 15.3.

Se  $x$  é o número de *mols* de  $\text{NH}_4^+$  que hidrolisa por litro, então:

$$[\text{NH}_3] = x$$

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

$$[\text{NH}_4^+] = 0,20 - x$$

Substituindo estes dados na condição de equilíbrio, obtemos:

$$\frac{(x)(x)}{0,20 - x} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Se  $x \ll 0,20$ , então  $0,20 - x \approx 0,20$ , e:

$$\frac{(x)(x)}{0,20} \approx 5,6 \times 10^{-10}$$

$$x \approx 1,1 \times 10^{-5}$$

( $1,1 \times 10^{-5} \ll 0,20$ , então nossa aproximação foi justificada.)

$$[\text{NH}_3] = x = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,20 - x = 0,20 - 1,1 \times 10^{-5} = 0,20 \text{ mol/L}$$

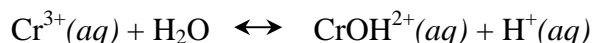
Finalmente, o pH da solução é :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log (1,1 \times 10^{-5}) = 4,96 \end{aligned}$$

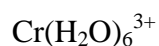
**Problema Paralelo:** Qual é o pH de uma solução 0,25 mol/L de cloreto básico de amônio,  $\text{NH}_3\text{OHCl}$  (25°C)? **Resposta:** 3,28.

### ***O MECANISMO DA HIDRÓLISE DO CÁTION***

Cátions que apresentam uma alta relação carga/raio sofrem hidrólise. No caso de uma solução de nitrato crômico  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , o íon crômico  $\text{Cr}^{3+}$  hidrolisa e a reação é escrita simplesmente como:



Esta é na realidade uma supersimplificação. Em solução aquosa o íon crômico está hidratado por seis moléculas de água:



E este *aquo-complexo* sofre dissociação doando um próton para a água:



As seis moléculas de água que hidratam o Íon crômico o envolvem situando-se nos vértices de um octaedro regular, como mostra a Figura 15.2. A alta carga positiva no Íon crômico tende a atrair elétrons das moléculas de água, enfraquecendo as ligações O—H, de maneira que um (ou mais) próton(s) pode(m) ser transferido(s) para as moléculas do solvente  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Exemplo 15.16** Calcule o pH de uma solução 0,10 mol/L  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  a  $25^\circ\text{C}$ . Considere apenas a primeira etapa na hidrólise, para a qual  $K_h = 1,3 \times 10^{-4}$ .

**Solução:** A maneira mais simples de escrever a equação de hidrólise é:



Considere  $x$  igual ao número de mols de  $\text{Cr}^{3+}$  que hidrolisam por litro. Então:

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

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

$$0,10 - x = [\text{Cr}^{3+}]$$

A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{CrOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}]} = K_h$$

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

Admitindo, como já tem sido feito, que  $x \ll 0,10$ , obtemos:

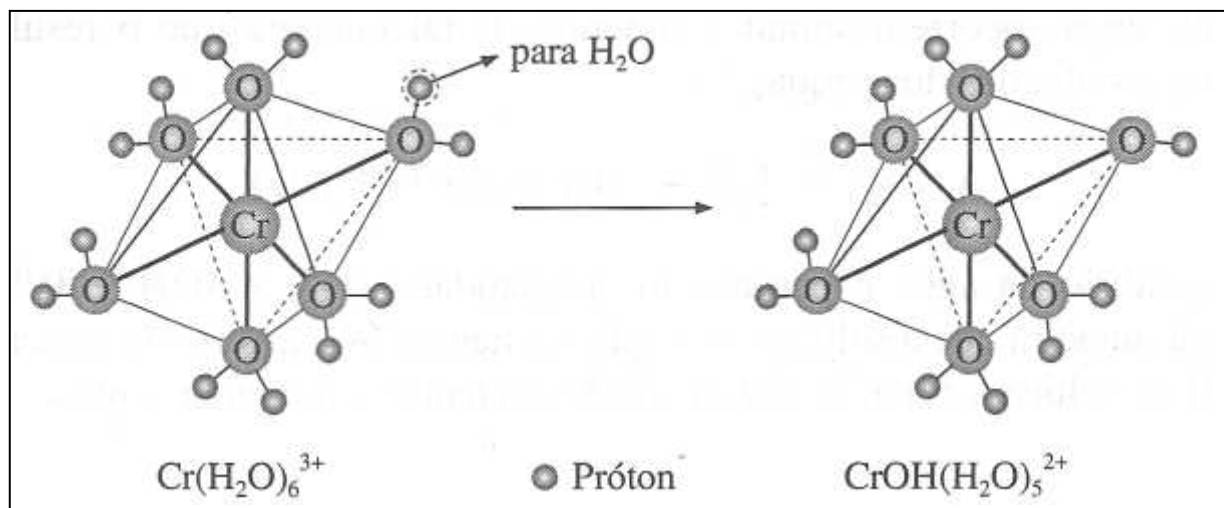
$$\frac{(x)(x)}{0,10} \approx 1,3 \times 10^{-4}$$

O que dá  $3,6 \times 10^{-3}$  (nossa suposição foi justificada:  $3,6 \times 10^{-3} \ll 0,10$ ).

$$[\text{H}^+] = x = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

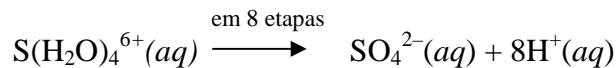
$$\text{pH} = -\log(3,6 \times 10^{-3}) = 2,44$$

**Problema Paralelo:** Calcule o pH de uma solução 0,10 mol/L  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Considere apenas a primeira etapa na hidrólise, para a qual  $K_h = 7,6 \times 10^{-3}$ . **Resposta:** 1,62:

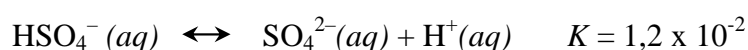


**Figura 15.2** Hidrólise do íon crômio(III) hidratado, ou, íon crômico.

Muitos oxoânions podem ser descritos como sendo o produto da perda de prótons de um cátion hidratado. Por exemplo, pode-se imaginar o íon sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  como sendo o produto obtido pela perda de seis prótons de um cátion hipotético hidratado  $\text{S}^{6+}$ .



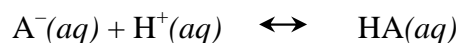
A carga no enxofre não é suficientemente alta para que haja perda total do último próton; assim, o seguinte equilíbrio é estabelecido:



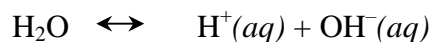
Onde a constante de equilíbrio  $K$  é normalmente chamada  $K_2$  para  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **HIDRÓLISE E pH**

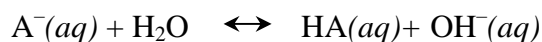
A hidrólise pode ser considerada como sendo um distúrbio do equilíbrio da autodissociação da água. Assim, a hidrólise de um ânion,  $\text{A}^-$ , de um ácido fraco pode ser considerada como composta de duas etapas: a primeira é a combinação de um ânion com íons  $\text{H}^+$  provenientes da dissociação da água:



E a segunda, o deslocamento do equilíbrio da água para repor parte dos íons  $H^+$  perdidos:



Estas duas mudanças ocorrem simultaneamente, de tal maneira que o resultado final é apresentado pela soma das duas equações:

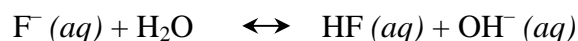


Quando o equilíbrio da água é perturbado, a igualdade  $[H_+] = [OH^-]$  da água pura é destruída de tal maneira que a solução deixa de ser neutra. A hidrólise de um cátion tende a diminuir o pH da solução: e a hidrólise de um ânion tende a aumentar o pH.

### ***O pH DE SOLUÇÕES DE SAIS***

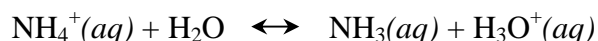
Quando um sal se dissolve em água, a solução resultante pode ser ácida, básica ou neutra, dependendo da natureza do sal. Se for um sal de um ácido forte e de uma base forte, a solução é neutra. Por exemplo, o NaCl, sal de um ácido forte, HCl, e de uma base forte, NaOH, se dissolve formando uma solução neutra. Nem o íon  $Na^+$  nem o íon  $Cl^-$  hidrolisam.

A solução de um sal de um ácido fraco e uma base forte é básica. Um exemplo é o NaF, o sal de HF (fraco) e NaOH (forte). O íon  $Na^+$  não hidrolisa, mas o íon  $F^-$  o faz:



E assim a solução de NaF é básica.

A solução de um sal de um ácido forte e uma base fraca é ácida.  $NH_4Cl$ , o sal de HCl (forte) e  $NH_3$  (fraca), é um sal deste tipo. Os íons  $Cl^-$  não hidrolisam, mas o  $NH_4^+$  sim:

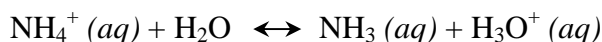


Ou:



E, assim, a solução é ácida.

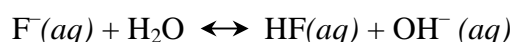
Existe ainda mais uma combinação: o sal de um ácido fraco e de uma base fraca. Aqui é impossível dar uma única generalização. Se o ácido é um eletrólito mais forte que a base, a solução do sal será ácida. Se a base é um eletrólito mais forte que o ácido, a solução será básica. A solução só será neutra se a força eletrolítica do ácido for igual à da base. Considere a hidrólise de solução de fluoreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{F}$ . Nesta solução o cátion hidrolisa



Para a qual:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

O ânion também hidrolisa:

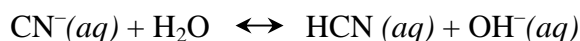


Para a qual:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,7 \times 10^{-4}} = 1,5 \times 10^{-11}$$

Como  $K_h$  para a hidrólise do cátion (que tende a tomar a solução ácida) é um pouco maior do que  $K_h$  para a hidrólise do ânion (que tende a tomar a solução básica), a solução acaba tendo um pequeno excesso de íons  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e é, portanto, ácida.

No caso da hidrólise do  $\text{NH}_4\text{CN}$ :



Para a qual  $K_h = 2,5 \times 10^{-5}$ , a produção de íons  $\text{OH}^-$  a partir da hidrólise do  $\text{CN}^-$  é maior que a produção de  $\text{H}^+$  da hidrólise do  $\text{NH}_4^+$  para a qual  $K_h = 5,6 \times 10^{-10}$ . Conseqüentemente, esta solução é básica.

A hidrólise do acetato de amônio é um caso interessante.  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  é o sal de um ácido ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) e de uma base ( $\text{NH}_3$ ) igualmente fracos. Suas constantes de dissociação são quase exatamente iguais,  $1,8 \times 10^{-5}$ , considerando-se dois algarismos significativos. Assim, as constantes de hidrólise do cátion e do ânion são essencialmente iguais,  $5,6 \times 10^{-10}$ . A produção de íons  $\text{H}^+$  provenientes da hidrólise do cátion é quase exatamente comparável à

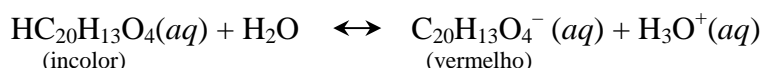
produção de íons  $\text{OH}^-$  provenientes da hidrólise do ânion, e assim uma solução de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  é quase neutra em qualquer concentração.

### 15.5 INDICADORES ÁCIDO-BASE E TITULAÇÃO

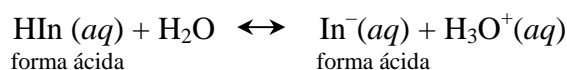
Os princípios da análise de soluções de ácidos e bases foram descritos nas Seções 2.8 e 12.6. Como um equivalente de um ácido (a quantidade que fornece um mol de íons hidrogênio, ou prótons) neutraliza exatamente um equivalente de uma base (a quantidade que fornece um mol de íons hidroxilas ou recebe um mol de prótons), tudo o que você precisa para analisar uma solução de uma base ou de um ácido é adicionar um ácido ou uma base respectivamente até que quantidades equivalentes tenham reagido. A partir dos volumes das duas soluções e da normalidade de uma delas, pode-se calcular a normalidade da outra. Isto foi descrito na Seção 12.6. O que ainda não foi mencionado é como você sabe quando foram misturados números iguais de equivalentes de ácido e de base. Na Seção 2.8 mencionamos o uso de um indicador, uma substância que é adicionada à solução a ser titulada e que nos indica o ponto final por meio de uma mudança de coloração. Entretanto, ainda não foi explicado como um indicador muda de cor e por que tantos desses indicadores podem ser usados em titulações diferentes. Agora vamos esclarecer isto.

#### INDICADORES

Um **indicador** é um par conjugado de ácido e base de Brønsted-Lowry cujo ácido apresenta uma coloração e a base, outra. (Algumas vezes uma das duas é incolor.) Pelo menos uma das colorações é suficientemente intensa para ser visualizada em soluções diluídas. A maioria dos indicadores são moléculas orgânicas com estruturas relativamente complexas; um indicador comum é o 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-(3H)-isobenzofuranona, cuja fórmula é  $\text{HC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4$  e que, felizmente, é conhecido como fenolftaleína. A interconversão entre suas duas formas pode ser representada pela equação de Brønsted-Lowry:



A interconversão é semelhante para todos os indicadores, e assim podemos usar a abreviatura  $\text{HIn}$  para representar a forma ácida, e  $\text{In}^-$  para a forma básica conjugada, de qualquer indicador. Desta forma, o equilíbrio anterior pode ser escrito como:



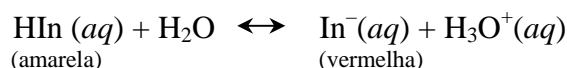
A concentração de um indicador em solução é geralmente tão baixa que sua influência sobre o pH da mesma é desprezível. O equilíbrio acima pode ser deslocado tanto para a esquerda como para a direita de acordo com mudanças na acidez, por isto pode ser usado para indicar o pH da solução à qual foi adicionado. Como pode ser observado a partir da equação anterior um indicador pode existir na forma ácida em soluções mais ácidas e na forma básica em soluções menos ácidas (mais básicas). Por exemplo, a forma ácida HIn da fenolftaleína é incolor, enquanto sua forma básica In<sup>-</sup> é vermelha. Para o azul de bromotimol, HIn é amarela e In<sup>-</sup> é azul. Usando  $K_{\text{In}}$  para representar a constante para o equilíbrio anterior, a obtemos

$$\frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} = K_{\text{In}}$$

Rearranjando, obtemos:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Agora suponha que observamos a cor do indicador vermelho de clorofenol em soluções apresentando vários valores de pH. A forma ácida do vermelho de clorofenol, HIn, é amarela, enquanto a forma básica, In<sup>-</sup>, é vermelha.



$K_{\text{In}}$  para este indicador é  $1 \times 10^{-6}$ . Assim, temos:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-6}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

A cor observada numa solução deste indicador depende da relação entre [In<sup>-</sup>] e [HIn]. Em solução de pH, 4,0, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] é  $1 \times 10^{-4}$ ; assim:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-4}} = 1 \times 10^{-2} \text{ ou } \frac{1}{100}$$

Isto significa que numa solução de pH 4,0 a concentração de HIn é 100 vezes a de In<sup>-</sup>, e a solução aparece amarela. Agora, considere uma solução mais básica. Se o pH for 5,0, a relação entre [In<sup>-</sup>] e [HIn] é:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-1} \text{ ou } \frac{1}{10}$$

E a concentração da forma In<sup>-</sup> vermelha começa a aumentar. A solução ainda parece amarela, mas talvez com uma tonalidade alaranjada.

**Tabela 15.5** Mudança de cor do indicador vermelho de clorofenol\*.

<i>pH</i>	$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$	<i>Coloração observada</i>
4	$\frac{1}{100}$	Amarelo
5	$\frac{1}{10}$	Amarelo
6	$\frac{1}{1}$	Laranja
7	$\frac{10}{1}$	Vermelho
8	$\frac{100}{1}$	vermelho

\* $K_{\text{In}} = 1 \times 10^{-6}$ ; HIn, amarelo; In<sup>-</sup>, vermelho.

Em pH 6,0:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-6}} = \frac{1}{1}$$

Concentrações iguais de In<sup>-</sup> e HIn darão à solução uma coloração alaranjada. Assim, como o aumento do pH faz a coloração tomar-se vermelha, também há um aumento na relação In<sup>-</sup>/HIn; Estas mudanças são resumidas na Tabela 15.5.

Um indicador como o vermelho de clorofenol pode ser usado para determinar o pH aproximado de uma solução. (Como diferentes indicadores têm diferentes valores de  $K_{\text{In}}$ , o intervalo de pH, no qual há variação da coloração, muda de um indicador para outro.) Isto significa que, testando uma solução com diferentes indicadores, seu pH pode ser determinado com precisão de uma unidade de pH ou menos. O intervalo de pH que a vista humana pode perceber como uma mudança na coloração do indicador varia de um indicador para outro e de uma pessoa para outra (a capacidade de discriminação entre as cores varia até entre pessoas

ditas de visão perfeita). Assim, o intervalo de pH no qual a coloração do vermelho de clorofenol passa de amarelo para vermelho é aproximadamente 5,2 a 6,8, embora, por exemplo, algumas pessoas não sejam capazes de visualizar o início da transição amarelo-laranja, até que tenha sido alcançado um pH 5,4. A Tabela 15.6 dá vários indicadores mais comuns, seus valores de  $pK_{In}(-\log K_{In})$ , mudanças de cor e intervalo de pH aproximado no qual se pode visualizar a mudança de cor. A melhor maneira de se pensar no  $pK_{In}$ , de um indicador é considerar o pH no qual  $[HIn] = [In^-]$ .

### **TITULAÇÕES ÁCIDO-BASE**

A análise ácido-base de uma solução de concentração desconhecida é geralmente feita por um procedimento conhecido como *titulação*. Na titulação de uma solução de um ácido de concentração desconhecida, um volume medido do ácido é adicionado a um frasco e um *titulante*, uma solução de concentração conhecida de base, é adicionada com uma bureta até o *ponto de equivalência*, que é o ponto onde números iguais de equivalentes de ácido e base foram adicionados. O ponto de equivalência é em geral indicado pela mudança de cor de um indicador adicionado antes do início da titulação. O pH próximo ao ponto de equivalência muda rapidamente com a adição de pequenas quantidades de titulante; assim, uma nítida mudança de cor fornece uma indicação clara do ponto de equivalência.

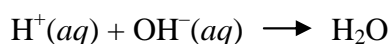
Observe que, em titulações ácido-base, o ponto de equivalência não ocorre necessariamente em pH 7. (Uma *neutralização* não produz necessariamente uma solução *neutra*.) Isto significa que deve ser escolhido um indicador adequado antes de ser iniciada a titulação. Normalmente o pH aproximado no ponto de equivalência pode ser previsto; desta forma, o problema se resume em escolher um indicador em uma tabela semelhante à Tabela 15.6.

**Tabela 15.6** Indicadores e suas mudanças de cor.

<i>Indicador</i>	<i>pH<sub>In</sub></i>	<i>Intervalo de pH rápido para mudança de cor</i>	<i>Mudança de cor correspondente</i>
Vermelho de metacresol	1,5	1,2 – 2,8	Vermelho para amarelo
Alaranjado de metila	3,4	3,1 – 4,4	Vermelho para laranja
Azul de bromofenol	3,8	3,0 – 4,6	Amarelo para azul
Vermelho de metila	4,9	4,4 – 6,2	Vermelho para amarelo
Vermelho de clorofenol	6,0	5,2 – 6,8	Amarelo para vermelho
Azul de bromotimol	7,1	6,2 – 7,6	Amarelo para azul
Vermelho de metacresol	8,3	7,6 – 9,2	Amarelo para púrpura
Fenolftaleína	9,4	8,0 – 10,0	Incolor para vermelho
Timolftaleína	10,0	9,4 – 10,6	Incolor para azul
Amarelo de alizarina R	11,2	10,0 – 12,0	Amarelo para violeta

**Exemplo 15.17** Qual é o pH no ponto de equivalência em uma titulação de 25 mililitros de HCl 0,10 mol/L com 25 mililitros de NaOH 0,10 mol/L (25°C)?

**Solução:** A equação da reação de neutralização de um ácido forte com uma base forte é:

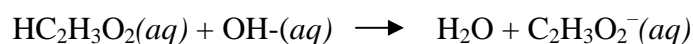


No ponto de equivalência terão sido adicionados números iguais de mols de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  e a solução conterà  $\text{Na}^+$  proveniente da solução de NaOH e  $\text{Cl}^-$  do HCl. Nenhum destes hidrolisa, portanto o equilíbrio da autodissociação da água não será perturbado. Conseqüentemente, o pH da solução será aquele da água pura, 7,00.

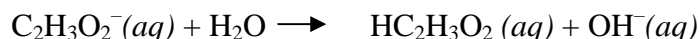
**Problema Paralelo:** Qual é o pH no ponto de equivalência de uma titulação de 25 mililitros de KOH 0,10 mol/L com o de  $\text{HNO}_3$  0,20 mol/L (25°C)? **Resposta:** 7,00.

**Exemplo 15.18** Qual é o pH no ponto de equivalência de uma titulação de 25,0 mililitros de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  com NaOH 0,10 mol/L (25°C)? (Admita volumes aditivos.)

**Solução:** A equação da reação de neutralização de um ácido fraco com uma base forte é:



No ponto de equivalência, portanto, permanecem em solução íons  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , juntamente com íons  $\text{Na}^+$  do NaOH. Mas como o íon acetato é o ânion de um ácido fraco, ele hidrolisa:



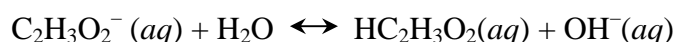
E, assim, a solução é básica no ponto de equivalência. Achar o pH desta solução é simplesmente calcular o pH de uma solução de acetato de sódio. Primeiro achamos a concentração de íons acetato. No início o número de mols de ácido acético é:

$$(0,0250 \text{ L})(0,10 \text{ mol L}^{-1}) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

A equação de neutralização nos mostra que são formados  $2,5 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Entretanto, agora o volume passou a ser 50,0 mL porque foram adicionados 25 mL de solução NaOH 0,10 mol/L para ser alcançado o ponto de equivalência, e agora admitimos que os volumes são aditivos. Assim, desprezando qualquer hidrólise, a concentração final é:

$$\frac{2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L}} = 0,050 \text{ mol/L}$$

Calculamos a seguir o pH de uma solução na qual  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0,050 \text{ mol/L}$ . A equação da hidrólise:



Se considerarmos  $x$  igual ao número de mols de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  que hidrolisa por litro, então:

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = x$$

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

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0,050 - x$$

A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = K_h$$

Podemos obter o valor de  $K_h$  a partir de  $K_a$  do  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Portanto,

$$\frac{(x)(x)}{0,050 - x} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Admitindo que  $x \ll 0,050$ , obtemos:

$$\frac{(x)(x)}{0,050} \approx 5,6 \times 10^{-10}$$

$$x \approx 5,3 \times 10^{-6}$$

Tendo testado para ver se nossa suposição era justificada, concluímos que:

$$[\text{OH}^-] = x = 5,3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(5,3 \times 10^{-6}) = 5,28$$

$$\text{pH} = 14,00 - 5,28 = 8,72 \text{ (uma solução básica)}$$

**Problema Paralelo:** Qual é o pH no ponto de equivalência de uma titulação de 25,0 mL 0,10 mol/L de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  com uma solução de NaOH 0,20 mol/L (25°C)? (Observe a diferença na concentração da base quando comparada com a do exemplo anterior.) **Resposta:** 8,79.

Um cálculo semelhante indica que a titulação de uma base fraca com um ácido forte fornece uma solução ácida devido à hidrólise do cátion. Como ácidos e bases fracas fornecem valores de pH finais diferentes, devemos escolher o indicador certo, ou seja, aquele que apresenta mudança de coloração no pH apropriado.

### ***CURVAS DE TITULAÇÃO***

É possível calcular o pH de uma solução sendo titulada em cada ponto da titulação, se forem conhecidas as concentrações do ácido e da base. O exemplo seguinte ilustra a técnica.

**Exemplo 15.19** Em uma titulação de 25,0 mL de uma solução de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,10 mol/L com NaOH 0,10 mol/L, qual é o pH da solução após adição de 10 mL da base (25°C)? Admita volumes aditivos.

**Solução:** Isto principia como um problema de estequiometria. Em 25 mL de uma solução de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,10 mol/L, o número de mols de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  é:

$$(0,0250 \text{ L})(0,10 \text{ mol L}^{-1}) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Em 10 mL de uma solução 0,10 mol/L de NaOH, o número de mols de OH<sup>-</sup> é:

$$(0,010\text{L})(0,10 \text{ mol L}^{-1}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Por meio da equação da reação de neutralização podemos achar o número de mols de HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> depois da mistura e reação.

	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (aq)	+	OH <sup>-</sup> (aq)	↔	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O
Mols no início	2,5 × 10 <sup>-3</sup>		1,0 × 10 <sup>-3</sup>		~ 0		
Varição	-1,0 × 10 <sup>-3</sup>		-1,0 × 10 <sup>-3</sup>		+ 1,0 × 10 <sup>-3</sup>		
Mols no final	1,5 × 10 <sup>-3</sup>		~ 0		1,0 × 10 <sup>-3</sup>		

Assim, as concentrações depois da mistura são:

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0350 \text{ L}} = 4,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \frac{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0350 \text{ L}} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Onde se supõe que o volume final é 25,0 mL + 10,0 mL, ou seja, 35,0 mL. Entretanto, o HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> remanescente sofre dissociação:



Se  $x$  é o número de mols de HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> que se dissocia por litro, então:

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

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = (2,9 \times 10^{-2}) + x$$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = (4,3 \times 10^{-2}) - x$$

A condição de equilíbrio é:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_a$$

$$\frac{(x)[(2,9 \times 10^{-2}) + x]}{(4,3 \times 10^{-2}) - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Se supormos que  $x$  é desprezível em comparação com  $2,9 \times 10^{-2}$ , e com  $4,3 \times 10^{-2}$ , temos:

$$\frac{(x)(2,9 \times 10^{-2})}{4,3 \times 10^{-2}} \approx 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x \approx 2,7 \times 10^{-5}$$

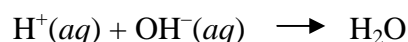
Nossa suposição é justificada ( $2,7 \times 10^{-5} \ll 2,9 \times 10^{-2}$ ), e, portanto podemos concluir que:

$$[\text{H}^+] = x = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (2,7 \times 10^{-5}) = 4,57$$

**Problema Paralelo:** Considere de novo a titulação do Exemplo 15.19. Qual é o pH da solução após a adição de 20,0 mL de base (25°C)? **Resposta:** 5,35.

O pH de uma solução que está sendo titulada pode ser colocado em um gráfico sob forma de *curva de titulação*, que mostra a variação do pH da solução em função de qualquer volume de titulante adicionado. As curvas de titulação mostram nitidamente a necessidade da escolha do indicador certo para uma determinada titulação. A Figura 15.3 ilustra a curva de titulação de 50 mL de HCl 1,0 mol/L com NaOH 1,0 mol/L. Todas as curvas de *ácido forte* com *base forte* têm este mesmo aspecto porque a reação envolvida é a mesma:

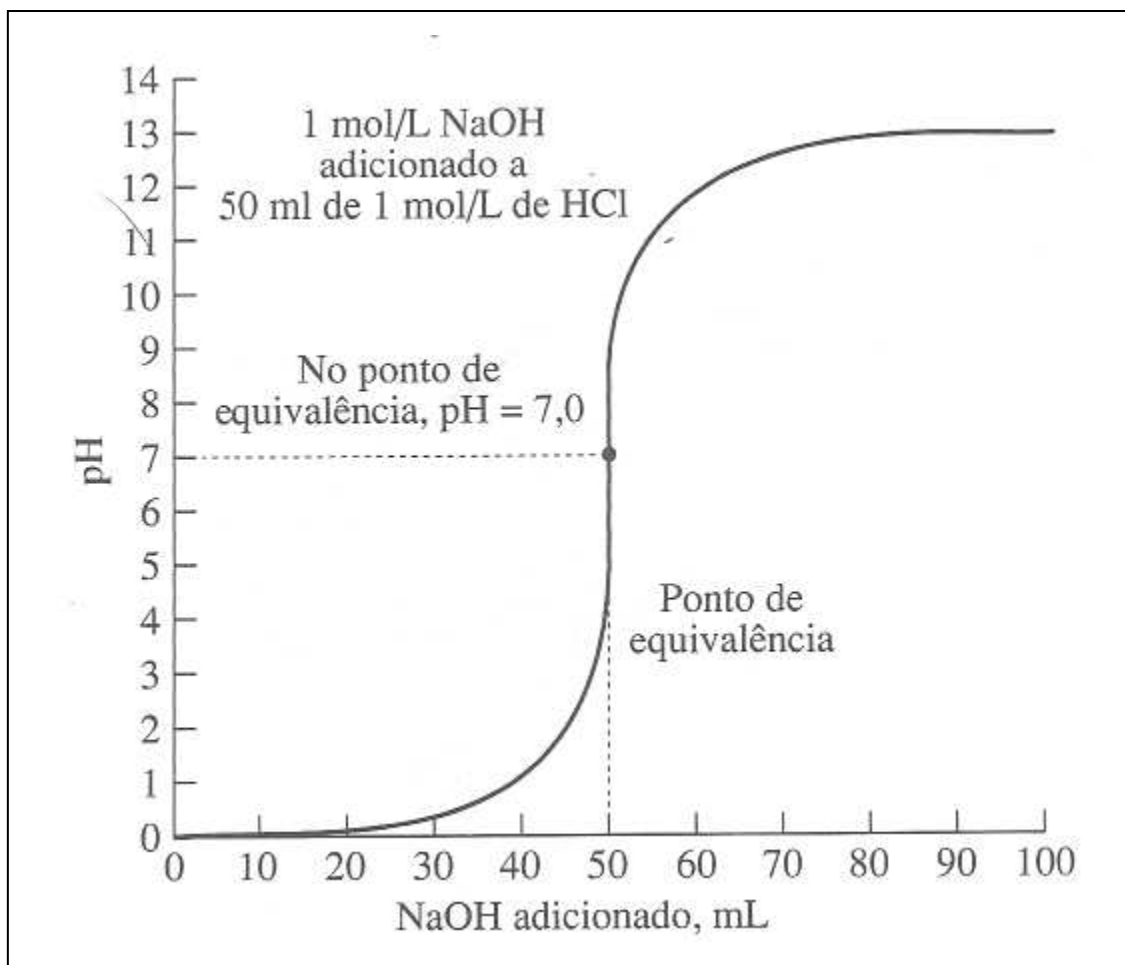


Para esta titulação uma série de indicadores seriam satisfatórios para indicar o ponto de equivalência, porque o pH aumenta muito bruscamente quando o ponto de equivalência é ultrapassado. Certamente qualquer indicador cuja cor muda no intervalo de 4 a 10 poderia ser usado.

Na Figura 15.4 é vista uma curva de titulação de um *ácido fraco* com uma *base forte*. Neste caso, 50 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  1 mol/L está sendo titulado com NaOH 1 mol/L. Existem várias diferenças entre esta curva e a da Figura 15.3. Observe que o pH no ponto de equivalência é maior que 7 e que a variação do pH no ponto de equivalência é menos brusca do que na titulação ácido forte-base forte.

Para que haja uma mudança nítida na coloração do indicador, devemos escolher aquele cuja zona de transição caia aproximadamente na região do ponto de equivalência da titulação. A fenolftaleína é muitas vezes empregada na titulação de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  com NaOH.

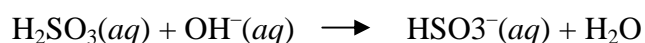
Se fosse escolhido um indicador não-apropriado, como por exemplo o vermelho de metila, a coloração mudaria gradualmente com a adição de um volume considerável de NaOH. E, ainda, a mudança de coloração se completaria antes de ser atingido o ponto de equivalência. Assim, o *ponto final* indicado seria incorreto, não correspondendo ao *ponto de equivalência*.



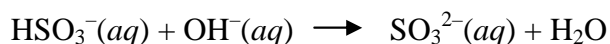
**Figura 15.3** Curva de titulação: ácido forte-base forte.

Uma curva de titulação ácido *forte-base fraca* é mostrada na Figura 15.5 e representa as variações de pH que ocorrem durante a titulação de 50 mL de  $\text{NH}_3$  1 mol/L com HCl 1 mol/L. O ponto de equivalência é em pH 4,8, portanto deveria ser escolhido um indicador que tivesse este pH no seu intervalo de variação de coloração. Vermelho de metila serve neste caso, e o ponto final indicado seria muito próximo do ponto de equivalência. A fenolftaleína, por sua vez, seria totalmente insatisfatória, como mostra a Figura 15.5.

Um *ácido poliprótico* tem mais de um ponto de equivalência. O ácido sulfuroso,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , tem um para a reação:



E outro para:



A curva de titulação de 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  1 mol/L com NaOH é apresentada na Figura 15.6. Em cada um dos pontos de equivalência há um aumento mais ou menos brusco no pH. Como pode ser visto, o vermelho de clorofenol pode ser usado para indicar o primeiro ponto de equivalência e a timolftaleína provavelmente seria escolhida para indicar o segundo.

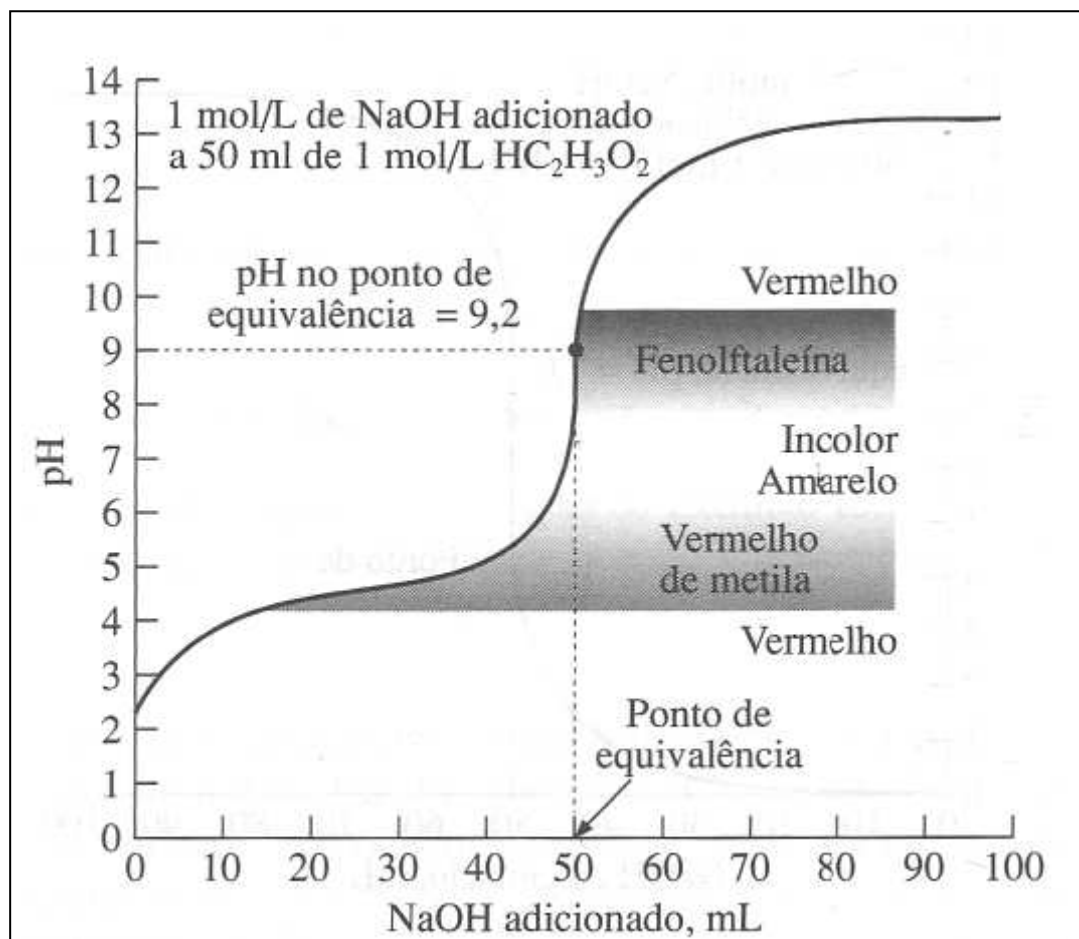


Figura 15.4 Curva de titulação: ácido fraco - base forte.

## 15.6 TAMPÕES

Uma das características de uma curva de titulação ácido fraco - base forte é um aumento do pH inicial seguido por um intervalo no qual o pH permanece relativamente constante mesmo que continue sendo adicionada base. (Ver Figura 15.4.) Uma situação semelhante ocorre em curvas de titulação ácido forte - base fraca: uma queda brusca de pH inicial seguida por um intervalo no qual o pH permanece relativamente constante. (Ver Figura 15.5.) Em ambos os casos a resposta lenta do pH à adição de ácido ou base indica a ação *tampão* da solução.

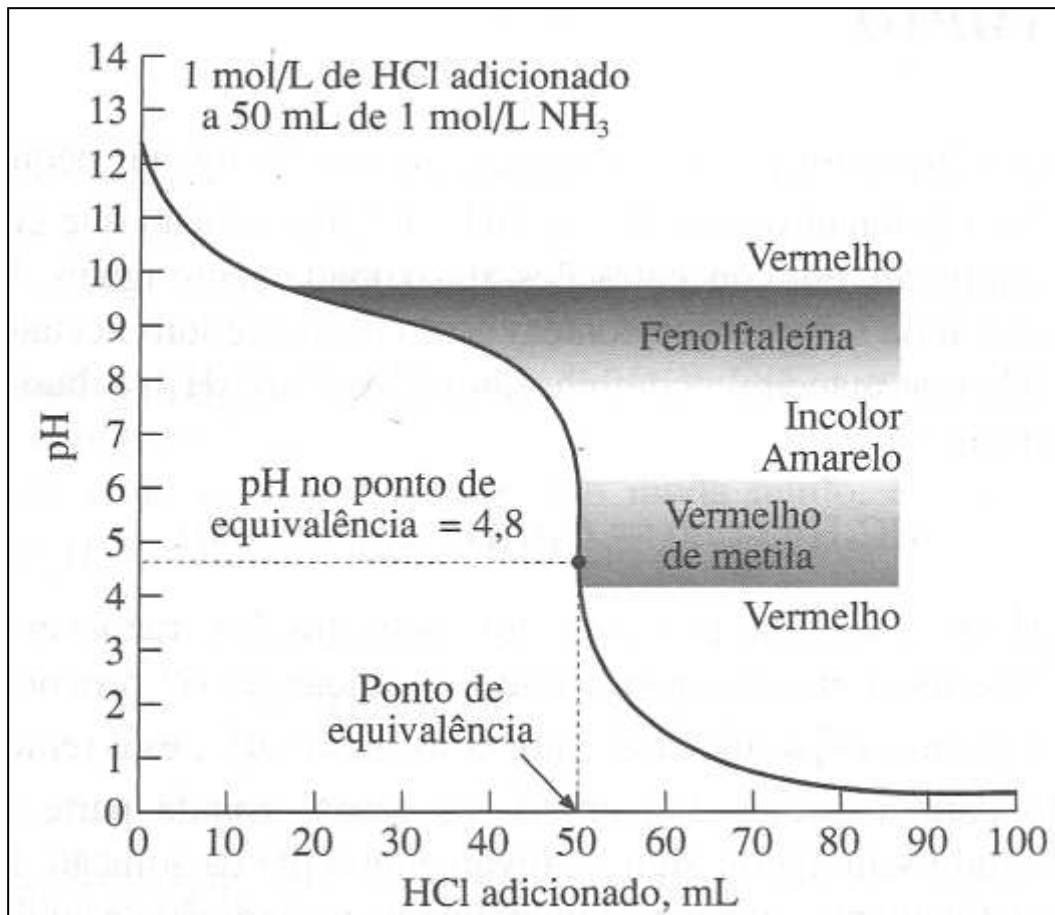


Figura 15.5 Curva de titulação: base fraca - ácido-forte.

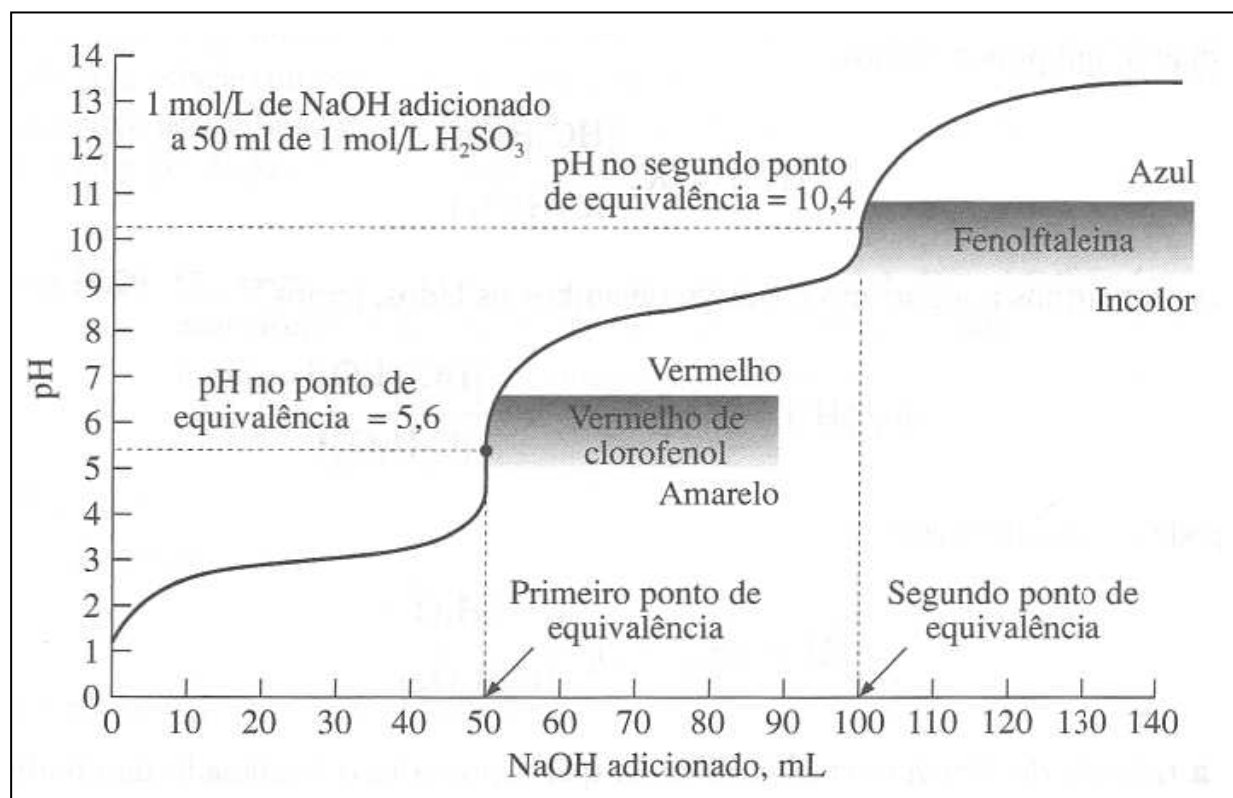


Figura 15.6 Curva de titulação para o ácido fraco diprótico  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

## O EFEITO TAMPÃO

Um *tampão* ou uma *solução tampão* é uma solução que sofre apenas pequena variação de pH quando a ela são adicionados íons  $H^+$  ou  $OH^-$ . É uma solução que contém *um ácido mais a sua base conjugada*, em concentrações aproximadamente iguais. Um exemplo de uma solução tampão é uma solução que contém ácido acético e íons acetato em concentrações quase iguais. De que maneira a combinação  $HC_2H_3O_2/C_2H_3O_2^-$  tampona a solução?

Considere o equilíbrio:



Se  $HC_2H_3O_2$  e  $C_2H_3O_2^-$  estiverem presentes em concentrações razoáveis, este equilíbrio pode facilmente se deslocar em qualquer sentido. A adição de  $H^+$  provocará um deslocamento de equilíbrio para a esquerda, enquanto, colocando  $OH^-$ , este removerá  $H^+$ , deslocando o equilíbrio para a direita. Em ambos os casos, grande parte do  $H^+$  ou  $OH^-$  adicionado é consumido sem alterar significativamente o pH da solução; Para descrever a ação tampão quantitativamente, escreve-se inicialmente a condição de equilíbrio da reação:

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_a$$

Rearranjando um pouco, temos:

$$[H^+] = K_a \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

Agora, se tomarmos o logaritmo negativo de ambos os lados, temos:

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

O que pode ser escrito como:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

Esta é a *relação de Henderson-Hasselbalch*, que representa o enunciado da condição de equilíbrio escrito em forma logarítmica.

Para uma solução na qual  $[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-]$

$$\log \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = 0$$

E, assim:

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log (1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

Se forem adicionadas pequenas quantidades de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  a esta solução, o resultado será a conversão de algum  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  a  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  ou vice-versa. Entretanto, a relação entre as concentrações de ácido acético e acetato não muda muito. Por exemplo, se no início  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 1,00 \text{ mol/L}$ , a adição de  $0,10 \text{ mol}$  de  $\text{OH}^-$  por litro mudará a relação para:

$$\frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]} = \frac{1,00 - 0,10}{1,00 + 0,10} = 0,82$$

E como  $\log 0,82 = -0,09$ , isto significa que, de acordo com a equação Henderson-Hasselbalch, o novo pH será:

$$\text{pH} = 4,74 - (-0,09) = 4,83$$

Assim, a adição de  $0,10 \text{ mol}$  de base aumentou o pH da solução de somente  $4,74$  a  $4,83$ , ou seja,  $0,09$  unidades. Enquanto  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$  tiver a mesma ordem de grandeza de  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ , a relação entre os dois permanecerá bastante próxima da unidade; assim, o pH mudará pouco pela adição de ácido ou base. Logicamente teremos o melhor tampão quando  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ .

**Exemplo 15.20** Compare o efeito no pH da adição de  $0,10 \text{ mol}$  de  $\text{H}^+$  a  $1,0 \text{ litro}$  de: (a) tampão ácido fórmico-formiato no qual as concentrações de ácido fórmico ( $\text{HCHO}_2$ ) e íon formiato ( $\text{CHO}^-$ ) =  $1,00 \text{ mol/L}$  ( $K_a$  para o ácido fórmico é  $1,8 \times 10^{-4}$ ), (b) água pura.

**Solução:**

(a) Para o ácido fórmico,

$$\text{p}K_a = -\log (1,8 \times 10^{-4}) = 3,74$$

Usando a equação de Henderson-Hasselbalch,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HCHO}_2]}{[\text{CHO}_2^-]} \\ &= 3,74 - \log \frac{1,00}{1,00} = 3,74 \end{aligned}$$

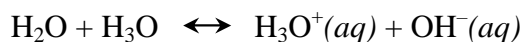
Portanto, o pH inicial do tampão é 3,74. A adição de 0,10 mol de  $\text{H}^+$  transformará 0,10 mol de  $\text{CHO}_2^-$  em  $\text{HCHO}_2$ :

	$\text{H}^+(aq)$	+	$\text{CHO}_2^-(aq)$	$\leftrightarrow$	$\text{HCHO}_2(aq)$
Mol no início	0,10		1,00		1,00
Varição	-0,10		-0,10		+0,10
Mols no final	~ 0		0,90		1,10

O novo pH será:

$$\text{pH} = 3,74 - \log \frac{1,10}{0,90} = 3,65$$

(b) Água pura não é tamponada porque no equilíbrio:



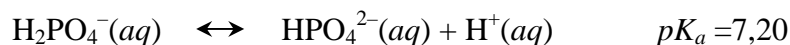
Não está presente o par ácido-base conjugada ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$ ) em concentrações iguais. Portanto, a variação do pH na água pura é muito suscetível à adição de ácidos e bases. Quando é adicionado 0,10 mol de  $\text{H}^+$  a 1 litro de  $\text{H}_2\text{O}$  (pH inicial = 7,00), a  $[\text{H}^+]$  resultante será 0,10 mol/L porque não há base forte presente para remover uma quantidade apreciável de  $\text{H}^+$ . Assim, o pH passa a ser 1,00. Isto significa que o pH da água não tamponada mudou de 6 unidades, enquanto no tampão da parte (a) houve mudança de apenas 0,09 unidades.

**Problema Paralelo:** Calcule a variação no pH produzida pela adição do dobro de  $\text{OH}^-$  ou seja, 0,20 mol, a 1 litro do tampão ácido fórmico-formiato descrito anteriormente. As concentrações iniciais do ácido fórmico  $\text{HCHO}_2$  e do íon formiato  $\text{CHO}_2^-$  são ambas iguais a 1,00 mol/L. **Resposta:** A variação de pH é de 3,74 a 3,92, o que ainda não é muito.

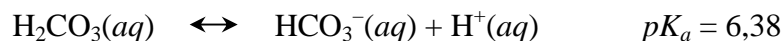
## TAMPÕES EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

As velocidades de reações bioquímicas em plantas ou animais são sensíveis a variações de pH, ou porque são afetados equilíbrios críticos ou, mais freqüentemente, porque a velocidade de uma das etapas do mecanismo de reação é muito alterada pela mudança do pH do meio de reação. Entretanto, estas variações de pH normalmente não ocorrem em organismos sadios, porque seus fluidos internos são bem tamponados. Grandes variações na comida, na bebida e na maneira de viver, embora produzam mudanças internas consideráveis no corpo, afetam muito pouco o pH do sangue. Até a maioria das doenças provoca mudanças muito pequenas.

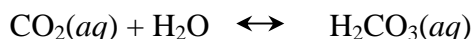
O sangue humano é tamponado por uma série de sistemas, incluindo:



E:



O sistema  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$  no sangue é especialmente interessante. Dióxido de carbono gasoso se dissolve na água, e uma pequena porção, aproximadamente 1%, se combina com a água formando ácido carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :



$\text{H}_2\text{CO}_3$  não pode ser isolado puro, entretanto em solução comporta-se como ácido diprótico fraco. A perda do primeiro próton produz o íon hidrogenocarbonato  $\text{HCO}_3^-$ , geralmente chamado pelo seu nome comum, *íon bicarbonato*:



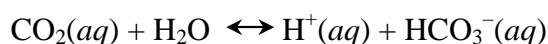
Mas o valor de  $K_1$  dado aqui (e normalmente dado) reflete a expressão da lei de ação das massas, na qual a concentração *total* de  $\text{CO}_2$  dissolvido, incluindo aquele que está combinado sob forma de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , está no denominador:

$$\boxed{\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1}$$

Como a maior parte do  $\text{CO}_2$  não está combinado sob forma de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , escreve-se normalmente:

$$\boxed{\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_1}$$

E o equilíbrio como:



Portanto, a adição de  $\text{CO}_2$  à água produz uma solução ácida, e o  $\text{CO}_2$  dissolvido mais o  $\text{HCO}_3^-$  constituem um sistema tampão. As células do corpo humano produzem  $\text{CO}_2$ , que se dissolve no sangue venoso retomando ao coração e pulmões. Nos pulmões, parte do  $\text{CO}_2$  é perdido por meio da exalação e, assim, o pH aumenta um pouco. Na realidade, se não houvesse outros sistemas tampões no sangue, a mudança de pH seria excessiva. Normalmente esta variação é pequena. Perda excessiva de  $\text{CO}_2$  do sangue pode ser produzida por hiperventilação, respiração rápida e profunda. Como a respiração é estimulada pela presença de  $\text{CO}_2$  dissolvido no sangue, é possível segurarmos a respiração por longos períodos, mesmo até o início do desfalecimento, devido à falta de oxigênio (aparentemente o acúmulo de  $\text{CO}_2$  é muito lento para forçar a respiração). A hiperventilação pode aumentar o pH do sangue de 0,05 unidades, o suficiente para produzir, na melhor das hipóteses, tontura leve e, na pior, dores fortes no peito, semelhantes às de ataques cardíacos. O efeito inverso, a diminuição do pH do sangue devido ao acúmulo de  $\text{CO}_2$ , ocorre às vezes em algumas formas de pneumonia, nas quais os pulmões começam a falhar. Esta condição, chamada *acidose*, provoca sérios distúrbios no funcionamento de vários tecidos do corpo humano.

**Exemplo 15.21** O sangue humano tem um pH invariavelmente próximo de 7,4. Calcule a relação  $[\text{CO}_2]/[\text{HCO}_3^-]$  no sangue que apresenta este pH.

**Solução:** Aplicando a equação de Henderson-Hasselbalch, temos:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Ou:

$$\begin{aligned} \log \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \text{p}K_a - \text{pH} \\ &= 6,38 - 7,4, \text{ ou } -1,0 \end{aligned}$$

Tirando os antilogaritmos, obtemos:

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0,1$$

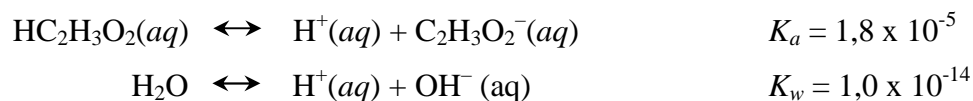
Como esta relação não é próxima da unidade, o sistema tampão  $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$  sozinho não seria bastante eficiente. Na realidade, acredita-se que a hemoglobina e a albumina são os principais tampões no sangue.

**Problema Paralelo:** Calcule a relação  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}]$  no sangue a um pH de 7,4.

**Resposta:** 0,6.

### 15.7 EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE SIMULTÂNEOS

Muitas vezes em solução aquosa ocorrem simultaneamente vários equilíbrios. Felizmente, devido ou a uma constante de equilíbrio alta ou a altas concentrações de uma certa espécie, um dos equilíbrios geralmente predomina. Assim, em uma solução aquosa de ácido acético se estabelecem os seguintes equilíbrios:



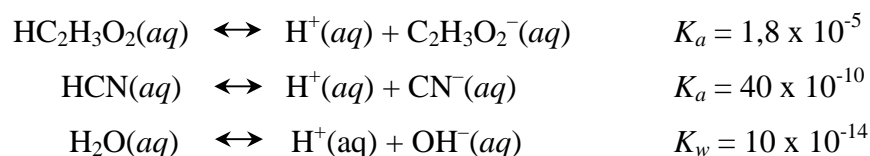
As condições para ambos os equilíbrios são satisfeitas simultaneamente, mas no cálculo da concentração hidrogeniônica geralmente apenas o primeiro equilíbrio precisa ser considerado, já que o segundo contribui muito pouco para  $[\text{H}^+]$ .

### MISTURAS DE ÁCIDOS FRACOS

Em uma solução contendo dois ácidos fracos, será considerado como fonte primária de íons hidrogênio o mais forte dos dois, a não ser que as duas constantes de dissociação sejam muito próximas.

**Exemplo 15.22** Calcule  $[\text{H}^+]$  em uma solução preparada pela adição de soluções 0,10 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e  $\text{HCN}$  à água suficiente para preparar 1,0 litro de solução.

**Solução:** Nesta solução os seguintes equilíbrios ocorrem simultaneamente:



As condições de equilíbrio para os três devem ser satisfeitas simultaneamente, mas como o ácido acético é o mais forte, a contribuição feita pelo HCN e H<sub>2</sub>O à concentração hidrogeniônica pode ser desprezada. Se  $x$  é igual ao número de mols de HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> dissociado por litro, então, no equilíbrio:

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

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = x$$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,10 - x$$

Substituindo na condição de equilíbrio:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K_{a,\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$$

Obtemos:

$$\frac{(x)(x)}{0,10 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Que resolvemos da maneira usual:

$$x = 1,3 \times 10^{-3}$$

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

**Problema Paralelo:** Calcule [CN<sup>-</sup>] na solução descrita anteriormente (Exemplo 15.22). **Resposta:**  $3,1 \times 10^{-8}$  mol/L.

**Exemplo 15.23** Na solução descrita no Exemplo 15.22, qual é a percentagem de íons hidrogênio produzida: (a) pela dissociação de HCN? (b) pela dissociação de H<sub>2</sub>O?

**Solução:** Embora no exemplo anterior consideremos que íons H<sup>+</sup> produzidos por HCN e H<sub>2</sub>O são desprezíveis em comparação com aqueles produzidos por HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, isto não significa que admitamos que sejam iguais a zero.

(a) Usando a dissociação do HCN:



Considere  $y$  igual ao número de mols de HCN dissociados por litro. Então:

$$y = [\text{H}^+] \text{ apenas da dissociação de HCN}$$

Mas  $[H^+]_{total}$  é a soma da contribuição de três equilíbrios. Ignorando a contribuição da água, que deve ser muito pequena, podemos escrever que no equilíbrio:

$$\begin{aligned} [H^+] &= (1,3 \times 10^{-3}) + y \\ [CN^-] &= y \\ [HCN] &= 0,10 - y \end{aligned}$$

Como:

$$\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = K_{a,HCN}$$

Então, substituindo, obtemos:

$$\frac{[(1,3 \times 10^{-3}) + y](y)}{0,10 - y} = 4,0 \times 10^{-10}$$

Podemos admitir que  $y \ll 0,10$  e até que  $y \ll 1,3 \times 10^{-3}$ , porque HCN é um ácido muito fraco e sua dissociação foi ainda mais contida pelo  $H^+$  do  $HC_2H_3O_2$ . Assim, temos:

$$\frac{(1,3 \times 10^{-3})(y)}{0,10} \approx 4,0 \times 10^{-10}$$

O que nos dá  $y \approx 3,1 \times 10^{-8}$ , e vemos que nossas suposições foram justificadas. Portanto:

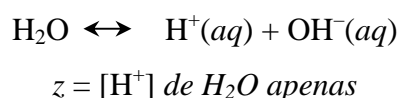
$$[H^+] \text{ do HCN apenas} = 3,1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

A fração de  $[H^+]$  fornecida pelo HCN é, portanto:

$$\frac{[H^+] \text{ do HCN}}{[H^+]_{total}} \approx \frac{[H^+] \text{ do HCN}}{[H^+] \text{ do } HC_2H_3O_2} = \frac{3,1 \times 10^{-8}}{1,3 \times 10^{-3}} = 2,4 \times 10^{-5}$$

O que, multiplicado por 100, nos dá a porcentagem de  $[H^+]$  proveniente da dissociação apenas do HCN:  $2,4 \times 10^{-3}\%$ .

(b) Podemos achar a contribuição feita pela dissociação da água para  $[H^+]$  da mesma maneira. Se considerarmos  $z$  igual ao número de mols de  $H_2O$  que se dissocia por litro, então, como:



De maneira que o total  $[H^+] = (1,3 \times 10^{-3}) + (3,1 \times 10^{-8}) + z \approx (1,3 \times 10^{-3}) + z$ .

Agora, como:

$$[OH^-] = z$$

E:

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$[(1,3 \times 10^{-3}) + z](z) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$z = 7,7 \times 10^{-12}$$

Portanto:

$$[\text{H}^+] \text{ apenas de H}_2\text{O} = 7,7 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Porcentagem de  $[\text{H}^+]$  apenas de  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$= \frac{[\text{H}^+] \text{ de H}_2\text{O}}{[\text{H}^+] \text{ total}} \times 100$$

$$\frac{7,7 \times 10^{-12}}{(1,3 \times 10^{-3}) + (3,1 \times 10^{-8}) + (7,7 \times 10^{-12})} \times 100 = 5,9 \times 10^{-7}\%$$

**Problema Paralelo:** Calcule  $[\text{OH}^-]$  na solução anterior. **Resposta:**  $7,7 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ .

### ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Ácidos polipróticos em solução fornecem outra situação na qual várias condições de equilíbrio são satisfeitas simultaneamente. Mas, como no caso de misturas de ácidos fracos de forças bastante diferentes, normalmente predomina uma das dissociações. Isto pode ser julgado por meio da comparação dos sucessivos valores de  $K_a$ . Geralmente  $K_1$  será 104 ou muitas vezes maior do que  $K_2$  e, nestas condições, o cálculo pode ser tratado como no Exemplo 15.5.

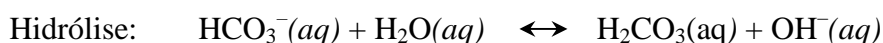
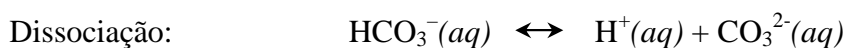
### SAIS ÁCIDOS

O termo *sal ácido* é dado a um sal formado pela remoção de apenas parte dos prótons de um ácido poliprótico.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  são exemplos destes sais.

### NOTAS DE NOMENCLATURA

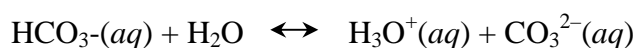
<i>Fórmula</i>	<i>Nome sistemático (IUPAC)</i>	<i>Nome comum (trivial)</i>
NaHCO <sub>3</sub>	Hidrogenocarbonato de sódio	Bicarbonato de sódio
NaHSO <sub>3</sub>	Hidrogenosulfito de sódio	Bissulfito de sódio
NaHSO <sub>4</sub>	Hidrogenosulfato de sódio	Bissulfato de sódio
NaH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dihidrogenofosfato de sódio	
Na <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>	Hidrogenofosfato de sódio	

Uma situação interessante ocorre quando um sal ácido é dissolvido em água: o ânion pode tanto se dissociar como hidrolisar. No caso do hidrogenocarbonato (bicarbonato), as reações são:

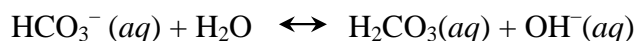


(Aqui, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> representa o CO<sub>2</sub> total dissolvido, como anteriormente; ver Seção 15.6.) A acidez ou basicidade destes sais depende dos valores relativos de  $K_a$  (para a dissociação) e  $K_h$  (para a hidrólise).

Do ponto de vista de Brønsted-Lowry, o íon hidrogenocarbonato pode se comportar seja como ácido,



Seja como base,



Resolver problemas de soluções contendo sais ácidos pode ser um desafio, entretanto, existe um grande número de programas de computador que auxiliam na resolução de sistemas de equações simultâneas. Também é possível usar o bom senso químico tomando o processo menos complicado e obtendo uma solução aproximada, dependendo da concentração, valores de  $K$ , pH etc.

## RESUMO

Este foi o primeiro de dois capítulos sobre equilíbrios iônicos em soluções aquosas. Dissociações de *ácidos fracos* podem ser descritas em termos das teorias de Arrhenius e ou Brønsted-Lowry. Em qualquer dos casos à condição de equilíbrio é que a expressão da lei da ação das massas seja igual à *constante de dissociação*  $K_a$ . Quanto mais fraco um ácido, menor será sua constante de dissociação. *Ácidos polipróticos* têm mais de um próton disponível por molécula e, portanto, sofrem dissociação em etapas, tendo cada etapa sua própria constante de dissociação.

A condição de equilíbrio da dissociação de um ácido fraco pode ser usada para calcular as concentrações das espécies de soluto presentes em solução destes ácidos. Por meio destes cálculos pode ser mostrado que a presença de uma concentração apreciável de ânion de um ácido fraco em uma solução reprime a dissociação do ácido. Esta é uma ilustração do princípio de Le Châtelier chamada *efeito do íon comum*. Cálculos com ácidos fracos também evidenciam que o grau de dissociação de um ácido fraco aumenta com a diminuição da concentração - outro efeito previsto pelo princípio de Le Châtelier.

*Bases fracas* se dissociam em água da mesma maneira que ácidos fracos, só que com um aumento da concentração de íons hidróxido, em vez de com aumento da concentração de íons hidrogênio (hidrônio). Uma base fraca comum e importante é a amônia. Em sua solução aquosa as espécies moleculares não-dissociadas foram formuladas como  $\text{NH}_3$  ou como  $\text{NH}_4\text{OH}$ , embora se acredite hoje que ambas são formas excessivamente simplificadas. Entretanto, a fórmula  $\text{NH}_3$  é normalmente a preferida.

Cálculos de bases fracas se baseiam na igualdade entre a expressão da lei da ação das massas e a constante de dissociação da base  $K_b$ , no equilíbrio. Estes cálculos são semelhantes a cálculos com ácidos fracos.

A água sofre *autodissociação* liberando pequena concentração de íons hidrogênio hidratado e hidróxido. A expressão da lei da ação das massas para esta reação é simplesmente  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  ou  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  e no equilíbrio é igual à constante de dissociação da água  $K_w$ , também chamada *produto iônico da água*. Ela tem o valor  $1,0 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ . A adição de um ácido perturba este equilíbrio de tal maneira que  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  (a solução é ácida) e a adição de uma base torna  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  (a solução é básica). Em uma solução neutra,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ .

O *pH* de uma solução é definido como  $-\log[\text{H}^+]$ . A escala de pH fornece uma maneira conveniente de expressar a acidez ou basicidade de uma solução que pode variar num intervalo de mais de  $10^{16}$ .

A *hidrólise* na linguagem de Arrhenius é descrita como sendo a reação de um íon com água para formar um ácido ou base fraca e  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$ , respectivamente. Quanto mais fraco o ácido ou a base, maior será a tendência do íon sofrer hidrólise. Um ânion hidrolisa recebendo um próton da água. O íon  $\text{OH}^-$  resultante toma a solução básica. Um cátion hidrolisa doando um próton ao seu solvente, muitas vezes de sua camada de moléculas de água de hidratação. Este próton é recebido pelo solvente água e, assim, a solução se torna ácida. O equilíbrio de hidrólise pode ser tratado quantitativamente usando-se as constantes de hidrólise,  $K_h$ . O valor de  $K_h$  para uma certa hidrólise é calculado dividindo-se  $K_w$  pelo valor da constante de dissociação do eletrólito fraco formado na hidrólise. Na terminologia de Brønsted-Lowry esta relação é  $K_a K_b = K_w$ , onde  $K_a$  e  $K_b$  são as constantes de "dissociação" dos respectivos ácido e base conjugados.

Pode-se analisar ácidos e bases em solução por meio da *titulação*. O *ponto de equivalência* numa titulação ácido-base é normalmente salientado pela mudança de coloração de um *indicador* adicionado à solução. Um gráfico da variação do pH com a adição gradativa de um ácido a uma base (ou vice-versa) é conhecido como *curva de titulação*. O pH e a inclinação da curva de titulação no ponto de equivalência dependem da força do ácido e da base, ou seja, de suas constantes de dissociação.

Um *tampão* é uma solução que contém um ácido e sua base conjugada em concentrações aproximadamente iguais. O pH destas soluções muda muito pouco em resposta à adição de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ ; portanto, os tampões são usados quando se quer manter o pH da solução dentro de certos limites.

O último tópico deste capítulo foi o de equilíbrios simultâneos. Embora todas as condições de equilíbrio em um sistema complexo devam ser satisfeitas simultaneamente, muitas vezes é possível fazer algumas aproximações criteriosas que geralmente simplificam os cálculos.

## **PROBLEMAS**

**Observação:** *Suponha uma temperatura de 25 °C, a não ser que outro valor seja especificado, e use os dados do Apêndice H, quando necessário.*

\* **15.1** Calcule o pH de uma solução na qual a concentração hidrogeniônica é:

- (a) 1,0 mol/L
- (b)  $4,6 \times 10^{-3}$  mol/L

- (c)  $6,0 \times 10^{-9}$  mol/L  
(d)  $2,2 \times 10^{-12}$  mol/L.

\* **15.2** Determine a concentração hidrogeniônica em uma solução que tem um pH de:

- (a) 2,22  
(b) 4,44  
(c) 6,66  
(d) 12,12.

\* **15.3** Calcule a concentração de íons hidróxido em uma solução que tem um pH de

- (a) 4,32  
(b) 6,54  
(c) 4,00  
(d) 3,21.

\* **15.4** Calcule o pOH de uma solução que tem uma concentração hidrogeniônica de:

- (a)  $2,1 \times 10^{-2}$  mol/L  
(b)  $5,6 \times 10^{-6}$  mol/L  
(c)  $9,0 \times 10^{-10}$  mol/L  
(d)  $3,9 \times 10^{-14}$  mol/L

**15.5** Calcule o pH de cada uma destas soluções:

- a) 0,14 mol/L HCl  
(b)  $3,4 \times 10^{-3}$  mol/L NaOH  
(c) 0,033 mol/L HNO<sub>3</sub>  
(d) 0,065 mol/L Sr(OH)<sub>2</sub>.

\* **15.6** Quanto HCl 3,0 mol/L precisa ser adicionado a 1,000 litro de água para se obter uma solução cujo pH é 1,50? (Admita volumes aditivos.)

**15.7** Quanto NaOH 5,0 mol/L deve ser adicionado a 475 mL de água para se obter uma solução de pH 10,90?(Admita volumes aditivos.)

\* **15.8** A 50°C o produto iônico da água,  $K_w$ , é  $5,5 \times 10^{-14}$ . Qual é o pH de uma solução neutra a 50°C?

**15.9** A constante de autodissociação para amônia líquida é  $1,0 \times 10^{-33}$  a -33°C. Qual é o pH de uma solução neutra em amônia líquida nesta temperatura?

### Ácidos Fracos

\* **15.10** Uma solução obtida pela dissolução de ácido acético em água tem um pH de 4,45. Qual é a concentração de íons acetato nessa solução?

\* **15.11** Uma solução de ácido acético em água tem uma concentração de acetato de  $3,35 \times 10^{-3}$  mol/L. Qual é o pH da solução?

\* **15.12** Em certa solução a concentração de equilíbrio de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  é 0,25 mol/L e  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$  é 0,40 mol/L. Qual é o pH da solução?

\* **15.13** Calcule a concentração de íons acetato em uma solução de pH 4,20 na qual  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,20$  mol/L.

**15.14** Determine o pH de cada uma das seguintes soluções:

(a)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$   $4,9 \times 10^{-1}$  mol/L

(b)  $\text{HOCl}$  0,80 mol/L

(c)  $\text{HClO}_2$  0,20 mol/L.

\* **15.15** Calcular o pH de cada uma das seguintes soluções:

(a)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$   $3,9 \times 10^{-1}$  mol/L

(b)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$   $2,3 \times 10^{-4}$  mol/L

**15.16** Qual a percentagem de dissociação em:

(a)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,25 mol/L

(b)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,025 mol/L

(c)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,0025 mol/L.

**15.17** Calcule as concentrações de todas as espécies moleculares e iônicas dissolvidas nas seguintes soluções:

(a) HCN 1,5 mol/L

(b) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,5 mol/L.

\* **15.18** Suponha que 0,29 mol de um ácido monoprotico desconhecido é dissolvido em água suficiente para preparar 1,55 litros de solução. Se o pH da solução é 3,82, qual é a constante de dissociação do ácido?

\* **15.19** Igual número de mols do ácido fraco HA e do seu sal NaA são dissolvidos em um copo de água. Se o pH da solução é 3,13, qual é o valor de  $K_a$ ?

### Bases Fracas

\* **15.20** Prepara-se uma solução dissolvendo-se NH<sub>3</sub> em água. Se o pH da solução é 10,30, qual é a concentração do íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup>?

\* **15.21** Prepara-se 1,36 litros de uma solução dissolvendo-se NH<sub>3</sub> em água. O pH da solução é 11,11. Quantos mols de NH<sub>3</sub> foram dissolvidos?

**15.22** Calcule [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] em uma solução na qual [NH<sub>3</sub>] = 6,9 x 10<sup>-2</sup> mol/L e o pH é 9,00.

\* **15.23** Qual é o pH de cada uma das seguintes soluções:

(a) NH<sub>3</sub> 0,22 mol/L

(b) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 0,62 mol/L

**15.24** Quantos mols de cloreto de amônio deveriam ser adicionados a 25,0 mL de NH<sub>3</sub> 0,20 mol/L para abaixar seu pH até 8,50? (Admita que não haja variação de volumes.)

### Hidrólise

**15.25** Classifique cada uma das seguintes soluções 1 mol/L conforme seu caráter ácido, básico ou neutro. Escreva uma ou mais equações justificando cada resposta:

(a) NH<sub>4</sub>Cl

(b) KCN

(c) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

(d) NH<sub>4</sub>CN

(e) KBr

(f) KHSO<sub>4</sub>

**15.26** Para cada um dos seguintes pares diga qual solução 1 mol/L seria mais básica e explique sua resposta:

- (a)  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  ou  $\text{NaCN}$
- (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_3$
- (c)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaHSO}_4$
- (d)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ou  $\text{NaHSO}_3$
- (e)  $\text{NH}_4\text{CN}$  ou  $\text{NaCN}$

\* **15.27** Calcule o pH das seguintes soluções:

- (a)  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,25 mol/L
- (b)  $\text{NaCN}$  0,45 mol/L
- (c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,10 mol/L

\* **15.28** Determine o pH das seguintes soluções:

- (a)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,15 mol/L
- (b)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0,15 mol/L.

**15.29** Calcule a percentagem de hidrólise nas seguintes soluções:

- (a)  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,42 mol/L
- (b)  $\text{NaCN}$  0,60 mol/L.

**15.30** O pH de uma solução 1,0 mol/L de nitrito de sódio,  $\text{NaNO}_2$ , é 8,65. Calcule  $K_a$  para o ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ .

\* **15.31** O pH de uma solução 1,0 mol/L de seleneto de sódio,  $\text{Na}_2\text{Se}$ , é 12,51. Calcule  $K_2$  para o ácido selenídrico,  $\text{H}_2\text{Se}$ .

\* **15.32** Calcule a concentração de todas as espécies moleculares e iônicas em uma solução 0,31 mol/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Titulações e Indicadores

\* **15.33** Qual será o pH no ponto de equivalência de uma titulação na qual 35 mL de  $\text{HNO}_3$  0,25 mol/L são titulados com  $\text{KOH}$  0,15 mol/L?

\* **15.34** 25,0 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,18 mol/L são titulados com NaOH 0,20 mol/L. Qual é o pH no ponto de equivalência?

**15.35** 35,0 mL de  $\text{NH}_3$  0,10 mol/L são titulados com  $\text{HNO}_3$  0,25 mol/L. Qual é o pH no ponto de equivalência?

\* **15.36** 25,0 mL de  $\text{NH}_3$  0,22 mol/L são titulados com HCl 0,24 mol/L. Qual é o pH no ponto de equivalência?

**15.37** 25,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  0,22 mol/L são titulados com NaOH 0,20 mol/L. Qual é o pH em cada ponto de equivalência?

\* **15.38** 10,0 mL de HCl 0,10 mol/L são titulados com NaOH 0,20 mol/L. Se for usada a fenolftaleína como indicador, de quantos mililitros será ultrapassado o ponto de equivalência quando ocorrer a viragem do indicador no ponto final? Admita que o pH no ponto final acusado pelo indicador seja igual a  $pK_{\text{In}}$ .

**15.39** 10,0 mL de NaOH 0,10 mol/L são titulados com HCl 0,10 mol/L. Calcule o pH da solução depois da adição de:

- (a) 1,0 mL do HCl
- (b) 5,0 mL do HCl
- (c) 9,0 mL do HCl
- (d) 9,9 mL do HCl
- (e) 10,0 mL do HCl.

\* **15.40** 10,0 mL de uma solução 0,10 mol/L de  $\text{NH}_3$  são titulados com HCl 0,10 mol/L. Calcule o pH da solução depois da adição de:

- (a) 1,0 mL do HCl
- (b) 5,0 mL do HCl
- (c) 9,0 mL do HCl
- (d) 9,9 mL do HCl
- (e) 10,0 mL do HCl

**15.41** Construa um gráfico de titulação de 10,0 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,10 mol/L com NaOH 0,10 mol/L. Os pontos da curva serão dados pelo cálculo do pH da solução após a adição de 1,0 mL de cada um, desde o início até que o total de 20,0 mL de base tenha sido adicionado.

\* **15.42** Uma solução de um ácido fraco 0,25 mol/L é titulada com NaOH 0,25 mol/L. Quando metade da base necessária para alcançar o ponto de equivalência tiver sido adicionada, o pH da solução será 4,41. Qual é a constante de dissociação do ácido?

**15.43** Escolha o indicador adequado para a titulação de uma solução 0,1 mol/L de cada um dos seguintes ácidos com NaOH 0,1 mol/L:

- (a) aspártico ( $K_3 = 2 \times 10^{-10}$ ),
- (b) barbitúrico ( $K_a = 9,1 \times 10^{-5}$ )
- (c) fenol ( $K_a = 1,0 \times 10^{-10}$ )
- (d) oxálico ( $K_2 = 5,0 \times 10^{-5}$ )
- (e) fólico ( $K_a = 5,5 \times 10^{-9}$ ).

### Tampões

\* **15.44** Qual é o pH de cada um dos seguintes tampões:

- (a)  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,4 mol/L +  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,4 mol/L
- (b)  $\text{NH}_3$  0,7 mol/L +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,7 mol/L
- (c)  $\text{CO}_2$  0,1 mol/L +  $\text{NaHCO}_3$  0,1 mol/L
- (d)  $\text{NaHCO}_3$  0,1 mol/L +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 mol/L?

**15.45** A *capacidade de um tampão* é a sua habilidade de resistir à variação de pH e expressa quanto de ácido ou base pode ser adicionado a uma solução antes de se produzir uma significativa variação no pH. Para um dado sistema tamponado para um certo pH, o que determina sua capacidade de tamponamento?

\* **15.46** Quantos mols de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  deveriam ser adicionados a 275 mL de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,20 mol/L para preparar um tampão com pH = 4,50? Suponha que não haja variação de volume.

**15.47** Quantos mols de  $H^+$  podem ser adicionados a 75 mL de um tampão que é 0,50 mol/L em ambos,  $HC_2H_3O_2$  e  $C_2H_3O_2^-$ , antes que o pH da solução se altere de uma unidade?

**15.48** Calcule o pH antes e depois da adição de 0,010 mol de HCl a 0,100 litro de:

- (a) água pura
- (b) NaOH 0,10 mol/L
- (c) HCl 0,10 mol/L
- (d)  $HC_2H_3O_2$  0,20 mol/L +  $NaC_2H_3O_2$  0,20 mol/L
- (e)  $HC_2H_3O_2$  1,00 mol/L +  $NaC_2H_3O_2$  1,00 mol/L.

### **PROBLEMAS ADICIONAIS**

\* **15.49** Suponha que 315 mL de solução contenham 0,20 mol de  $HC_2H_3O_2$ .

- (a) Qual é o pH da solução?
- (b) Qual é o pH depois da adição de 0,12 mol de  $NaC_2H_3O_2^-$ ? (Suponha que não houve variação de volume.)
- (c) Qual é o pH se forem adicionados à solução original 0,050 mol de NaOH? (Suponha que não haja variação de volume.)

**15.50** (a) Qual é o pH de uma solução de  $NH_3$  0,20 mol/L?

- (b) Qual será o pH final se forem adicionados 0,020 mol de  $NH_4Cl$  a 333 mL de uma solução 0,20 mol/L de  $NH_3$ ? (Suponha que não haja variação de volume.)
- (c) Qual será o pH final se forem adicionados 0,020 mol de HCl a 333 mL de  $NH_3$  0,20 mol/L? (Suponha que não haja variação de volume.)

**15.51** Calcule o pH de uma solução obtida pela mistura de volumes iguais de:

- (a) água e HCl 0,020 mol/L
- (b) HCl 0,020 mol/L e NaOH 0,020 mol/L
- (c) HCl 0,020 mol/L e NaOH 0,040 mol/L
- (d) HCN 0,020 mol/L e NaOH 0,020 mol/L.

**15.52** Calcule o pH de uma solução obtida pela mistura de 111 mL de HCN 0,50 mol/L com 111 mL de:

- (a) água
- (b) NaCN 0,50 mol/L
- (c) NaOH 0,25 mol/L
- (d) NaOH 0,50 mol/L
- (e) HCl 0,50 mol/L.

**15.53** Coloque em ordem decrescente de concentração:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  em solução 1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

**15.54** Coloque em ordem decrescente de concentração:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$  em solução 1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

**15.55** Coloque em ordem decrescente de concentração:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  em solução 1 mol/L de  $\text{NaHSO}_3$ .

**15.56** Em uma solução 0,1 mol/L de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  qual percentagem dos íons hidrogênio presentes é proveniente da dissociação da água?

\* **15.57** Calcule  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  e  $[\text{PO}_4^{3-}]$  em uma solução 1,0 mol/L de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

\* **15.58** A constante de equilíbrio para a dissociação de  $\text{AlOH}^{2+}$  em  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{OH}^-$  é  $7,1 \times 10^{-10}$ . Calcule o pH de uma solução 0,32 mol/L de  $\text{AlCl}_3$ .

**15.59** Deseja-se preparar 100,0 mL de um tampão que tenha um  $\text{pH} = 5,30$ . Suponha que são disponíveis soluções 0,10 mol/L de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Que volumes deveriam ser misturados, assumindo que os volumes são aditivos?

**15.60** Em 1,0 litro de  $\text{CO}_2$  0,10 mol/L:

(a) qual é a  $[\text{CO}_3^{2-}]$  na solução?

(b) se for adicionado à solução original 1,0 litro de  $\text{NaOH}$  0,20 mol/L, qual será a nova concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$ ?

(c) se for adicionado 0,50 litro de  $\text{HCl}$  0,10 mol/L à solução obtida em (b), qual será a nova  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ? (Admita volumes aditivos.)

**15.61** Calcule o pH de uma solução  $1,00 \times 10^{-7}$  mol/L de  $\text{HCl}$ .