

Equilíbrio Ácido – Base (conclusão)

Ácido forte

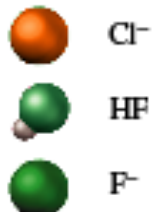
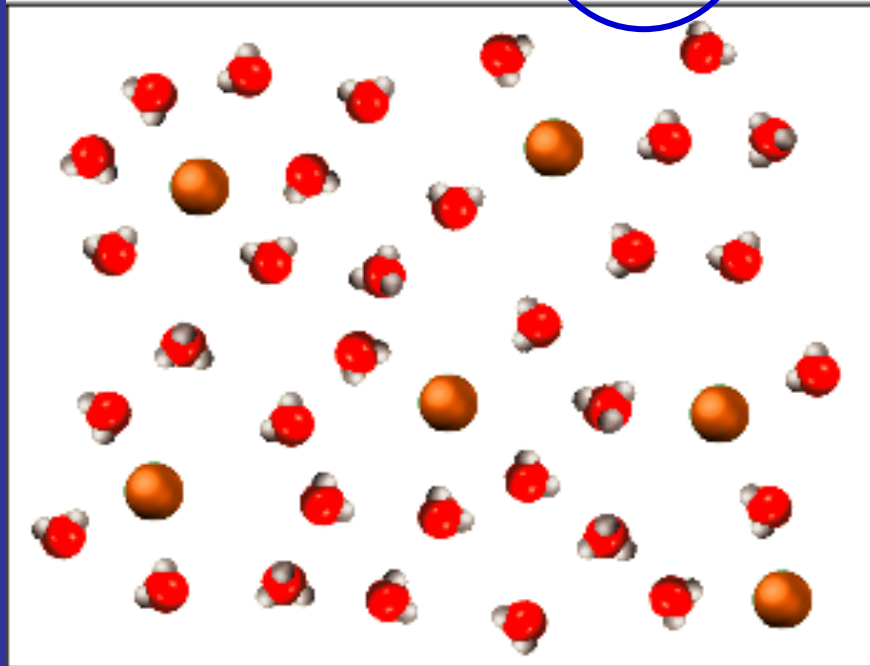
Antes da
ionização

HCl



No
equilíbrio

H⁺ Cl⁻



Ácido fraco

Antes da
ionização

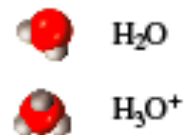
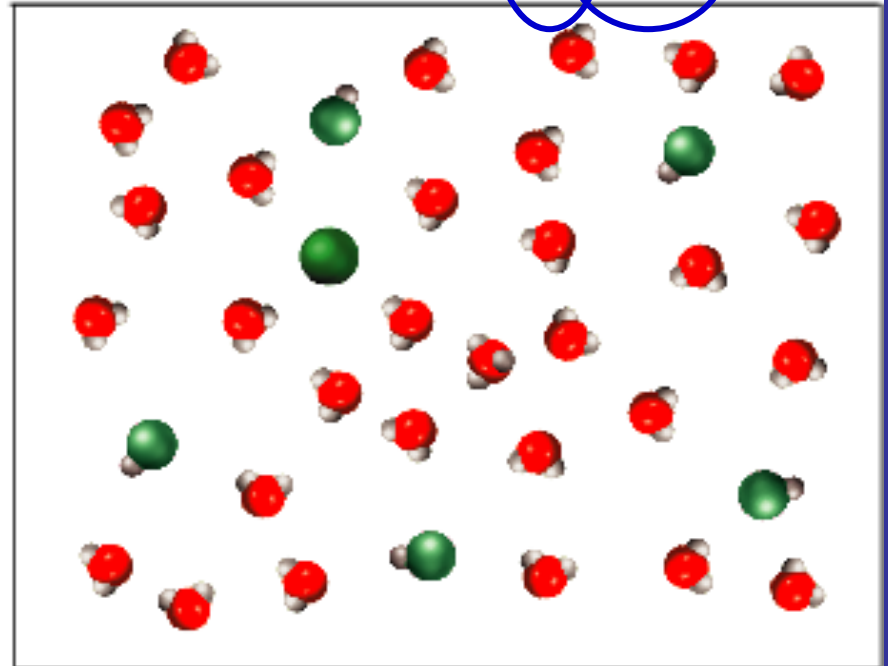
HF



No
equilíbrio

HF

H⁺ F⁻



Cálculo do pH de uma solução diluída de uma base forte, a 25 °C:

A base sendo forte a sua dissociação em solução aquosa é completa.

Exemplo:



	NaOH	Na ⁺	OH ⁻
C inicial (M)	x	0	0
Variação (M)	-x	+x	+x
C equilíbrio (M)	0	x	x

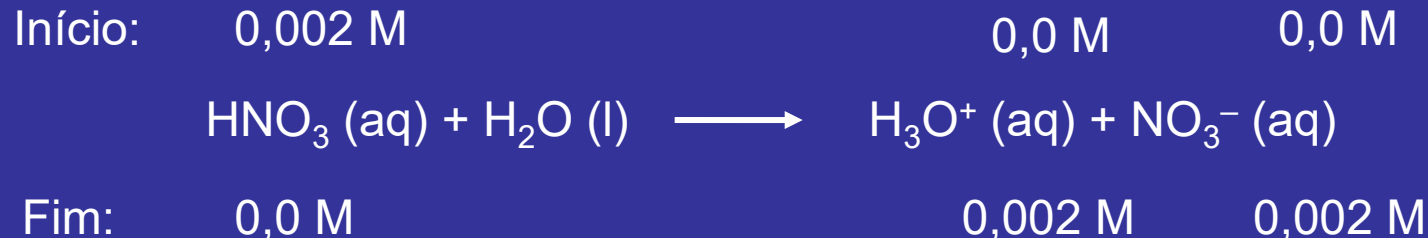
Para esta situação: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ e $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

EXEMPLOS

Calcule o pH de uma solução de HNO_3 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

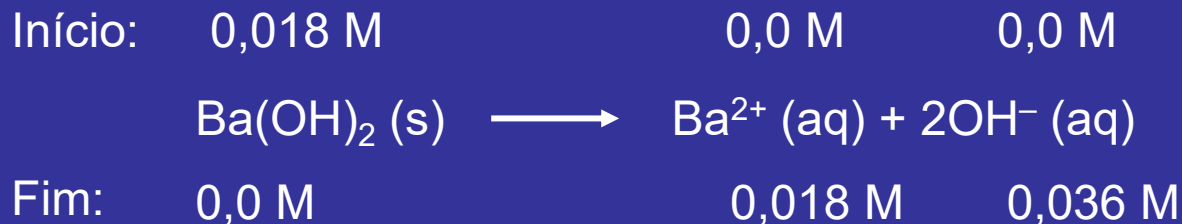
HNO_3 é um ácido forte – 100% dissociação.



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,002) = \mathbf{2,7}$$

Calcule o pH de uma solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $1,8 \times 10^{-2} \text{ M}$.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ é uma base forte – 100% dissociação.



$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 + \log(0,036) = \mathbf{12,56}$$

Cálculo do pH de uma solução diluída de um ácido ou de uma base fracos e monopróticos, a 25 °C:

Nestas situações a **ionização é pouco extensa** sendo necessário ter a respetiva constante de equilíbrio e a concentração inicial do ácido ou da base.

Exemplo:



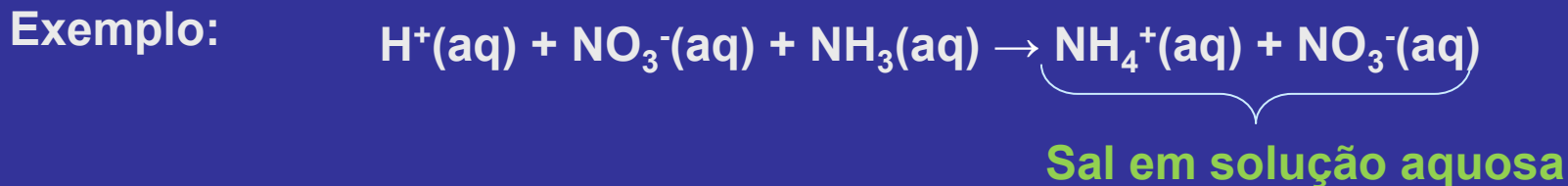
	CH₃COOH	CH₃COO⁻	H⁺
C inicial (M)	0,15	0	0
Variação (M)	-x	+x	+x
C equilíbrio (M)	0,15 - x	x	x

Para esta situação:

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5} \text{ e considerando } V = 1\text{L}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,15 - x} \Leftrightarrow x = 1,6 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = -\log 1,6 \times 10^{-3} = 2,8$$

Se o ácido e/ou a base não forem fortes a solução do sal formado pode não ser neutra



Análise dos produtos desta reacção:

- NO_3^- é uma partícula **neutra** (base conjugada de um ácido forte).
- NH_4^+ - **ácido fraco** que reage de acordo com a equação (há hidrólise):



Para esta situação:



Ácidos Fracos e Constantes de Ionização Ácida

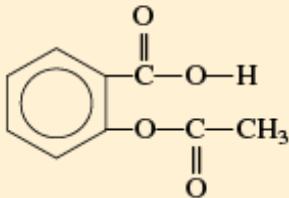
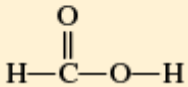
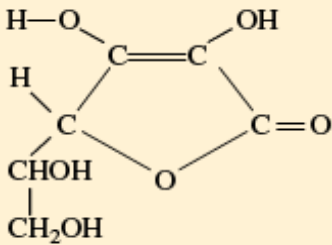
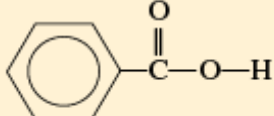
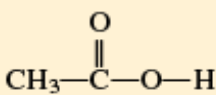
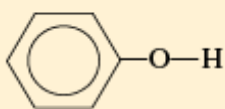


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a é a **constante de ionização ácida**

K_a ↑ força mensurável
do ácido fraco ↑

Constantes de Ionização de Alguns Ácidos Fracos e das suas Bases Conjugadas, a 25°C

Nome do Ácido	Fórmula	Estrutura	K_a	Base Conjugada	K_b
Ácido fluorídrico	HF	H—F	$7,1 \times 10^{-4}$	F^-	$1,4 \times 10^{-11}$
Ácido nitroso	HNO ₂	O=N—O—H	$4,5 \times 10^{-4}$	NO_2^-	$2,2 \times 10^{-11}$
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	C ₉ H ₈ O ₄		$3,0 \times 10^{-4}$	$C_9H_7O_4^-$	$3,3 \times 10^{-11}$
Ácido fórmico	HCOOH		$1,7 \times 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5,9 \times 10^{-11}$
Ácido ascórbico*	C ₆ H ₈ O ₆		$8,0 \times 10^{-5}$	$C_6H_7O_6^-$	$1,3 \times 10^{-10}$
Ácido benzóico	C ₆ H ₅ COOH		$6,5 \times 10^{-5}$	$C_6H_5COO^-$	$1,5 \times 10^{-10}$
Ácido acético	CH ₃ COOH		$1,8 \times 10^{-5}$	CH_3COO^-	$5,6 \times 10^{-10}$
Ácido hidrocianico	HCN	H—C≡N	$4,9 \times 10^{-10}$	CN^-	$2,0 \times 10^{-5}$
Fenol	C ₆ H ₅ OH		$1,3 \times 10^{-10}$	$C_6H_5O^-$	$7,7 \times 10^{-5}$

* No ácido ascórbico é o grupo hidroxilo superior esquerdo que está associado a esta constante de ionização.

EXEMPLO

Qual é o pH de uma solução de HF 0,5 M (a 25°C)?



Início (M): 0,50 0,00 0,00

Variação (M): -x +x +x

Equilíbrio (M): 0,50 - x x x

$$K_a = \frac{x^2}{0,50 - x} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$K_a \ll 1 \quad 0,50 - x \approx 0,50$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{0,50} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 3,55 \times 10^{-4} \quad x = 0,019 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 0,019 \text{ M}$$

$$[\text{HF}] = 0,50 - x = 0,48 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \mathbf{1,72}$$

Quando posso usar a aproximação?

$$K_a \ll 1 \quad 0,50 - x \approx 0,50$$

Quando x for menor que 5% do valor do qual foi subtraído.

$$x = 0,019 \quad \frac{0,019 \text{ M}}{0,50 \text{ M}} \times 100\% = 3,8\% \quad \text{Menos do que 5\%}$$

Aproximação ok!

Qual é o pH de uma solução 0,05 M de HF (a 25°C)?

$$K_a \approx \frac{x^2}{0,05} = 7,1 \times 10^{-4} \quad x = 0,006 \text{ M}$$

$$\frac{0,006 \text{ M}}{0,05 \text{ M}} \times 100\% = 12\% \quad \text{Mais do que 5\%}$$

Aproximação não ok!

Deve-se resolver em ordem a x utilizando a equação quadrática.

Resolução de problemas de ionização de ácidos fracos:

1. Identificar as espécies em maior quantidade que podem afetar o pH da solução.
 - Na maioria dos casos pode ignorar a ionização da água
 - Ignore $[\text{OH}^-]$ porque é determinado por $[\text{H}^+]$.
2. Expressar as concentrações de equilíbrio destas espécies em termos da concentração inicial do ácido e de uma só incógnita x , que representa a variação de concentração.
3. Escrever a constante de ionização ácida (K_a) em termos das concentrações de equilíbrio. Resolver primeiro em ordem a x pelo método aproximado. Se a aproximação não for válida, usar a equação quadrática para resolver em ordem a x .
4. Tendo obtido x , podemos calcular as concentrações de equilíbrio de todas as espécies e/ou o pH da solução.



EXEMPLO

Qual é o pH de um ácido monoprótico 0,122 M cujo K_a é $5,7 \times 10^{-4}$?



Inicial (M): 0,122 0,00 0,00

Variação (M): $-x$ $+x$ $+x$

Equilíbrio (M): $0,122 - x$ x x

$$K_a = \frac{x^2}{0,122 - x} = 5,7 \times 10^{-4}$$

$$K_a \ll 1 \quad 0,122 - x \approx 0,122$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{0,122} = 5,7 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 6,95 \times 10^{-5} \quad x = 0,0083 \text{ M}$$

$$\frac{0,0083 \text{ M}}{0,122 \text{ M}} \times 100\% = 6,8\%$$

Mais do que 5%
Aproximação **não ok!**

$$K_a = \frac{x^2}{0,122 - x} = 5,7 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 0,00057x - 6,95 \times 10^{-5} = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = 0,0081$$

$$x = \cancel{-0,0081}$$



Inicial (M):	0,122	0,00	0,00
--------------	-------	------	------

Variação (M):	-x	+x	+x
---------------	----	----	----

Equilíbrio (M):	0,122 - x	x	x
-----------------	-----------	---	---

$$[\text{H}^+] = x = 0,0081 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \mathbf{2,09}$$

Ácidos Polipróticos

- Ionizam-se por **etapas**, perdendo **um próton** de cada vez.
- A cada etapa corresponde uma expressão para a constante de ionização (ou acidez), K_a

Por exemplo, para um **ácido diprótico**:



Repare-se que a base conjugada passa a ser o ácido na segunda etapa de ionização

Soluções Tampão

- Solução cujo pH não se altera significativamente por adição de pequenas ou moderadas quantidades de ácidos ou bases. Numa definição mais restritiva também deverá apresentar “resistência” aos efeitos de uma diluição.

Exemplo:



mistura de ácido acético com um sal da sua base conjugada

Resumindo...

Equações-chave

$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ (15.3) Constante do produto iônico da água.

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ (15.4) Definição de pH de uma solução.

$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (15.5) Cálculo da concentração do íon H^+ a partir do pH.

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ (15.7) Definição de pOH de uma solução.

$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$ (15.8) Cálculo da concentração do íon OH^- a partir do pOH.

$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$ (15.9) Outra forma da Equação (15.3).

porcentagem de ionização = $\frac{\text{concentração do ácido ionizado no equilíbrio}}{\text{concentração inicial do ácido}} \times 100\%$ (15.11)

$K_a K_b = K_w$ (15.12) Relação entre constantes de ionização ácida e básica de um par ácido-base conjugado.