

Capítulo 15

Ácidos e Bases

- Ácidos e Bases de Brønsted
- Propriedades Ácido-Base da Água
- pH — Uma Medida de Acidez
- Força de Ácidos e de Bases
- Ácidos Fracos e Constantes de Ionização Ácida
- Bases Fracas e Constantes de Ionização Básicas
- Relação entre Constantes de Ionização de Ácidos e as Suas Bases Conjugadas
- Ácidos Dipróticos e Polipróticos
- Estrutura Molecular e Força dos Ácidos
- Propriedades Ácido-Base de Óxidos e Hidróxidos
- Ácidos e Bases de Lewis

Propriedades ácido - base

Em soluções aquosas: relevante a **concentração de H^+**

- Afeta o meio ambiente dos seres vivos
- Promove ou dificulta a corrosão de materiais (por ex. materiais de construção civil)
- Promove ou dificulta reações químicas
- A presença de CO_2 na atmosfera afecta a $[H^+]$ na chuva
- Influencia a cor de alguns compostos
- Promove ou dificulta a degradação de alimentos
- ...

Dá exemplos claros de equilíbrio químico.



Ácidos

Têm um sabor azedo (o sabor do vinagre deve-se ao ácido acético; os citrinos contêm ácido cítrico).

Reagem com certos metais produzindo hidrogénio gasoso.

Reagem com carbonatos e bicarbonatos para produzir CO_2 gasoso.

As soluções aquosas de ácidos conduzem eletricidade.

Bases

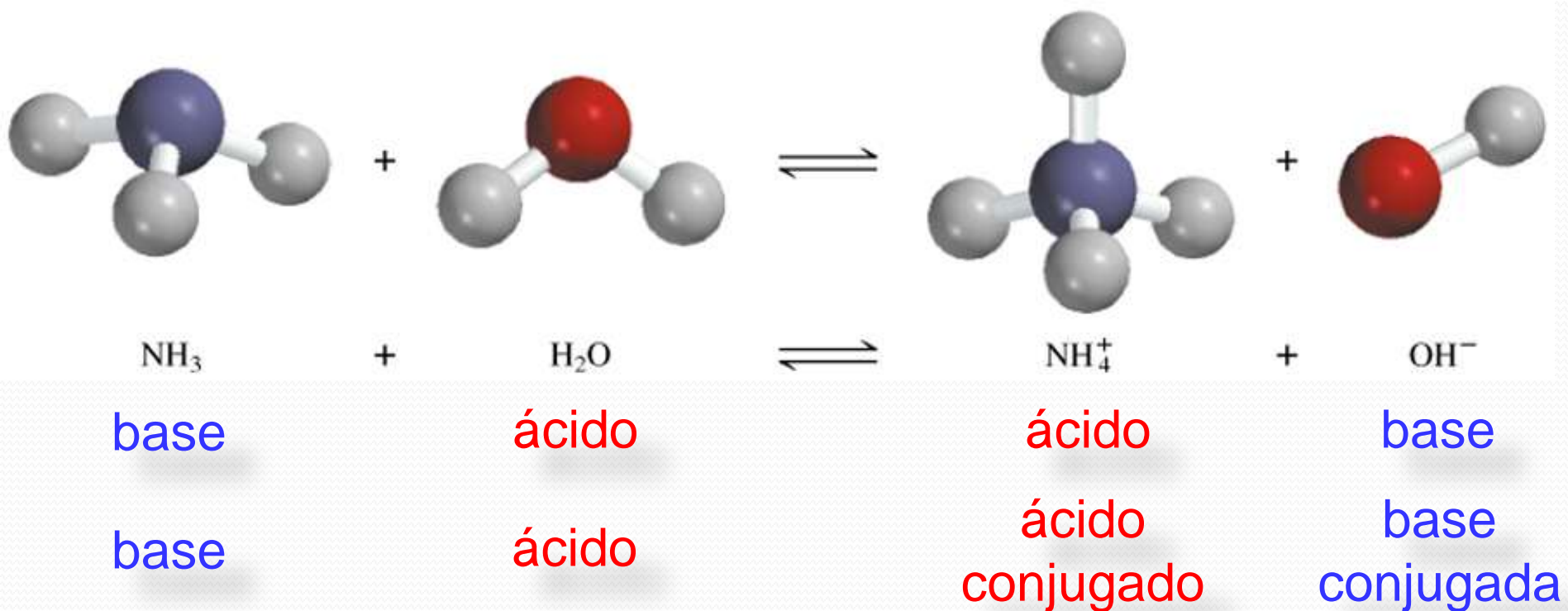
Têm um sabor amargo.

São escorregadias ao tacto (muitos sabões contêm bases).



Um **ácido de Brønsted** é um dador de protões.

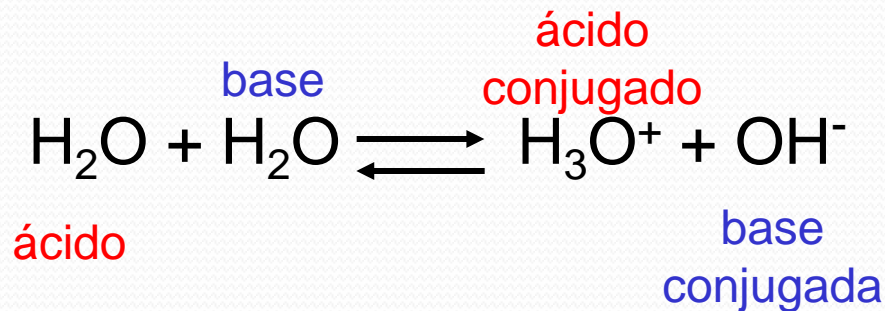
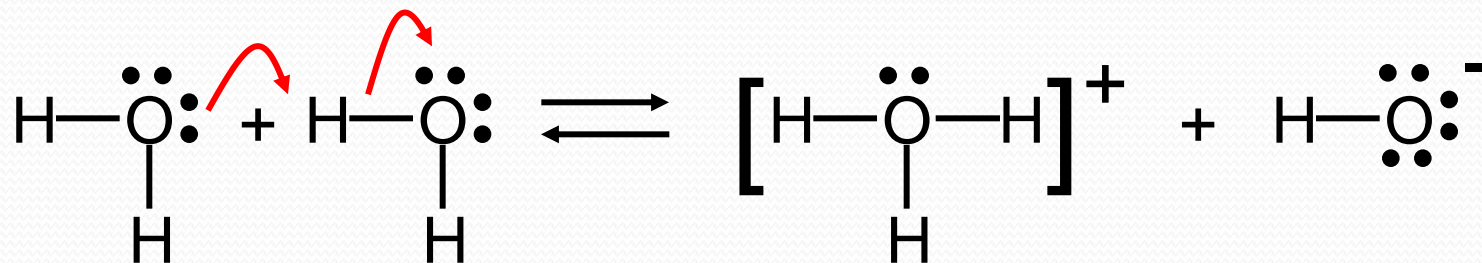
Uma **base de Brønsted** é um aceitador de protões.



Propriedades Ácido-Base da Água



Auto-ionização da água



Produto Iônico da Água



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

Constante do produto-iônico (K_w) — o produto das concentrações molares dos íons H^+ e OH^- , a uma dada temperatura.

A 25°C

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

A solução é

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

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ **ácida**

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ **básica**

pH — Uma Medida de Acidez

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

A solução é

A 25 °C

neutra

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

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

ácida

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

$$[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} < 7$$

básica

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

$$[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} > 7$$

pH ↑

[H⁺] ↓

Valores de pH de
Alguns Fluidos Comuns

Amostra	Valor do pH
Suco gástrico no estômago	1,0-2,0
Sumo de limão	2,4
Vinagre	3,0
Sumo de toranja	3,2
Sumo de laranja	3,5
Urina	4,8-7,5
Água exposta ao ar*	5,5
Saliva	6,4-6,9
Leite	6,5
Água pura	7,0
Sangue	7,35-7,45
Lágrimas	7,4
Leite de magnésia	10,6
Amónia de limpeza doméstica	11,5

* Água exposta ao ar durante um longo período de tempo absorve CO_2 atmosférico formando ácido carbónico, H_2CO_3 .

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

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

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14,00$$

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



O pH da água da chuva recolhida numa dada região do nordeste dos Estados Unidos num determinado dia era de 4,82. Calcule a concentração de iões H^+ da água da chuva?

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,82} = \mathbf{1,5 \times 10^{-5} \text{ M}}$$



A concentração de iões OH^- de uma amostra de sangue é $2,5 \times 10^{-7} \text{ M}$. Qual é o pH do sangue?

$$pH + pOH = 14,00$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (2,5 \times 10^{-7}) = 6,60$$

$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 6,60 = \mathbf{7,40}$$

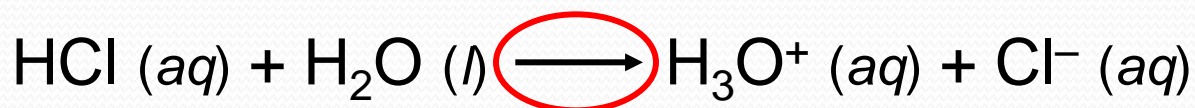
Eletrólito forte — 100% dissociação



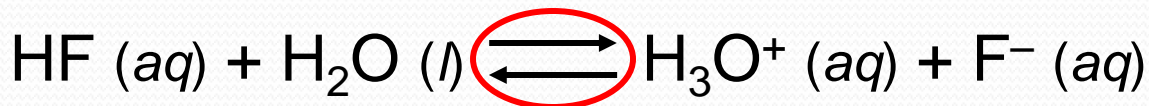
Eletrólito fraco — dissociação incompleta



Ácidos fortes são eletrólitos fortes



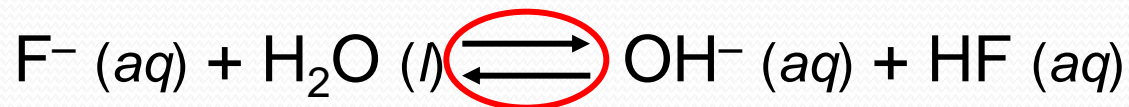
Ácidos fracos são eletrólitos fracos:



Bases fortes são eletrólitos fortes:



Bases fracas são eletrólitos fracos:



Pares ácido-base conjugados:

- A base conjugada de um ácido forte não tem força mensurável.
- O H_3O^+ é o ácido mais forte que pode existir em solução aquosa.
- O íon OH^- é a base mais forte que pode existir em solução aquosa.

Forças Relativas de Pares Ácido-Base Conjugados

Força Ácida Crescente ↑	Ácido	Base conjugada	Força Básica Crescente ↓
Fortes Ácidos Fra	HClO ₄ (ácido perclórico)	ClO ₄ ⁻ (ião perclorato)	
	HI (ácido hidroiódico)	I ⁻ (ião iodeto)	
	HBr (ácido bromídrico)	Br ⁻ (ião brometo)	
	HCl (ácido clorídrico)	Cl ⁻ (ião cloreto)	
	H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico)	HSO ₄ ⁻ (hidrogenossulfatação)	
	HNO ₃ (ácido nítrico)	NO ₃ ⁻ (ião nitrato)	
	H ₃ O ⁺ (ião hidrônio)	H ₂ O (água)	
	HSO ₄ ⁻ (hidrogenossulfatação)	NO ₄ ²⁻ (ião sulfato)	
	HF (ácido fluorídrico)	F ⁻ (ião fluoreto)	
	HNO ₂ (ácido nitroso)	NO ₂ ⁻ (ião nitrito)	
Fracos Ácidos For	HCOOH (ácido fórmico)	HCOO ⁻ (ião formiato)	
	CH ₃ COOH (ácido acético)	CH ₃ COO ⁻ (ião acetato)	
	NH ₄ ⁺ (ião amônio)	NH ₃ (amónia)	
	HCN (ácido hidrocianico)	CN ⁻ (ião cianeto)	
	H ₂ O (água)	OH ⁻ (ião hidróxido)	
	NH ₃ (amónia)	NH ₂ ⁻ (ião amida)	

Ácido forte

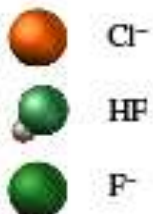
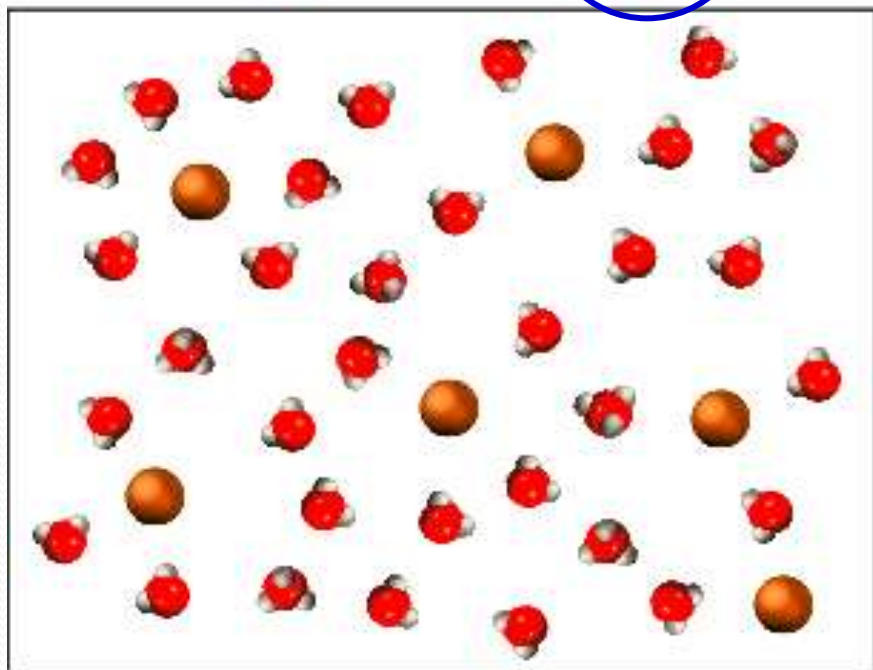
Antes da ionização

HCl



No equilíbrio

H⁺ Cl⁻



Ácido fraco

Antes da ionização

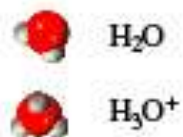
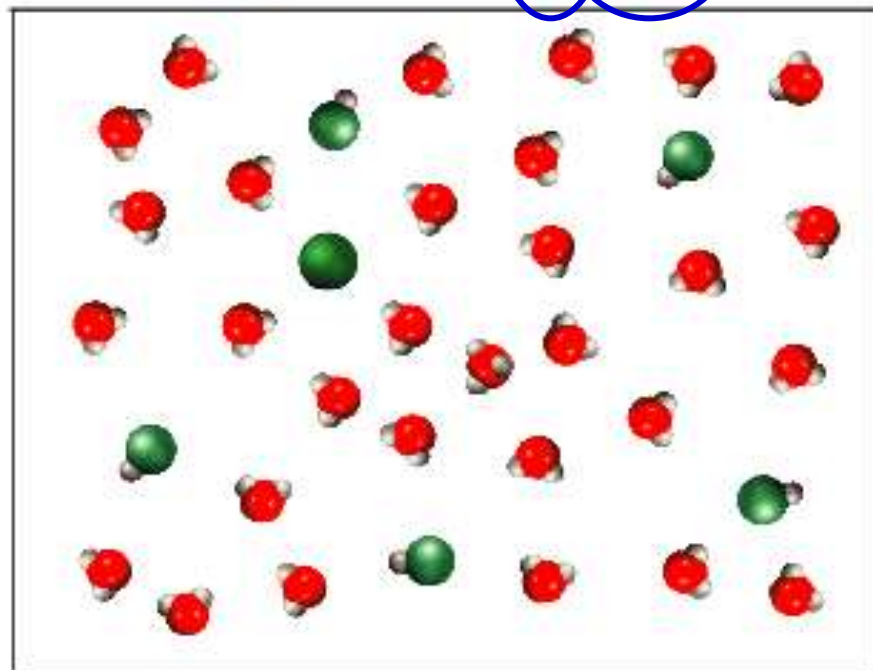
HF



No equilíbrio

HF

H⁺ F⁻





HNO_3 é um ácido forte – 100% dissociação.

Início: $0,002\ M$ $0,0\ M$ $0,0\ M$



Fim: 0,0 M 0,002 M 0,002 M

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



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

Início: 0,018 M 0,0 M 0,0 M



Fim: 0,0 M 0,018 M 0,036 M

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

Ácidos Fracos e Constantes de Ionização Ácida

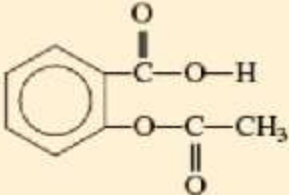
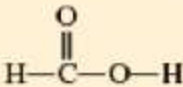
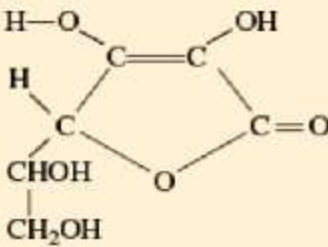
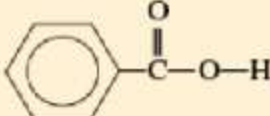
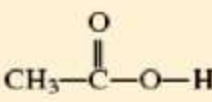
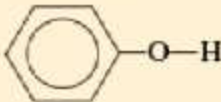


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a é a **constante de ionização ácida**

$K_a \uparrow$ força mensurável
do ácido fraco \uparrow

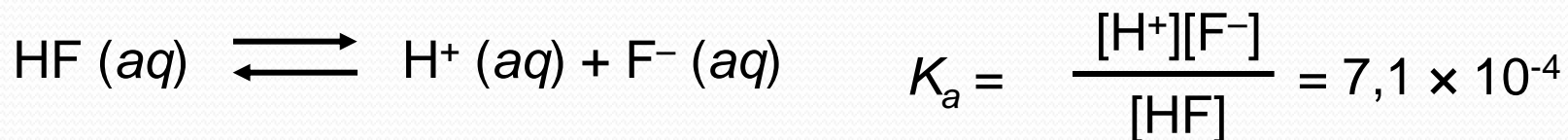
Constantes de Ionização de Alguns Ácidos Fracos e das suas Bases Conjugadas, a 25°C

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 ₉ H ₇ O 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 ₆ H ₇ O ₆ ⁻	$1,3 \times 10^{-10}$
Ácido benzóico	C ₆ H ₅ COOH		$6,5 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₅ COO ⁻	$1,5 \times 10^{-10}$
Ácido acético	CH ₃ COOH		$1,8 \times 10^{-5}$	CH ₃ COO ⁻	$5,6 \times 10^{-10}$
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 ₆ H ₅ O ⁻	$7,7 \times 10^{-5}$

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



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

$$x = 0,0185 \text{ M}$$

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

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

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

$$x^2 = 3,55 \times 10^{-4} \quad x = 0,0188 \text{ M}$$

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

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

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



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.

$$x = 0,019 \quad \frac{0,019 \text{ M}}{0,50 \text{ M}} \times 100\% = 3,8\% \quad \begin{array}{l} \text{Menos do que 5\%} \\ \text{Aproximação ok!} \end{array}$$

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

$$K_a \approx \frac{x^2}{0,05} = 7,1 \times 10^{-4} \quad x = 0,006 \text{ M}$$
$$\frac{0,006 \text{ M}}{0,05 \text{ M}} \times 100\% = 12\% \quad \begin{array}{l} \text{Mais do que 5\%} \\ \text{Aproximação não ok!} \end{array}$$

Deve-se resolver em ordem a x utilizando a equação quadrática ou o método das aproximações sucessivas.



Calcule o pH de uma solução que contém HCOOH $0,30\text{ M}$ e HCOOK $0,52\text{ M}$?

Mistura de ácido fraco e base conjugada!



Inicial (M):	0,30	0,00	0,52
Variação (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilíbrio (M):	$0,30 - x$	x	$0,52 + x$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$0,30 - x \approx 0,30$$

$$0,52 + x \approx 0,52$$

$$\text{p}K_a (\text{HCOOH}) = 3,77$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\text{pH} = 3,77 + \log \frac{[0,52]}{[0,30]} = 4,01$$

Bases Fracas e Constantes de Ionização Básicas



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

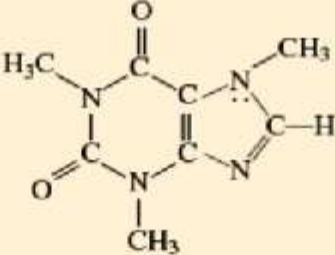

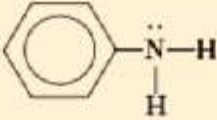
K_b é a **constante de ionização básica**

$K_b \uparrow$ força mensurável
da base fraca \uparrow



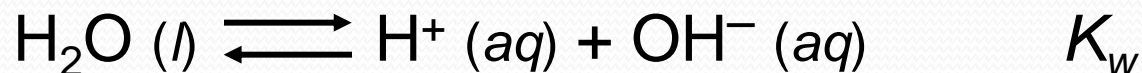
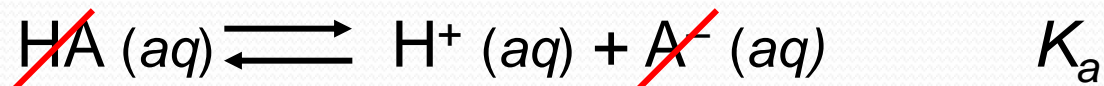
Resolvemos os problemas de bases fracas como os problemas de ácidos fracos **com a diferença** que calculamos primeiro $[\text{OH}^-]$ em vez de $[\text{H}^+]$.

Constantes de Ionização de Algumas Bases Fracas e dos Seus Ácidos Conjugados a 25°C

Nome da Base	Fórmula	Estrutura	K_b^*	Base Conjugada	K_a
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	$CH_3-CH_2-\ddot{N}-H$ H	$5,6 \times 10^{-4}$	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	$1,8 \times 10^{-11}$
Metilamina	CH_3NH_2	$CH_3-\ddot{N}-H$ H	$4,4 \times 10^{-4}$	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	$2,3 \times 10^{-11}$
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$		$4,1 \times 10^{-4}$	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	$2,4 \times 10^{-11}$
Amônia	NH_3	$H-\ddot{N}-H$ H	$1,8 \times 10^{-5}$	NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$
Piridina	C_5H_5N		$1,7 \times 10^{-9}$	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	$5,9 \times 10^{-6}$
Anilina	$C_6H_5NH_2$		$3,8 \times 10^{-10}$	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	$2,6 \times 10^{-5}$
Ureia	N_2H_4CO	$H-\ddot{N}-\overset{O}{\parallel}C-\ddot{N}-H$ H H	$1,5 \times 10^{-14}$	$H_2NCO\overset{+}{N}H_3$	0,67

* O átomo de azoto contribui para a basicidade de cada composto com o seu par isolado. No caso da ureia, K_b pode ser associado a qualquer um dos seus átomos de azoto.

Constantes de Ionização de Pares Ácido-Base Conjugados



$$K_a K_b = K_w$$

Ácidos Fracos e as Suas Bases Conjugadas

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

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

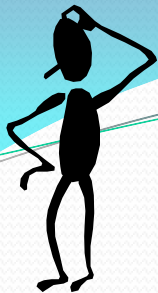
Constantes de Ionização de Alguns Ácidos Dipróticos, de um Ácido Poliprótico e das Suas Bases Conjugadas, a 25°C

Nome do Ácido	Fórmula	Estrutura	K_a	Base Conjugada	K_b
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \\ \\ O \end{array}$	muito grande	HSO_4^-	muito pequena
Hidrogenosulfatão	HSO_4^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \\ \\ O \end{array}$	$1,3 \times 10^{-2}$	SO_4^{2-}	$7,7 \times 10^{-13}$
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O-H \end{array}$	$6,5 \times 10^{-2}$	$C_2HO_4^-$	$1,5 \times 10^{-13}$
Hidrogenoxalato	$C_2HO_4^-$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ H-O-C-C-O^- \end{array}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$C_2O_4^{2-}$	$1,6 \times 10^{-10}$
Ácido sulfuroso*	H_2SO_3	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O-H \end{array}$	$1,3 \times 10^{-2}$	HSO_3^-	$7,7 \times 10^{-13}$
Hidrogenossulfito	HSO_3^-	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-O-S-O^- \end{array}$	$6,3 \times 10^{-8}$	SO_3^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$

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 ou o método das aproximações sucessivas 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.





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
-----------------	-----------	---	---

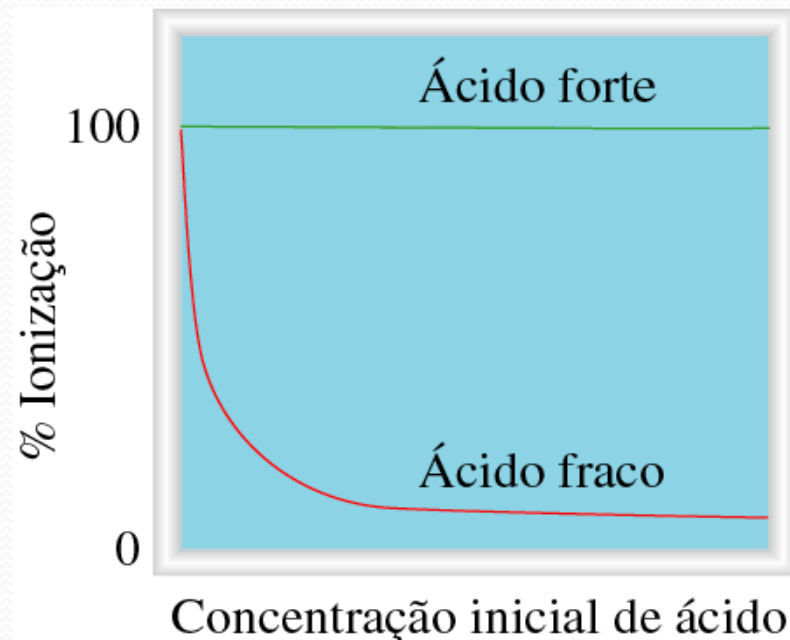
$$[\text{H}^+] = x = 0,0081 \text{ M}$$

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

$$\% \text{ de ionização} = \frac{\text{Concentração do ácido ionizado no equilíbrio}}{\text{Concentração inicial do ácido}} \times 100\%$$

Para um ácido monoprótico HA

$$\% \text{ de ionização} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} \times 100\% \quad [\text{HA}]_0 = \text{concentração inicial}$$



Propriedades Ácido-Base de Sais

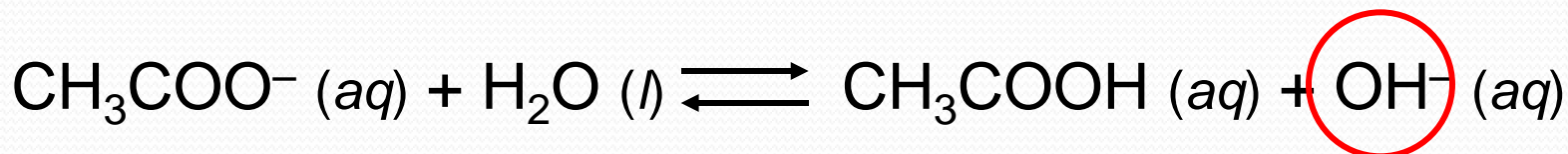
Soluções Neutras:

Sais que contêm um íon de um metal alcalino ou um íon de um metal alcalino-terroso (excepto o Be^{2+}) e a base conjugada de um ácido **forte** (por exemplo Cl^- , Br^- e NO_3^-).



Soluções Básicas:

Sais derivados de uma base forte e de um ácido **fraco**.



Propriedades Ácido-Base de Sais

Soluções Ácidas:

Sais derivados de um ácido forte e de uma base fraca.



Sais com cátions metálicos pequenos e de cargas elevadas (ex.: Al^{3+} , Cr^{3+} e Be^{2+}) e a base conjugada de um ácido forte.



Propriedades Ácido-Base dos Sais

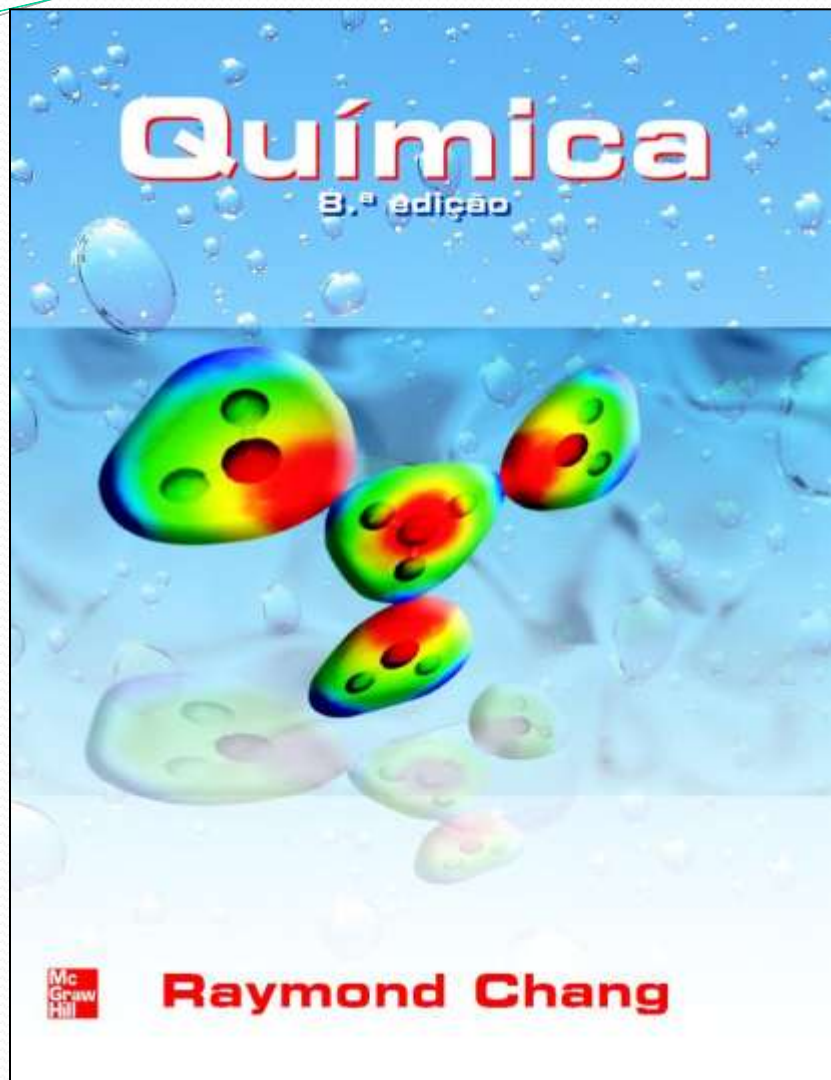
Soluções em que tanto o catião como o anião se hidrolisam:

- K_b para o anião $> K_a$ para o catião, a solução será básica.
- K_b para o anião $< K_a$ para o catião, a solução será ácida.
- K_b para o anião $\approx K_a$ para o catião, a solução será neutra.

TABELA 15.7

Propriedades Ácido-Base de Sais

Tipo de Sal	Exemplos	lões que Sofrem Hidrólise	pH da Solução
Catião de base forte; anião de ácido forte	NaCl, KI, KNO ₃ , RbBr, BaCl ₂	Nenhum	≈ 7
Catião de base forte; anião de ácido fraco	CH ₃ COONa, KNO ₂	Anião	> 7
Catião de base fraca; anião de ácido forte	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃	Catião	< 7
Catião de base fraca; anião de ácido fraco	NH ₄ NO ₂ , CH ₃ COONH ₄ , NH ₄ CN	Anião e catião	< 7 se $K_b < K_a$ ≈ 7 se $K_b \approx K_a$ > 7 se $K_b > K_a$
Catião pequeno com carga elevada; anião de ácido forte	AlCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃	Catião hidratado	< 7



Capítulo 16

Equilíbrios Ácido-Base e Equilíbrios de Solubilidade

- Equilíbrio Homogêneos vs. Heterogêneos
- Efeito do Ião Comum
- Soluções Tampão
- Titulações Ácido-Base
- Indicadores Ácido-Base
- Equilíbrios de Solubilidade
- Separação de Iões por Precipitação Fracionada
- Efeito do Ião Comum e Solubilidade
- pH e Solubilidade
- Equilíbrios de Iões Complexos e Solubilidade
- Aplicação do Princípio do Produto de Solubilidade à Análise Qualitativa

Efeito do íon comum — desvio do equilíbrio causado pela adição de um composto que tem um íon comum com a substância dissolvida.



A presença de um íon comum **suprime** a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca.

Considere a mistura de CH_3COONa (eletrólito forte) e CH_3COOH (ácido fraco):



**íon
comum**



Considere uma mistura do sal NaA e de um ácido fraco HA:



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

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

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

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

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

**Equação
de Henderson-Hasselbalch**

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$



Calcule o pH de uma solução que contém HCOOH 0,30 M e HCOOK 0,52 M ?

Mistura de ácido fraco e base conjugada!



Inicial (M):	0,30	0,00	0,52
Variação (M):	-x	+x	+x
Equilíbrio (M):	0,30 - x	x	0,52 + x

Efeito ião comum

$$0,30 - x \approx 0,30$$

$$0,52 + x \approx 0,52$$

$$\text{p}K_a (\text{HCOOH}) = 3,77$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\text{pH} = 3,77 + \log \frac{[0,52]}{[0,30]} = 4,01$$

Uma ***solução tampão*** é uma solução de:

1. Um ácido fraco ou uma base fraca, e
2. O sal do ácido fraco ou da base fraca.

Devem estar ambos presentes!



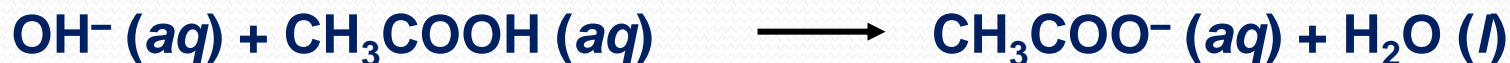
Uma solução tampão tem a capacidade de resistir a variações de pH quando se adicionam pequenas quantidades quer de ácido quer de base.

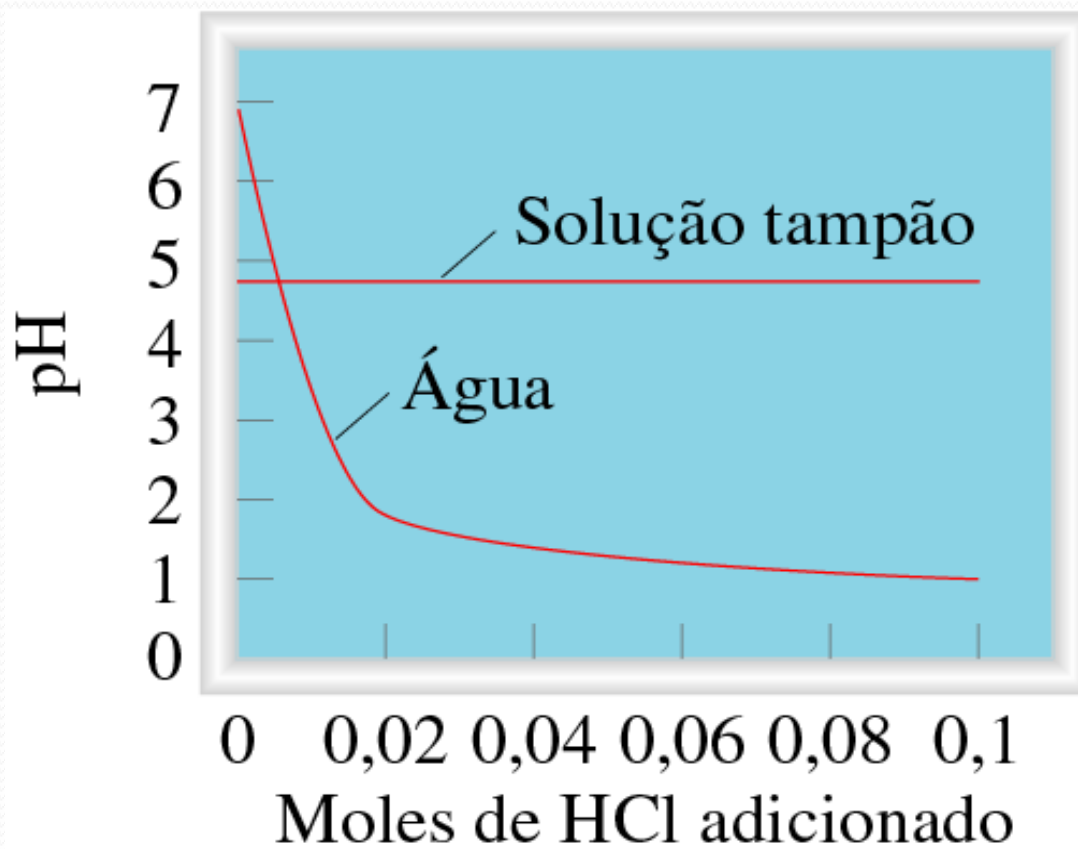
Considere uma mistura de CH_3COOH e CH_3COONa com quantidades molares semelhantes:

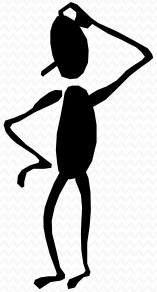
Adicione um ácido forte



Adicione uma base forte







Quais dos seguintes sistemas são sistemas tampão?
(a) KF/HF , (b) KBr/HBr , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

(a) HF é um ácido fraco e F^- é a sua base conjugada

solução tampão

(b) HBr é um ácido forte

não é uma solução tampão

(c) CO_3^{2-} é uma base fraca e HCO_3^- é o seu ácido conjugado

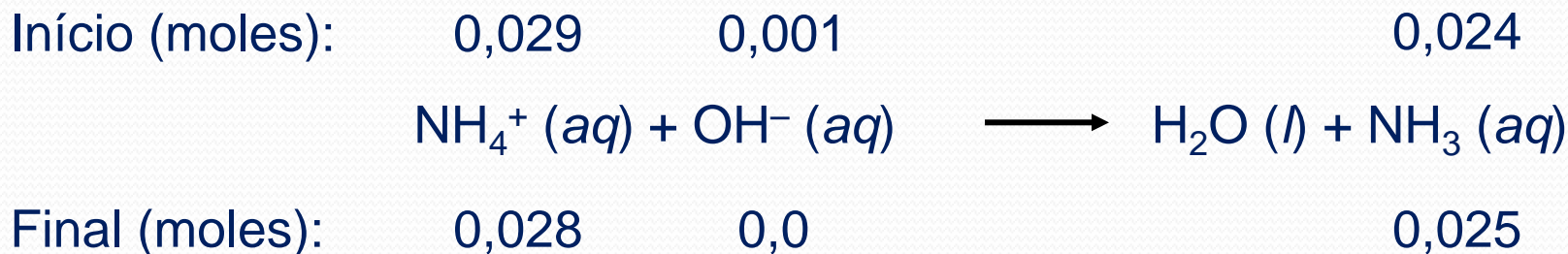
solução tampão



Calcule o pH de um sistema tampão que contém NH_3 0,30 M e NH_4Cl 0,36 M. Qual é o pH depois da adição de 20,0 mL de NaOH 0,050 M a 80,0 mL de solução tampão?



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{p}K_a = 9,25 \quad \text{pH} = 9,25 + \log \frac{[0,30]}{[0,36]} = \mathbf{9,17}$$



$$\text{volume final} = 80,0 \text{ mL} + 20,0 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,028}{0,10} \quad [\text{NH}_3] = \frac{0,025}{0,10} \quad \text{pH} = 9,25 + \log \frac{[0,25]}{[0,28]} = \mathbf{9,20}$$

Titulações

Numa **titulação**, uma solução de concentração rigorosamente medida é gradualmente adicionada a outra solução de concentração desconhecida até que a reação química entre as duas soluções se complete.

Ponto de equivalência — o ponto no qual a reação se completa

Indicador — substâncias que mudam de cor no (ou perto) do ponto de equivalência.



até que o ponto de equivalência seja atingido, até que

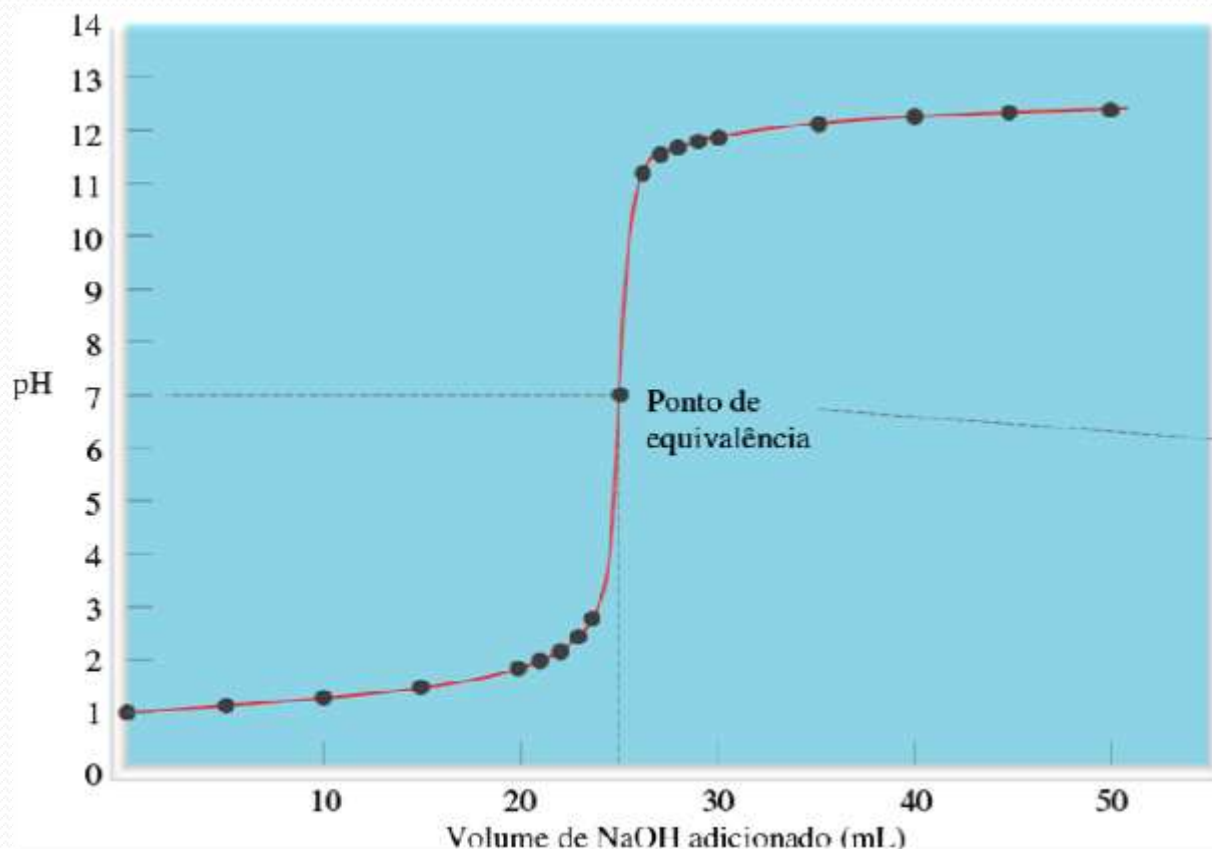
o indicador mude de cor
(**cor-de-rosa**)



Titulações Ácido Forte-Base Forte



No ponto de equivalência (pH = 7):

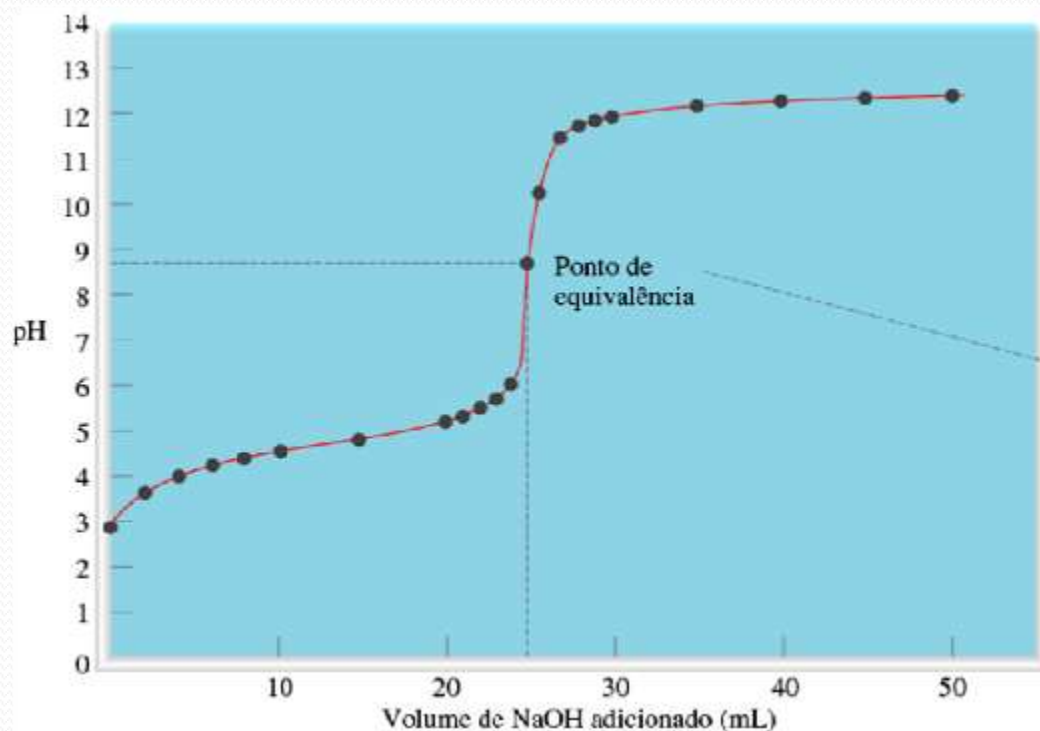


Volume de NaOH adicionado (mL)	pH
0,0	1,00
5,0	1,18
10,0	1,37
15,0	1,60
20,0	1,95
22,0	2,20
24,0	2,69
25,0	7,00
26,0	11,29
28,0	11,75
30,0	11,96
35,0	12,22
40,0	12,36
45,0	12,46
50,0	12,52

Titulações Ácido Fraco-Base Forte



No ponto de equivalência ($\text{pH} > 7$):

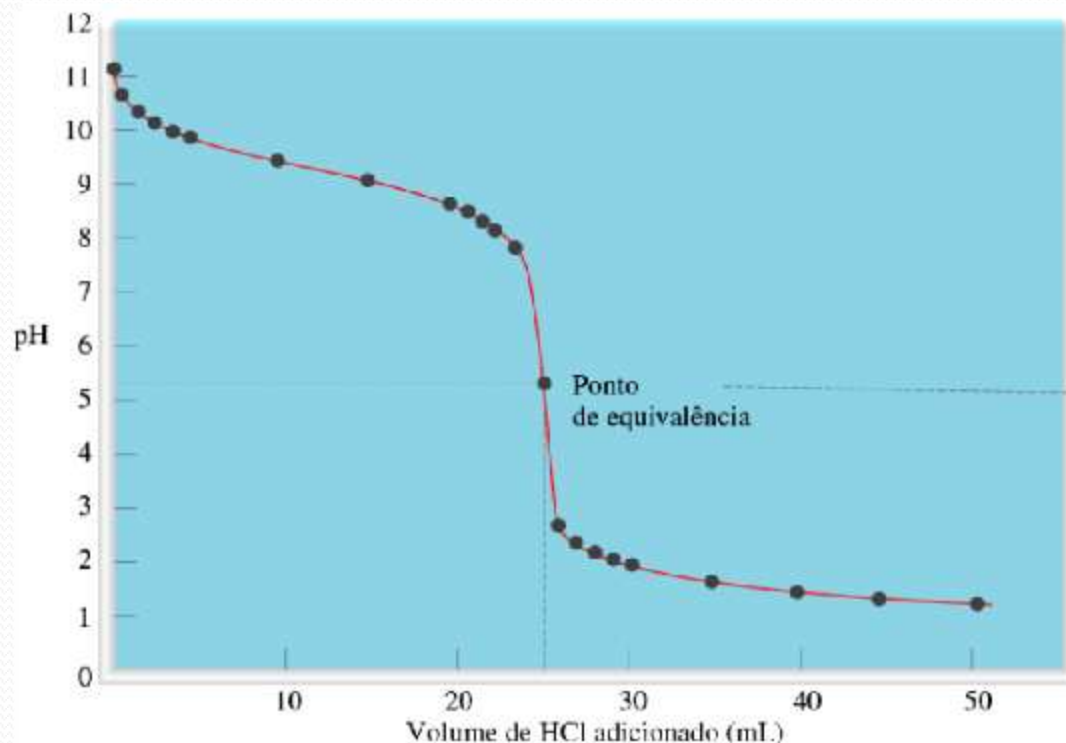
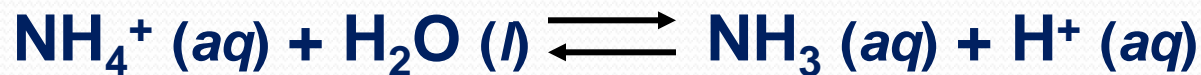


Volume de NaOH adicionado (mL)	pH
0,0	2,87
5,0	4,14
10,0	4,57
15,0	4,92
20,0	5,35
22,0	5,61
24,0	6,12
25,0	8,72
26,0	10,29
28,0	11,75
30,0	11,96
35,0	12,22
40,0	12,36
45,0	12,46
50,0	12,52

Titulações Base Fraca-Ácido Forte



No ponto de equivalência ($\text{pH} < 7$):

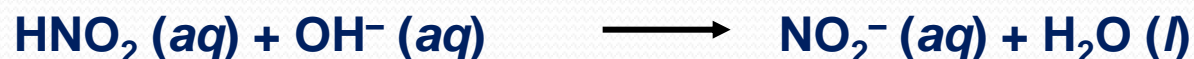


Volume de HCl adicionado (mL)	pH
0,0	11,13
5,0	9,86
10,0	9,44
15,0	9,08
20,0	8,66
22,0	8,39
24,0	7,88
25,0	5,28
26,0	2,70
28,0	2,22
30,0	2,00
35,0	1,70
40,0	1,52
45,0	1,40
50,0	1,30



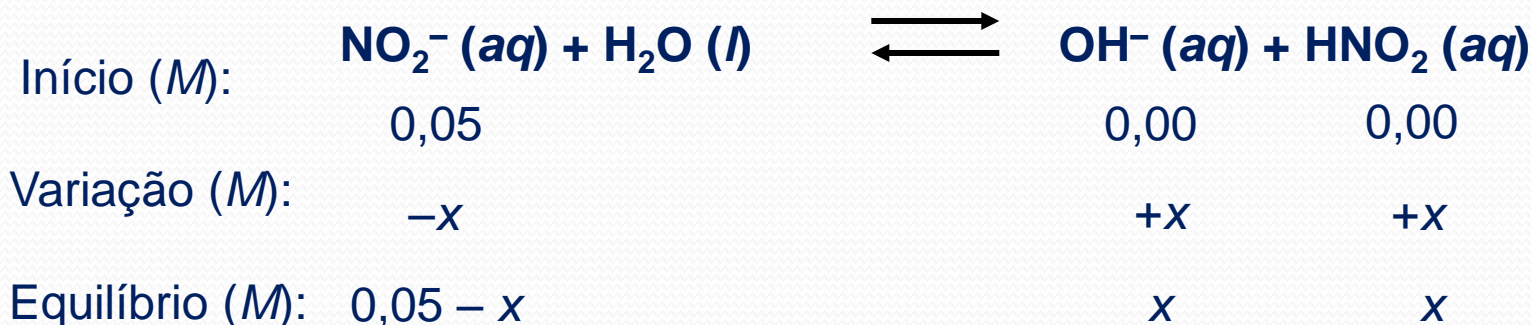
Titularam-se exatamente 100 mL de HNO_2 0,10 M com uma solução de NaOH 0,10 M. Calcule o pH do ponto de equivalência.

Início (moles): 0,01 0,01



Final (moles): 0,0 0,0 0,01

$$\text{Volume final} = 200 \text{ mL} \qquad [\text{NO}_2^-] = \frac{0,01}{0,200} = 0,05 \text{ M}$$



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{x^2}{0,05-x} = 2,2 \times 10^{-11} \qquad \text{pOH} = 5,98$$

$$0,05 - x \approx 0,05 \qquad x \approx 1,05 \times 10^{-6} = [\text{OH}^-] \qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{8,02}$$

Indicadores Ácido-Base



$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10$ Predomina a cor do ácido (HIn)

$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 10$ Predomina a cor da base conjugada (In⁻)

16.1

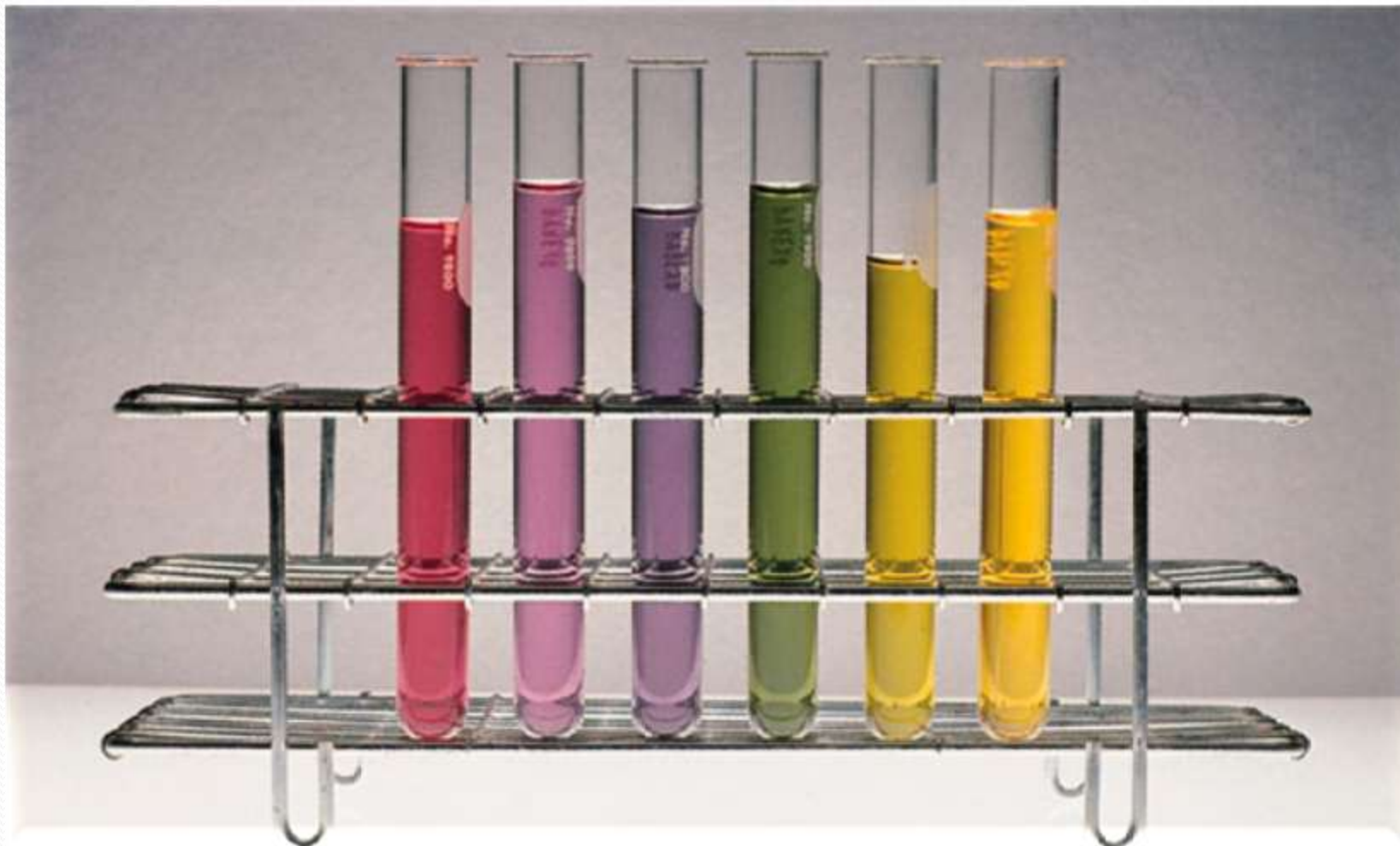
TABELA

Alguns Indicadores Ácido-Base Comuns

Indicador	Cor		Gama de pH*
	Em ácido	Em base	
Azul de timol	Vermelho	Amarelo	1,2-2,8
Azul de bromofenol	Amarelo	Púrpura-azulado	3,0-4,6
Alaranjado de metilo	Laranja	Amarelo	3,1-4,4
Vermelho de metilo	Vermelho	Amarelo	4,2-6,3
Azul de clorofenol	Amarelo	Vermelho	4,8-6,4
Azul de bromotimol	Amarelo	Azul	6,0-7,6
Vermelho de cresol	Amarelo	Vermelho	7,2-8,8
Fenolftaleína	Incolor	Rosa-avermelhado	8,3-10,0

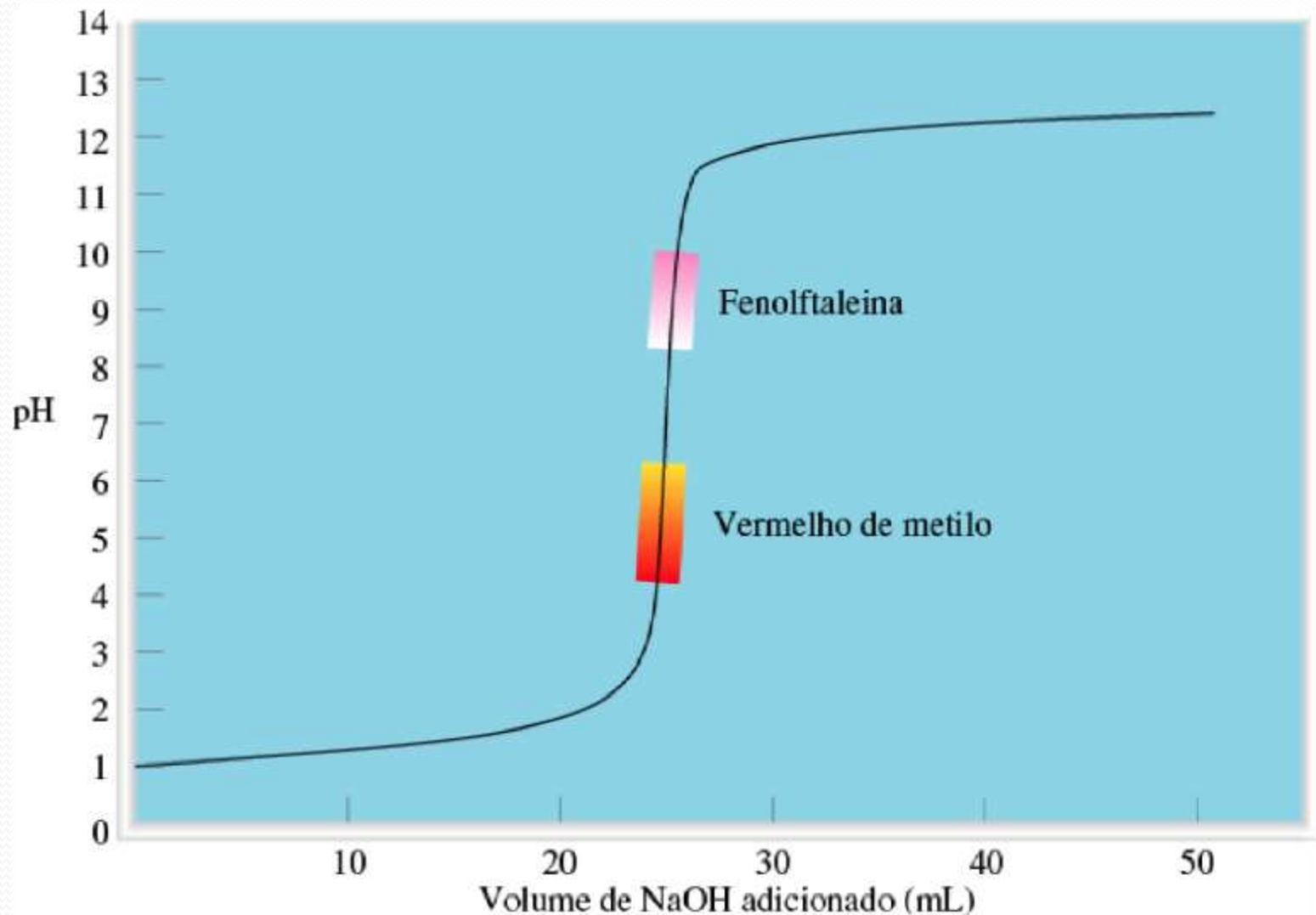
*A gama de pH define-se como a gama em que a cor muda da cor ácida para a cor básica

Soluções de Couve



———— pH —————>

Curva da titulação de um ácido forte com uma base forte





Que indicador(es) usaria para uma titulação de HNO_2 com KOH ?

Ácido fraco titulado com uma base forte.

No ponto de equivalência, terá uma base conjugada de ácido fraco.

No ponto de equivalência, $\text{pH} > 7$

Utilizaria vermelho de cresol ou fenolftaleína

TABELA 16.1

Alguns Indicadores Ácido-Base Comuns

Indicador	Cor		Gama de pH*
	Em ácido	Em base	
Azul de timol	Vermelho	Amarelo	1,2-2,8
Azul de bromofenol	Amarelo	Púrpura-azulado	3,0-4,6
Alaranjado de metilo	Laranja	Amarelo	3,1-4,4
Vermelho de metilo	Vermelho	Amarelo	4,2-6,3
Azul de clorofenol	Amarelo	Vermelho	4,8-6,4
Azul de bromotimol	Amarelo	Azul	6,0-7,6
Vermelho de cresol	Amarelo	Vermelho	7,2-8,8
Fenolftaleína	Incolor	Rosa-avermelhado	8,3-10,0

*A gama de pH define-se como a gama em que a cor muda da cor ácida para a cor básica



1. Suponha que gastou 15 cm^3 de uma solução de NaOH com a concentração $0,12 \text{ M}$ na titulação de 25 cm^3 de uma solução de ácido acético (HAc).

a) Calcule a concentração da solução de ácido acético.

b) Calcule o pH que se obteve no ponto de equivalência.

$$K_a (\text{HAc}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

2. Suponha que gastou $17,8 \text{ cm}^3$ de solução do ácido HCl, de concentração $0,14 \text{ M}$, na titulação de $15,0 \text{ cm}^3$ de uma solução da base NH_3 .

a) Calcule a concentração da solução da base NH_3 .

b) Calcule o pH que se obteve no ponto de equivalência.

$$\text{p}K_b(\text{NH}_3)=4,74$$



3. Num balão volumétrico de 500 cm^3 preparou-se uma solução de ácido HF com $\text{pH}=2,1$.

Calcule a massa de HF que foi necessário pesar para preparar esta solução.

$$K_a(\text{HF})=3.5 \times 10^{-4}$$

$$\text{MM}(\text{F}) = 19 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{MM}(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$$

4. Suponha que gastou $19,3 \text{ cm}^3$ de solução de HCl com concentração $0,12 \text{ M}$ na titulação de $12,5 \text{ cm}^3$ de uma solução da base EtNH_2 .

Calcule o pH que se obteve no ponto de equivalência.

$$K_b(\text{EtNH}_2)=5,6 \times 10^{-4}$$



5. Calcule o pH da solução preparada a partir de 0,1 mole de ácido fórmico e 0,02 mole de NaOH diluída até 1L.

$pK_a(\text{HForm})=3,75$.

6. Qual o volume de ácido clorídrico 1 M que é necessário adicionar a 100 mL de solução de amoníaco 1 M para preparar uma solução tampão a $\text{pH} = 9,5$?

$pK_b(\text{NH}_3)=4,74$

7. a) Calcule o pH de uma solução contendo simultaneamente 1.2×10^{-4} M de carbonato (CO_3^{2-}) e 0,1 M de bicarbonato (HCO_3^-).

$pK_a(\text{HCO}_3^-) = 10,32$

b) Calcule o pH no ponto de equivalência de uma titulação de 25 cm^3 da solução de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ atrás indicada com NaOH 0,1 M.

c) Dos seguintes indicadores ácido base, escolha o que melhor se adequa a esta titulação: Alaranjado de metilo ($pK_{\text{ind}} = 3,4$); Vermelho de metilo ($pK_{\text{ind}} = 5,0$); Azul de bromotimol ($pK_{\text{ind}} = 7,1$); Vermelho de Fenol ($pK_{\text{ind}} = 7,9$); Azul de Timol ($pK_{\text{ind}} = 8,9$); Fenolftaleína ($pK_{\text{ind}} = 9,4$); Amarelo de alizarina ($pK_{\text{ind}} = 11,2$).