

CURSO INTENSIVO 2022

ITA - 2022

Química

Prof. Thiago





Sumário

APRESENTAÇÃO DA AULA	4
EQUILÍBRIO IÔNICO NAS PROVAS DO ITA	4
1. ÍONS EM MEIO AQUOSO	4
1.1. Eletrólitos	5
1.1.1. Teste TDS	5
1.1.2. Classificação dos Eletrólitos	6
1.2. Algumas Considerações	6
1.2.1. Íon Ácido	6
1.2.2. Concentração da Água	6
1.3. Revisão sobre Logaritmos	7
1.3.1. Propriedades dos Logaritmos	7
2. PRODUTO DE SOLUBILIDADE DE ELETRÓLITOS FORTES	8
2.1. Produto de Solubilidade de Sais	8
2.1.1. Solubilidade em Água Pura	8
2.1.2. Efeito do Íon Comum	10
2.1.3. Efeito Quelante	11
2.2. Produto de Solubilidade de Hidróxidos de Metais	13
3. CONSTANTE DE ACIDEZ	16
3.1. Cálculo de pH de Soluções de Ácidos Fortes	17
3.2. Cálculo de pH de Soluções de Ácidos Fracos	18
4. PH DE SOLUÇÕES SALINAS	19
3.1. Sal de Ácido Forte e Base Forte	20
3.2. Sal de Ácido Fraco e Base Forte	20
3.3. Sal de Ácido Forte e Base Fraca	22
3.4. Sal de Ácido Fraco e Base Fraca	24
3.1. Entropia	26
3.3. Efeito da Temperatura sobre a Espontaneidade	26
3.5. Sal não-Normal de Ácido Forte e Base Forte	27
3.6. Sais de Bases Insolúveis	28



5. SOLUÇÃO TAMPÃO	29
5.1. Tampão Máximo	30
5.2. Como Projetar um Tampão	32
5.3. Método para Determinação de pKa de Ácidos Fracos	33
5.4. Tampões Básicos	34
6. TITULAÇÃO	34
6.1. Equipamentos de Laboratório	35
6.2. Curva de PH	36
6.2.1. Ácido Forte com Base Forte	36
6.2.1. Titulação de uma Solução de Ácido Fraco por uma Solução de Base Forte	37
6.3. Indicadores de PH	38
6.3.1. Estrutura Química dos Indicadores de pH	40
7. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS	41
7.1. Gabarito	51
8. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS	52

Apresentação da Aula

Nessa aula, vamos dar sequência ao estudo dos sistemas químicos em Equilíbrio, com ênfase maior nos equilíbrios em meio aquoso, o que abrange:

- A solubilidade de sais;
- O pH de soluções aquosas de ácidos, bases e sais;
- Soluções tampão;
- Titulações.

Equilíbrio Iônico nas Provas do ITA

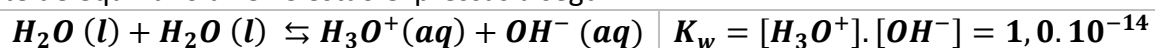
Equilíbrio Iônico é um dos temas mais abordados pela prova do ITA. O ITA cobra questões bastante abrangentes, com um alto nível de profundidade teórica.

Em especial na prova de 2020, foram cobradas 3 questões na 1ª Fase e 1 questão na 2ª Fase. Ano passado, caiu um temporal de questões do assunto.

1. Íons em Meio Aquoso

A água é uma substância bastante polar, o que significa que ela possui uma distribuição de cargas positivas e negativas. Consequentemente, ela tem a possibilidade de interagir eletrostaticamente com outras partículas carregadas.

É por isso que a própria água pura – também conhecida como água destilada – apresenta uma pequena quantidade de íons provenientes da sua auto-ionização. A reação de auto-ionização consiste na transferência de um próton (H^+) de uma molécula de água para outra. A reação e sua respectiva constante de equilíbrio a 25 °C estão expressas a seguir.



A água destilada contém 10^{-7} mol/L de íons H^+ e 10^{-7} mol/L de íons OH^- . Como essa concentração de íons é muito pequena, a água destilada apresenta condutividade elétrica muito baixa à temperatura ambiente.

Outro ponto importante é que, como a água é o principal meio reacional presente nos seres vivos, praticamente todos os processos biológicos são sensíveis à concentração dos íons H^+ e OH^- . As principais formas de medir a concentração desses íons são o pH e o pOH.

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

$$pOH = -\log[OH^-]$$

O pH, também conhecido como **potencial hidrogeniônico**, indica o logaritmo da concentração de íons H^+ . A aplicação do logaritmo faz que uma variação de 1 ponto na escala do pH corresponda a uma variação de 10 vezes na concentração de íons hidrônio (H^+). Assim, de maneira geral, a variação de 1 ponto na escala de pH é considerada uma grande variação.

A constante de auto-ionização da água é expressa por:

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

Pode-se tomar o logaritmo de ambos os lados.

$$-\log K_w = -\log(H^+) - \log(OH^-)$$

Da mesma forma que usa o **p** para representar o $-\log$ no caso do pH ou pOH, também se costuma chamar de **pK_w** o menos logaritmo do **K_w**.

$$pH + pOH = pK_w$$

Na temperatura de 25 °C, tem-se:

$$K_w = 10^{-14} \therefore pK_w = 14$$

Sendo assim, na temperatura de 25 °C, podemos usar a seguinte relação:

$$pH + pOH = 14$$

1.1. Eletrólitos

Os eletrólitos são espécies químicas que, quando dissolvidas em água, liberam íons. Portanto, uma solução eletrolítica é, na verdade, uma solução condutora.

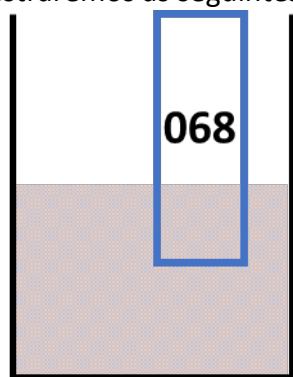
1.1.1. Teste TDS

A presença de eletrólitos em solução é determinada pela medida de **TDS** (total dissolved solids), que pode ser medido por um medidor de condutividade tradicional ou por um aparelho específico.

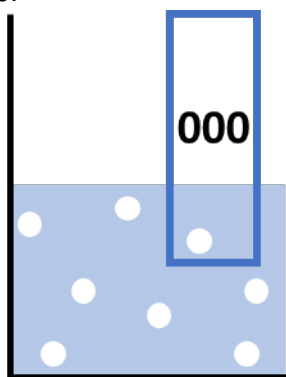
Como o TDS é, essencialmente, um medidor de condutividade, ele não registra:

- Sólidos que não se dissolvem propriamente em água, permanecendo apenas em suspensão, como sais insolúveis que se precipitam. Vale ressaltar que esse tipo de sólido, quando misturado à água a torna turva. A turbidez é um forte indicativo da não-solubilidade.
- Sólidos moleculares que se dissolvem em água, mas não liberam íons, como o açúcar.

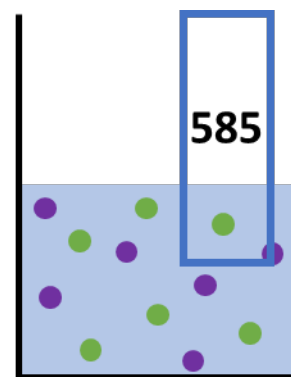
Considere que, em três béqueres diferentes, tenhamos dissolvido em água destilada aproximadamente 0,01 mol/L dos seguintes materiais: areia de aragonita, açúcar e cloreto de sódio. Registraremos as seguintes medidas de TDS.



água + aragonita



água + açúcar



água + NaCl

Figura 1: Ilustrações de Medidas de TDS em diversos sistemas aquosos

A aragonita, constituída predominantemente por carbonato de cálcio, na verdade, não é completamente insolúvel em água. O próprio carbonato de cálcio é ligeiramente solúvel em água. A areia de aragonita também contém outros sais que são ligeiramente solúveis, já que ela não é uma substância pura, mas sim uma mistura. Por isso, haverá um leve desvio na leitura do TDS.

O açúcar, por sua vez, não provocará nenhuma variação na leitura do TDS, haja vista que é uma substância puramente molecular, que não forma íons quando dissolvida em solução aquosa.

No caso da dissolução de cloreto de sódio, por sua vez, qualquer leve adição do sol provocará uma grande subida na leitura de TDS, tendo em vista que o sal é bastante solúvel e se dissocia completamente em água.

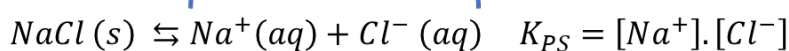
1.1.2. Classificação dos Eletrólitos

Os eletrólitos são classificados em dois grupos:

- **Eletrólitos Fortes ou Iônicos:** são aqueles que, uma vez dissolvidos em água, encontram-se completamente ionizados (100% ionizados).

No caso de um composto iônico, a constante de equilíbrio da sua reação de dissolução, também conhecida como **produto de solubilidade (K_{PS})** contém somente os íons.

o que se dissolve está
100% dissociado

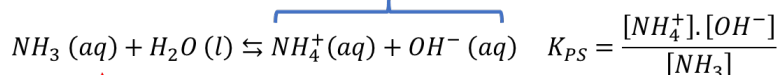


- **Eletrólitos Fracos ou Moleculares:** são aqueles que se dissolvem na forma de moléculas e também na forma de íons.

No caso de eletrólitos fracos, o produto de solubilidade contém, além dos íons, a espécie molecular no denominador. Essa é uma diferença essencial que será muito explorada nas próximas seções.

não se dissolve

dissolvida na forma
de íons

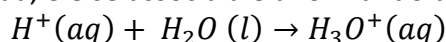


dissolvida na forma
de moléculas

1.2. Algumas Considerações

1.2.1. Íon Ácido

O íon $H^+(aq)$ é muito reativo, por isso, jamais é encontrado em solução na forma isolada. Tão logo encontra uma molécula de água, ele se associa a ela formando um cátion mais estável.



Não há nenhuma diferença em escrever as reações dos ácidos formando simplesmente $H^+(aq)$ ou formando $H_3O^+(aq)$, pois os dois íons exercem efeitos iguais nas soluções em que participam. Também não faz nenhuma diferença calcular o pH como:

$$pH = -\log[H^+] = -\log[H_3O^+]$$

Portanto, você pode ver referências tanto a H^+ como H_3O^+ .

1.2.2. Concentração da Água

Vale lembrar que a água é líquida, portanto, apresenta concentração constante, logo, não aparece nas constantes de equilíbrio.



1.3. Revisão sobre Logaritmos

O logaritmo é a operação inversa da potência. Sua representação sintética é a seguinte.

$$\log_a(b) = x$$

Diagram illustrating the components of the logarithmic expression $\log_a(b) = x$:

- \log : logaritmo
- a : base
- (b) : logaritmando

Equation showing the relationship between logarithmic and exponential forms:

$$\log_a(b) = x \leftrightarrow a^x = b$$

O logaritmo de **b** na base **a** é o número ao qual se deve elevar **a**, de modo a obter **b**. Vejamos alguns exemplos:

$$\begin{aligned} \log_2 4 &= 2, \text{ porque } 2^2 = 4 \\ \log_3 81 &= 4, \text{ porque } 3^4 = 81 \\ \log_5 (0,04) &= -2, \text{ porque } 5^{-2} = 0,04 \end{aligned}$$

Essa operação só existe mediante duas condições:

- **Base Positiva e diferente de 1:** $0 < a \neq 1$. O logaritmo só pode ser calculado nas bases em que se fala da operação de potenciação.
- **Logaritmando Positivo:** $b > 0$. O resultado da exponencial é sempre positivo, portanto, não se pode tirar logaritmo de número que não seja positivo.

As duas bases mais importantes no logaritmo são:

- **Base 10:** quando a base é omitida, supõe-se que o logaritmo é de base 10. Sendo assim:

$$\log 100 = 2, \text{ porque } 10^2 = 100$$

- **Número de Euler:** também representado pela expressão **ln**.

1.3.1. Propriedades dos Logaritmos

Algumas propriedades interessantes do logaritmo que podemos ter em mente.

- **Logaritmo do Produto:** é igual à soma de logaritmos

$$\log_a(bc) = \log_a b + \log_a c$$

Vejamos um exemplo.

$$\log_2(32) = \log_2(4 \cdot 8)$$

Podemos calcular todos os logaritmos envolvidos.

$$\log_2(32) = 5, \text{ porque } 2^5 = 32$$

$$\log_2(4) = 2, \text{ porque } 2^2 = 4$$

$$\log_2(8) = 3, \text{ porque } 2^3 = 8$$

Agora, podemos testar a propriedade.

$$5 = \log_2 4 + \log_2 8 = 2 + 3 \text{ (ok)}$$

- **Logaritmo da Potência:** é igual ao logaritmo multiplicado pelo expoente

$$\log_a(b^n) = n \cdot \log_a(b)$$

Vejamos mais um exemplo.

$$\log_2(4^3) = 3 \cdot \log_2(4) = 3 \cdot 2 = 6$$

Também poderíamos ter calculado diretamente.

$$\log_2(4^3) = \log_2(64) = 6, \text{ porque } 2^6 = 64$$

- **Mudança de Base:** é igual à razão de logaritmos em uma base arbitrária

$$\log_b(a) = \frac{\log_c(a)}{\log_c(b)}$$

Essa propriedade é muito interessante, porque os logaritmos na base 10 são tabelados. Com base neles, podemos obter qualquer logaritmo em qualquer base.

Por exemplo, sabemos que $\log 2 = 0,3$ e que $\log 3 = 0,48$. Com base nisso, podemos obter $\log_2 3$?

A resposta é que sim. Basta aplicar a propriedade de mudança de base para a base 10.

$$\log_2 3 = \frac{\log 3}{\log 2} = \frac{0,48}{0,3} = \frac{4,8}{3} = 1,6$$

2. Produto de Solubilidade de Eletrólitos Fortes

Os eletrólitos fortes são, essencialmente, os sais e os hidróxidos de metais.

2.1. Produto de Solubilidade de Sais

Os sais são compostos iônicos que se dissolvem em água. O seu produto de solubilidade corresponde à constante de equilíbrio da reação de dissolução

Tabela 1: Produto de Solubilidade em água para alguns sais a 25°C

Sal	Coefficiente de Ação de Massas	Produto de Solubilidade
CaSO_4	$Q_{PS} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$K_{PS} = 9 \cdot 10^{-6}$
Ca(OH)_2	$Q_{PS} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$	$K_{PS} = 4 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$Q_{PS} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	$K_{PS} = 2 \cdot 10^{-29}$
BaSO_4	$Q_{PS} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$K_{PS} = 1 \cdot 10^{-10}$
Al(OH)_3	$Q_{PS} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	$K_{PS} = 1 \cdot 10^{-33}$
AgCl	$Q_{PS} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	$K_{PS} = 1,7 \cdot 10^{-10}$

2.1.1. Solubilidade em Água Pura

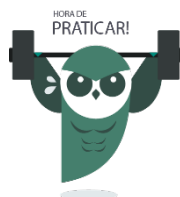
Para calcular a solubilidade em água pura de um sal a partir do seu K_{PS} , é preciso levar em conta a tabela estequiométrica corresponde à dissolução.

O caso mais simples envolve um sal formado por um único cátion e um único ânion com cargas de mesma magnitude.

“x” indica o quanto
do sal se dissolve

	$CaSO_4(s)$	\rightarrow	$Ca^{2+}(aq)$	+	$SO_4^{2-}(aq)$
início	—		0		0
reage	x		x		x
equilíbrio	—		x		x

Essa linha sempre segue a
proporção estequiométrica



1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule a solubilidade do sulfato de bário em água a 25 °C em gramas por litro.

Dado: $K_{PS} = 1,0 \cdot 10^{-10}$. Massas Molares: Ba = 137 u, O = 16 u, S = 32 u.

Comentários

Como só existe sulfato de bário em solução, pode-se afirmar que cada x mol/L de sal gera x mol/L de Ba^{2+} e x mol/L de SO_4^{2-} . Considere a equação da dissolução desse sal.

	$BaSO_4(s)$	\rightleftharpoons	$Ba^{2+}(aq)$	+	$SO_4^{2-}(aq)$
Início	—		0		0
reage	x		x		x
equilíbrio	—		x		x

$$K_{PS} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{PS} = x \cdot x = x^2 = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$x = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

A solubilidade em gramas pode ser obtida multiplicando pela massa de fórmula do sal que é:

$$M_{BaSO_4} = 1.137 + 1.32 + 4.16 = 233$$

$$S = n_{BaSO_4} \cdot M_{BaSO_4} = 10^{-5} \cdot 233 \text{ g/L} = 23,3 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

Uma das principais aplicações práticas do sulfato de bário é como agente de contraste em radiografias.

Gabarito: 233 µg/L

2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule a solubilidade do fosfato de cálcio em água a 25 °C em gramas por litro.

Dado: $K_{PS} = 2,0 \cdot 10^{-29}$. Massas Molares: Ca = 40 u, P = 31 u, O = 16 u.

Comentários

Devido à estequiometria do sal, para cada x mol de sal dissolvidos, tem-se $3x$ mol de Ca^{2+} e $2x$ mol de PO_4^{3-} .

	$Ca_3(PO_4)_2$	\rightleftharpoons	$3 Ca^{2+}(aq)$	+	$2 PO_4^{3-}(aq)$
Início	—		0		0
reage	x		$3x$		$2x$
equilíbrio	—		x		x

Aplicando a expressão do produto de solubilidade.

$$\begin{aligned}
 K_{PS} &= [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 2 \cdot 10^{-29} \\
 (3x)^3 \cdot (2x)^2 &= 108x^5 = 2 \cdot 10^{-29} \\
 x^5 &= \frac{2}{108} \cdot 10^{-29} = \frac{20}{108} \cdot 10^{-30} \\
 x &= \sqrt[5]{\frac{20}{108} \cdot 10^{-30}} = \sqrt[5]{\frac{20}{108} \cdot 10^{-6}} \cong 0,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

Podemos, agora, calcular a massa molar do sal.

$$M_{Ca_3(PO_4)_2} = 3 \cdot 40 + 2 \cdot [1 \cdot 31 + 4 \cdot 16] = 120 + 2 \cdot (32 + 24) = 120 + 112 = 232 \text{ g/mol}$$

Ao multiplicar a solubilidade molar pela massa molar do sal, chega-se à solubilidade em massa.

$$\therefore S = x \cdot M_{Ca_3(PO_4)_2} = 0,71 \cdot 10^{-5} \cdot 232 = 165 \cdot 10^{-5} = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 1,65 \text{ mg/L}$$

É interessante observar que, embora o produto de solubilidade do fosfato de cálcio seja bem menor que o do sulfato de bário, as solubilidades molares são muito próximas. Isso acontece devido à diferença de estequiometria entre os dois sais.

Gabarito: 1,65 mg/L

2.1.2. Efeito do Íon Comum

Na grande maioria das situações práticas, não se dissolve um sal na água pura, mas normalmente em uma solução que já contém outros sais.

Sempre que um sal for dissolvido em uma solução que já contém algum dos seus íons, a sua solubilidade diminui.



3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O béquer A contém 500 mL de uma solução saturada de sulfato de bário ($K_{PS} = 1.10^{-10}$). Já o béquer B contém 500 mL de uma solução 0,2 mol/L de sulfato de zinco. Ao misturar os dois recipientes, calcule a quantidade em massa do precipitado e a concentração final de íons Ba^{2+} na mistura.

Dado: massa molar do sulfato de bário $M_{BaSO_4} = 233,4 \text{ g/mol}$.

Comentários

A solubilidade do sulfato de bário já foi calculada e vale 10^{-5} mol/L , portanto o béquer A contém 5.10^{-6} mol do sal. É importante notar que, ao misturar os dois béqueres, ocorre uma diluição das duas amostras, portanto, na amostra final:

$$[ZnSO_4] = 0,1 \text{ mol/L}$$

Pode-se considerar que a quantidade de íons sulfato provenientes do sulfato de bário é pequena em relação à quantidade fornecida pelo sulfato de zinco, uma vez que a solubilidade do primeiro sal é bem menor. Dessa forma, tem-se:

$$[SO_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol/L}$$

Mas o produto de solubilidade deve permanecer constante, portanto:

$$K_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] \cdot 0,1 = 1.10^{-10}$$

$$[Ba^{2+}] = 10^{-9} \text{ mol/L}$$

A solução original continha 5.10^{-6} mol de Ba^{2+} que foram reduzidos a 10^{-9} mol . Portanto, o precipitado é:

$$x = 5.10^{-6} - 10^{-9} \cong 5.10^{-6} \text{ mol}$$

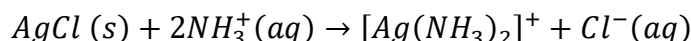
$$m = 5.10^{-6} \cdot 233,4 \text{ g} = 1,17 \text{ g}$$

Gabarito: 1,17 g

2.1.3. Efeito Quelante

Se, por um lado, o efeito do íon comum provoca uma redução na solubilidade de um sal, o efeito quelante permite o aumento quantidade da substância a ser dissolvida.

O caso mais conhecido é a amônia, que aumenta a solubilidade do cloreto de prata, por meio da seguinte reação.

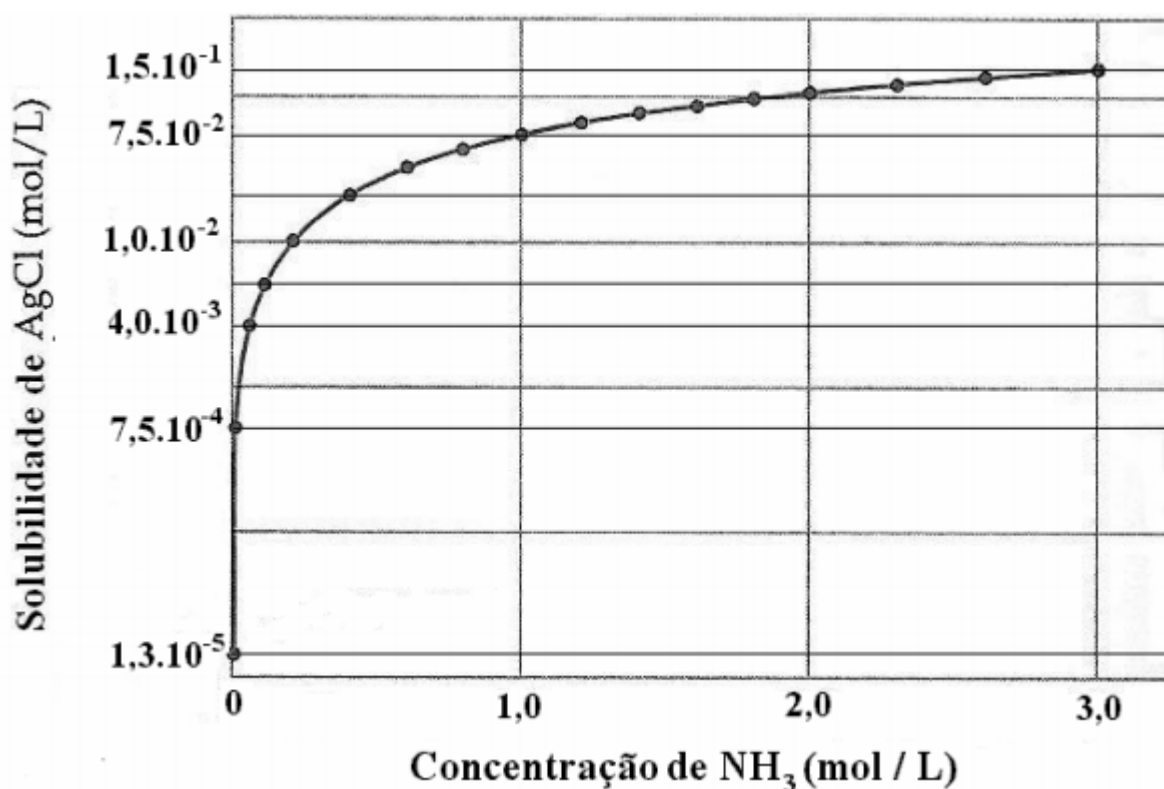


É importante destacar que o aumento de solubilidade, nesse caso, se deve à conversão dos íons Ag^+ , que formam um sal insolúvel, em íons $Ag(NH_3)_2^+$, que formam um sal solúvel. Porém, vale lembrar que a adição de amônia **não altera o produto de solubilidade do cloreto de prata**.



4. (IME – 2010)

O gráfico abaixo representa a solubilidade do $AgCl$ em solução de amônia. A uma solução 3 M de amônia, adiciona-se cloreto de prata em excesso, formando o complexo $[Ag(NH_3)_2]^+$. Desprezando a formação de hidróxido de prata e considerando que todo o experimento é realizado a 25 °C, mesma temperatura na qual os dados do gráfico foram obtidos, calcule a concentração de Ag^+ em solução.



Comentários

Na ausência de amônia, a solubilidade do cloreto de prata é de apenas $1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Podemos considerar a reação de dissolução desse sal.

	$AgCl(s)$	\rightleftharpoons	$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
Início	—		0		0

Reage	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
equilíbrio	—	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Como a solução é saturada, podemos obter o produto de solubilidade do sal

$$K_{PS} = [Ag^+][Cl^-] = (1,3 \cdot 10^{-5}) \cdot (1,3 \cdot 10^{-5}) = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

Consideremos a reação de dissolução do cloreto de prata na presença de amônia.

	$AgCl(s) + NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$	
Início	—	0
Reage	0,15	0,15
equilíbrio	—	0,15

Observe que a concentração de íons cloreto aumentou significativamente. Porém, como o produto de solubilidade deve permanecer constante, podemos escrever:

$$K_{PS} = [Ag^+][Cl^-] = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+] \cdot 0,15 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

$$\therefore [Ag^+] = \frac{1,69 \cdot 10^{-10}}{0,15} = 11,3 \cdot 10^{-10} = 1,13 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Gabarito: $1,13 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

2.2. Produto de Solubilidade de Hidróxidos de Metais

Aqui, vamos falar sobre o cálculo de pH em uma solução de hidróxido de metal. Primeiramente, devemos verificar se toda a quantidade misturada do hidróxido foi completamente dissolvida. Façamos o seguinte procedimento.



5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine o pH de uma solução 0,040 g/L de hidróxido de sódio em água a 25 °C.

Dados: Na = 23 u, O = 16 u, H = 1 u.

Comentários

Como não foi fornecido nenhum dado sobre a solubilidade do hidróxido de sódio (NaOH), consideraremos que ele está inteiramente dissolvido. Essa suposição é bastante razoável, porque é uma das bases mais solúveis em água.

Primeiramente devemos converter a concentração fornecida em gramas por litro para a concentração molar, o que é feito dividindo pela massa molar.

$$M_{NaOH} = 1.23 + 1.16 + 1.1 = 40 \text{ g/mol}$$

$$[NaOH] = \frac{0,040}{40} = 0,001 \text{ mol/L} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Como o hidróxido de sódio libera 1 OH⁻ por fórmula, podemos extrair a concentração do íon.

$$[OH^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Podemos extrair o pOH aplicando o menos logaritmo.

$$pOH = -\log(10^{-3}) = -(-3) = 3$$

Por fim, devemos nos lembrar da importantíssima relação entre pH e pOH.

$$pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH = 14 - 3 = 11$$

Gabarito: 11

É interessante saber que, quando a concentração de uma solução aquosa de hidróxido de sódio ou de qualquer outra base monobase forte for uma potência de 10, o pOH pode ser facilmente calculado de cabeça. Para isso, é também necessário que seja uma potência de 10 muito superior à concentração dos íons na água pura (10⁻⁷ mol/L).

Concentração	pOH	pH
1 mol/L	0	14
10 ⁻¹ mol/L	1	13
10 ⁻² mol/L	2	12
10 ⁻³ mol/L	3	11
10 ⁻⁴ mol/L	4	10
10 ⁻⁵ mol/L	5	9

6. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine o pH de uma solução 0,01 mol/L de hidróxido de cálcio em água.

Dado: log 2 = 0,30.

Comentários

Como o hidróxido de cálcio tem duas hidroxilas na sua fórmula, a concentração de íons OH⁻ é maior que 0,01 mol/L.

	$Ca(OH)_2(s)$	\rightleftharpoons	$Ca^{2+}(aq)$	+	$2 OH^-(aq)$
Início	0,01		0		0

Reage	0,01		0,01		0,02
Equilíbrio	—		0,01		0,02

Tomemos o logaritmo.

$$\log([OH^-]) = \log(0,02) = \log(2 \cdot 10^{-2}) = 0,30 - 2 = -1,70$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 1,70$$

Utilizando a relação entre pH e pOH, segue que:

$$pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH = 14 - 1,70 = 12,30$$

Gabarito: 12,30

7. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine o pH de uma solução saturada de hidróxido de magnésio em água.

Dados: $K_B = 1,8 \cdot 10^{-11}$; $\log 4,5 = 0,66$; $\log 2 = 0,30$.

Comentários

Primeiramente, precisamos determinar a solubilidade do hidróxido de magnésio com base na sua reação de dissolução e no seu produto de solubilidade.

	$Mg(OH)_2(s)$	\rightleftharpoons	$Mg^{2+}(aq)$	+	$2 OH^-(aq)$
Início	—		0		0
Reage	x		x		$2x$
Equilíbrio	—		x		$2x$

Na solução saturada, tem-se que o coeficiente de ação de massas é igual à constante de equilíbrio.

$$K_{PS} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11} = 18 \cdot 10^{-12}$$

$$x \cdot (2x)^2 = 18 \cdot 10^{-12}$$

$$4x^3 = 18 \cdot 10^{-12}$$

$$x^3 = \frac{18}{4} \cdot 10^{-12} = 4,5 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt[3]{4,5 \cdot 10^{-12}} = \sqrt[3]{4,5} \cdot 10^{-4}$$

Agora, podemos extrair a concentração de íons hidroxila.

$$[OH^-] = 2x = 2 \cdot \sqrt[3]{4,5} \cdot 10^{-4}$$

Calculemos o pH.

$$\log(OH^-) = 0,30 + \frac{1}{3} \cdot 0,66 - 4 = 0,30 + 0,22 - 4 = -3,48$$

$$\therefore pOH = 3,48$$

Por fim, podemos utilizar a regra de que a soma do pH com o pOH é igual a 14.

$$pH + pOH = 14 \therefore pH = 14 - 3,48 = 10,52$$

Gabarito: 10,52

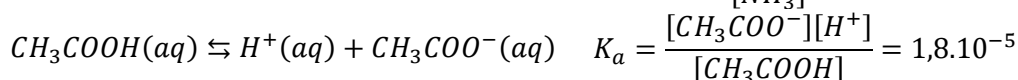
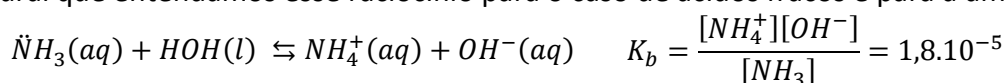
3. Constante de Acidez

Os eletrólitos moleculares incluem:

- Ácidos. Por exemplo: CH_3COOH , HCN , HCl ;
- Amônia (NH_3);
- Bases orgânicas derivadas da amônia. Por exemplo: $CH_3 - CH_2 - \dot{N}H_2$.

Eles são considerados **eletrólitos fracos**, porque podem se dissolver na forma de moléculas. Sendo assim, nem tudo o que se dissolve está 100% dissociado.

É natural que entendamos esse raciocínio para o caso de ácidos fracos e para a amônia.

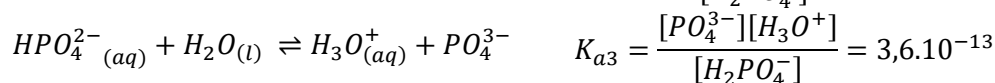
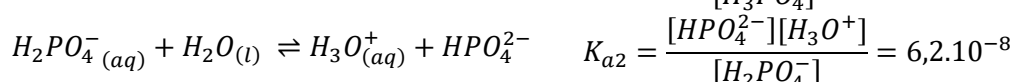
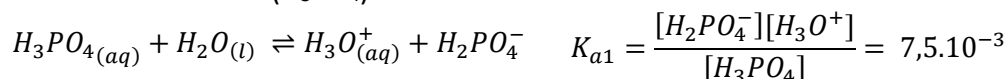


Quanto maior a constante de acidez, maior será o **grau de ionização do ácido** em solução aquosa. Perceba, portanto, que a Constante de Acidez (ou de Basicidade, no caso de bases fracas) não se relaciona com a solubilidade, mas sim com a força ácida.

Tabela 2: Comparativo sobre Produto de Solubilidade e Constante de Acidez

Produto de Solubilidade	Constante de Acidez (ou de Basicidade)
Eletrólitos Fortes (compostos iônicos)	Eletrólitos Fracos (compostos moleculares)
Indica a solubilidade em água	Indica o grau de ionização

Outro ponto que podemos destacar é que os poliacídios, ou seja, os ácidos que possuem vários hidrogênios ionizáveis, possuem uma constante de ionização para cada hidrogênio. Sendo assim, os diácidos possuem duas constantes de ionização; os triácidos possuem três constantes de ionização. Considere o caso do ácido fosfórico (H_3PO_4).



Como as constantes de ionização podem ser números muito pequenos, é também comum fornecê-las na forma logarítima (**pK_a**). De forma semelhante ao pH, o pK_a é definido como o menos logaritmo da constante de ionização.

$$pK_a = -\log K_a$$

Quanto maior a constante de ionização, menor o valor de **pK_a**. Portanto, quanto menor o **pK_a**, mais forte será o ácido. Em geral, chamamos de fortes os ácidos que possuem **pK_a < 0**.

Tabela 3: Exemplos de Constantes de Ionização

Ácido	Nome	pK _a
HCl	Ácido Clorídrico	-7,0
H₂SO₄	Ácido Sulfúrico	-3,9 (pK _{a1}) 2,0 (pK _{a2})
C₆H₅SO₃H	Ácido benzenossulfônico	-2,8
HNO₃	Ácido Nítrico	-1,4

CH_3COOH	Ácido acético	4,75
HCN	Ácido Cianídrico	9,21
C_6H_5OH	Fenol	10,0

3.1. Cálculo de pH de Soluções de Ácidos Fortes

No caso de monoácidos fortes, o cálculo do pH é relativamente simples. Vamos considerar que a concentração do ácido será aproximadamente igual à concentração de íons $[H^+]$.

Dessa maneira, o pH será simplesmente o menos logaritmo da concentração do ácido.

Concentração	pH
1 mol/L	0
10^{-1} mol/L	1
10^{-2} mol/L	2
10^{-3} mol/L	3
10^{-4} mol/L	4
10^{-5} mol/L	5



8. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine a concentração de moléculas HCl (aq) em uma solução $0,01 \text{ mol/L}$ do ácido, considerando que o ácido esteja quase 100% ionizado.

Dados: $pK_a = -7,0$.

Comentários

Considere a reação de dissolução do ácido clorídrico (HCl).

	$HCl(aq)$	+	$HOH(aq)$	\rightarrow	$H_3O^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
Início	0,01		—		0		0
Reage	$\sim 0,01$		—		$\sim 0,01$		$\sim 0,01$
Equilíbrio	x				$\sim 0,01$		$\sim 0,01$

Deixamos no equilíbrio uma pequena concentração x de moléculas de HCl (aq) que não reagiram. Essa concentração é muito pequena em relação a $0,01 \text{ mol/L}$, portanto, podemos considerar que a concentração de íons $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01$.

Vamos escrever a equação da constante de equilíbrio.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$

Para calcular o seu valor numérico, devemos considerar o pK_a .

$$\text{pK}_a = -\log K_a = -7$$

$$\log K_a = 7$$

$$\therefore K_a = 10^7$$

Substituindo na expressão da constante de equilíbrio, temos:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = 10^7$$

$$\frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{x} = 10^7$$

$$\therefore x = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{10^7} = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Sendo assim, a concentração de moléculas HCl (aq) em uma solução do ácido é realmente muito pequena, de modo que podemos considerá-la desprezível.

Gabarito: 10^{-11} mol/L

3.2. Cálculo de pH de Soluções de Ácidos Fracos

Quando a constante de ionização do ácido é muito pequena, geralmente se considera que a quantidade do ácido ionizado é muito menor que a sua concentração original.

Com base nisso, existe uma aproximação conhecida como Lei da Diluição de Ostwald.

Considerando que o ácido seja fraco, o seu grau de ionização é muito pequeno, ou seja, $\alpha \ll 1$, temos que $(1 - \alpha \cong 1)$. Portanto:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} M \cong \alpha^2 M$$

Um fato interessante que podemos notar a partir dessa expressão é que o **grau de ionização não é constante** para um ácido fraco. Em vez disso, ele é, de forma aproximada, inversamente proporcional à raiz quadrada da sua concentração molar.

Com base nessa expressão, podemos ainda desenvolver um pouco mais. A concentração de íons H^+ pode ser obtida como o produto do grau de ionização pela concentração molar. Dessa forma, temos:

$$K_a = \alpha^2 M = \frac{\alpha^2 M^2}{M} = \frac{[\text{H}^+]^2}{M} \therefore [\text{H}^+]^2 = K_a M$$

Essa é uma expressão muito interessante. Podemos inclusive recorrer a ela diretamente nas questões sobre pH de soluções de ácidos fracos.



9. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine o pH de uma solução 0,18 mol/L de ácido acético.

Dados: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\log 18 = 1,25$

Comentários

Consideremos a equação da ionização do ácido acético.

	$CH_3COOH(aq)$	+	$HOH(aq)$	\rightleftharpoons	$H_3O^+(aq)$	+	$CH_3COO^-(aq)$
Início	M		—		0		0
Reage	αM		—		αM		αM
Equilíbrio	$(1 - \alpha)M$				αM		αM

Vamos escrever a sua constante de ionização.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(\alpha M) \cdot (\alpha M)}{(1 - \alpha)M} = \frac{\alpha^2 M}{(1 - \alpha)}$$

Considerando que o grau de ionização seja muito baixo, ou seja, $\alpha \ll 1$, temos:

$$\begin{aligned} K_a &\cong \alpha^2 \cdot 0,18 = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ \therefore \alpha^2 &= \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,18} = 10^{-4} \\ \therefore \alpha &= 10^{-2} = 0,01 \end{aligned}$$

Dessa maneira, temos que:

$$[H_3O^+] = \alpha M = 0,01 \cdot 0,18 = 1,8 \cdot 10^{-3} = 18 \cdot 10^{-4}$$

Extraindo o pH, temos:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(18 \cdot 10^{-4}) = 4 - \log(18) = 4 - 1,25 = 2,75$$

Gabarito: 2,75

4. pH de Soluções Salinas

O termo neutralização de um ácido por uma base dá a entender que as soluções salinas são sempre neutras. No entanto, muitas soluções salinas não apresentam necessariamente pH neutro.

Na Tabela 4, apresentamos um esquema em que mostramos que a hidrólise de ânions derivados de ácidos libera o íon hidróxido (OH^-) e que a hidrólise de cátions de bases libera o íon hidrônio (H_3O^+).

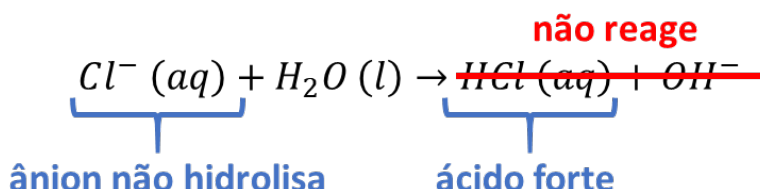
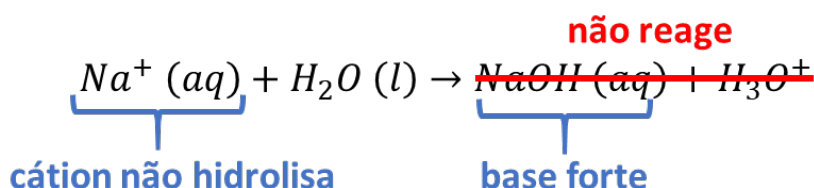
Tabela 4: Hidrólise de íons derivados de ácidos e bases

Hidrólise de ânions de ácidos	$X^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow HX(aq) + OH^-(aq)$
Hidrólise de cátions de bases	$B^+(aq) + H_2O(l) \rightarrow BOH(aq) + H_3O^+(aq)$

Portanto, sempre que o ânion do ácido hidrolisar, ele produzirá uma solução mais alcalina. De modo contrário, quando o cátion da base hidrolisar, produzirá uma solução mais ácida.

3.1. Sal de Ácido Forte e Base Forte

Uma solução aquosa de um sal normal de ácido forte e base forte apresentará sempre pH neutro, exatamente o mesmo da água pura. Na temperatura de 25 °C, o pH será sempre igual a 7. A razão para isso é que nem o cátion nem o ânion hidrolisam. Tomemos como exemplo o cloreto de sódio (NaCl). Nesse caso, o cátion (Na^+) é derivado de uma base forte (NaOH), enquanto o ânion (Cl^-) é derivado de um ácido forte (HCl). Portanto, nenhum dos dois hidrolisa.



O íon sódio (Na^+) não hidrolisa, porque, se o fizesse, produziria o hidróxido de sódio (NaOH), que é uma base forte. Por ser uma base forte, o hidróxido de sódio está sempre 100% dissociado, portanto, ficaria na solução somente na forma iônica, ou seja, Na^+ .

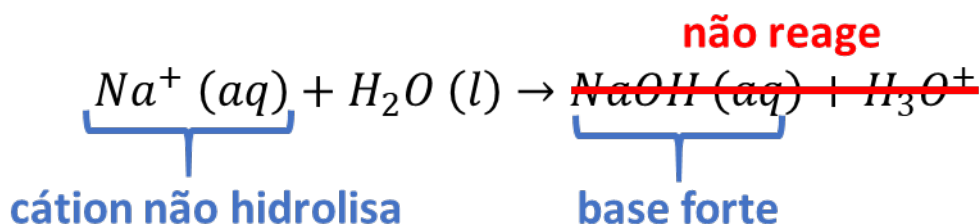
Analogamente, se o íon cloreto (Cl^-) hidrolisasse, ele produziria o ácido clorídrico (HCl). Porém, o ácido clorídrico é um ácido forte, ele se encontra em solução 100% dissociado na forma de íons, ou seja, na forma de íon cloreto (Cl^-).

Sendo assim, como nenhum dos íons sofre reações, não há liberação nem de (H^+) nem de (OH^-). Portanto, a dissolução do sal não promove alteração no pH da água.

3.2. Sal de Ácido Fraco e Base Forte

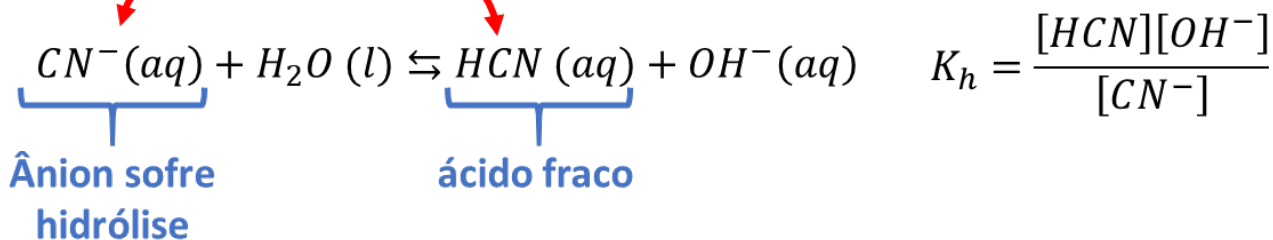
Tome como exemplo o cianeto de sódio (NaCN). Nesse caso, a solução será alcalina.

O cátion da base é o íon sódio (Na^+) que não hidrolisa, porque é o cátion correspondente a uma base forte, como visto anteriormente.



O ânion do ácido sofre hidrólise, porque forma um ácido fraco.

equilíbrio entre as duas formas



Como o ácido cianídrico (HCN) é um ácido fraco, é realmente de se esperar que ele exista em solução como um equilíbrio da forma molecular (HCN) com a forma iônica (CN⁻). A constante de equilíbrio para essa reação é denominada **constante de hidrólise do íon cianeto**, que se relaciona com a constante de acidez do ácido corresponde pela seguinte expressão:

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

Para calcular o pH de uma solução salina, podemos recorrer à Lei de Ostwald. Nesse caso, como a hidrólise do sal libera íons OH⁻, teríamos:

$$[OH^-]^2 = K_h \cdot M = \frac{K_w}{K_a} \cdot M$$



10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule o pH de uma solução 1 mol.L⁻¹ de NaCN.

Dados: K_a = 4.10⁻¹⁰; K_w = 10⁻¹⁴; log 2 = 0,30

Comentários

O cianeto de sódio é um sal de um ácido fraco e uma base forte. Portanto, somente o íon corresponde ao ácido hidrolisa.

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = \frac{100 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-10}} = 25 \cdot 10^{-6}$$

Podemos escrever a tabela estequiométrica correspondente à reação estudo.

	CN ⁻	+	H ₂ O	→	OH ⁻	+	HCN
Início	1,0		—		0		0

Reage	x		—		x		x
Equilíbrio	$1 - x$		—		x		x

Substituindo os valores da tabela estequiométrica na constante de hidrólise calculada, temos:

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{x^2}{1-x} = 25 \cdot 10^{-6}$$

Como o valor da constante de hidrólise é muito pequeno, podemos assumir que o valor de x é muito pequeno, já que ele está no numerador. Logo, $1 - x \cong 1$, portanto:

$$x^2 = 25 \cdot 10^{-6} \therefore x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Portanto, a concentração de íons hidroxila é:

$$x = [OH^-] = 5 \cdot 10^{-3}$$

A partir da concentração de íons hidroxila

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12}$$

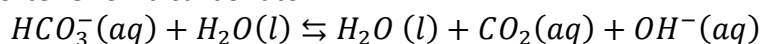
$$pH = -\log(2 \cdot 10^{-12}) = -(\log(2) - 12) = 11,7$$

Portanto, a solução é básica.

Gabarito: 11,7

Um caso interessante de sal desse tipo é o bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), que poderia também ser chamado de **carbonato ácido de sódio**, é um sal ácido. Porém, um de seus usos mais conhecidos é como **antiácido estomacal**. Como pode isso?

O que acontece é que, na verdade, esse sal é de hidrólise alcalina, porque é formado por um sal de ácido fraco e base forte. O íon bicarbonato.

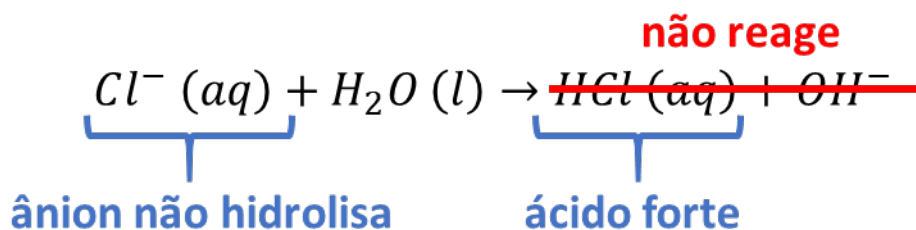


Devido à hidrólise do íon bicarbonato, a solução é alcalina.

3.3. Sal de Ácido Forte e Base Fraca

Nesse caso, a solução é ácida, uma vez que o cátion da base sofre hidrólise. Considere, por exemplo, a dissolução de cloreto de amônio (NH_4Cl).

O ânion cloreto não sofre hidrólise, tendo em vista que formaria o ácido clorídrico (HCl).



de modo análogo ao que havíamos deduzido anteriormente para os sais de ácidos fracos.

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

Dessa maneira, o cálculo do pH de uma solução de ácido forte e base fraca é muito semelhante ao que fazíamos no caso de sal de ácido fraco e base forte. A diferença principal é apenas que calculamos diretamente a concentração de íons $[H_3O^+]$. Pela Lei de Ostwald, teríamos:

$$[H_3O^+]^2 = K_h \cdot M$$



11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule o pH de uma solução 0,11 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio (NH₄Cl)

Dados: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 10^{-14}$; $\log 2 = 0,30$

Comentários

O cloreto de amônio é um sal de um ácido forte e uma base fraca. Portanto, somente o íon corresponde ao ácido hidrolisa.

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightarrow NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{10 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-8}$$

Podemos escrever a tabela estequiométrica correspondente à reação estudo.

	NH_4^+	+	H_2O	→	NH_3	+	H_3O^+
Início	0,1		—		0		0
Reage	x		—		x		x
Equilíbrio	$0,1 - x$		—		x		x

Substituindo os valores da tabela estequiométrica na constante de hidrólise calculada, temos:

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 5 \cdot 10^{-8}$$

Como o valor da constante de hidrólise é muito pequeno, podemos assumir que o grau de ionização é muito pequeno. Logo, $0,1 - x \cong 1$, portanto:

$$x^2 = 5 \cdot 10^{-8}$$

Portanto, a concentração de íons hidrônio é:

$$[H_3O^+]^2 = 5 \cdot 10^{-8}$$

Como precisamos calcular o pH, observe que não foi dado o logaritmo de 5. Portanto, é mais conveniente escrever a concentração da seguinte forma:

$$[H_3O^+]^2 = 5 \cdot 10^{-8} = \frac{10^{-9}}{2} = \frac{1}{2 \cdot 10^9}$$

Em vez de tirar a raiz quadrada, podemos utilizar as propriedades do logaritmo. O logaritmo da raiz quadrada é igual à metade do logaritmo. Sendo assim.

$$pH = -\log[H_3O^+] = \frac{1}{2}[2 \cdot 10^9] = \frac{1}{2}[0,30 + 9] = \frac{9,30}{2} = 4,15$$

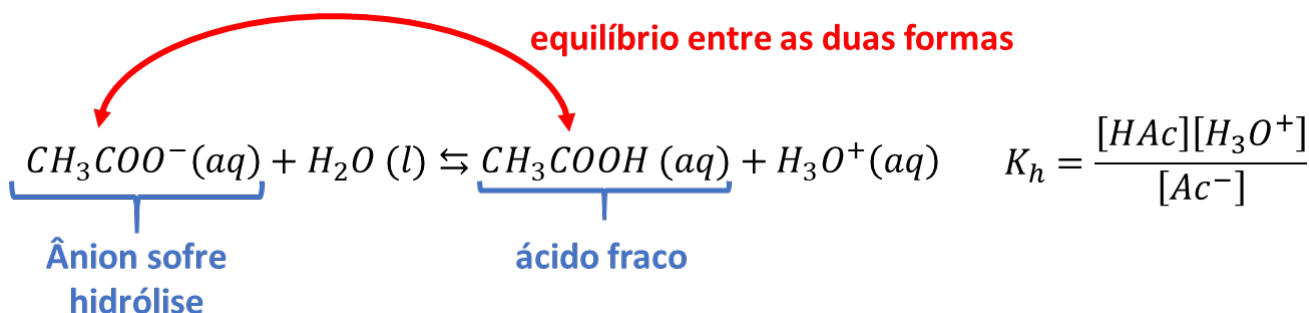
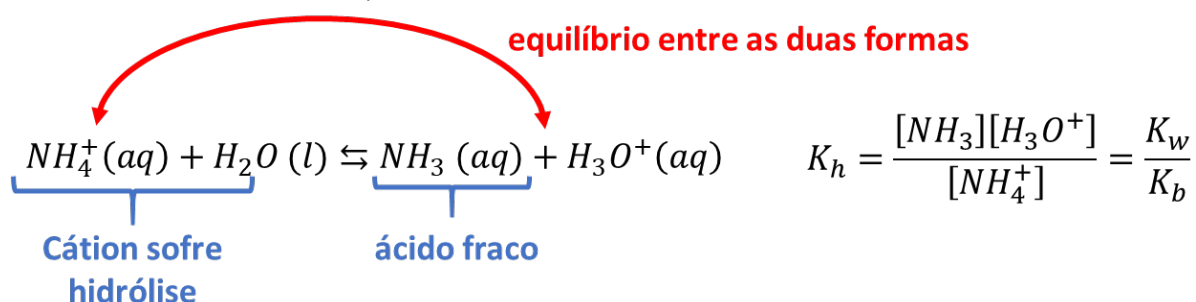
Portanto, a solução é ácida.

Gabarito: 4,15

3.4. Sal de Ácido Fraco e Base Fraca

Esse é o caso mais complicado, até porque, de maneira geral, a solução exata requer trabalho algébrico bastante sofisticado.

Tome o caso do acetato de amônio ($CH_3COO^-NH_4^+$). Esse sal é formado por um cátion de base fraca e um ânion de ácido fraco. Portanto, ambos os íons hidrolisam.



Nesse caso, é possível provar que a concentração de íons H_3O^+ independe da concentração da solução e pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$[H_3O^+]^2 = K_w \cdot \frac{K_a}{K_b}$$

$$\therefore [H_3O^+] = \sqrt{K_w \cdot \frac{K_a}{K_b}}$$



12. (IME – 2008)

Calcule o pH de uma solução aquosa 0,5 molar de NH_4CN . As constantes de ionização são $K_{\text{HCN}} = 7 \cdot 10^{-10}$ e $K_{\text{NH}_3} = 1,75 \cdot 10^{-5}$. O produto iônico da água é $K_w = 10^{-14}$. Considere que, no equilíbrio, as concentrações dos íons $[\text{NH}_4^+]$ e $[\text{CN}^-]$ são iguais.

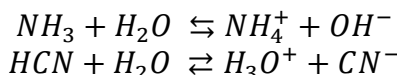
Comentários

Na época (meu ano de vestibular), foi considerada uma questão muito difícil. Porém, bastava o aluno estar atento às definições de constantes de acidez e basicidade e à dica dada pelo próprio enunciado.

Além disso, o aluno não pode supor nenhuma relação entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e as concentrações do cátion e do ânion, porque cada um deles tem sua contribuição para a acidez da solução salina.

Seja $x = [\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-]$ e $y = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Então, a concentração $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{y}$.

As reações de ionização da amônia e do cianeto são:



	NH_3	H_2O	NH_4^+	OH^-
Início	0		0,5	
Reage	$0,5 - x$		$0,5 - x$	
Equilíbrio	$0,5 - x$		x	$\frac{10^{-14}}{y}$

	HCN	H_2O	CN^-	H_3O^+
Início	0		0,5	
Reage	$0,5 - x$		$0,5 - x$	
Equilíbrio	$0,5 - x$		x	y

Portanto:

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x}{0,5 - x} \cdot \frac{10^{-14}}{y}$$

$$K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{yx}{0,5 - x}$$

Então:

$$\frac{K_{\text{NH}_3}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{y^2}$$

$$y^2 = 10^{-14} \cdot \frac{7 \cdot 10^{-10}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-14-10+5}$$

$$y = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-\frac{19}{2}}$$

$$\text{pH} = -\log(y) = -(-9,5 + 0,3) = 9,2$$

Gabarito: 9,2

3.1. Entropia

A entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema. Ela é definida em termos da Mecânica Quântica em termos do número de possíveis microestados existentes.

Um micro estado é uma possível organização do sistema. Por exemplo, no caso de um sistema gasoso.

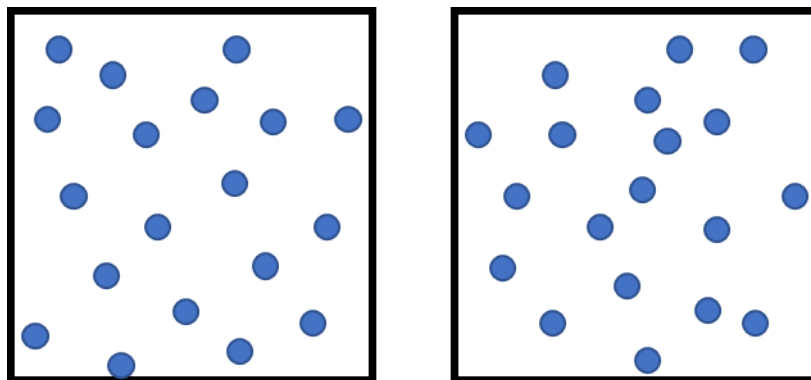


Figura 2: Dois exemplos de microestados diferentes para um sistema gasoso

As duas representações ilustradas na Figura 2 são dois microestados diferentes, pois contêm o mesmo número de moléculas em um mesmo espaço, porém, elas estão organizadas de formas diferentes.

Cada um deles tem uma probabilidade p_i de acontecer. A Entropia de Boltzmann é calculada pela soma.

$$S = k \cdot \sum p_i \ln p_i$$

Na expressão, **k** é a Constante de Boltzmann, cujo valor é $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Se considerarmos que todos os microestados são igualmente prováveis, a expressão se reduz a:

$$S = k \cdot \ln W$$

Na expressão acima, **W** é o número de possíveis microestados de um sistema.

3.3. Efeito da Temperatura sobre a Espontaneidade

A temperatura está diretamente presente na Equação da Energia Livre de Gibbs.

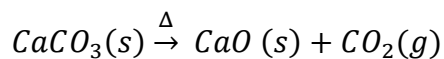
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Como, nas reações espontâneas, tem-se $\Delta G < 0$, a influência da temperatura depende diretamente do sinal de ΔS . Para temperaturas muito altas, o termo $-T\Delta S$ domina a expressão da Energia Livre.

$$\Delta G \cong -T\Delta S \text{ para } T \text{ muito alto}$$

Sendo assim, se a equação ocorrer com variação de entropia positiva ($\Delta S > 0$), ela se tornará espontânea à medida que a temperatura aumenta. Um caso comum é quando a reação libera gases.

Já vimos várias reações em que um sólido ou líquido libera um gás por aquecimento. Vejamos exemplos:



Podemos anotar a seguinte regra geral:



O aumento de temperatura favorece o lado de maior entropia ($\Delta S > 0$).

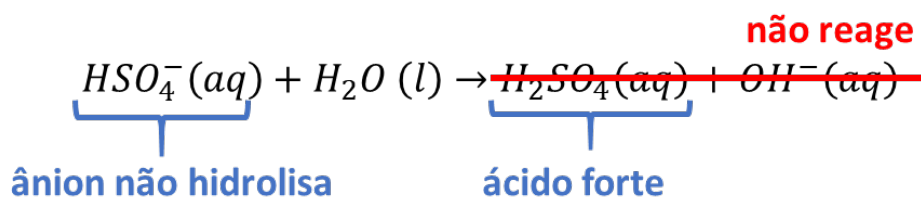
A redução de temperatura favorece o lado que libera mais energia ($\Delta H < 0$).

3.5. Sal não-Normal de Ácido Forte e Base Forte

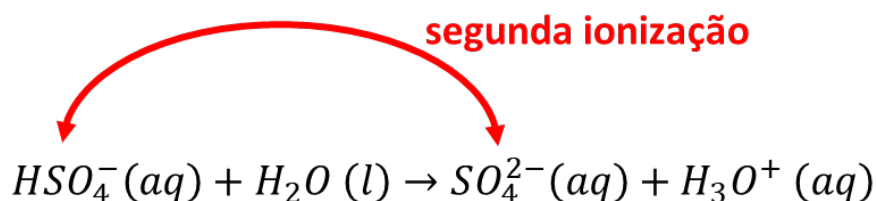
Como vimos anteriormente, a solução de sal normal de ácido forte e base forte será sempre neutra. Porém, se o sal não for normal, é ligeiramente diferente.

Considere, por exemplo, a dissolução de bissulfato de sódio ($NaHSO_4$).

O íon bissulfato (HSO_4^-) é derivado do ácido sulfúrico, que é um ácido forte, portanto, não sofre hidrólise.



Por outro lado, esse íon pode, ainda, se ionizar liberando íons $H_3O^+(aq)$.



A constante de equilíbrio associada a essa reação é exatamente a segunda constante de acidez do ácido sulfúrico.

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

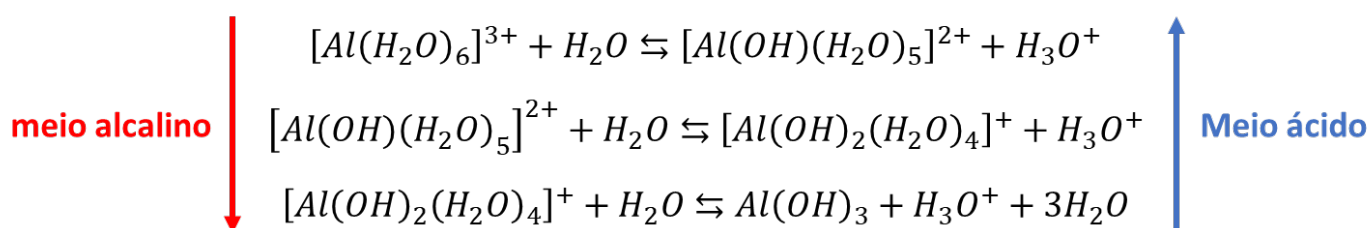
Considerando que o grau de ionização é muito pequeno, chegamos exatamente na mesma expressão da Lei de Diluição de Ostwald, porém, envolvendo a segunda constante de ionização do ácido sulfúrico.

$$K_{a2} = \alpha^2 M$$

Sendo assim, é possível calcular o pH da solução da mesma forma que fizemos com a solução de ácido fraco.

3.6. Sais de Bases Insolúveis

Essas bases, apesar de insolúveis, podem formar sais solúveis devido à formação de diversos íons complexos. Por exemplo, quando o íon alumínio está dissolvido, na verdade, ele aparece na forma de um complexo hexaidratado, que é influenciado pelo pH da solução.

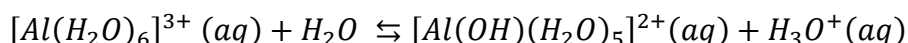


Quanto mais ácida for a solução, maior é a tendência de o íon aparecer na forma $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Por outro lado, em soluções básicas, o alumínio tende a se depositar na forma de hidróxido de alumínio.

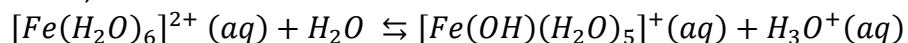
Devido a essa formação de íons complexos, torna-se complicado o estudo de pH de soluções salinas de alumínio e metais de transição. Por isso, nós nos restringiremos a sais de metais alcalinos, alcalino-terrosos, amônia e bases orgânicas.



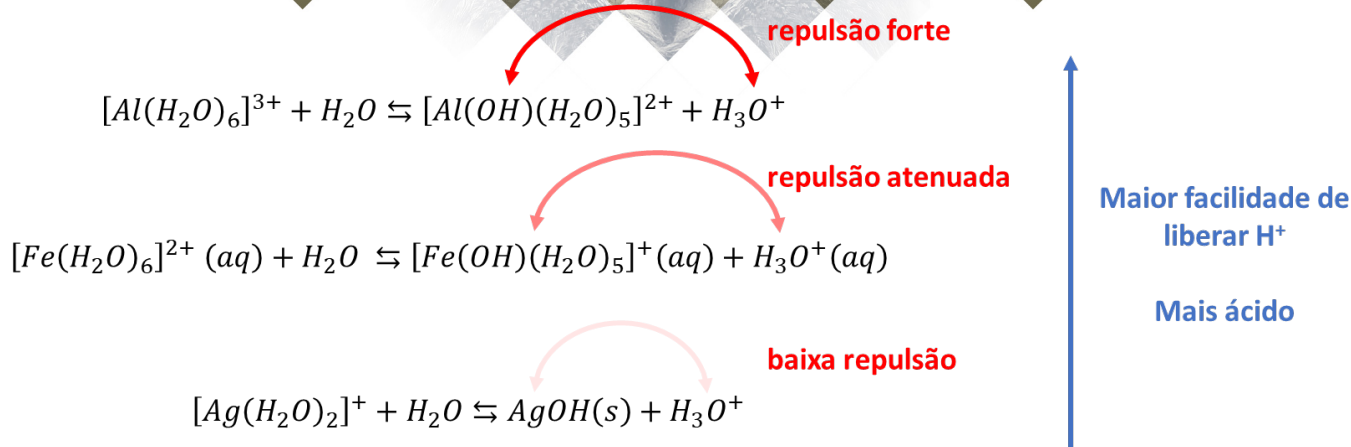
As reações de liberação de H_3O^+ consistem em afastar uma carga positiva de outras cargas positivas.



Por exemplo, no caso do alumínio, a acidificação consiste em afastar um íon de carga positiva de um íon com duas cargas positivas. Isso é bem mais fácil do que afastar uma carga positiva de um íon com uma carga positiva, como no caso do ferro.



Sendo assim, quanto maior a carga do íon, mais ácida será a solução.



Outro ponto que devemos notar é o raio iônico. A Lei de Coulomb estabelece que a força elétrica entre duas cargas é diretamente proporcional às cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas.

Dessa forma, quanto maior o raio iônico, menor será a força de repulsão. Portanto, a solução terá menor tendência a liberar íons H_3O^+ .

Sendo assim, podemos esquematizar os fatores que influenciam no pH de uma solução de um sal de base insolúvel.

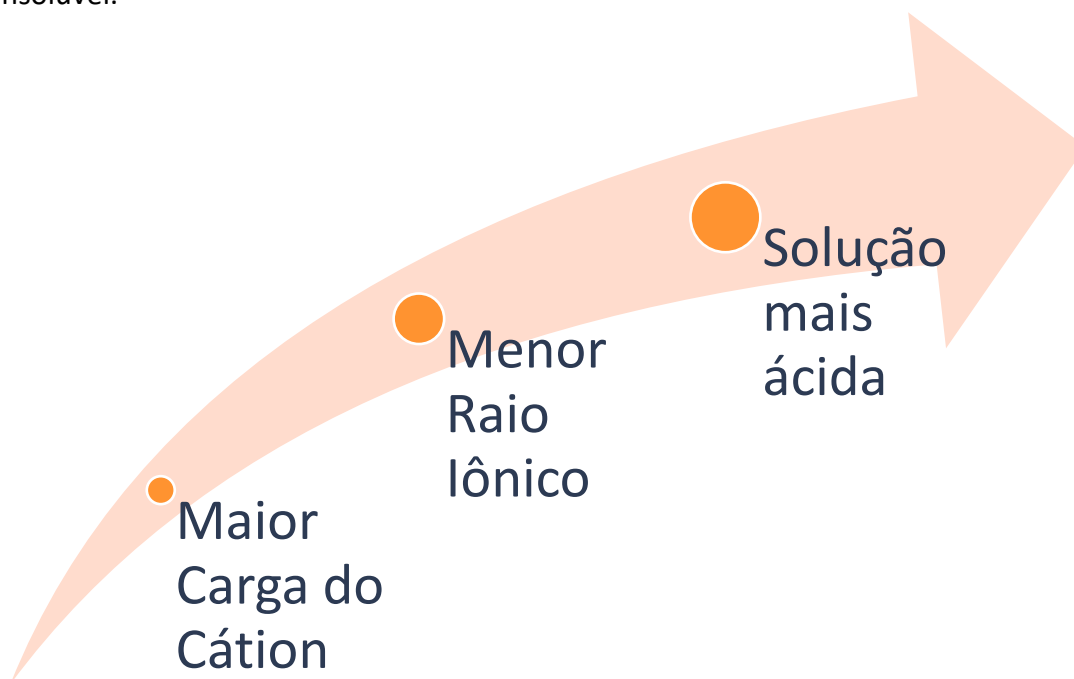


Figura 3: Fatores que influenciam o pH de uma solução de sal de base insolúvel

5. Solução Tampão

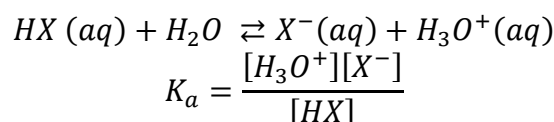
O tampão é um dos tipos de soluções mais importantes no estudo de pH. E, por isso, mesmo, as questões sobre o assunto são extremamente comuns. Sendo assim, eu recomendo que você preste bastante atenção ao que será transmitido nas próximas linhas.

Uma solução tampão **mantém o pH praticamente constante**, mesmo com a adição de quantidades significativas de ácidos ou bases fortes.

Um dos sistemas orgânicos mais importantes é o que está presente no sangue, o qual permite a manutenção das trocas gasosas, mantendo seu pH em torno de 7,4. O responsável por esse tamponamento é o equilíbrio entre o ácido carbônico e sua base conjugada, o íon bicarbonato.

Um tampão é formado por um **ácido fraco** e um **sal desse ácido** com base forte. Também pode ser formado por uma **base fraca** e um **sal dessa base com ácido forte**.

Por exemplo, considere uma solução de ácido fraco e íons desse ácido. Nesse caso, tem-se o seguinte equilíbrio:



Podemos isolar a concentração de íons $[H_3O^+]$ na equação acima.

$$\therefore [H_3O^+] = \frac{K_a[HX]}{[X^-]}$$

Sendo assim, podemos tomar o logaritmo natural de ambos os lados da equação.

$$\log[H_3O^+] = \log K_a + \log\left(\frac{[HX]}{[X^-]}\right)$$

Podemos colocar o sinal negativo de ambos os lados da equação. Devemos nos lembrar também das propriedades do logaritmo da potência. Quando invertemos uma fração, o logaritmo fica com o sinal trocado.

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a + \log\left(\frac{[X^-]}{[HX]}\right)$$

Usando as definições de **pH** e **pK_a**, temos a seguinte equação, que também é conhecida como Equação de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}\right)$$

Essa equação fornece o pH da solução tampão em função da concentração. É importante observar que o tampão necessariamente requer tanto o ácido fraco como o seu sal para que haja concentrações razoáveis tanto do ácido como do sal.

5.1. Tampão Máximo

O tampão máximo é o sistema em que o número de mols de ácido fraco é exatamente igual ao número de mols do seu respectivo íon. Nesse caso, tem-se a maior resistência à variação de pH para ambos os lados.

Podemos observar esse sistema quando adicionamos uma solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH) a 1 litro de uma solução de 0,1 mol/L de ácido acético. O pH em função do volume é registrado na Figura 4.

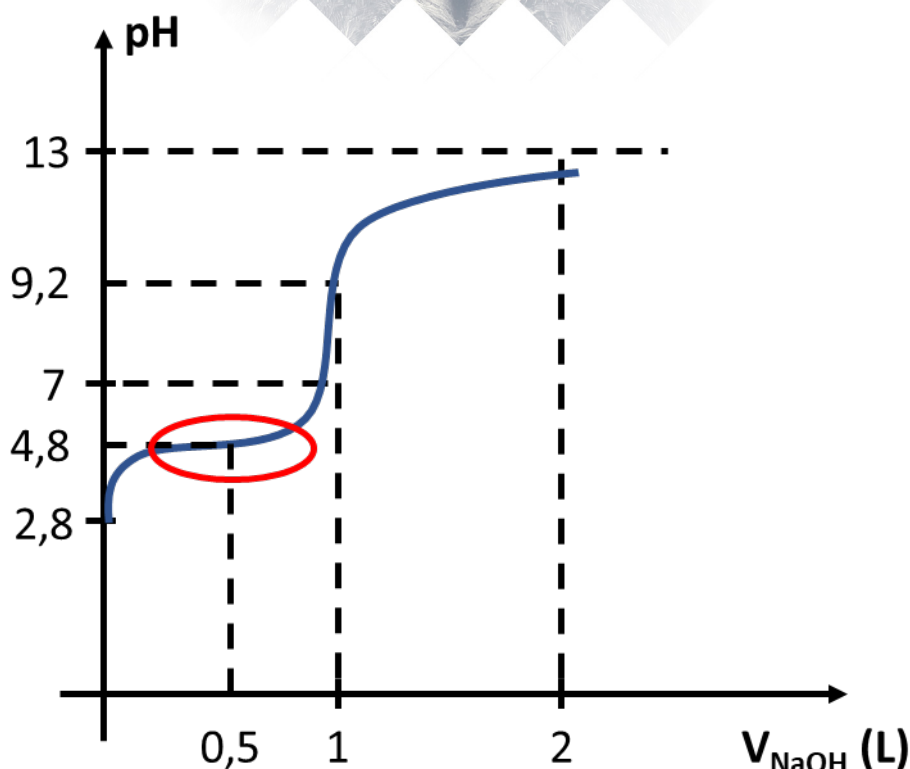


Figura 4: Curva de pH em função do volume de NaOH adicionado a uma solução 0,1 mol/L de ácido acético

Observe que, quando o volume adicionado de hidróxido de sódio é igual à metade do volume da solução de ácido acético, ou seja, igual a 0,5 litro, é que ocorre a maior resistência à variação de pH.

Mesmo que seja adicionado um volume maior de hidróxido de sódio – basta andar para a direita no gráfico – ou que seja adicionado um volume de ácido forte – basta andar para a esquerda no gráfico –, a variação de pH é muito pequena. A solução é capaz de se manter em pH muito próximo a 4,8.

Podemos averiguar mais profundamente o meio reacional. Com a mistura de ácido acético e hidróxido de sódio, observaremos a reação entre os dois, formando acetato de sódio. A tabela estequiométrica para essa reação será mostrada a seguir.

	CH_3COOH	+	$NaOH$	→	$CH_3COO^-Na^+$	+	H_2O
início	0,1 mol		0,05 mol		0 mol		–
reage	0,05 mol		0,05 mol		0,05 mol		–
equilíbrio	0,05 mol		0 mol		0,05 mol		–

Note que existe um excesso de ácido acético no meio de reacional. Com a reação, chegaremos a uma situação em que o número de mols do ácido é exatamente igual ao número de mols do sal.

Nessa situação, temos:

$$[X^-] = [HX]$$

Retornando à Equação de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[base\ conjugada]}{[ácido]} \right)$$

Se as concentrações $[X^-] = [HX]$ forem iguais, teremos que o pH do tampão é:

$$pH = pK_a$$

Esse é o caso em que o efeito tamponante é máximo, cujo efeito foi ilustrado na Figura 4.

É importante destacar que o pH característico do tampão máximo depende exclusivamente do ácido fraco que é utilizado na composição.

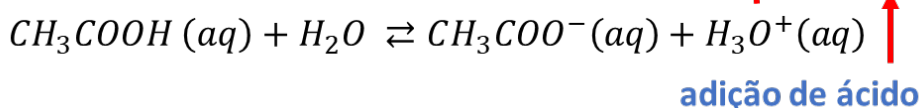
Por exemplo, no caso do ácido acético ($pK_a = 4,75$), o tampão máximo é obtido exatamente em $pH = 4,75$. Podemos verificar também, de forma matemática, o funcionamento desse sistema como mantenedor de pH.

Considere, por exemplo, um litro de solução 0,1 molar de ácido acético/acetato ($pH = 4,74$). A essa solução é adicionada o mesmo volume (ou seja, incríveis 1 litro) de uma solução 0,01 molar de ácido clorídrico ($pH = 2$).

Veja bem. Estamos falando de um volume realmente grande de uma solução concentrada de ácido clorídrico.

Como vimos, a adição de ácido provoca um deslocamento no equilíbrio do ácido com a sua base conjugada.

Equilíbrio se desloca para a esquerda,
consumindo o excesso de H_3O^+



Dessa forma, a adição do ácido provoca um aumento na quantidade de íons acetato e redução na quantidade de ácido acético. Vamos supor que a reação tenha sido total, de modo a consumir todo o ácido excedente.

	CH_3COOH	+	H_2O	→	$CH_3COO^-(aq)$	+	$H_3O^+(aq)$
início	0,1 mol		—		0,1 mol		0,01 mol
reage	0,01 mol		—		0,01 mol		0,01 mol
equilíbrio	0,11 mol		—		0,09 mol		—

Colocando na Equação de Henderson-Hasselbach, o pH final da solução resultante será:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{0,09}{0,11}\right) = 4,74 - 0,09$$
$$\therefore pH = 4,65$$

Sendo assim, a variação de pH foi muito pequena, mesmo com a adição de um volume significativo da solução de ácido forte.

5.2. Como Projetar um Tampão

Um tampão deve ser projetado para um pH específico que se deseja manter. Suponha que desejamos manter um sistema em $pH = 5,10$.

Podemos utilizar a Equação de Henderson-Hasselbach para calcular

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \right)$$

$$5,10 = 4,75 + \log \left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \right)$$

$$5,10 - 4,75 = \log \left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \right)$$

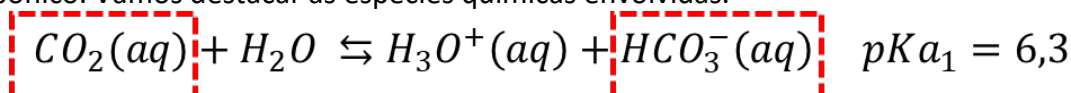
$$\therefore \log \left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \right) = 0,35 \therefore \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 10^{0,35} \cong 2,24$$

Sendo assim, precisamos projetar uma solução que tenha uma razão de concentração de acetato e ácido acético igual a 2,24.

Se desejarmos outra faixa de pH, precisaremos utilizar outro ácido, cujo **pKa** seja mais próximo do valor de **pH** que desejamos manter. Por exemplo, o ácido carbônico é um interessante diácido fraco. Por ser um diácido, ele forma dois sistemas tampão em duas faixas diferentes de pH.

$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$	$pKa_1 = 6,3$
$HCO_3^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$pKa_2 = 10,3$

O sangue humano é um sistema que deve ser mantido em pH em torno de 7,3. Note que esse pH é mais próximo de 6,3 do que de 10,3. Portanto, deve-se utilizar exatamente a primeira ionização do ácido carbônico. Vamos destacar as espécies químicas envolvidas.



De fato, o que mantém o nosso pH constante é justamente uma mistura de bicarbonato de sódio com gás carbônico dissolvido. Podemos calcular as proporções necessárias pela Equação do Tampão.

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} \right)$$

$$7,3 = 6,3 + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} \right)$$

$$\therefore 7,3 - 6,3 = \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} \right)$$

$$\log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} \right) = 1 \therefore \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 10^1 = 10$$

Sendo assim, para construir uma solução tampão 7,3, é adequado utilizado uma mistura de bicarbonato de sódio e gás carbônico dissolvido na proporção 10:1.

5.3. Método para Determinação de pKa de Ácidos Fracos

Uma forma muito simples de determinar o pKa de ácidos fracos é a partir da solução tampão máximo.

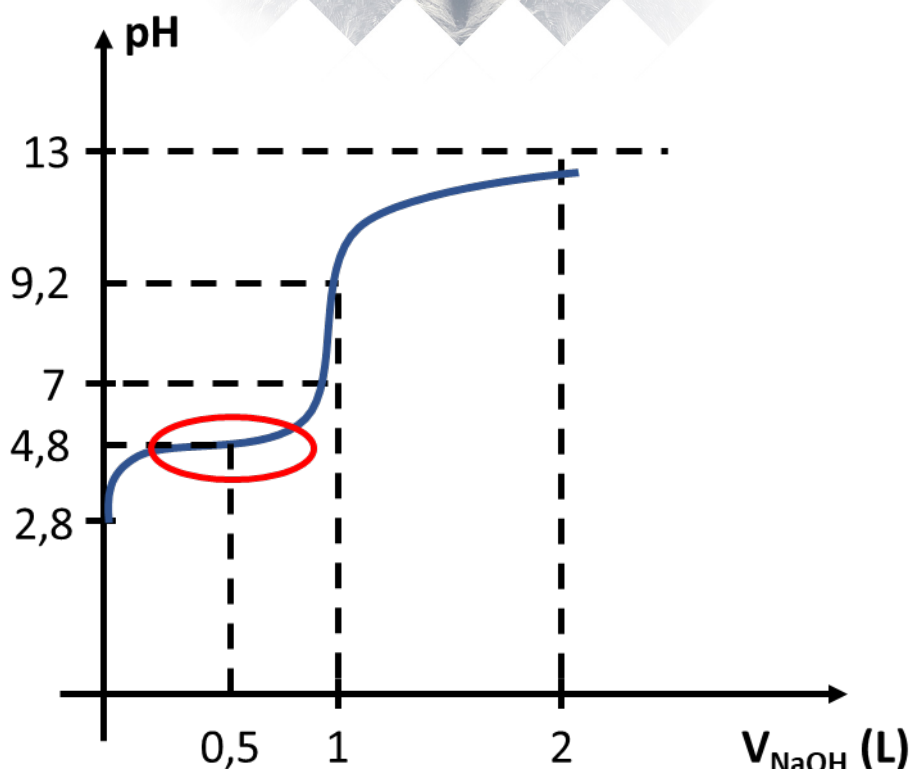


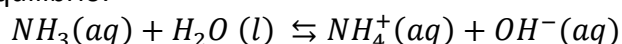
Figura 5: Curva de pH em função do volume de NaOH adicionado a uma solução 0,1 mol/L de ácido acético

Observe que, quando o volume de hidróxido de sódio for exatamente igual à metade do volume de ácido acético, chega-se ao tampão máximo. Nesse ponto, o pH é exatamente igual ao pKa do ácido.

5.4. Tampões Básicos

A expressão “tampão ácido” não significa que tem pH ácido. Como vimos, o sangue é um tampão ácido, porque é formado pelo gás carbônico e pela sua base conjugada, que é o bicarbonato. A despeito disso, ele apresenta pH ligeiramente alcalino, em torno de 7,3.

Um tampão básico, por sua vez, é formado por uma base fraca e seu ácido conjugado – que é fornecido por um sal dessa base. É o caso do tampão formado pela amônia e pelo cloreto de amônio, que se baseia no seguinte equilíbrio.



Trata-se de um sistema muito semelhante aos que foram estudados nos tampões ácidos. A única diferença é que calculamos o **pOH** a partir do **pK_b** e do logaritmo da razão de concentração.

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \left(\frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}\right)$$

6. Titulação

A titulação é um procedimento químico que visa a determinar a concentração de um determinado reagente. As reações mais simples e, por isso mesmo, mais abordado em questões de prova é a determinação da concentração de um ácido ou de uma base.

Existem, portanto, duas situações, com as quais devemos nos preocupar:

- Quando se deseja determinar a concentração de uma amostra de solução aquosa de um ácido por meio de reação com uma solução aquosa básica de concentração conhecida;
- Quando se deseja determinar a concentração de uma mostra de solução aquosa de uma base com. A técnica utilizada é análoga: deve-se reagir-la com uma solução aquosa ácida de concentração conhecida.

O agente titulante é a solução aquosa de concentração conhecida que vai ser utilizada para titular a outra espécie química, cuja concentração é desconhecida.

Em ambos os casos, existe um princípio geral de titulação. Vamos prestar bastante atenção a ele.



Na titulação de um ácido ou de uma base, **o ponto de equivalência** é a quantidade da base titulante adicionada, para a qual tem-se:

$$n_{H^+}^{ácido} = n_{OH^-}^{base}$$

No ponto de equivalência, todo o ácido ou a base original é neutralizada. É importante destacar que a titulação não leva em consideração o grau de ionização, portanto, pouco importa se o ácido é fraco ou forte.

Deve-se simplesmente multiplicar o número mols de ácido presentes pelo número de hidrogênios ionizáveis que ele possui na molécula e igualar ao número de mols da base pelo número de OH^- que ela possui no composto.

$$n_{H^+}^{na\ molécula} \cdot V_{ácido} \cdot [ácido] = n_{OH^-}^{composto} \cdot V_{base} \cdot [base]$$

Portanto, a quantidade de base necessária para titular 100 mL de uma solução 0,100 mol/L de um ácido forte (como HCl) é rigorosamente a mesma quantidade necessária para titular 100 mL de uma solução 0,100 mol/L de um ácido fraco (como CH_3COOH).

Um fato interessante é que **nem sempre o pH no ponto de equivalência é neutro (pH = 7)**. A razão para isso é que, embora todo o H^+ do ácido tenha sido neutralizado pelo OH^- da base, eles formam um sal. E a solução salina nem sempre é neutra. De maneira geral, tem-se:

- **Sal de ácido forte e base forte:** pH neutro (pH = 7);
- **Sal de ácido fraco e base forte:** pH alcalino (pH > 7);
- **Sal de ácido forte e base fraca:** pH ácido (pH < 7);
- **Sal de ácido fraco e base fraca:** o pH será ácido se o ácido for mais forte que a base, e será alcalino, se a base for mais forte que o ácido;

Esse fato é importante, porque as titulações são acompanhadas em laboratório pelo gráfico de pH com o auxílio de indicadores ácido-base. Vejamos como funciona esse procedimento na prática.

6.1. Equipamentos de Laboratório

O primeiro passo para a realização de uma titulação em laboratório é reunir a aparelhagem necessária.

Primeiro, é necessário um meio reacional, que pode ser um balão de fundo chato ou redondo. Esses equipamentos são muito úteis, porque permitem a agitação da solução, se necessário.

O segundo ponto que devemos saber é que a solução titulante deve ser colocada de maneira gradual e muito lenta. Por isso, não se pode utilizar uma solução exageradamente concentrada como titulante.

Além disso, deve-se utilizar um equipamento que permita o gotejamento **lento** da solução titulante sobre a amostra a ser titulada. A vidraria utilizada deve também ser **graduada** para saber o volume que foi gasto na titulação.

Entre os equipamentos de laboratório que se prestam a esse papel, podemos citar a pipeta e a bureta. A bureta é mais utilizada, pois ela vem com uma torneira que permite o fluxo contínuo e mais regular da solução titulante.

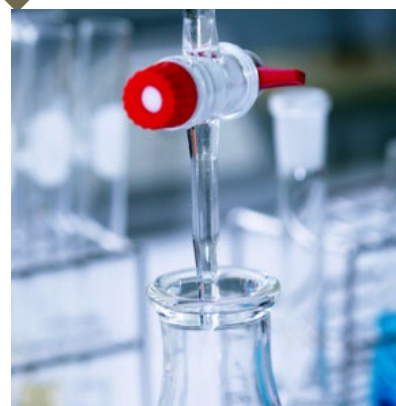


Figura 6: Titulação com uma Bureta e um Balão de Fundo Chato

6.2. Curva de PH

Um fato interessante das curvas de titulação é que elas inicialmente resistem à variação de pH, que pouco varia quando é adicionada a solução titulante – a resistência é ainda maior quando o titulado é um ácido ou base fraca.

Em um dado momento, o pH se rompe e varia bruscamente. Vejamos os vários casos possíveis.

6.2.1. Ácido Forte com Base Forte

Consideremos que inicialmente a solução a ser titulada tem volume igual a 1 litro e concentração 0,1 mol/L e que a solução titulante tem a mesma concentração. Traçaremos o gráfico do pH da solução em função da quantidade de solução titulante adicionada.

Como as duas concentrações têm a mesma concentração o ponto de equivalência será quando o volume de NaOH adicionado for igual ao volume do ácido, no caso, 1 L. No ponto de equivalência, o pH será exatamente igual a 7.

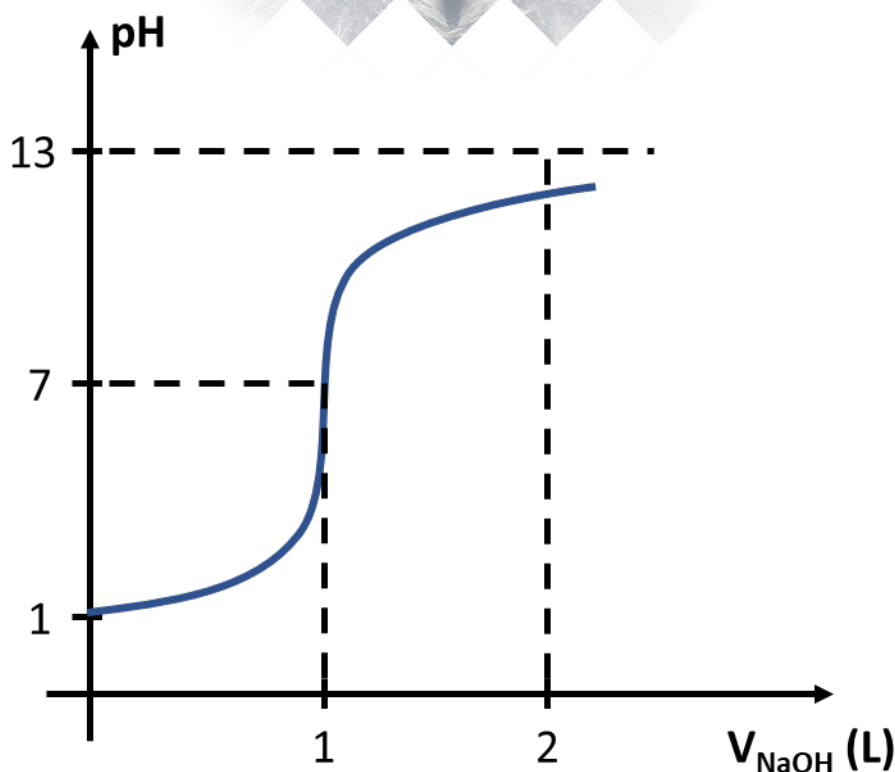


Figura 7: Titulação de Ácido Forte com Base Forte

6.2.1. Titulação de uma Solução de Ácido Fraco por uma Solução de Base Forte

Agora, examinaremos o que acontece quando titulamos uma solução de 1 litro de ácido acético (CH_3COOH) 0,1 mol/L por uma solução de hidróxido de sódio de mesma concentração. Com o início da adição da base forte, sabemos que se forma um tampão. O tampão máximo se verifica quando o volume da base é igual à metade do volume de ácido e seu pH é igual ao pKa do ácido acético, que é aproximadamente igual a 4,75.

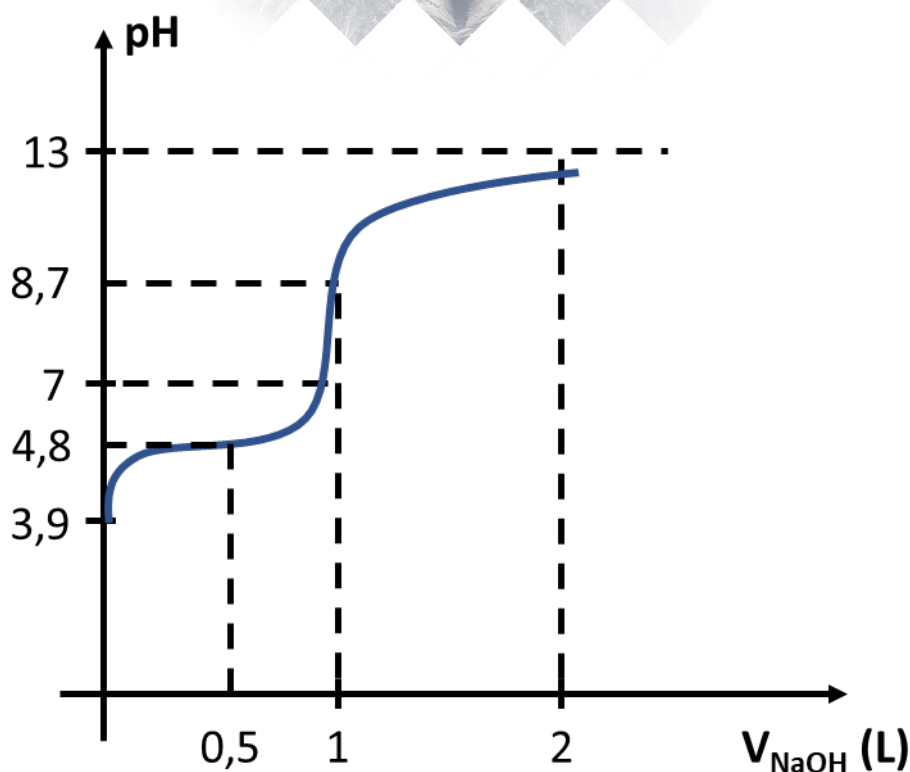


Figura 8: Curva de pH na titulação de Ácido Fraco (CH_3COOH) por uma solução aquosa de Base Forte (NaOH)

No ponto de equivalência, a solução é alcalina, porque o sal formado é de ácido fraco e base forte. O valor aproximado 8,72 pode ser calculado pela constante de hidrólise.



Uma solução 0,1 mol/L de ácido acético apresenta 0,1 mol/L de hidrogênios ionizáveis. Porém, quando puro, a concentração de íons H^+ é bem inferior $[\text{H}^+] \cong 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Ou seja, nem todos os hidrogênios ionizáveis do ácido realmente aparecem na forma de H^+ em solução.

Porém, a quantidade de hidróxido de sódio necessária para titular uma solução de ácido forte (HCl) e uma solução de ácido fraco (CH_3COOH) de mesma concentração é exatamente a mesma.

Isso acontece porque a reação de neutralização atinge todos os hidrogênios ionizáveis presentes na solução de ácido fraco.

6.3. Indicadores de PH

Os indicadores de pH (ou ácido-base) são substâncias que variam a sua coloração de acordo com o pH do meio.

Um bom indicador ácido base tem uma **faixa de viragem** específica, que é uma faixa estreita de pH em que ele troca rapidamente de cor.

O azul timol tem faixa de viragem entre pH 1,2 a 2,8. Isso significa que para pH abaixo de 1,2, ele é vermelho, enquanto que, para pH acima de 2,8, ele é amarelo.

Tabela 5: Indicadores de pH e suas respectivas cores em diferentes valores de pH

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Azul de Timol	Red	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Blue
Azul de Bromofenol	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple
Vermelho de Metila	Red	Red	Red	Orange	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
Vermelho de Fenol	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Red	Red	Red	Red
Fenolftaleína	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless	Pink	Pink

Os indicadores de pH também são bastante úteis na titulação.

Em uma titulação, o indicador de pH será útil quando for capaz de apontar com cores diferentes o momento em que ocorreu o ponto de equivalência.

Por exemplo, a fenolftaleína é muito utilizada na titulação de ácidos fortes por bases fortes, e vice-versa.

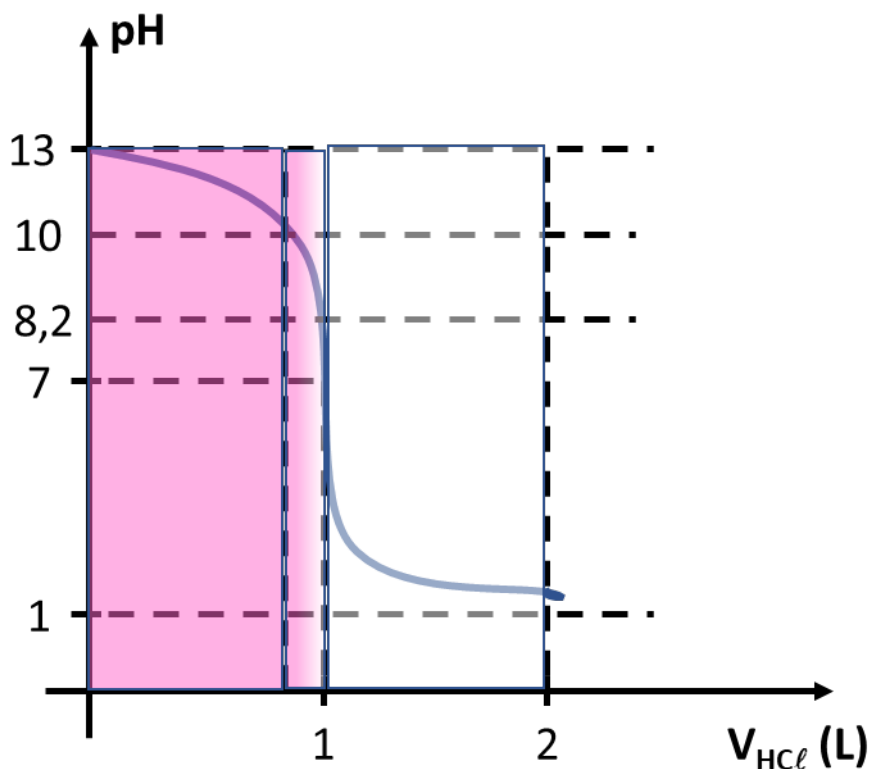


Figura 9: Cores da Fenolftaleína na Titulação de uma Solução de Base Forte (NaOH) por um Ácido Forte (HCl)

A Tabela 5 mostra que a viragem da fenolftaleína acontece antes do ponto de equivalência. A viragem da fenolftaleína acontece na faixa de pH de 8,2 a 10, enquanto que o ponto de equivalência se situa no pH igual a 7,0.

O azul de bromofenol, por sua vez, não é o mais adequado para a titulação de uma solução de ácido fraco com pH inicial igual a 5,0. Como esse pH já está acima da sua faixa de viragem, ele permanecerá violeta durante toda a titulação.

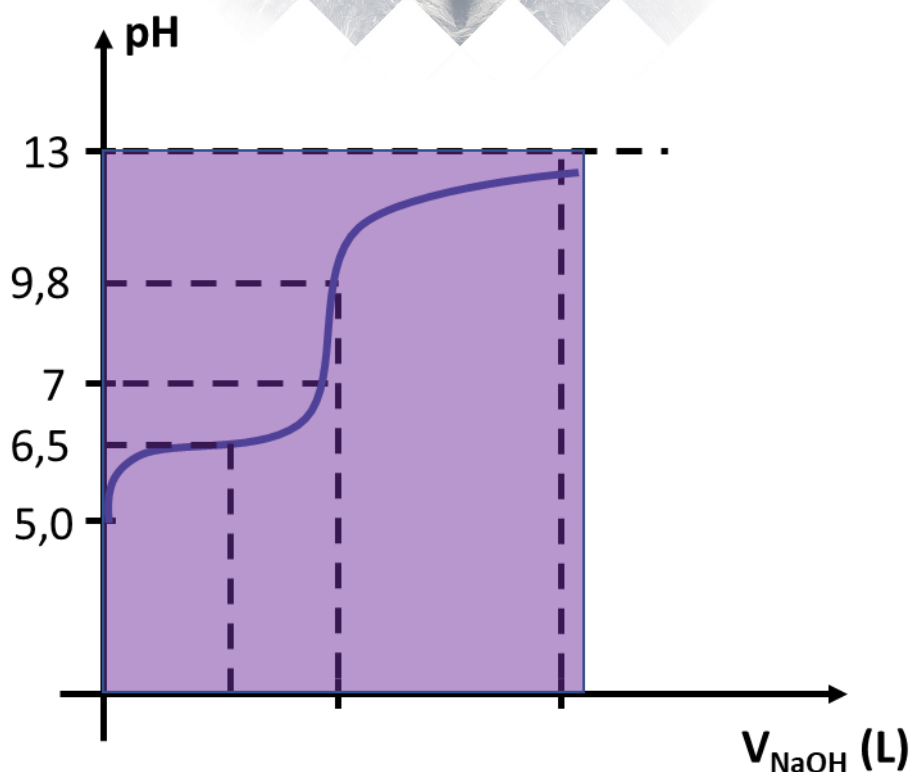


Figura 10: Exemplo de Titulação Mal Sucedida porque o Indicador não possui a faixa de viragem adequada

A escolha adequada do indicador de pH em uma titulação é muito importante. Deve-se utilizar, portanto, um indicador que tenha a sua faixa de viragem próxima do ponto de equivalência da titulação.

6.3.1. Estrutura Química dos Indicadores de pH

Os indicadores normalmente são ácidos fracos que, portanto, estão sujeitos a um equilíbrio em água influenciado pelo pH do meio.

Um dos indicadores mais famosos é a fenolftaleína, cuja equação característica é um pouco mais complicada, mas o equilíbrio envolvido também é influenciado pela concentração de íons H^+ em solução.

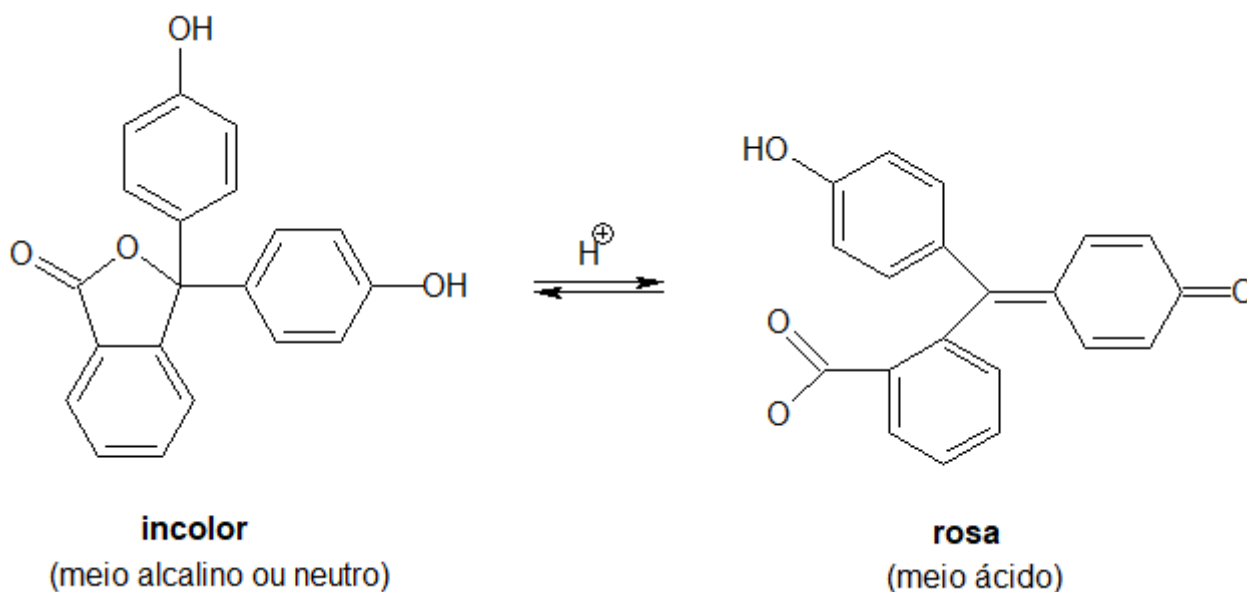


Figura 11: Formas da Fenolftaleína

7. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A)	$= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	$= 9,65 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	$= 22,4 \text{ L (CNTP)}$
Carga elementar	$= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R)	$= 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitacional (g)	$= 9,81 \text{ m s}^{-2}$
Constante de Planck (h)	$= 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Velocidade da luz no vácuo	$= 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Número de Euler (e)	$= 2,72$

DEFINIÇÕES

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar ; concentração das soluções $= 1 \text{ mol L}^{-1}$ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L⁻¹

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

1. (TFC – INÉDITA)

Calcule a solubilidade do sulfato de bário em água a 25 °C em gramas por litro.

Dado: $K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-10}$. Massas Molares: Ba = 137 u, O = 16 u, S = 32 u.

2. (TFC – INÉDITA)

Calcule a solubilidade do fosfato de cálcio em água a 25 °C em gramas por litro.

Dado: $K_{ps} = 2,0 \cdot 10^{-29}$. Massas Molares: Ca = 40 u, P = 31 u, O = 16 u.

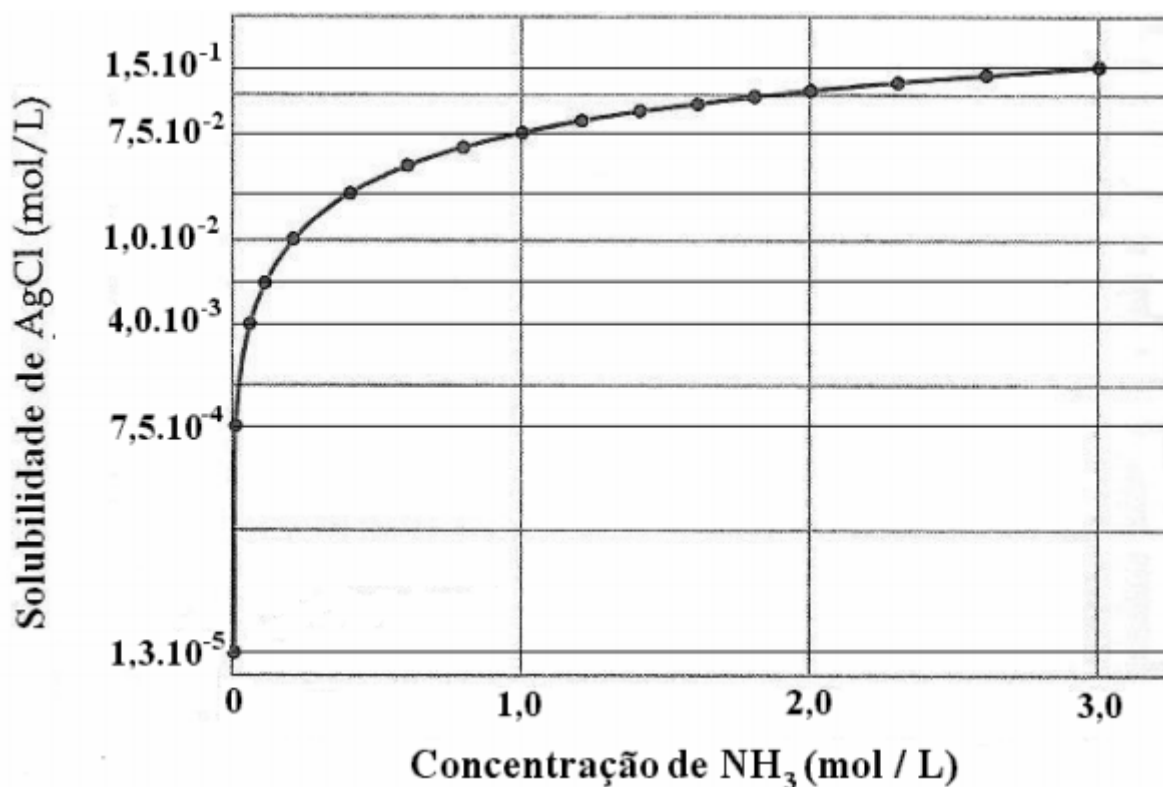
3. (TFC – INÉDITA)

O béquer A contém 500 mL de uma solução saturada de sulfato de bário $K_{PS} = 1 \cdot 10^{-10}$. Já o béquer B contém 500 mL de uma solução 0,2 mol/L de sulfato de zinco. Ao misturar os dois recipientes, calcule a quantidade em massa do precipitado e a concentração final de íons Ba^{2+} na mistura.

Dado: massa molar do sulfato de bário $MBaSO_4 = 233,4 \text{ g/mol}$.

4. (IME – 2010)

O gráfico abaixo representa a solubilidade do $AgCl$ em solução de amônia. A uma solução 3 M de amônia, adiciona-se cloreto de prata em excesso, formando o complexo $[Ag(NH_3)_2]^+$. Desprezando a formação de hidróxido de prata e considerando que todo o experimento é realizado a $25^\circ C$, mesma temperatura na qual os dados do gráfico foram obtidos, calcule a concentração de Ag^+ em solução.



5. (TFC – INÉDITA)

Determine o pH de uma solução 0,040 g/L de hidróxido de sódio em água a $25^\circ C$.

Dados: Na = 23 u, O = 16 u, H = 1 u.

6. (TFC – INÉDITA)

Determine o pH de uma solução 0,01 mol/L de hidróxido de cálcio em água.

Dado: $\log 2 = 0,30$.

7. (TFC – INÉDITA)

Determine o pH de uma solução saturada de hidróxido de magnésio em água.

Dados: $K_B = 1,8 \cdot 10^{-11}$; $\log 4,5 = 0,66$; $\log 2 = 0,30$.



8. (TFC – INÉDITA)

Determine a concentração de moléculas HCl (aq) em uma solução 0,01 mol/L do ácido, considerando que o ácido esteja quase 100% ionizado.

Dados: $\text{pK}_a = -7,0$.

9. (TFC – INÉDITA)

Determine o pH de uma solução 0,18 mol/L de ácido acético.

Dados: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\log 18 = 1,25$

10. (TFC – INÉDITA)

Calcule o pH de uma solução 1 mol.L⁻¹ de NaCN .

Dados: $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$; $K_w = 10^{-14}$; $\log 2 = 0,30$

11. (TFC – INÉDITA)

Calcule o pH de uma solução 0,11 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio (NH_4Cl)

Dados: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ $K_w = 10^{-14}$; $\log 2 = 0,30$

12. (IME – 2008)

Calcule o pH de uma solução aquosa 0,5 molar de NH_4CN . As constantes de ionização são $K_{\text{HCN}} = 7 \cdot 10^{-10}$ e $K_{\text{NH}_3} = 1,75 \cdot 10^{-5}$. O produto iônico da água é $K_w = 10^{-14}$. Considere que, no equilíbrio, as concentrações dos íons $[\text{NH}_4^+]$ e $[\text{CN}^-]$ são iguais.

13. (ITA – 2020 – 1ª FASE)

Em um experimento realizado a 298 K foram adicionados 20,0 mL de HCl 1,5.10⁻⁴ mol L⁻¹ a 0,48 L de uma solução de limpeza contendo 3,01.10⁻⁶ mol de uma base forte hipotética XOH . O valor da concentração de H_3O^+ , em mol L⁻¹, na solução resultante é igual a

A () 1,0 . 10⁻⁸

B () 8,3 . 10⁻⁸

C () 1,0 . 10⁻⁷

D () 1,2 . 10⁻⁷

E () 8,2 . 10⁻⁷

14. (ITA – 2020 – 1ª FASE)

Quando dissolvidos em água para formar soluções com concentração 0,1 mol L⁻¹, os sais Na_2S , NaCH_3CO_2 , NaHSO_4 e Na_2HPO_4 deixam o meio respectivamente

A () ácido, básico, neutro, básico.

B () básico, neutro, ácido, neutro.

C () ácido, básico, ácido, ácido.

D () básico, básico, ácido, básico.

E () neutro, neutro, básico, neutro

15. (ITA – 2020 – 1ª FASE)

Considere que o ar seco ao nível do mar é composto de $4 \cdot 10^{-2} \%$ (em volume) de CO_2 . Sejam dadas a constante da lei de Henry para o CO_2 e a constante da primeira dissociação do ácido carbônico, respectivamente, $K_H = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e $K_a = 1 \cdot 10^{-6,4}$. Assinale a opção que apresenta a concentração em mol L^{-1} de CO_2 dissolvido e o pH de uma amostra de água desionizada, após a mesma entrar em equilíbrio com o ar atmosférico.

A () 10^{-2} e 6,4

B () 10^{-5} e 5,7

C () 10^{-5} e 6,4

D () 10^{-7} e 5,7

E () 10^{-7} e 6,4

$$\therefore PCO_2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

16. (ITA – 2020 – 1ª FASE)

Considere a titulação de um ácido por meio da adição de uma base. Calcule o pH inicial e o pH no ponto de equivalência e construa a curva de titulação, ou seja, o gráfico do pH em função da porcentagem de ácido neutralizado. Apresente os cálculos realizados para os três casos. Dados eventualmente necessários: $\log 2 = 0,3$; $\log 2 = 0,3$; $2 = 1,4$; $\log 1,4 = 0,14$.

a) Ácido forte (HCl, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) com uma base forte (NaOH, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$);

b) Ácido forte (HCl, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) com uma base fraca hipotética (XOH, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $K_b(\text{XOH}) = 1,0 \cdot 10^{-5}$);

c) Ácido fraco hipotético (HZ, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $K_a(\text{HZ}) = 1,0 \cdot 10^{-5}$) com uma base forte (NaOH, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$).

17. (ITA – 2019)

Um dado indicador ácido-base tem constante de dissociação ácida igual a $3,0 \times 10^{-5}$. A forma ácida desse indicador tem cor vermelha e sua forma básica tem cor azul. Com base nessas informações, assinale a opção que apresenta o valor aproximado da variação de pH para que ocorra a mudança de cor do indicador de 75% da coloração vermelha para 75% da azul.

a) 0,33

b) 1,0

c) 1,5

d) 2,0

e) 3,0

18. (ITA – 2018)

Considere dadas as constantes de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b) das seguintes substâncias, a 25°C: fenol (C_6H_5OH), $K_a = 1 \cdot 10^{-10}$ e anilina ($C_6H_5NH_2$), $K_b = 7 \cdot 10^{-10}$.

Sobre o pH de soluções aquosas dessas substâncias são feitas as seguintes afirmações:

- I. A solução aquosa de fenol a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tem $\text{pH} < 5$.
- II. A solução aquosa de anilina a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tem $\text{pH} > 9$.
- III. Ambas as soluções aquosas a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ têm pH aproximadamente iguais.

Das afirmações acima está(ão) CORRETA(S)

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas III.

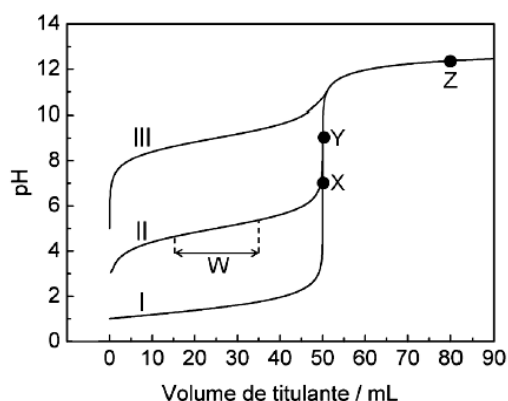
19. (ITA SP/2018)

Sobre indicadores de pH, é ERRADO afirmar que

- a) são ácidos ou bases fracas.
- b) em solução aquosa são usados como tampão.
- c) geralmente possuem anéis aromáticos em sua estrutura molecular.
- d) devem apresentar mínima interferência no sistema químico de interesse.
- e) respondem à presença de íons hidrogênio em solução aquosa por deslocamento de equilíbrio entre as formas associada e ionizada.

20. (ITA SP/2017)

Na figura ao lado são respectivamente apresentadas as curvas de titulação de 50 mL de soluções aquosas $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dos ácidos I, II e III, tituladas com uma solução aquosa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em NaOH. Baseado nas informações contidas na figura, assinale opção ERRADA.





- a) A constante de ionização do ácido III é aproximadamente 10^{-9} .
- b) A região W da curva de titulação do ácido II é uma região-tampão.
- c) No ponto X o pH da solução I é igual ao pK_a do ácido I.
- d) O ponto Y é o ponto de equivalência do ácido II.
- e) No ponto Z, para todos os ácidos o pH só depende da quantidade em excesso de OH^- adicionada.

21. (ITA – 2015)

Sendo o pK do NH_4OH igual a 4,74, o pH de uma solução aquosa $0,10\text{molL}^{-1}$ em NH_4Cl é

- a) 1,00.
- b) 3,74.
- c) 4,74.
- d) 5,13.
- e) 8,87.

22. (ITA – 2015)

O grau de dissociação, α , do ácido acético em solução aquosa $0,10\text{molL}^{-1}$ é 100 vezes menor que o do ácido clorídrico também em solução aquosa $0,10\text{molL}^{-1}$. Com base nestas informações, pode-se afirmar que o pH da solução aquosa do ácido acético $0,10\text{molL}^{-1}$ é

- a) zero.
- b) um.
- c) dois.
- d) três.
- e) quatro.

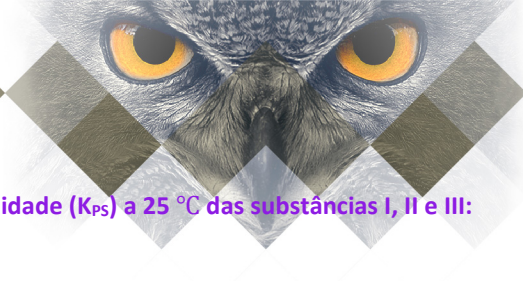
23. (ITA-2014)

Assinale a opção que contém a concentração (em mol.L^{-1}) de um íon genérico M^{x+} , quando se adiciona um composto iônico MX sólido até a saturação a uma solução aquosa $5.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ em PX.

Dado: $K_{PS} (MX) = 5.10^{-12}$

- a) $2,3.10^{-6}$
- b) $1,0.10^{-7}$
- c) $2,3.10^{-8}$
- d) $1,0.10^{-9}$

24. (ITA-2013)



Considere o produto de solubilidade (K_{PS}) a 25°C das substâncias I, II e III:

I – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $K_{PS} = 5,0 \cdot 10^{-6}$

II – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $K_{PS} = 5,0 \cdot 10^{-12}$

III – $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $K_{PS} = 5,0 \cdot 10^{-12}$

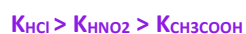
Assinale a opção que contém a ordem CORRETA da condutividade elétrica à temperatura de 25°C de soluções aquosas não saturadas, de mesma concentração, dessas substâncias:

- a) $\text{I} < \text{II} < \text{III}$
- b) $\text{I} = \text{II} = \text{III}$
- c) $\text{II} < \text{I} < \text{III}$
- d) $\text{III} < \text{I} < \text{II}$
- e) $\text{III} < \text{II} < \text{I}$

25. (ITA-2011)

A 25°C , três frascos (I, II e III) contêm, respectivamente, soluções aquosas $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetato de sódio, em cloreto de sódio e nitrito de sódio.

Assinale a opção que apresenta a ordem CORRETA de valores de pH_x ($x = \text{I, II e III}$) dessas soluções, sabendo que as constantes de dissociação (K), a 25°C , dos ácidos clorídrico (HCl), nitroso (HNO_2) e acético (CH_3COOH), apresentam a seguinte relação:



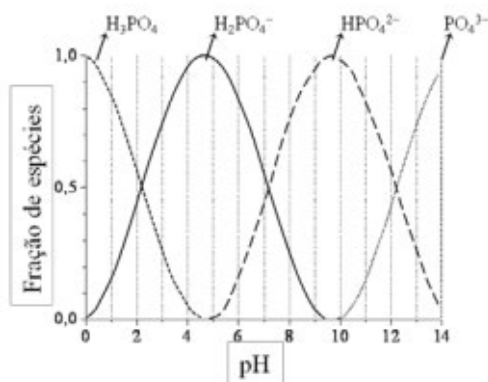
- a) $\text{pH}_\text{I} < \text{pH}_\text{II} < \text{pH}_\text{III}$
- b) $\text{pH}_\text{I} < \text{pH}_\text{III} < \text{pH}_\text{II}$
- c) $\text{pH}_\text{II} < \text{pH}_\text{I} < \text{pH}_\text{III}$
- d) $\text{pH}_\text{II} < \text{pH}_\text{III} < \text{pH}_\text{I}$
- e) $\text{pH}_\text{III} < \text{pH}_\text{II} < \text{pH}_\text{I}$

26. (ITA-2013)

A reação química de um ácido fraco (com um hidrogênio dissociável) com uma base forte produziu um sal. Uma solução aquosa $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ desse sal puro é mantida à temperatura constante de 25°C . Admitindo-se que a constante de hidrólise do sal é $K_{h,25^\circ\text{C}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$, determine o valor numérico da concentração, em mol.L^{-1} , do íon hidróxido nessa solução aquosa.

27. (ITA-2012)

A figura apresenta o diagrama de distribuição de espécies para o ácido fosfórico em função do pH.



Com base nessa figura, pedem-se:

- Os valores de pK_a^1 , pK_a^2 e pK_a^3 , sendo K_a^1 , K_a^2 e K_a^3 , respectivamente, a primeira, a segunda e a terceira constantes de dissociação do ácido fosfórico.
- As substâncias necessárias para preparar uma solução tampão de pH 7,4, dispondo-se do ácido fosfórico e dos respectivos sais de sódio.
- A razão molar das substâncias escolhidas no item b).
- O procedimento experimental para preparar a solução tampão do item b).

28. (ITA – 2013)

A tabela ao lado apresenta os números de cargas elétricas (Z) e o raio iônico (r) apresentados por alguns cátions metálicos.

Para as mesmas condições de temperatura e pressão é CORRETO afirmar que o pH de soluções aquosas, com concentração 1 mol.L^{-1} dos nitratos de cada um dos cátions apresentados na tabela, aumenta na sequência:

Cátion metálico	Z	$r \text{ (pm)}$
Na^+	+1	95
Fe^{2+}	+2	76
Mg^{2+}	+2	65
Fe^{3+}	+3	64
Al^{3+}	+3	50

- $\text{Na}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Mg}^{2+} \cong \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$
- $\text{Na}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$
- $\text{Al}^{3+} \cong \text{Fe}^{3+} < \text{Mg}^{2+} \cong \text{Fe}^{2+} < \text{Na}^+$
- $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} \cong \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Na}^+$
- $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Na}^+$





7.1. Gabarito

- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1. 233 $\mu\text{g/L}$ | 15. B |
| 2. 1,65 mg/L | 16. discursiva |
| 3. 1,17 g | 17. B |
| 4. $1,13 \cdot 10^{-9}$ mol/L | 18. E |
| 5. 11 | 19. B |
| 6. 12,30 | 20. C |
| 7. 10,52 | 21. D |
| 8. 10^{-11} mol/L | 22. D |
| 9. 2,75 | 23. D |
| 10. 11,7 | 24. B |
| 11. 4,15 | 25. D |
| 12. 9,2 | 26. $5 \cdot 10^{-6}$ |
| 13. B | 27. discursiva |
| 14. D | 28. E |

8. Lista de Questões Comentadas

13. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

Em um experimento realizado a 298 K foram adicionados 20,0 mL de HCl $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 0,48 L de uma solução de limpeza contendo $3,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ de uma base forte hipotética XOH. O valor da concentração de H_3O^+ , em mol L^{-1} , na solução resultante é igual a

A () $1,0 \cdot 10^{-8}$

B () $8,3 \cdot 10^{-8}$

C () $1,0 \cdot 10^{-7}$

D () $1,2 \cdot 10^{-7}$

E () $8,2 \cdot 10^{-7}$

Comentários:

Primeiramente, note que o enunciado foi bastante maldoso com o aluno. No enunciado, foram fornecidos: a concentração molar do HCl e o número de mols da base forte. Em uma leitura rápida, o aluno facilmente leria que havia $3,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ da base. Porém, não é isso que consta no enunciado.

Esclarecido esse ponto, vamos calcular o número de mols do HCl e da base KOH.

$$n_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] \cdot V_{\text{HCl}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 30 \cdot 10^{-7} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Agora, vamos montar a tabela estequiométrica correspondente à reação, notando que o HCl é o reagente limitante da reação.

	HCl	+	XOH	→	XCl	+	H ₂ O
Início	$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$		$3,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$		0		–
Reage	$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$		$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$		$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$		–
Final	0		$0,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$		$3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$		–

Houve um excesso, portanto, de $0,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ da base. Sendo assim, a concentração adicional de íons OH^- é:

$$[\text{OH}^-]_{\text{adicional}} = \frac{n_{\text{OH}^-}^{\text{excesso}}}{V_{\text{solução}}} = \frac{0,01 \cdot 10^{-6}}{0,020 + 0,480} = \frac{10^{-8}}{0,5} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Como a concentração de OH^- foi muito baixa, devemos levar em consideração a hidrólise da água pura. Na água pura, já se encontram originalmente presentes 10^{-7} mol/L de íons H_3O^+ e OH^- .

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} + 2 \cdot 10^{-8} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Podemos considerar que o excesso de íons OH^- provocará uma precipitação de H_2O produzida a partir da reação entre os íons H_3O^+ e OH^- .

	H_3O^+	+	OH^-	→	$2 \text{ H}_2\text{O}$
Início	10^{-7}		$10^{-7} + 2 \cdot 10^{-8}$		–
Reage					
Final					

Observe que a adição de base de $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ de base provocou uma perturbação no produto iônico da água.

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot (10^{-7} + 2 \cdot 10^{-8}) = 10^{-7} \cdot (1,2 \cdot 10^{-7}) = 1,2 \cdot 10^{-14} > 10^{-14}$
Portanto, haverá precipitação de íons H^+ e OH^- .

	H_3O^+	+	OH^-	\rightarrow	$2 H_2O$
Início	10^{-7}		$1,2 \cdot 10^{-7}$		—
Reage	$x \cdot 10^{-7}$		$x \cdot 10^{-7}$		—
Final	$(1 - x) \cdot 10^{-7}$		$(1,2 - x) \cdot 10^{-7}$		—

Aplicando o produto iônico da água, temos:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$K_w = (1 - x) \cdot 10^{-7} \cdot (1,2 - x) \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Podemos simplificar o 10^{-14} de ambos os lados.

$$(1 - x) \cdot (1,2 - x) = 1$$

Fazendo o produto cruzado no lado esquerdo, temos:

$$1,2 - x - 1,2x + x^2 = 1$$

$$\therefore x^2 - 2,2x + 0,2 = 0$$

Agora, vamos:

$$x = \frac{2,2 \pm \sqrt{(2,2)^2 - 4 \cdot 1 \cdot 0,2}}{2 \cdot 1} = \frac{2,2 \pm \sqrt{4,84 - 0,8}}{2} = \frac{2,2 \pm \sqrt{4,08}}{2}$$

$$x \cong \frac{2,2 \pm 2}{2}$$

Observe que devemos tomar a solução com o sinal negativo, pois a solução com sinal positivo, faria que $x > 1,2$, portanto, as concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- seriam negativas, o que não é possível.

$$x = \frac{2,2 - 2}{2} = \frac{0,2}{2} = 0,1$$

Sendo assim, podemos calcular a concentração de íons H_3O^+ pedida:

$$[H_3O^+] = (1 - x) \cdot 10^{-7} = (1 - 0,1) \cdot 10^{-7} = 0,9 \cdot 10^{-7} = 9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Não é possível, portanto, encontrar nenhum gabarito.

Convém ressaltar que poderíamos encontrar o gabarito proposto pelo ITA adotando um raciocínio ligeiramente diferente. Considerando que a base provoca um aumento de concentração de íons OH^- igual a $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, teríamos que:

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} + 2 \cdot 10^{-8} = 1,2 \cdot 10^{-7}$$

Se utilizássemos agora o produto iônico da água, teríamos:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\therefore [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-7}} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Com isso, encontraríamos a letra B. Porém, essa conta está errada, tendo em vista que não se levou em consideração a quantidade de H_3O^+ presentes inicialmente na água nem que a adição de base provoca um desequilíbrio iônico, de modo que a diferença $[OH^-] - [H_3O^+]$ deve ser exatamente igual à quantidade de base adicionada.

Por isso, a meu ver, a questão está nula.

Gabarito: B

14. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

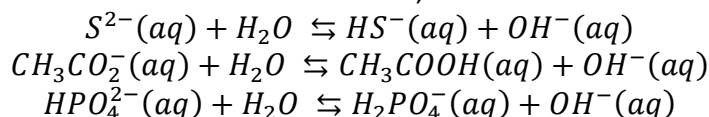
Quando dissolvidos em água para formar soluções com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, os sais Na_2S , NaCH_3CO_2 , NaHSO_4 e Na_2HPO_4 deixam o meio respectivamente

- A () ácido, básico, neutro, básico.
B () básico, neutro, ácido, neutro.
C () ácido, básico, ácido, ácido.
D () básico, básico, ácido, básico.
E () neutro, neutro, básico, neutro

Comentários:

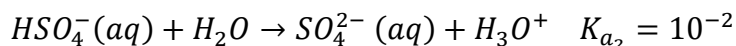
Os sais são formados pelo íon sódio, que jamais sofre hidrólise.

Os ânions de ácidos fracos todos sofrem hidrólise, liberando OH^- .



Assim, as soluções de Na_2S , NaCH_3CO_2 e Na_2HPO_4 são básicas.

O bissulfato, por sua vez, é um ânion de um ácido forte. Portanto, ele não sofre hidrólise, liberando OH^- . Além disso, esse íon contém um H^+ , portanto, ele pode sofrer ionização, liberando um íon H_3O^+ .



A ionização do bissulfato corresponde exatamente à segunda ionização do ácido sulfúrico, que é bastante significativa ($K_{a_2} = 10^{-2}$). Portanto, a solução de bissulfato de sódio (NaHSO_4) é ácida.

Gabarito: D

15. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

Considere que o ar seco ao nível do mar é composto de $4 \cdot 10^{-2} \%$ (em volume) de CO_2 . Sejam dadas a constante da lei de Henry para o CO_2 e a constante da primeira dissociação do ácido carbônico, respectivamente, $K_H = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e $K_a = 1 \cdot 10^{-6,4}$. Assinale a opção que apresenta a concentração em mol L^{-1} de CO_2 dissolvido e o pH de uma amostra de água desionizada, após a mesma entrar em equilíbrio com o ar atmosférico.

- A () 10^{-2} e 6,4
B () 10^{-5} e 5,7
C () 10^{-5} e 6,4
D () 10^{-7} e 5,7
E () 10^{-7} e 6,4

Comentários:

Considerando que a pressão atmosférica ao nível do mar é igual a 1 atm, a pressão parcial de CO_2 corresponde ao percentual de $4.10^{-2}\%$ ou 0,04%. Portanto, podemos calcular a pressão parcial do gás.

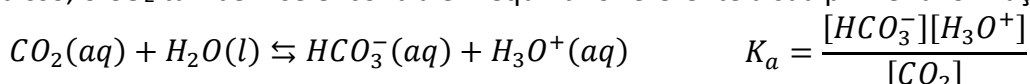
$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{1 \text{ atm}} = 4.10^{-2}\% = \frac{4.10^{-2}}{100} = 4.10^{-4}$$

$$\therefore P_{\text{CO}_2} = 4.10^{-4} \text{ atm}$$

Usando a Lei de Henry, podemos calcular a solubilidade do gás.

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_H \cdot P_{\text{CO}_2} = 2,5.10^{-2} \cdot 4.10^{-4} = 10.10^{-6} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Além disso, o CO_2 também se encontra em equilíbrio referente à sua primeira ionização.



Pela estequiometria da reação, o número de mols de H^+ é igual ao número de mols de bicarbonato (HCO_3^-). Já a concentração de CO_2 é exatamente igual a 10^{-5} , pois é garantida pela solubilidade do gás.

$$10^{-6,4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-5}} \therefore [\text{H}^+]^2 = 10^{-5} \cdot 10^{-6,4} = 10^{-11,4}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 10^{-\frac{11,4}{2}} = 10^{-5,7}$$

Usando a definição de pH, temos:

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

Gabarito: B

16. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

Considere a titulação de um ácido por meio da adição de uma base. Calcule o pH inicial e o pH no ponto de equivalência e construa a curva de titulação, ou seja, o gráfico do pH em função da porcentagem de ácido neutralizado. Apresente os cálculos realizados para os três casos. Dados eventualmente necessários: $\log 2 = 0,3$; $\log 2 = 0,3$; $\sqrt{2} = 1,4$; $\log 1,4 = 0,14$.

- Ácido forte (HCl , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) com uma base forte (NaOH , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$);
- Ácido forte (HCl , $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) com uma base fraca hipotética (XOH , $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $K_b(\text{XOH}) = 1,0 \cdot 10^{-5}$);
- Ácido fraco hipotético (HZ , $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $K_a(\text{HZ}) = 1,0 \cdot 10^{-5}$) com uma base forte (NaOH , $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$).

Comentários:

Essa questão clássica trata da neutralização entre ácidos e bases fracos e fortes.

- A primeira alternativa envolve a neutralização de um ácido forte por uma base também forte. Nesse tipo de neutralização, o pH no ponto de equivalência é 7,0, pois o ácido forte reage completamente com a base forte, sendo a solução final neutra.

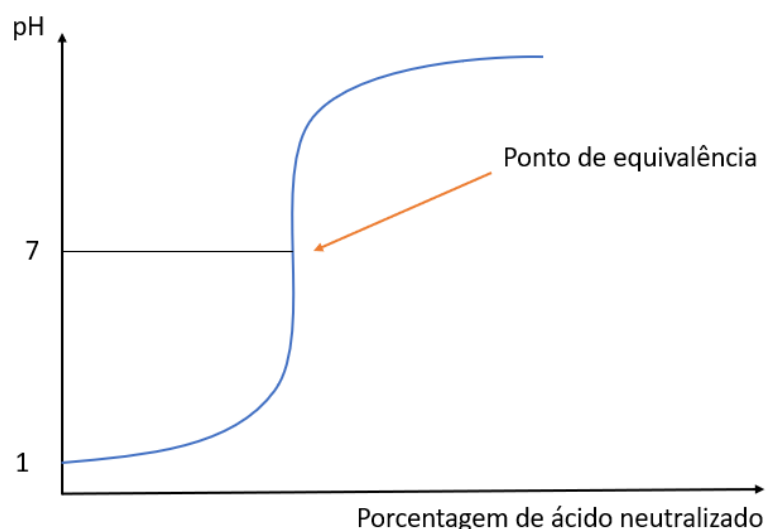
Para o início da reação, temos:



Como o ácido é forte, ioniza completamente. Portanto, $[H^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Logo:

$$pH = -\log([H^+]) = -\log(0,1) = 1,0. \text{ Esse é o pH inicial.}$$

Com isso, podemos esboçar o gráfico para essa titulação:



b) Nesse caso, temos no início novamente o HCl, que é um ácido forte e, portanto, ioniza-se completamente. Portanto $[H^+] = [HCl] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

$$pH = -\log([H^+]) = -\log(0,2) = 1 - \log(2) = 0,7. \text{ Esse é o pH inicial.}$$

A solução de base adicionada tem volume igual à solução de ácido. Portanto, por diluição, a concentração das espécies é reduzida pela metade. Vamos então construir a tabela de equilíbrio para a neutralização, em que:

$$[HCl] = [XOH] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Espécies	HCl	XOH	XCl	H ₂ O
Início	0,1	0,1	0	—
Reage	0,1	0,1	0,1	—
Forma	0,0	0,0	0,1	—

Logo, se forma 0,2 mol de sal. Como o ânion X⁻(aq) é proveniente de base fraca, devemos agora considerar a sua hidrólise ácida:

Espécies	X ⁻	H ₂ O	XOH	H ⁺
Início	0,1	—	0	0
Reage	x	—	x	x

Forma $0,1 - x$ — x x

Note que não consideramos a quantidade de H^+ presente na autoionização da água, pois a concentração de ácido é muito alta.

Para a hidrólise do ânion, temos:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$\text{Logo, } K_h = \frac{[H^+][XOH]}{[X^-]} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Como 10^{-9} é um valor muito baixo, podemos considerar que a hidrólise forma muito pouco de produtos ($0,1 \gg x$). Portanto, temos:

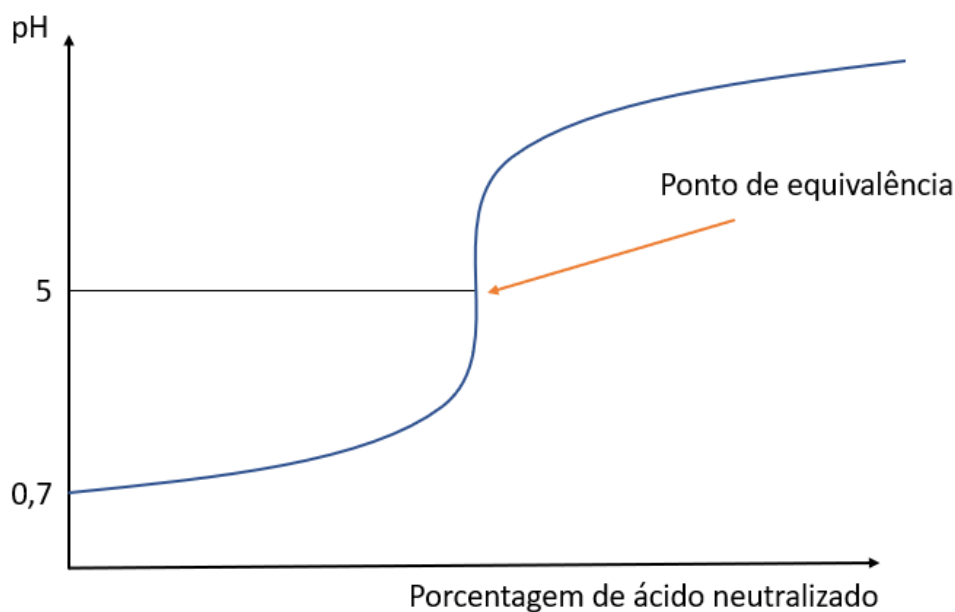
$$x^2 = 0,1 \cdot 10^{-9} = 10^{-10}$$

$$\text{Logo, } x = 10^{-5}$$

Para o pH:

$$pH = -\log([H^+]) = -\log(10^{-5}) = 5,0$$

Esse é o valor do pH no ponto de equivalência. Vamos agora esboçar o gráfico de titulação pedido:



- c) Inicialmente, temos a presença apenas do ácido fraco. Vamos escrever a tabela de equilíbrio para sua ionização:

Espécies	HZ	H^+	Z^-
Início	0,2	0	0
Reage	x	x	x
Forma	$0,2 - x$	x	x

Vamos então considerar a equação do K_a do ácido:

$$K_a = \frac{[H^+].[Z^-]}{[HZ]} = \frac{x^2}{0,2 - x} = 10^{-5}$$

Considerando que $x \ll 0,2$ (pois o ácido é fraco), temos:

$$x^2 = 0,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Logo, } x = \sqrt{2} \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Portanto,

$$pH = -\log[H^+] = -\log(\sqrt{2} \cdot 10^{-3}) = 3 - \log(\sqrt{2}) = 3 - 0,14 = 2,86$$

Esse é o pH inicial.

Em seguida, o ácido reage com a base forte:

Espécies	<i>HZ</i>	<i>NaOH</i>	<i>NaZ</i>	<i>H₂O</i>
Início	0,1	0,1	0	—
Reage	0,1	0,1	0,1	—
Forma	0,0	0,0	0,1	—

Note que os valores da tabela são idênticos aos valores da tabela montada na alternativa B. Para a hidrólise do ânion $Z^-(aq)$, temos:

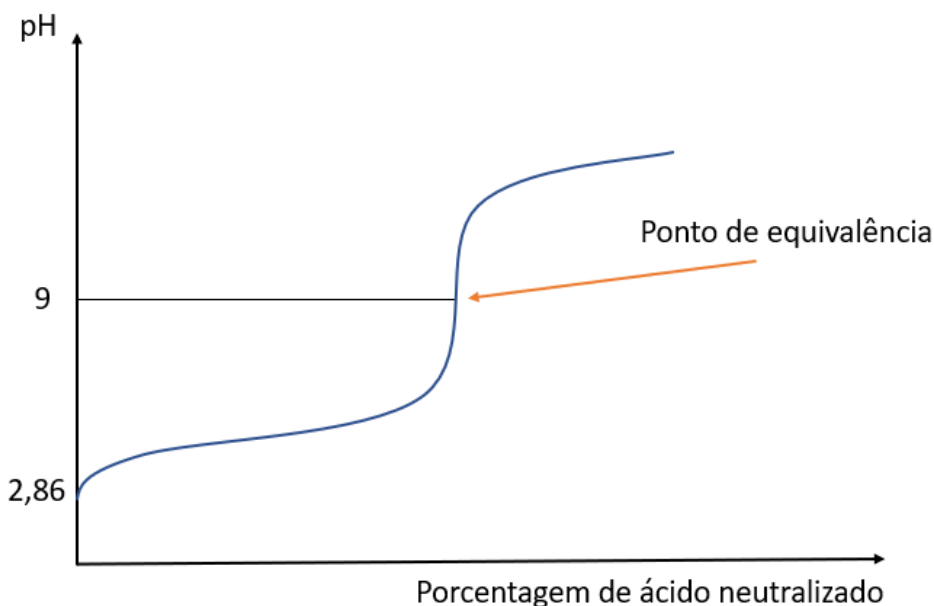
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

Como o valor da constante também é o mesmo da alternativa b, os resultados encontrados para $[H^+]$, na alternativa B, e $[OH^-]$, na alternativa C, terão valores exatamente iguais. Portanto,

$$pOH = -\log([OH^-]) = 5$$

$$\text{Como } pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 9$$

Esse é o valor do pH para o ponto de equivalência da titulação. Com isso, vamos esboçar o seu gráfico:



Gabarito: discursiva

17. (ITA – 2019)

Um dado indicador ácido-base tem constante de dissociação ácida igual a $3,0 \times 10^{-5}$. A forma ácida desse indicador tem cor vermelha e sua forma básica tem cor azul. Com base nessas informações, assinale a opção que apresenta o valor aproximado da variação de pH para que ocorra a mudança de cor do indicador de 75% da coloração vermelha para 75% da azul.

- a) 0,33
- b) 1,0
- c) 1,5
- d) 2,0
- e) 3,0

Comentários

Como os indicadores ácido-base são, de maneira geral, são ácidos fracos, temos que ele sofre o seguinte equilíbrio.

$HIn(aq)$	+	$H_3O^+(l)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	+	$In^-(aq)$	$K_a = 3,0 \cdot 10^{-5}$
Vermelho						azul	

Em meio ácido, o indicador está na forma molecular (HIn). Já em meio alcalino, encontra-se na forma iônica (In^-).

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

Considerando que o percentual de coloração se relaciona com a razão entre as formas do indicador, temos que:

- Quando a cor do indicador é 75% vermelha, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{[In^-]}{[HIn]} &= \frac{0,25 \cdot x}{0,75 \cdot x} = \frac{1}{3} \\ \therefore K_a &= \frac{[H_3O^+]_1 [In^-]}{[HIn]} = \frac{[H_3O^+]_1}{3} \\ \therefore [H_3O^+]_1 &= 3K_a = 3 \cdot 3,0 \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-5} \\ \therefore pH_1 &= -\log[H_3O^+] = 5 - \log(9) \end{aligned}$$

- Quando a cor do indicador é 75% azul, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{[In^-]}{[HIn]} &= \frac{0,75 \cdot x}{0,25 \cdot x} = 3 \\ \therefore K_a &= \frac{[H_3O^+]_1 [In^-]}{[HIn]} = 3 \cdot [H_3O^+]_2 \\ \therefore [H_3O^+]_2 &= \frac{K_a}{3} = \frac{3,0}{3} \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-5} \\ \therefore pH_2 &= -\log[H_3O^+] = 5 \end{aligned}$$

Sendo assim, a variação de pH envolvida

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = 5 - [5 - \log 9] = \log 9$$

O valor mais próximo do logaritmo decimal de 9 é 1,0 – que é o logaritmo exato de 10. Na calculadora.

$$\log 9 \cong 0,95$$

Portanto, a variação de pH de aproximadamente 1,0 provoca a mudança de coloração desejada.

Gabarito: B

18. (ITA – 2018)

Considere dadas as constantes de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b) das seguintes substâncias, a 25°C: fenol (C_6H_5OH), $K_a = 1 \times 10^{-10}$ e anilina ($C_6H_5NH_2$), $K_b = 7 \times 10^{-10}$.

Sobre o pH de soluções aquosas dessas substâncias são feitas as seguintes afirmações:

- A solução aquosa de fenol a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tem $pH < 5$.
- A solução aquosa de anilina a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tem $pH > 9$.
- Ambas as soluções aquosas a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ têm pH aproximadamente iguais.

Das afirmações acima está(ão) CORRETA(S)



- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas III.

Comentários

Podemos utilizar a Lei da Diluição de Ostwald para ácidos fracos.

$$K = \alpha^2 M$$

Para a solução de fenol, temos:

$$1.10^{-10} = \alpha^2 \cdot 1.10^{-4}$$

$$\therefore \alpha^2 = \frac{1.10^{-10}}{1.10^{-4}} = 10^{-6} \therefore \alpha = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$$

A concentração de íons H^+ pode ser calculada multiplicando o grau de ionização pela concentração molar da solução.

$$[H_3O^+] = \alpha M = 10^{-3} \cdot 1.10^{-4} = 10^{-7}$$

Observe que chegamos a uma concentração muito próxima dos íons da água, o que significa que não podemos utilizar a Lei de Ostwald diretamente, já que os íons da água não são desprezíveis.

Porém, de qualquer forma, não é preciso se alongar nesse cálculo, haja vista que isso também significa que o pH será muito próximo de 7, apenas ligeiramente inferior.

Como a anilina é uma base com um valor de K_b muito próximo do K_a do fenol, temos que o mesmo raciocínio será válido. Logo, o pH da solução será muito próximo de 7, apenas ligeiramente superior.

Logo, as afirmações I e II estão erradas. A afirmação III está certa, porque ambas as soluções têm pH muito próximo de 7 por serem muito fracos e estarem bastante diluídos.

Gabarito: E

19. (ITA SP/2018)

Sobre indicadores de pH, é **ERRADO** afirmar que

- a) são ácidos ou bases fracas.
- b) em solução aquosa são usados como tampão.
- c) geralmente possuem anéis aromáticos em sua estrutura molecular.
- d) devem apresentar mínima interferência no sistema químico de interesse.
- e) respondem à presença de íons hidrogênio em solução aquosa por deslocamento de equilíbrio entre as formas associada e ionizada.

Comentários

Vamos analisar as afirmações:

- a) De fato são ácidos fracos, porque interagem com os íons H^+ sofrendo deslocamento de equilíbrio. Considere, por exemplo, o seguinte equilíbrio.

$HIn(aq)$	+	$H_3O^+(l)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	+	$In^-(aq)$	$K_a = 3,0 \cdot 10^{-5}$
Vermelho						azul	

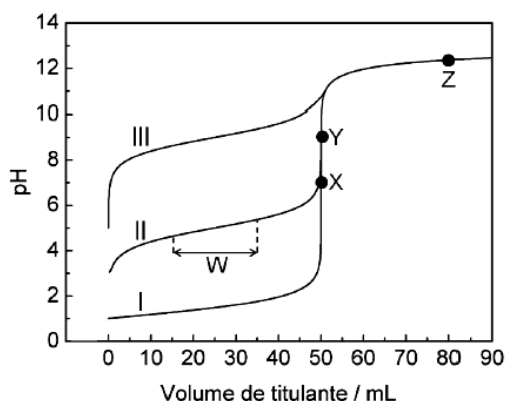
Afirmção correta.

- b) Um indicado ácido-base, de maneira nenhuma, pode ser usado como tampão. Pelo contrário, a solução não pode se manter com pH constante. Pelo contrário, o indicador deve influenciar o menos possível no sistema em equilíbrio, de modo a apenas registrar o pH que existe no sistema. Afirmção errada.
- c) Os ácidos orgânicos, principalmente os aromáticos, são fracos. Embora não haja nenhuma obrigatoriedade de o indicador apresentar anéis aromáticos em sua estrutura, é bastante comum que essa situação aconteça. Afirmção correta.
- d) Sim. Quanto menor a interferência no sistema, mais corretamente será aferida a medida de pH. Afirmção correta.
- e) Como vimos no item A, é exatamente isso o que acontece. Afirmção correta.

Gabarito: B

20. (ITA SP/2017)

Na figura ao lado são respectivamente apresentadas as curvas de titulação de 50 mL de soluções aquosas $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dos ácidos I, II e III, tituladas com uma solução aquosa $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em NaOH. Baseado nas informações contidas na figura, assinale opção ERRADA.

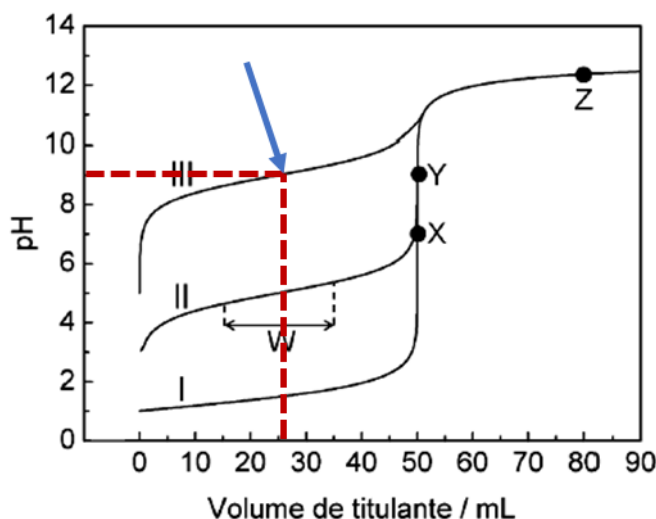


- a) A constante de ionização do ácido III é aproximadamente 10^{-9} .
- b) A região W da curva de titulação do ácido II é uma região-tampão.
- c) No ponto X o pH da solução I é igual ao pK_a do ácido I.
- d) O ponto Y é o ponto de equivalência do ácido II.
- e) No ponto Z, para todos os ácidos o pH só depende da quantidade em excesso de OH^- adicionada.

Comentários

Vamos analisar as afirmações:

- a) O pK_a de um ácido fraco é igual ao pH característico do seu tampão máximo. Para determinar o pK_a , vamos buscar no gráfico a região do tampão formado pelo ácido III durante a titulação. A região do tampão é aquela em que ocorre a variação mais lenta de pH com a adição de base.



Outra forma de verificar o tampão máximo é o ponto em que o volume do titulante é igual à metade do volume da substância titulada, já que elas possuem a mesma concentração.

Como o pH no tampão máximo é aproximadamente igual a 9, temos que:

$$pK_{a_{III}} = 9 \therefore K_{a_{III}} = 10^{-9}$$

Logo, a afirmação A está correta.

- b) A região W, de fato, apresenta uma pequena variação de pH, o que é característico de uma solução tampão. Afirmação correta.
- c) O ponto X é o ponto de equivalência. Portanto, o pH nesse ponto não corresponde ao pKa. O pKa do ácido I pode ser obtido no ponto em que o volume do titulante é igual a 25 mL, que é igual à metade do volume do ácido. Afirmação errada.
- d) O ponto Y é o ponto de equivalência, pois o número de mols de ácido é igual ao número de mols de base. Afirmação correta.
- e) No ponto Z, todo o ácido já foi neutralizado. Portanto, o pH só depende do excesso de base. Afirmação correta.

Gabarito: C

21. (ITA – 2015)

Sendo o pK do NH_4OH igual a 4,74, o pH de uma solução aquosa $0,10\text{molL}^{-1}$ em NH_4Cl é

- a) 1,00.
- b) 3,74.
- c) 4,74.
- d) 5,13.
- e) 8,87.

Comentários

Primeiramente, vamos calcular o K_b a partir do pK_b .

$$pK_b = -\log(K_b)$$

$$4,74 = -\log(K_b) \therefore K_b = 10^{-4,74}$$

Considere a equação de hidrólise do cloreto de amônio.

	NH_4^+	+	$H_2O (l)$	\rightleftharpoons	$NH_3(aq)$	+	$H_3O^+(aq)$
início	0,1		—		0		0
reage	x		—		x		x
equilíbrio	$0,1 - x$		—		x		x

Escrevendo a expressão da constante de hidrólise

$$K_h = \frac{[NH_3][OH^-]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$K_h = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,74}} = 10^{-14+4,74} = 10^{-9,26}$$

Considerando

$$\frac{x^2}{0,1} = 10^{-9,26} \therefore x^2 = 0,1 \cdot 10^{-9,26} = 10^{-10,26}$$

Usando o fato de que $x = [H_3O^+]$

$$[H_3O^+]^2 = x^2 = 10^{-10,26}$$

Não precisamos tirar a raiz quadrada. Basta utilizar a propriedade de que o logaritmo da raiz quadrada de um número é igual à metade do logaritmo.

$$pH = -\log[OH^-] = \frac{1}{2} \cdot 10,26 = 5,13$$

Gabarito: D

22. (ITA – 2015)

O grau de dissociação, α , do ácido acético em solução aquosa $0,10\text{molL}^{-1}$ é 100 vezes menor que o do ácido clorídrico também em solução aquosa $0,10\text{molL}^{-1}$. Com base nestas informações, pode-se afirmar que o pH da solução aquosa do ácido acético $0,10\text{molL}^{-1}$ é

- a) zero.
- b) um.
- c) dois.
- d) três.
- e) quatro.

Comentários

Considerando que o ácido clorídrico seja forte (isto é, 100% dissociados), temos que $\alpha = 0,01$. Sendo assim, a concentração de $[H_3O^+]$ será igual ao produto do grau de ionização pela concentração do ácido.

$$[H_3O^+] = 0,10 \cdot 0,01 = 10^{-3}$$

$$\therefore pH = -\log[H_3O^+] = 3$$

Gabarito: D

23. (ITA-2014)

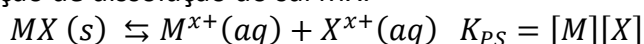
Assinale a opção que contém a concentração (em mol.L^{-1}) de um íon genérico M^{x+} , quando se adiciona um composto iônico MX sólido até a saturação a uma solução aquosa $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PX.

Dado: $K_{PS} (MX) = 5 \cdot 10^{-12}$

- a) $2,3 \cdot 10^{-6}$
- b) $1,0 \cdot 10^{-7}$
- c) $2,3 \cdot 10^{-8}$
- d) $1,0 \cdot 10^{-9}$

Comentários

Consideremos a reação de dissolução do sal MX.



Devido à presença de PX, temos:

$$[X] = 5 \cdot 10^{-3}$$

A adição de um sal solúvel PX provocará o deslocamento

$$\begin{aligned} [M][X] &= 5 \cdot 10^{-12} \\ [M] \cdot 5 \cdot 10^{-3} &= 5 \cdot 10^{-12} \\ \therefore [M] &= \frac{5 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Gabarito: D

24. (ITA-2013)

Considere o produto de solubilidade (K_{PS}) a 25°C das substâncias I, II e III:

I – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $K_{PS} = 5,0 \cdot 10^{-6}$

II – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $K_{PS} = 5,0 \cdot 10^{-12}$

III – $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $K_{PS} = 5,0 \cdot 10^{-12}$

Assinale a opção que contém a ordem CORRETA da condutividade elétrica à temperatura de 25°C de soluções aquosas não saturadas, de mesma concentração, dessas substâncias:

- a) I < II < III
- b) I = II = III
- c) II < I < III
- d) III < I < II
- e) III < II < I

Comentários

Devemos nos lembrar que, no caso de compostos iônicos, o produto de solubilidade determina a solubilidade do composto. Mas o grau de dissociação é sempre igual a 100%.

No caso de compostos iônicos, não existe a possibilidade de se dissolver na forma de moléculas. É possível que o composto iônico seja pouco solúvel, mas o pouco que se dissolve está 100% dissociado.

Se tivermos, por exemplo, uma solução 10^{-5} mol/L de cada uma das bases envolvidas no problema, teremos, nos três casos, exatamente $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, pois cada base libera 3 íons.

Sendo assim, como a concentração total de íons é igual nos três casos, a condutividade elétrica da solução é a mesma nos três casos.

Gabarito: B

**25. (ITA-2011)**

A 25°C, três frascos (I, II e III) contêm, respectivamente, soluções aquosas 0, 10 mol.L⁻¹ em acetato de sódio, em cloreto de sódio e nitrito de sódio.

Assinale a opção que apresenta a ordem CORRETA de valores de pH_x ($x = I, II$ e III) dessas soluções, sabendo que as constantes de dissociação (K), a 25 °C, dos ácidos clorídrico (HCl), nitroso (HNO₂) e acético (CH₃COOH), apresentam a seguinte relação:



a) $pH_I < pH_{II} < pH_{III}$

b) $pH_I < pH_{III} < pH_{II}$

c) $pH_{II} < pH_I < pH_{III}$

d) $pH_{II} < pH_{III} < pH_I$

e) $pH_{III} < pH_{II} < pH_I$

Comentários

Observe que a questão do ITA

I: acetato de sódio

II: cloreto de sódio

III: nitrito de sódio

No caso de compostos moleculares, a constante de acidez indica o grau de dissociação.

Quanto mais forte for o ácido, menos extensa será a hidrólise do seu ânion, portanto, mais neutra será a solução. Dessa forma, a solução de cloreto de sódio terá pH neutro.

Como o ácido nitroso é mais forte que o ácido acético, o nitrito de sódio (solução III) terá uma solução mais neutra do que a solução de acetato de sódio (solução I).

Dessa forma, a solução de acetato de sódio (solução I) terá o pH mais alcalino, ou seja, mais elevado. Já a solução de cloreto de sódio (solução II) será a única neutra, logo, terá o menor pH.

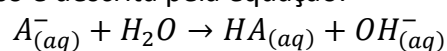
$$pH_{II} < pH_{III} < pH_I$$

Gabarito: D**26. (ITA-2013)**

A reação química de um ácido fraco (com um hidrogênio dissociável) com uma base forte produziu um sal. Uma solução aquosa 0,05 mol.L⁻¹ desse sal puro é mantida à temperatura constante de 25 °C. Admitindo-se que a constante de hidrólise do sal é $K_{h,25^\circ C} = 5,0 \cdot 10^{-10}$, determine o valor numérico da concentração, em mol.L⁻¹, do íon hidróxido nessa solução aquosa.

Comentários

A hidrólise de um ácido fraco é descrita pela equação:



$$K_h = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = 5,0 \cdot 10^{-10}$$

Inicialmente, tínhamos $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de A^- oriundos da dissolução do sal. Desse total, uma fração x hidrolisou liberando íons hidróxido e moléculas de ácido HA em solução. Sendo assim,

$$K_h = \frac{x^2}{0,05 - x} = 5,0 \cdot 10^{-10}$$

Considerando que o ácido é fraco, a maior parte de suas moléculas está não-ionizada, de modo que: $0,05 - x \cong 0,05$.

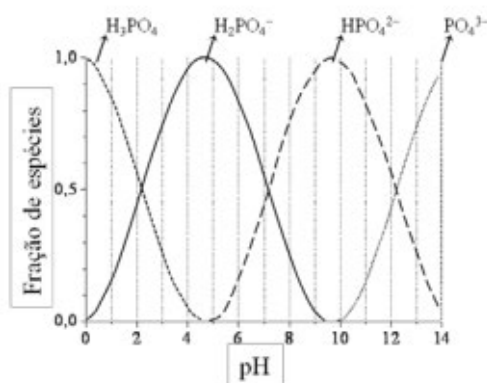
$$x^2 = 0,05 \cdot 5,0 \cdot 10^{-10} = 25 \cdot 10^{-12}$$

$$x = [OH^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Gabarito: $5 \cdot 10^{-6}$

27. (ITA-2012)

A figura apresenta o diagrama de distribuição de espécies para o ácido fosfórico em função do pH.



Com base nessa figura, pedem-se:

- Os valores de pK_a^1 , pK_a^2 e pK_a^3 , sendo K_a^1 , K_a^2 e K_a^3 , respectivamente, a primeira, a segunda e a terceira constantes de dissociação do ácido fosfórico.
- As substâncias necessárias para preparar uma solução tampão de pH 7,4, dispondo-se do ácido fosfórico e dos respectivos sais de sódio.
- A razão molar das substâncias escolhidas no item b).
- O procedimento experimental para preparar a solução tampão do item b).

Comentários

O valor de pK_a de um ácido forte pode ser obtido como o valor de pH de uma solução equimolar entre ele e sua base conjugada.

Sendo assim, $pK_a^1 = 2$, pois em pH 2 $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$. Em pH 7,1, tem-se $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$, portanto $pK_a^2 = 7,1$. Finalmente, em pH 12,2, tem-se $[HPO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}]$, portanto $pK_a^3 = 12,2$.

Em pH 7,4, pelo gráfico, tem-se, aproximação fração molar 0,6 de HPO_4^{2-} e 0,4 de $H_2PO_4^-$. Portanto, é preciso um tampão $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$. Para isso, pode-se utilizar, por exemplo uma solução de fração molar 0,6 de Na_2HPO_4 e 0,4 de NaH_2PO_4 .

Para preparar a solução pedida, é possível fazer uma neutralização parcial de uma solução de ácido fosfórico. Para isso, basta adicionar hidróxido de sódio até que o pH registrado por um pHmetro seja igual a 7,4. Outro modo seria pesar os dois sais citados anteriormente na proporção molar 6:4 ou 3:2 e adicioná-los em solução.

Gabarito: discursiva

28. (ITA – 2013)

A tabela ao lado apresenta os números de cargas elétricas (Z) e o raio iônico (r) apresentados por alguns cátions metálicos.

Para as mesmas condições de temperatura e pressão é CORRETO afirmar que o pH de soluções aquosas, com concentração 1 mol.L^{-1} dos nitratos de cada um dos cátions apresentados na tabela, aumenta na sequência:

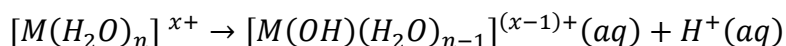
Cátion metálico	Z	r (pm)
Na^+	+1	95
Fe^{2+}	+2	76
Mg^{2+}	+2	65
Fe^{3+}	+3	64
Al^{3+}	+3	50



Comentários

A solução aquosa de nitrato de sódio é neutra, porque o sal é formado por um ácido forte e base forte.

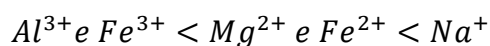
Nos demais casos, a solução é ligeiramente ácida, porque as bases são insolúveis. Os cátions metálicos estão em solução na forma de íons hidratados, que podem liberar $H^+(aq)$ pela seguinte reação.



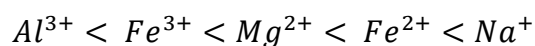
Observe que, quanto maior a repulsão entre o $H^+(aq)$ e o cátion derivado do metal, mais facilmente será expulso o íon $H^+(aq)$, tornando a solução mais ácida, ou seja, com menor pH.

A repulsão aumenta conforme:

- Quanto maior a carga, maior a repulsão. Portanto, as soluções de Al^{3+} e Fe^{3+} geram cátions de carga +2, enquanto que as soluções de Mg^{2+} e Fe^{2+} geram cátions de carga unitária. Logo, as soluções de Al^{3+} e Fe^{3+} geram muito mais repulsão entre o cátion metálico e o íon H^+ , o que facilita a expulsão do íon, tornando a solução mais ácida. Por esse critério, temos a seguinte sequência de pH para as soluções.



- Quanto menor o raio iônico, maior será a força de repulsão, já que a força é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as cargas. Sendo assim, os íons menores produzirão soluções mais ácidas.



Gabarito: E
