

Equilíbrio iônico: Kw, pH e pOH

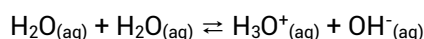
Quer ver este material pelo Dex? Clique [aqui](#)

Resumo

Equilíbrio iônico da água (Kw)

O cientista Friedrich Kohlrausch (1840-1910) foi o primeiro a propor que a água pura conduz eletricidade, ainda que em pequena escala. Isso ocorre porque a água se comporta de modo anfótero; isto é, em determinadas ocasiões ela age como ácido, doando prótons (H^+); e em outras se comporta como base, recebendo prótons.

Segundo esse raciocínio, podemos escrever a seguinte equação:



Partindo dessa reação, podemos escrever uma expressão de Kc:

$$K_c = \frac{[H_3O^+].[OH^-]}{[H_2O].[H_2O]}$$

Visto que, a concentração da água permanece praticamente constante, podemos então, multiplicar ela pelo Kc e obtendo assim, uma nova constante. A constante de auto ionização da água (Kw)

$$K_w = [H_3O^+].[OH^-]$$

É importante perceber que essa constante a 25°C apresenta um valor de $1,0 \cdot 10^{-14}$. E que esse valor é modificado dependendo da temperatura em que estamos trabalhando.

Veja alguns valores de Kw para algumas temperaturas:

Temperatura (°C)	Kw
0	$1,1 \cdot 10^{-15}$
40	$3,0 \cdot 10^{-14}$
100	$5,13 \cdot 10^{-13}$

Normalmente os problemas trabalham em uma temperatura de 25°C, sendo assim, podemos chegar na seguinte relação:

$$\begin{aligned}K_w &= [H_3O^+].[OH^-] \\1,0 \cdot 10^{-14} &= [H_3O^+].[OH^-] \\[H_3O^+] &= [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}\end{aligned}$$

Podemos afirmar então que, quando uma solução apresentar a $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$, temos então uma solução neutra. Caso $[H_3O^+] > [OH^-]$, temos então uma solução ácido e quando $[H_3O^+] < [OH^-]$, teremos uma solução básica.

Partindo dessas relações, surge para nós o conceito de pH e pOH.

pH e pOH

pH e pOH é basicamente um artifício matemático utilizado para facilitar o trabalho nesse assunto. Quando a gente olhar para esse “p” em pH e pOH, precisamos sempre lembrar que ele representa o – log, ou seja:

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

Exemplo₁:

Se tivermos uma solução que apresenta um pH = 3, podemos afirmar que:

$$pH = 3 \rightarrow -\log [H^+] = 3 \rightarrow [H^+] = 10^{-3}$$

Exemplo₂:

Se tivermos uma solução que apresenta uma concentração de H^+ igual a $1,0 \cdot 10^{-12}$, podemos afirmar que:

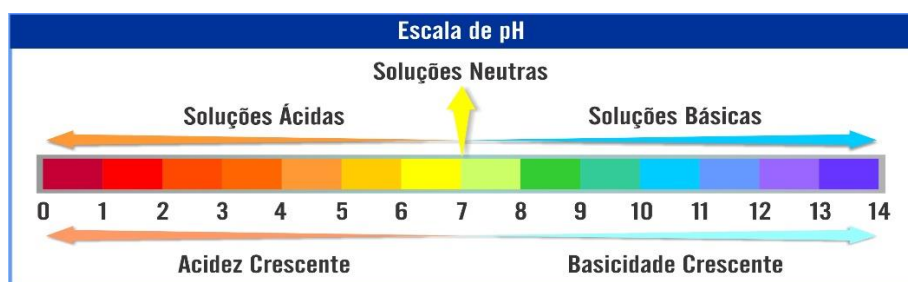
$$[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-12} \rightarrow pH = -\log [H^+] \rightarrow pH = -\log 1,0 \cdot 10^{-12} \rightarrow pH = 12$$

OBS: O mesmo raciocínio utilizado nos exemplos para $[H^+]$ e pH, valem para $[OH^-]$ e pOH.

Outro ponto muito importante de pH e pOH, é o fato de eles serem capazes de dizer se uma solução apresenta um caráter ácido, básico ou neutro.

Surge então duas escalas, escala de pH e escala de pOH

Analisando a escala de pH, caso o pH seja menor que 7, essa solução será ácido, quando for igual a 7, será neutro e caso seja maior que 7, será básica.



Importante!!!

Quanto menor o pH, maior a acidez. E quando maior o pH, maior a basicidade

Analisando a escala de pOH, caso o pOH seja menor que 7, a solução será básica, quando for igual a 7, será neutro e caso seja maior será ácida.



Importante!!! Quanto menor o pOH, maior a basicidade. E quando maior o pOH, maior a acidez.

Relação entre pH e pOH

Nós vimos que, a 25 °C, $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, ou seja, trazendo para a escala de pH ou pOH, os maiores valores para essa escala é 14 e o menor 0, portanto, em água a 25 °C:

$$pH + pOH = 14$$

Isso permite que, caso a gente possua o pH de uma solução, é só realizar essa simples conta e iremos obter o valor de pOH para essa solução.

Exemplo:

Para uma solução cujo pH = 5, o pOH é dado por:

$$pH + pOH = 14$$

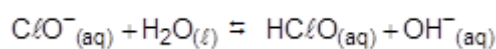
$$5 + pOH = 14$$

$$pOH = 9$$

O mesmo é válido caso seja fornecido o valor de pOH.

Exercícios

1. Uma dona de casa, tomando os devidos cuidados para a higienização dos alimentos, após lavá-los, coloca as frutas, verduras e legumes dentro de um recipiente que contém 2L de água e 20mL de solução de hipoclorito de sódio a 2% conhecida, genericamente, como água sanitária. A seguir, a equação mostra o equilíbrio iônico em solução:



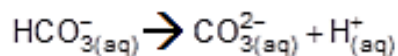
Com base nas informações, avalie as afirmações abaixo:

- I. Se a concentração de $[\text{OH}^-]$ for igual a 0,01 molar o pH da solução será igual a 2.
- II. Se a concentração de $[\text{OH}^-]$ for igual a 0,001 molar, o pOH da solução será igual a 11.
- III. O valor do K_a do ácido é igual a 4×10^{-8} e K_w é 1×10^{-14} , o valor de K_b é $2,5 \times 10^{-7}$.
- IV. A expressão da constante de equilíbrio da solução é $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$.
- V. Se for adicionado mais $[\text{OH}^-]$ a solução, a concentração do hipoclorito livre ($\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) aumenta.

A alternativa que contém todas as afirmativas corretas é:

- a) I e V
- b) II e III
- c) III e IV
- d) II e V
- e) III e V

2. As águas dos oceanos apresentam uma alta concentração de íons e pH entre 8,0 e 8,3. Dentre esses íons estão em equilíbrio as espécies carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), representado pela equação química:



As águas dos rios, ao contrário, apresentam concentrações muito baixas de íons e substâncias básicas, com um pH em torno de 6. A alteração significativa do pH das águas dos rios e oceanos pode mudar suas composições químicas, por precipitação de espécies dissolvidas ou redissolução de espécies presentes nos sólidos suspensos ou nos sedimentos.

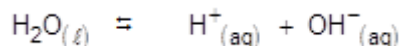
A composição dos oceanos é menos afetada pelo lançamento de efluentes ácidos, pois os oceanos

- a) contêm grande quantidade de cloreto de sódio.
 - b) contêm um volume de água pura menor que o dos rios.
 - c) possuem pH ácido, não sendo afetados pela adição de outros ácidos.
 - d) têm a formação dos íons carbonato favorecida pela adição de ácido.
 - e) apresentam um equilíbrio entre os íons carbonato e bicarbonato, que atuam como sistema-tampão.
3. A água mineral com gás pode ser fabricada pela introdução de gás carbônico na água, sob pressão de aproximadamente 4 atm.
- Sobre esse processo, considere as afirmações abaixo.
- I. Quando o gás carbônico é introduzido na água mineral, provoca a diminuição na basicidade do sistema.
 - II. Quando a garrafa é aberta, parte do gás carbônico se perde e o pH da água mineral fica mais baixo.
 - III. Como o gás carbônico é introduzido na forma gasosa, não ocorre interferência na acidez da água mineral.

Quais estão corretas?

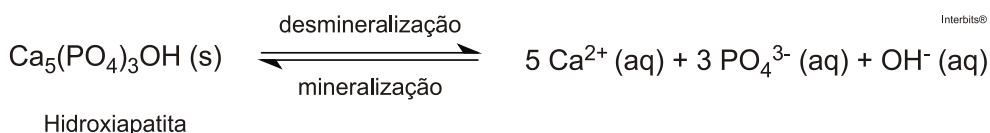
- a) Apenas I.
- b) Apenas III.
- c) Apenas I e II.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

4. O equilíbrio iônico da água pura pode ser representado de maneira simplificada por:



O produto iônico da água é $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, cujo valor é 1×10^{-14} a 25°C . Ao se adicionar 1,0 mL de NaOH 1,0 mol/L (base forte) a um copo bécher contendo 99 mL de água pura, o pH da solução será aproximadamente igual a

- 2.
 - 5.
 - 8.
 - 10.
 - 12.
5. Os refrigerantes têm-se tornado cada vez mais o alvo de políticas públicas de saúde. Os de cola apresentam ácido fosfórico, substância prejudicial à fixação de cálcio, o mineral que é o principal componente da matriz dos dentes. A cárie é um processo dinâmico de desequilíbrio do processo de desmineralização dentária, perda de minerais em razão da acidez. Sabe-se que o principal componente do esmalte do dente é um sal denominado hidroxiapatita. O refrigerante, pela presença da sacarose, faz decrescer o pH do biofilme (placa bacteriana), provocando a desmineralização do esmalte dentário. Os mecanismos de defesa salivar levam de 20 a 30 minutos para normalizar o nível do pH, remineralizando o dente. A equação química seguinte representa esse processo:

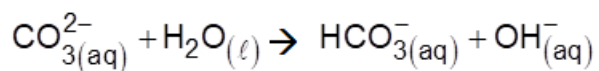


GROISMAN, S. *Impacto do refrigerante nos dentes é avaliado sem tirá-lo da dieta*. Disponível em: <http://www.isaude.net>. Acesso em: 1 maio 2010 (adaptado).

Considerando que uma pessoa consuma refrigerantes diariamente, poderá ocorrer um processo de desmineralização dentária, devido ao aumento da concentração de

- OH^- , que reage com os íons Ca^{2+} , deslocando o equilíbrio para a direita.
- H^+ , que reage com as hidroxilas OH^- , deslocando o equilíbrio para a direita.
- OH^- , que reage com os íons Ca^{2+} , deslocando o equilíbrio para a esquerda.
- H^+ , que reage com as hidroxilas OH^- , deslocando o equilíbrio para a esquerda.
- Ca^{2+} , que reage com as hidroxilas OH^- , deslocando o equilíbrio para a esquerda.

6. O pH do solo pode variar em uma faixa significativa devido a várias causas. Por exemplo, o solo de áreas com chuvas escassas, mas com concentrações elevadas do sal solúvel carbonato de sódio (Na_2CO_3), torna-se básico devido à reação de hidrólise do íon carbonato, segundo o equilíbrio:



Esses tipos de solo são alcalinos demais para fins agrícolas e devem ser remediados pela utilização de aditivos químicos.

BAIRD, C. *Química ambiental*. São Paulo: Artmed, 1995 (adaptado).

Suponha que, para remediar uma amostra desse tipo de solo, um técnico tenha utilizado como aditivo a cal virgem (CaO). Nesse caso, a remediação

- a) foi realizada, pois o caráter básico da cal virgem promove o deslocamento do equilíbrio descrito para a direita, em decorrência da elevação de pH do meio.
 - b) foi realizada, pois o caráter ácido da cal virgem promove o deslocamento do equilíbrio descrito para a esquerda, em decorrência da redução de pH do meio.
 - c) não foi realizada, pois o caráter ácido da cal virgem promove o deslocamento do equilíbrio descrito para a direita, em decorrência da redução de pH do meio.
 - d) não foi realizada, pois o caráter básico da cal virgem promove o deslocamento do equilíbrio descrito para a esquerda, em decorrência da elevação de pH do meio.
 - e) não foi realizada, pois o caráter neutro da cal virgem promove o deslocamento do equilíbrio descrito para a esquerda, em decorrência da manutenção de pH do meio.
7. A tabela abaixo relaciona as constantes de acidez de alguns ácidos fracos.

Ácido	Constante
HCN	$4,9 \times 10^{-10}$
HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$
CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$

A respeito das soluções aquosas dos sais sódicos dos ácidos fracos, sob condições de concentrações idênticas, pode-se afirmar que a ordem crescente de pH é

- a) cianeto < formiato < acetato.
- b) cianeto < acetato < formiato.
- c) formiato < acetato < cianeto.
- d) formiato < cianeto < acetato.
- e) acetato < formiato < cianeto.

8. Dados: K_a do $\text{CH}_3\text{COOH} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Uma solução preparada a partir da dissolução de ácido acético em água destilada até completar o volume de um litro apresenta pH igual a 3,0. A quantidade de matéria de ácido acético inicialmente dissolvida é aproximadamente igual a

- a) $1 \times 10^{-6} \text{ mol.}$
- b) $1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$
- c) $5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$
- d) $1 \times 10^{-2} \text{ mol.}$

Texto para a próxima questão:

Seca na Paraíba

A Paraíba, bem como todo o Nordeste, passa pela pior seca dos últimos cinquenta anos. A situação hídrica está em nível crítico, com mais da metade dos mananciais monitorados abaixo de 20% da capacidade de armazenamento da água. Esta diminuição do volume de água armazenada impede que seja utilizada para consumo humano. Além disso, as águas de poços artesianos que ainda resistem também têm concentração elevada de sais. Com a finalidade de classificar as águas quanto a seus usos, de acordo com a quantidade presente de determinadas substâncias, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) resolveu editar Resolução 357, de 17 de março de 2005.

9. Pela Resolução 357 citada no texto, o nitrogênio amoniacal é padrão de classificação das águas naturais e padrão de emissão de esgoto. Além disso, a quantidade máxima de nitrogênio amoniacal total em águas doces, classe 1, sofre alteração de acordo com o pH da água, conforme a tabela abaixo.

Faixa de PH	Quantidade máxima permitida (mg/L) de nitrogênio amoniacal total
$\text{pH} \leq 7,0$	3,7
$7,0 < \text{pH} \leq 7,5$	3,0
$7,5 < \text{pH} \leq 8,0$	2,0
$8,0 < \text{pH} \leq 8,5$	1,0
$\text{pH} > 8,5$	0,5

Qual o limite máximo permitido de nitrogênio amoniacal total se a temperatura da água, em $\text{pH}=8,1$, passar de 25°C ($K_W = 1,0 \times 10^{-14}$) para 40°C ($K_W = 2,9 \times 10^{-14}$)?

- a) 2,0 mg/L
- b) 1,0 mg/L
- c) 3,7 mg/L
- d) 0,5 mg/L
- e) 3,0 mg/L

10. A mistura de 0,1 mol de um ácido orgânico fraco (fórmula simplificada RCOOH) e água, suficiente para formar 100 mL de solução, tem pH 4 a 25 °C. Se a ionização do ácido em água é dada pela equação abaixo, a alternativa que tem o valor mais próximo do valor da constante de ionização desse ácido, a 25 °C, é:



- a) 10^{-2}
- b) 10^{-4}
- c) 10^{-6}
- d) 10^{-8}
- e) 10^{-10}

Gabarito

1. E

I. Incorreta.

Se:

$$[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M} = 10^{-2}, \text{ portanto:}$$

$$\text{pOH} = 2 \text{ e } \text{pH} = 12$$

II. Incorreta.

Se:

$$[\text{OH}^-] = 0,001 \text{ M} = 10^{-3}, \text{ portanto:}$$

$$\text{pOH} = 3 \text{ e } \text{pH} = 11$$

III. Correta.

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$4 \cdot 10^{-8} \cdot K_b = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_b = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

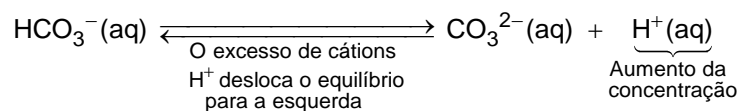
IV. Incorreta. A equação no equilíbrio será:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}$$

V. Correta. De acordo com o princípio de Le Chatelier, se aumentar a concentração de $[\text{OH}^-]$, o equilíbrio será deslocado para a esquerda, aumentando a concentração de hipoclorito livre $[\text{ClO}^-]$.

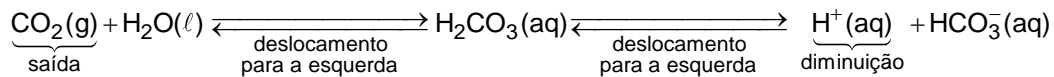
2. E

A composição dos oceanos é menos afetada pelo lançamento de efluentes ácidos (H^+), pois os oceanos apresentam um equilíbrio entre os íons carbonato e bicarbonato, que atuam como sistema-tampão consumindo o excesso de cátions H^+ .



3. A

- O gás carbônico introduzido na água mineral provoca a diminuição do pH, ou seja, a diminuição da basicidade ($\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$).
- A saída do gás carbônico, quando a garrafa é aberta, provoca a diminuição da concentração de H^+ e, conseqüentemente, o pH aumenta, ou seja, fica mais alto.



- O gás carbônico é introduzido na forma gasosa, e provoca interferência na acidez da água mineral, pois altera seu pH.

4. E

A concentração inicial da base é 1 mol/L, que foi diluída 100 vezes.

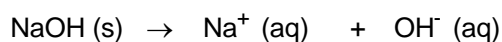
Como a concentração é inversamente proporcional ao volume, concluímos que, se o volume aumentou 100 vezes, a concentração diminuirá 100 vezes.

$$C_{\text{INICIAL}} \times V_{\text{INICIAL}} = C_{\text{FINAL}} \times V_{\text{FINAL}}$$

$$1 \times 0,001 = C_{\text{FINAL}} \times 0,1$$

$$C_{\text{FINAL}} = 0,01 \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

A dissociação de uma base forte é 100%. Assim:



$$1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Agora vamos calcular a concentração de H^+

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

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

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Finalmente calcularemos pH:

$$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-12}) = 12,0 \Rightarrow \text{pH} = 12.$$

5. B

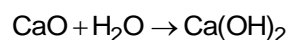
Considerando que uma pessoa consuma refrigerante diariamente, poderá ocorrer um processo de desmineralização dentária, devido ao aumento da concentração de H^+ , que reage com as hidroxilas OH^- , deslocando o equilíbrio para a direita.

$$v_{\text{mineralização}} = K[\text{Ca}^{2+}]^5[\text{PO}_4^{3-}]^3[\text{OH}^-]$$

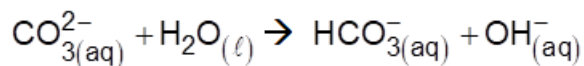
Como $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$, os íons OH^- são consumidos e a velocidade de mineralização diminui, ou seja, o equilíbrio desloca para a direita.

6. D

Com a adição de CaO ao solo, teríamos a seguinte reação:



Consequentemente o equilíbrio:



seria deslocado para a esquerda.

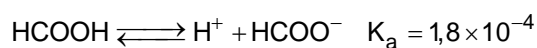
7. C

$$\text{Supondo: } \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = R$$



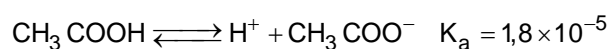
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 4,9 \times 10^{-10} \times \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = 4,9 \times 10^{-10} \times R$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-4} \times \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-4} \times R$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times R$$

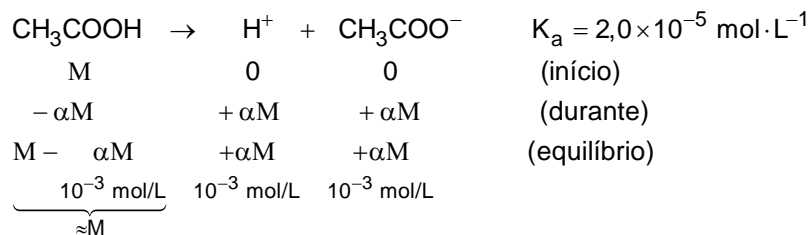
$$1,8 \times 10^{-4} \times R > 1,8 \times 10^{-5} \times R > 4,9 \times 10^{-10} \times R$$

Quanto maior for a concentração de cátions H^+ , menor será o valor do pH numa solução aquosa dos respectivos sais sódicos.

Conclusão: formiato (HCOO^-) < acetato (CH_3COO^-) < cianeto (CN^-).

8. C

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$



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

$$2,0 \times 10^{-5} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

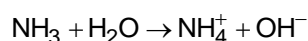
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Em 1 L:

$$n = 5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

9. A

Em águas amoniacais a reação que ocorrerá será:



O aumento da temperatura de 25°C para 40°C aumenta a ionização da água, aumentando a quantidade de íons H^+ e OH^- . O aumento de íons hidroxila, deslocará o equilíbrio para a esquerda, ou seja, para o sentido de produção de amônia.

De acordo com a tabela, à medida que se aumenta a concentração de amônia, o pH vai caindo, ficando próximo da neutralidade, como essa variação é pequena, ficaria na faixa entre 8,0 e 7,5, assim a concentração de amônia fique em torno de $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

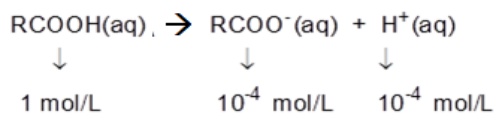
10. D

Cálculo da concentração inicial de ácido:

$$\begin{array}{ccc} 0,1 \text{ mol de ácido} & \text{---} & 0,1 \text{ L} \\ n & \text{---} & 1 \text{ L} \end{array}$$

$$n = 1 \text{ mol/L}$$

Vamos considerar as seguintes concentrações das espécies em equilíbrio:



(Consideramos que a concentração de equilíbrio é aproximadamente igual à concentração inicial, pois o ácido é fraco).

A constante de equilíbrio é dada por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = \frac{10^{-4} \times 10^{-4}}{1} = 10^{-8}$$