

# Equilíbrio Ácido-Base

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



## Sumário

1	A escala de pH	1
1.1	A troca de prótons entre moléculas de água . . . . .	1
1.2	A interpretação do pH . . . . .	2
1.3	O pOH de soluções . . . . .	3
1.4	As soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes	3
2	Os ácidos e bases fracos	3
2.1	As constantes de acidez e basicidade . . . . .	4
2.2	A gangorra da conjugação . . . . .	5

## 1 A escala de pH

Uma dificuldade em descrever quantitativamente as concentrações de ácidos e bases é que a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  pode variar em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções, pode ser maior do que  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e, em outras, menor do que  $1 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ . Os químicos evitam a dificuldade de lidar com essa faixa extensa de valores indicando a concentração do íon hidrônio em termos do **pH** da solução, isto é, o logaritmo negativo (na base 10) da atividade do íon hidrônio:

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

em que (para soluções suficientemente diluídas para serem tratadas como ideais) e, como no Tópico 2G, a expressão é simplificada fazendo  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  igual à concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  em mols por litro e retirando as unidades e escrevendo

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

Assim, o pH da água pura, em que a concentração dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  é  $1 \times 10^{-7}$ , em  $25^\circ\text{C}$ , é

$$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-7}) = 7$$

### PONTO PARA PENSAR

Você espera que o pH da água pura aumente ou diminua com o aumento da temperatura?

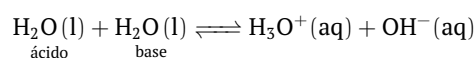
### 1.1 A troca de prótons entre moléculas de água

Uma importante consequência das definições de Brønsted de ácidos e bases é que a mesma substância pode funcionar como ácido e como base. Por exemplo, você viu que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (como  $\text{HCl}$  ou  $\text{HCN}$ ) para formar um íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Logo, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton a uma base (como  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{NH}_3$ ) e tornar-se um íon  $\text{OH}^-$ . Assim, a água é, também,

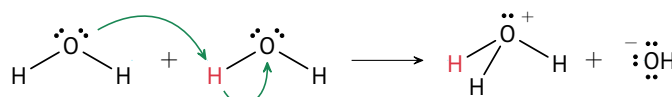
um ácido. Portanto, a água é **anfiprótica**, isto é, ela pode agir como doadora e como aceitadora de prótons.

**ATENÇÃO** Atente para a distinção entre *anfotérico* e *anfiprótico*. O metal alumínio é anfotérico (reage com ácidos e com bases), mas não tem átomos de hidrogênio para doar como prótons, logo não é anfiprótico.

A transferência de prótons entre moléculas de água ocorre até mesmo em água pura, com uma molécula agindo como doador de prótons e outra como aceitadora de prótons:



Mais detalhadamente, a reação direta, mostrada com as setas curvas que ilustram como os elétrons migram e o íon hidrogênio transferido sinalizado em destaque, é



A reação é muito rápida em ambas as direções, e o equilíbrio está sempre presente na água e em suas soluções. Em cada copo de água, prótons dos átomos de hidrogênio migram incessantemente de uma molécula para outra. Esse tipo de reação, em que uma molécula transfere um próton para outra molécula idêntica, é chamado de **autoprotólise**.

A constante de equilíbrio da reação de autoprotólise é

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Em soluções diluídas em água, o solvente está quase puro, logo sua atividade pode ser considerada como igual a  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . A expressão resultante é chamada de constante de autoprotólise da água e é escrita como  $K_w$ :

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

Como vimos no Tópico 2G, a atividade de um soluto  $J$  em uma solução diluída é aproximadamente igual à concentração molar relativa à concentração molar padrão,  $[J]/c^\circ$ , com  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , logo uma forma prática dessa expressão é:

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

em que, como no Tópico 2G, a expressão é simplificada pela substituição de  $[J]/c^\circ$  por  $[J]$ , interpretando-a como o valor da concentração molar em mols por litro, sem as unidades.

Em água pura, em  $25^\circ\text{C}$ , as concentrações molares de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são iguais (o líquido é eletricamente neutro) e têm o valor experimental  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Portanto, em  $25^\circ\text{C}$  (a única temperatura usada aqui, a menos que seja afirmado o contrário),

$$K_w = (1 \times 10^{-7}) \times (1 \times 10^{-7}) = 1 \times 10^{-14}$$

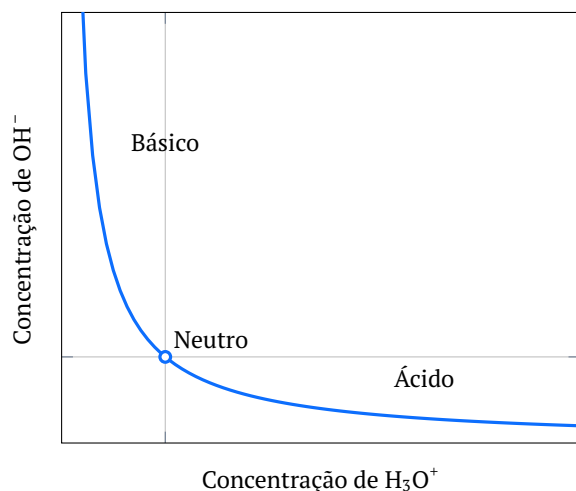
As concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são muito pequenas em água pura, o que explica por que a água pura é tão má condutora de eletricidade.

\*Contato: gabriel.braunpensi.com.br, (21) 99848-4949

**PONTO PARA PENSAR**

A reação de autoprotólise é endotérmica. Você espera que  $K_w$  aumente ou diminua com a temperatura crescente?

É importante lembrar que  $K_w$  não é fundamentalmente diferente das constantes de equilíbrio estudadas no Tópico 2F. Como  $K_w$  é uma constante de equilíbrio, o produto das concentrações dos íons  $H_3O^+$  e  $OH^-$  é sempre igual a  $K_w$ . Quando a concentração de íons  $H_3O^+$  é aumentada com a adição de ácido, a concentração de íons  $OH^-$  decresce imediatamente, para manter o valor de  $K_w$ . Alternativamente, quando a concentração de íons  $OH^-$  é aumentada com a adição de base, a concentração de íons  $H_3O^+$  diminui. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de  $H_3O^+$  e  $OH^-$  como uma gangorra; quando uma sobe, a outra desce (Figura 1).



**FIGURA 1** O produto das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água é constante. Se a concentração de um tipo de íon cresce, a do outro decresce, para manter constante o produto das concentrações.

*Nas soluções em água, as concentrações dos íons  $H_3O^+$  e  $OH^-$  estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise. Se uma concentração aumenta, a outra diminui para manter o valor de  $K_w$ .*

## 1.2 A interpretação do pH

O sinal negativo na definição do pH significa que, quanto maior for a concentração molar de  $H_3O^+$ , menor será o pH. Por exemplo, se a concentração do  $H_3O^+$  for  $1 \times 10^{-7}$ , o pH será 7, mas se ela aumentar para  $1 \times 10^{-6}$ , o pH cairá para 6. Como mostra o exemplo, uma mudança de uma unidade de pH significa que a concentração dos íons  $H_3O^+$  varia 10 vezes. É importante lembrar que (em 25 °C):

- O pH de uma solução básica é maior do que 7.
- O pH de uma solução neutra, como a água pura, é 7.
- O pH de uma solução ácida é menor do que 7.

A maior parte das soluções usadas em química está na faixa de pH entre 0 e 14, mas valores fora dessa faixa são possíveis.

**PONTO PARA PENSAR**

Um pH pode ser negativo? Se sim, o que isso significaria?

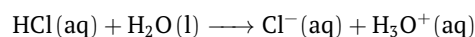
**EXEMPLO 1** Cálculo do pH de uma solução de ácido forte

Considere uma solução  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico, HCl.

- Calcule o pH da solução.
- Calcule o pOH da solução.

**Etapa 1.** Encontre a razão molar entre o íon hidrônio e o HCl.

Como o HCl é um ácido forte, ele ioniza quase completamente em água para dar íons  $Cl^-$  e  $H_3O^+$ :



**Etapa 2.** Calcule a concentração de hidrônio a partir da concentração de soluto.

$$[H_3O^+] = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 3.** Calcule o pH.

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

$$pH = -\log(0,02) = \boxed{1,7}$$

O pH aproximado de uma solução em água pode ser estimado com rapidez com um papel indicador universal, que muda de cor em diferentes valores de pH. Medidas mais precisas são feitas com um *medidor de pH*. Este instrumento é um voltímetro ligado a dois eletrodos que mergulham na solução. A diferença de potencial elétrico nos eletrodos é proporcional ao pH (como será explicado no Tópico 2L). Logo, como a escala do medidor está calibrada, o pH pode ser lido diretamente.

Para converter o pH em concentração de íons  $H_3O^+$ , inverta o sinal do pH e tome o antilogaritmo.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol L}^{-1}$$

**EXEMPLO 2** Cálculo da concentração de íons a partir do pH

Uma solução tem  $pH = 4,3$ .

- Calcule a concentração de íons hidrônio nessa solução.
- Calcule a concentração de íons hidróxido nessa solução.

**Etapa 1.** Use a definição de pH.

De  $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol L}^{-1}$

$$[H_3O^+] = 10^{-4,3} \text{ mol L}^{-1} = \boxed{5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$$

O suco fresco de limão tem  $pH = 2,2$ , que corresponde à concentração de íons  $H_3O^+$  igual a  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ . A chuva natural (não poluída), cuja acidez é decorrente principalmente do dióxido de carbono dissolvido, tem pH em torno de 5,7. Um rejeito em água é definido como *corrosivo* se o pH for inferior a 2 (muito ácido) ou superior a 11,5 (muito básico).

*A escala de pH é usada para indicar a concentração molar dos íons  $H_3O^+$ :  $pH = -\log [H_3O^+]$ . Um  $pH > 7$  indica que a solução é básica e um  $pH < 7$  indica que ela é ácida. Uma solução neutra tem  $pH = 7$ .*

### 1.3 O pOH de soluções

Muitas expressões quantitativas que envolvem ácidos e bases são extremamente simplificadas quando usamos logaritmos. A quantidade  $pX$  é uma generalização de  $pH$ :

$$pX = -\log X$$

Por exemplo,  $pOH$  é definido como

$$pOH = -\log a_{OH^-}$$

que, pela mesma razão do  $pH$ , é simplificada como

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

O  $pOH$  é conveniente para expressar as concentrações dos íons  $OH^-$  em solução. Por exemplo, na água pura, em que a concentração dos íons  $OH^-$  é  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , o  $pOH$  é 7. Do mesmo modo, entendemos para  $pK_w$ , que

$$pK_w = -\log K_w = 14$$

Os valores de  $pH$  e  $pOH$  de uma solução aquosa estão relacionados. Para encontrar a relação, comece com a expressão da constante de autoprotólise da água,  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ . Tome os logaritmos dos dois lados:

$$\log([H_3O^+][OH^-]) = \log K_w$$

Agora use  $\log ab = \log a + \log b$  para obter

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log K_w$$

A multiplicação dos dois lados da equação por  $-1$  dá

$$\underbrace{(-\log [H_3O^+])}_{pH} + \underbrace{(-\log [OH^-])}_{pOH} = \underbrace{(-\log K_w)}_{pK_w}$$

que é o mesmo que

$$pH + pOH = pK_w$$

Como  $pK_w = 14$  em  $25^\circ\text{C}$ , nesta temperatura

$$pH + pOH = 14$$

A Equação XXXX mostra que o  $pH$  e o  $pOH$  de uma solução têm valores complementares: se um aumenta, o outro diminui, para que a soma permaneça constante.

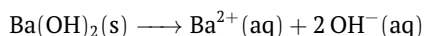
#### EXEMPLO 3 Cálculo do $pOH$ e $pH$ uma solução de um hidróxido de metal

Considere uma solução  $0,003 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de bário.

- Calcule a concentração de íons  $OH^-$  nessa solução.
- Calcule a concentração de íons  $H_3O^+$  nessa solução.

**Etapa 1.** Encontre a razão molar entre o íon hidróxido e o hidróxido de bário.

Como o bário é um metal alcalino-terroso, o  $Ba(OH)_2$  dissocia quase completamente em água para dar íons  $Ba^{2+}$  e  $OH^-$ .



**Etapa 2.** Calcule a concentração de íons hidróxido a partir da concentração de soluto.

$$[OH^-] = 2 \times (0,003 \text{ mol L}^{-1}) = 0,006 \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 3.** Calcule o  $pOH$ .

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

$$pOH = -\log(0,06) = \boxed{1,2}$$

**Etapa 4.** Calcule o  $pH$ .

$$\text{De } pH + pOH = pK_w = 14$$

$$pH = 14 - 1,2 = \boxed{12,8}$$

O  $pH$  e o  $pOH$  de uma solução relacionam-se pela expressão  $pH + pOH = pK_w$ .

### 1.4 As soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes

Suponha que você tivesse de estimar o  $pH$  de uma solução  $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de  $HCl$ . Se você usasse as técnicas do Exemplo 1 para calcular o  $pH$  a partir da concentração do ácido inicial, encontraria um  $pH$  igual a 8. Esse valor, entretanto, é absurdo, porque ele está além da neutralidade, do lado básico, ainda que  $HCl$  seja um ácido! O erro origina-se no fato de que existem duas fontes de íons hidrônio, mas só uma foi considerada. Em concentrações muito baixas de ácido, o fornecimento de íons hidrônio pela autoprotólise da água é comparável ao proveniente da concentração muito baixa de  $HCl$ , e ambos devem ser levados em conta.

## 2 Os ácidos e bases fracos

Soluções de ácidos diferentes com a mesma concentração podem não ter o mesmo  $pH$ . Por exemplo, o  $pH$  de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $CH_3COOH$  é próximo de 3, mas o  $pH$  de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $HCl$  é próximo de 1. Isto é, a concentração de  $H_3O^+$  na solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $CH_3COOH$  é menor do que na solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $HCl$ . Do mesmo modo, a concentração de  $OH^-$  é menor em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NH_3$  do que em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaOH$ . A explicação é que, em água,  $CH_3COOH$  não está completamente desprotonado e  $NH_3$  não está completamente protonado. Portanto, o ácido acético e a amônia são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. A desprotonação incompleta de  $CH_3COOH$  explica por que soluções de  $HCl$  e  $CH_3COOH$  com a mesma concentração reagem com metais em velocidades diferentes.

A maior parte dos ácidos e bases que existem na natureza é fraca. Por exemplo, a acidez natural das águas dos rios é decorrente da presença do ácido carbônico ( $H_2CO_3$ , vindo do  $CO_2$  dissolvido), íons hidrogenofosfato,  $HPO_4^{2-}$ , e di-hidrogenofosfato,  $H_2PO_4^-$  (da degradação dos fertilizantes), ou ácidos carboxílicos provenientes da degradação de tecidos de plantas. De modo semelhante, a maior parte das bases de ocorrência natural são fracas. Elas vêm, com frequência, da decomposição na ausência de ar de compostos que contêm nitrogênio. Por exemplo, o odor de peixe morto é devido a aminas, que são bases fracas.

2.1 As constantes de acidez e basicidade

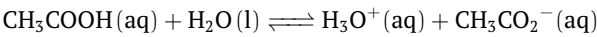
Quando você pensa na composição molecular de uma solução de um ácido fraco em água, imagina uma solução que contenha

- Moléculas ou íons ácidos,
- Baixas concentrações de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e da base conjugada do ácido formados por transferência de prótons para as moléculas de água, e
- Uma concentração extremamente pequena de íons  $\text{OH}^-$ , que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Todas essas espécies estão em um equilíbrio dinâmico incessante. Do mesmo modo, no caso de uma solução de base fraca, imaginamos

- As moléculas ou íons básicos,
- Pequenas concentrações de íons  $\text{OH}^-$  e do ácido conjugado da base,
- Uma concentração extremamente pequena de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Um indicador da força de um ácido ou uma base é a magnitude da constante de equilíbrio da transferência de prótons para ou do solvente. Por exemplo, para o ácido acético em água,



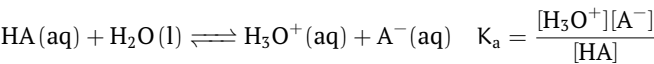
a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Como as únicas soluções que estamos examinando são diluídas e a água é quase pura, a atividade de  $\text{H}_2\text{O}$  pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de constante de acidez,  $K_a$ . A aproximação de substituir as atividades das espécies de soluto pelos valores numéricos das concentrações molares permite expressar a constante de acidez do ácido acético como

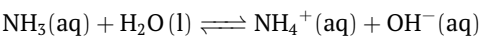
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

O valor experimental de  $K_a$  para o ácido acético, em 25 °C, é  $1,8 \times 10^{-5}$ . Esse valor pequeno indica que só uma pequena parte das moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  doa seus prótons quando dissolvida em água. Cerca de 99 em cada 100 moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  permanecem intactas em uma solução 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , mas o valor real depende da concentração do ácido (Tópico 2H). Esse valor é típico dos ácidos fracos em água. Em geral, a constante de acidez de um ácido HA é



A Tabela 1 lista as constantes de acidez de alguns ácidos fracos em água.

Para a transferência de prótons de uma base como a amônia em água, o equilíbrio é



e a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Em soluções diluídas, a água é quase pura, e sua atividade pode ser considerada como igual a 1. Com essa aproximação, obtemos

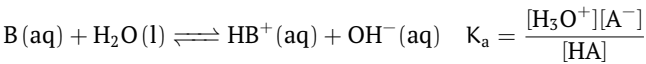
TABELA 1 Constantes de acidez em 25 °C

Ácido	$K_a$	$\text{p}K_a$
ácido tricloroacético, $\text{CCl}_3\text{COOH}$	$3,0 \times 10^{-1}$	0,52
ácido benzenossulfônico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70
ácido iódico, $\text{HIO}_3$	$1,7 \times 10^{-1}$	0,77
ácido sulfuroso, $\text{H}_2\text{SO}_3$	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81
ácido cloroso, $\text{HClO}_2$	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
ácido fosfórico, $\text{H}_3\text{PO}_4$	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12
ácido cloroacético, $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85
ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8,4 \times 10^{-4}$	3,08
ácido nitroso, $\text{HNO}_2$	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37
ácido fluorídrico, HF	$3,5 \times 10^{-4}$	3,45
ácido fórmico, $\text{CHCOOH}$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
ácido carbônico, $\text{H}_2\text{CO}_3$	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
ácido hipocloroso, $\text{HClO}$	$3,0 \times 10^{-8}$	7,53
ácido hipobromoso, $\text{HBrO}$	$2,0 \times 10^{-9}$	8,69
ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14
ácido cianídrico, HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
ácido hipoiodoso, $\text{HIO}$	$2,3 \times 10^{-11}$	10,64

a **constante de basicidade**,  $K_b$ . Se por outra aproximação as atividades das espécies do soluto forem substituídas pelos valores numéricos das concentrações molares, a constante de basicidade da amônia pode ser expressa como

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

O valor experimental de  $K_b$  da amônia em água em 25 °C é  $1,8 \times 10^{-5}$ . Esse valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de  $\text{NH}_3$  está presente como  $\text{NH}_4^+$ . Os cálculos do equilíbrio deste tipo descritos no Tópico 2H mostram que apenas 1 em cada 100 moléculas está protonada em uma solução típica. Em geral, a constante de basicidade de uma base B em água é



O valor de  $K_b$  nos diz o quanto a reação avançou para a direita. Quanto menor for o valor de  $K_b$ , menor é a capacidade da base de aceitar um próton. A Tabela 2 lista as constantes de basicidade de algumas bases fracas em água.

As constantes de acidez e de basicidade são comumente registradas na forma de seus logaritmos negativos. Por definição,

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

Quando pensar sobre a força dos ácidos e bases, você deve lembrar que:

- Quanto mais fraco for o ácido, menor é o valor de  $K_a$  e maior é o valor de  $\text{p}K_a$ .

TABELA 2 Constantes de basicidade em 25 °C

Base	K <sub>b</sub>	pK <sub>b</sub>
ureia, CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,3 × 10 <sup>-14</sup>	13,90
anilina, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	4,3 × 10 <sup>-10</sup>	9,37
piridina, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	1,8 × 10 <sup>-9</sup>	8,75
hidroxilamina, NH <sub>2</sub> OH	1,1 × 10 <sup>-8</sup>	7,97
nicotina, C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	1,0 × 10 <sup>-6</sup>	5,98
morfina, C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	1,6 × 10 <sup>-6</sup>	5,79
hidrazina, NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1,7 × 10 <sup>-6</sup>	5,77
amônia, NH <sub>3</sub>	1,8 × 10 <sup>-5</sup>	4,75
trimetilamina, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	6,5 × 10 <sup>-5</sup>	4,19
metilamina, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	3,6 × 10 <sup>-4</sup>	3,44
dimetilamina, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	5,4 × 10 <sup>-4</sup>	3,27
etilamina, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	6,5 × 10 <sup>-4</sup>	3,19
trietilamina, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	1,0 × 10 <sup>-3</sup>	2,99

Por exemplo, o pK<sub>a</sub> do ácido tricloro-acético é 0,5 e o do ácido acético, um ácido muito mais fraco, está próximo de 5. O mesmo se aplica às bases:

- Quando mais fraca for a base, menor é o valor de K<sub>b</sub> e maior é o valor de pK<sub>b</sub>.

Os valores de pK<sub>a</sub> e pK<sub>b</sub> estão incluídos nas Tabelas 1 e 2.

*A capacidade de doação de prótons de um ácido é medida por sua constante de acidez. A capacidade de aceitação de prótons de uma base é medida por sua constante de basicidade. Quanto menores forem as constantes, menores as respectivas capacidades. Quanto maior for o valor de pK, mais fraco será o ácido ou a base.*

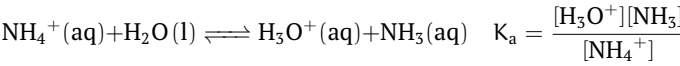
2.2 A gangorra da conjugação

O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte, porque está quase totalmente desprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada, Cl<sup>-</sup>, deve ser uma aceitadora de prótons extremamente fraca (mais fraca do que a água, na verdade). Reciprocamente, o ácido acético é um ácido fraco. Sua base conjugada, o íon acetato, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, deve ser um aceitador de prótons relativamente bom que forma facilmente moléculas de CH<sub>3</sub>COOH em água. Note igualmente que, como a metilamina, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, é uma base mais forte do que a amônia (veja a Tabela 2), o ácido conjugado da metilamina — o íon metilamônio, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> — deve ser um doador de prótons mais fraco (em consequência, um ácido mais fraco) do que NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Em geral:

- Quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada.
- Quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

Para expressar as forças relativas de um ácido e sua base conjugada (um “par ácido-base conjugados”), examinaremos o caso especial do equilíbrio de transferência de prótons da amônia, a reação B, para a qual a constante de basicidade é K<sub>b</sub> =

[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>]/[NH<sub>3</sub>]. O equilíbrio de transferência de prótons do ácido conjugado da amônia, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, em água é:



A multiplicação das duas constantes de equilíbrio do par ácido-base conjugado, K<sub>a</sub> para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e K<sub>b</sub> para NH<sub>3</sub>, dá

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

O produto à direita é a constante de autoprotólise K<sub>w</sub>, logo

$$K_a \times K_b = K_w$$

A Equação XXX pode ser expressa de outra maneira, tomando os logaritmos nos dois lados da equação:

$$\log(K_a \times K_b) = \log K_a + \log K_b = \log K_w$$

A multiplicação de todos os termos da equação por -1 dá

$$\overbrace{(-\log K_a)}^{pK_a} + \overbrace{(-\log K_b)}^{pK_b} = \overbrace{-\log K_w}^{pK_w}$$

e, portanto,

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

com pK<sub>w</sub> = 14 em 25 °C. Essa expressão se aplica a qualquer par ácido-base conjugado, com K<sub>a</sub> sendo a constante de acidez do ácido e K<sub>b</sub>, a constante de basicidade de sua base conjugada.

A Equação 4, em qualquer de suas formas, confirma a relação de gangorra entre as forças dos ácidos e as de suas bases conjugadas. Como K<sub>w</sub> tem um valor constante em determinada temperatura, a Equação XXXX diz que, se um ácido tem K<sub>a</sub> alto, a base conjugada deve ter K<sub>b</sub> baixo. Do mesmo modo, se uma base tem K<sub>b</sub> alto, então seu ácido conjugado tem K<sub>a</sub> baixo. A Equação XXXX nos diz que se o pK<sub>a</sub> de um ácido é alto, então, o pK<sub>b</sub> de sua base conjugada é baixo e vice-versa. Por exemplo, como o pK<sub>b</sub> da amônia em água é 4,75, o pK<sub>a</sub> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

Esse valor mostra que NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é um ácido mais fraco do que o ácido bórico (pK<sub>a</sub> = 9,14), porém mais forte do que o ácido cianídrico (HCN, pK<sub>a</sub> = 9,31).

Embora a transferência de próton em uma solução de um ácido muito forte seja também um equilíbrio, a capacidade de doar prótons do ácido, HA, é tão mais forte do que a de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, que a transferência de prótons para a água é praticamente total. Como resultado, é possível dizer que a solução contém somente íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e íons A<sup>-</sup>. Quase não existem moléculas de HA na solução. Em outras palavras, a única espécie ácida presente em uma solução de um ácido forte em água, além das moléculas de H<sub>2</sub>O, é o íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Como todos os ácidos fortes comportam-se como se fossem soluções do ácido H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, dizemos que os ácidos fortes estão **nivelados** à força do ácido H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> em água.

*Quanto mais forte for um ácido, mais fraca será sua base conjugada; quanto mais forte for a base, mais fraco será o seu ácido conjugado.*

Problemas

PROBLEMA 1

Considere uma solução 5 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração íons hidróxido nessa solução em 25 °C.



- A**  $6,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$       **B**  $2,0 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$   
**C**  $6,7 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$       **D**  $2,2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$   
**E**  $7,5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$

**PROBLEMA 2**

Considere uma solução preparada pela adição de  $7,3 \text{ mg}$  de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , em  $100 \text{ mL}$  de água.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de íons hidróxido nessa solução em  $25^\circ\text{C}$ .

- A**  $1,2 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$       **B**  $4,2 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$   
**C**  $1,4 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$       **D**  $5,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$   
**E**  $1,7 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$

**PROBLEMA 3**

Considere uma solução  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de cátions hidrônio nessa solução em  $25^\circ\text{C}$ .

- A**  $4,9 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$       **B**  $1,8 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$   
**C**  $6,7 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$       **D**  $2,5 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$   
**E**  $9,3 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$

**PROBLEMA 4**

Considere uma solução preparada pela adição de  $0,43 \text{ g}$  de hidróxido de bário,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , em  $1 \text{ L}$  de água.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de íons hidróxido nessa solução em  $25^\circ\text{C}$ .

- A**  $2,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$       **B**  $7,1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$   
**C**  $2,5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$       **D**  $8,9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$   
**E**  $3,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$

**PROBLEMA 5**

Considere uma solução  $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução em  $25^\circ\text{C}$ .

- A** 1,5      **B** 2,0      **C** 2,5      **D** 3,2      **E** 4,1

**PROBLEMA 6**

Considere uma solução  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de hidróxido de potássio,  $\text{KOH}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução em  $25^\circ\text{C}$ .

- A** 6,9      **B** 9,7      **C** 14      **D** 19      **E** 26

**PROBLEMA 7**

O pH dos fluidos estomacais é cerca de 1,7.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de cátions hidrônio no estômago.

- A**  $5,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$       **B**  $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   
**C**  $1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$       **D**  $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   
**E**  $3,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

**PROBLEMA 8**

O pH dos fluidos pancreáticos, que ajudam na digestão da comida depois que ela deixou o estômago, é cerca de 8,3.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de íons hidróxido nos fluidos pancreáticos.

- A**  $8,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$       **B**  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$   
**C**  $4,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$       **D**  $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$   
**E**  $2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

**PROBLEMA 9**

O pH de uma solução de ácido clorídrico é 3,4 em  $25^\circ\text{C}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pOH dessa solução.

- A** 4,1      **B** 5,8      **C** 8,2      **D** 12      **E** 16

**PROBLEMA 10**

O pOH de uma solução de detergente é 9,6 em  $25^\circ\text{C}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH dessa solução.

- A** 3,3      **B** 4,4      **C** 5,8      **D** 7,8      **E** 10

**PROBLEMA 11**

Um técnico de laboratório descuidado quer preparar  $250 \text{ mL}$  de uma solução  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ , mas usa um balão volumétrico de  $500 \text{ mL}$  por engano.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da diferença entre o pH da solução desejada e o pH da solução preparada.

- A** 0,3      **B** 0,39      **C** 0,51      **D** 0,67      **E** 0,87

**PROBLEMA 12**

Um técnico de laboratório descuidado prepara  $300 \text{ mL}$  de uma solução  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KOH}$  e pipeta  $25 \text{ mL}$  da solução em um becher. O becher fica em um ambiente aquecido por dois dias antes do uso e, nesse tempo, parte da água evapora e o volume se reduz a  $15 \text{ mL}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da diferença entre o pH da solução preparada e o pH da solução após a evaporação.

- A** 0,062      **B** 0,083      **C** 0,11      **D** 0,15      **E** 0,2

## PROBLEMA 13

**Assinale** a alternativa com a constante de acidez,  $K_a$ , do ácido cloroso,  $\text{HClO}_2$ .

- A  $\frac{[\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2]}$       B  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2]}$   
 C  $\frac{[\text{HClO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_2^-]}$       D  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2][\text{H}_2\text{O}]}$   
 E  $\frac{[\text{HClO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_2^-]}$

## PROBLEMA 14

**Assinale** a alternativa com a constante de basicidade,  $K_b$ , da metilamina,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

- A  $\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$       B  $\frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$   
 C  $\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$       D  $\frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}]}$   
 E  $\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$

## PROBLEMA 15

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do  $\text{p}K_a$  do cátion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ .

- A 3,9      B 5,2      C 7,1      D 9,5      E 13

## Dados

- $\text{p}K_b(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 8,8$

## PROBLEMA 16

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do  $\text{p}K_b$  do íon  $\text{IO}_3^-$ .

- A 4,6      B 6,5      C 9,3      D 13      E 19

## Dados

- $\text{p}K_a(\text{HIO}_3) = 0,77$

## PROBLEMA 17

Considere os pares de ácidos.

- HF e  $\text{HClO}$
- $\text{HIO}_3$  e  $\text{HClO}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  e  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$  e  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$

**Assinale** a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro ácido é mais forte.

- A 1 e 2      B 1 e 4      C 2 e 4  
 D 1, 2 e 4      E 1, 2, 3 e 4

## Dados

- $\text{p}K_a(\text{HClO}_2) = 2$
- $\text{p}K_a(\text{HClO}) = 7,5$
- $\text{p}K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 9,4$
- $\text{p}K_b(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 8,8$
- $\text{p}K_a(\text{HF}) = 3,4$
- $\text{p}K_a(\text{HIO}_3) = 0,77$
- $\text{p}K_b(\text{NH}_2\text{NH}_2) = 5,8$
- $\text{p}K_b((\text{CH}_3)_3\text{N}) = 4,2$

## PROBLEMA 18

Considere os pares de bases.

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  e  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  e  $\text{NH}_2\text{NH}_2$
- $\text{ClO}_2^-$  e  $\text{HSO}_3^-$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$  e  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$

**Assinale** a alternativa que relaciona os pares em que a primeira base é mais forte.

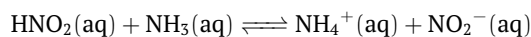
- A 2 e 3      B 2 e 4      C 3 e 4  
 D 2, 3 e 4      E 1, 2, 3 e 4

## Dados

- $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,2$
- $\text{p}K_a(\text{HClO}_2) = 2$
- $\text{p}K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 9,4$
- $\text{p}K_b(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 8,8$
- $\text{p}K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 2,8$
- $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,8$
- $\text{p}K_b(\text{NH}_2\text{NH}_2) = 5,8$
- $\text{p}K_b((\text{CH}_3)_3\text{N}) = 4,2$

## PROBLEMA 19

Considere a reação:



**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio dessa reação.

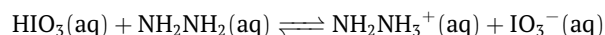
- A  $7,7 \times 10^5$       B  $1,8 \times 10^6$       C  $4,4 \times 10^6$   
 D  $1,0 \times 10^7$       E  $2,5 \times 10^7$

## Dados

- $K_a(\text{HNO}_2) = 4,3 \times 10^{-4}$
- $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

## PROBLEMA 20

Considere a reação:



**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio dessa reação.

- A  $5,5 \times 10^5$       B  $1,5 \times 10^6$       C  $4,0 \times 10^6$   
 D  $1,1 \times 10^7$       E  $2,9 \times 10^7$

## Dados

- $K_a(\text{HIO}_3) = 0,17$
- $K_b(\text{NH}_2\text{NH}_2) = 1,7 \times 10^{-6}$

## PROBLEMA 21

Considere os pares de ácidos.

1. HF e HCl
2. H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>S
3. HF e H<sub>2</sub>O
4. NH<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub>

**Assinale** a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK<sub>a</sub>.

- A** 3                      **B** 4                      **C** 3 e 4  
**D** 1, 3 e 4            **E** 2, 3 e 4

## PROBLEMA 22

Considere os pares de ácidos.

1. e
2. e
3. e
4. e

**Assinale** a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK<sub>a</sub>.

- A** 1 e 2                      **B** 1 e 4                      **C** 2 e 4  
**D** 1, 2 e 4                **E** 1, 2, 3 e 4

## PROBLEMA 23

Considere os compostos.

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

**Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio H<sub>A</sub> é mais ácido que o hidrogênio H<sub>B</sub>.

- A** 2                      **B** 4                      **C** 2 e 4  
**D** 1, 2 e 4            **E** 2, 3 e 4

## PROBLEMA 24

Considere os compostos.

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

**Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio H<sub>A</sub> é mais ácido que o hidrogênio H<sub>B</sub>.

- A** 2                      **B** 4                      **C** 2 e 4  
**D** 1, 2 e 4            **E** 2, 3 e 4

## PROBLEMA 25

Considere os pares de ácidos.

1. HClO e HClO<sub>2</sub>
2. HClO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
3. HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
4. HBrO<sub>3</sub> e HBrO

**Assinale** a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK<sub>a</sub>.

- A** 2 e 3                      **B** 2 e 4                      **C** 3 e 4  
**D** 2, 3 e 4                **E** 1, 2, 3 e 4

## PROBLEMA 26

Considere os pares de ácidos.

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

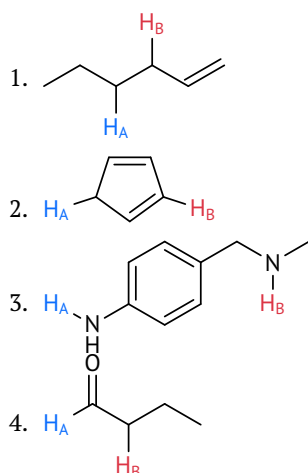
**Assinale** a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK<sub>a</sub>.

- A** 1, 2 e 3                      **B** 1, 2 e 4                      **C** 1, 3 e 4  
**D** 2, 3 e 4                      **E** 1, 2, 3 e 4



## PROBLEMA 27

Considere os compostos.

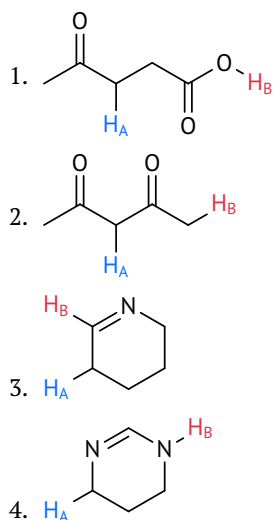


**Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio  $H_A$  é mais ácido que o hidrogênio  $H_B$ .

- A** 2      **B** 3      **C** 2 e 3  
**D** 1, 2 e 3      **E** 2, 3 e 4

## PROBLEMA 28

Considere os compostos.



**Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio  $H_A$  é mais ácido que o hidrogênio  $H_B$ .

- A** 2 e 3      **B** 2 e 4      **C** 3 e 4  
**D** 2, 3 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

## PROBLEMA 29

Considere os pares de ácidos.

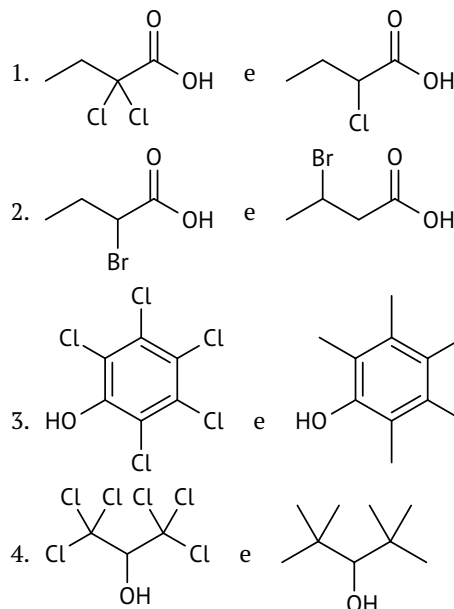
- $\text{HBrO}_2$  e  $\text{HClO}_2$
- $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_2\text{GeO}_3$
- $\text{H}_3\text{AsO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{HClO}$  e  $\text{HIO}$

**Assinale** a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor*  $\text{pK}_a$ .

- A** 2      **B** 4      **C** 2 e 4  
**D** 1, 2 e 4      **E** 2, 3 e 4

## PROBLEMA 30

Considere os compostos.

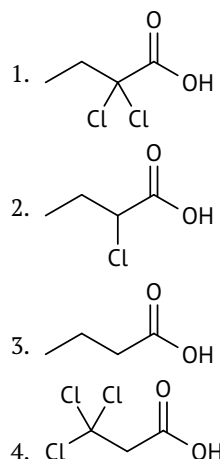


**Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio  $H_A$  é mais ácido que o hidrogênio  $H_B$ .

- A** 1, 2 e 3      **B** 1, 2 e 4      **C** 1, 3 e 4  
**D** 2, 3 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

## PROBLEMA 31

Considere os compostos.

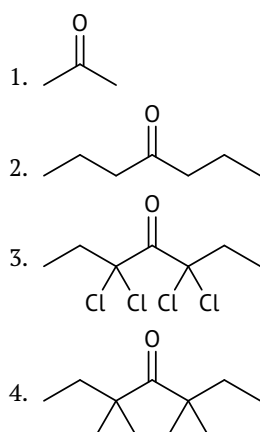


**Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em ordem crescente de  $\text{pK}_a$ .

- A** 3; 1; 2; 4.      **B** 1; 2; 3; 4.      **C** 1; 2; 4; 3.  
**D** 2; 4; 1; 3.      **E** 3; 4; 1; 2.

## PROBLEMA 32

Considere os compostos.



**Assinale** a alternativa que relaciona os compostos em ordem crescente de  $pK_a$ .

- A** 3; 2; 4; 1.      **B** 2; 3; 4; 1.      **C** 4; 1; 2; 3.  
**D** 4; 3; 1; 2.      **E** 3; 1; 2; 4.

## Gabarito

## Problemas

- |              |              |              |              |              |              |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1. <b>B</b>  | 2. <b>D</b>  | 3. <b>D</b>  | 4. <b>A</b>  | 5. <b>C</b>  | 6. <b>B</b>  |
| 7. <b>D</b>  | 8. <b>B</b>  | 9. <b>D</b>  | 10. <b>B</b> | 11. <b>A</b> | 12. <b>E</b> |
| 13. <b>B</b> | 14. <b>B</b> | 15. <b>B</b> | 16. <b>D</b> | 17. <b>D</b> | 18. <b>D</b> |
| 19. <b>A</b> | 20. <b>E</b> | 21. <b>C</b> | 22. <b>D</b> | 23. <b>C</b> | 24. <b>C</b> |
| 25. <b>D</b> | 26. <b>E</b> | 27. <b>C</b> | 28. <b>D</b> | 29. <b>C</b> | 30. <b>E</b> |
| 31. <b>C</b> | 32. <b>E</b> |              |              |              |              |