

**CEDERJ - CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR A DISTÂNCIA
DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

MATERIAL DIDÁTICO IMPRESSO

CURSO: Licenciatura em Química

DISCIPLINA: Química Geral III

CONTEUDISTA: Alexandre Moura Stumbo

AULA 5

EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE EM SOLUÇÃO AQUOSA – 2ª PARTE

META DA AULA

Estudar o equilíbrio químico em soluções aquosas envolvendo ácidos e bases fortes e fracos.

OBJETIVOS

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. determinar o pH de tampões ácidos e básicos e calcular o efeito da adição de ácidos e bases fortes;
2. determinar o pH de soluções aquosas de cátions e ânions que sofram hidrólise.

PRÉ-REQUISITOS

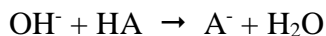
Equilíbrio químico, critérios de acidez e basicidade, conceito de ácidos e bases fortes e fracos, pares ácido-base conjugados, auto-ionização da água.

Soluções-Tampão

Uma solução-tampão (ou, simplesmente, um tampão) é uma solução cujo pH apresenta variação relativamente pequena após a adição de uma quantidade limitada de ácido ou base

forte. A variação de pH observada é bem inferior à que ocorreria se a mesma quantidade de ácido ou base forte fosse adicionada à água pura, por exemplo.

Um tampão de pH ácido é formado pela mistura de um ácido fraco (HA) com um sal solúvel, derivado deste ácido fraco, contendo sua base conjugada (A^-). As reações que evitam que o pH sofra grandes variações quando da adição de ácidos ou bases fortes (adição de H^+ ou OH^- , respectivamente) são as seguintes:



O H^+ adicionado reage com a base conjugada do ácido fraco presente na solução (A^-), formando o ácido fraco não dissociado (HA). O OH^- adicionado é neutralizado pelo ácido fraco (HA) presente na solução, formando sua base conjugada (A^-) e água. A capacidade de resistir à variação do pH é limitada pela quantidade de espécies A^- e HA disponíveis para reagir. Quando o “estoque” é consumido, novas adições de ácido ou base forte provocarão grandes variações de pH.

Como podemos calcular o pH de uma solução-tampão? Para isto basta lembrar que o equilíbrio de dissociação do ácido fraco tem que ser respeitado.



Porém, no caso do tampão, há duas fontes de A^- : o proveniente da dissociação do ácido fraco e aquele que vem do sal solúvel da base conjugada. Em geral, a fração originada pelo primeiro processo é pequena, podendo ser considerada desprezível quando comparada com a parcela produzida pela dissolução do sal. Assim, a concentração de A^- será determinada pela concentração do sal solúvel:

$$[A^-] = [A^-]_{\text{dissolução do sal}} + [A^-]_{\text{dissociação do HA}} \cong [A^-]_{\text{dissolução do sal}} = (\hat{\text{ânion}})$$

A concentração de HA no equilíbrio é aproximadamente igual à concentração original do ácido fraco, pois, em geral, considera-se que a parcela que se dissocia é desprezível em relação à quantidade total de ácido presente inicialmente.

$$[HA] = (\hat{\text{ácido}}) - (HA)_{\text{dissociado}} \cong (\hat{\text{ácido}})$$

Fazendo $-\log$ de ambos os lados da equação de K_a e aplicando as aproximações que acabamos de discutir, chegamos à expressão conhecida como a Equação de Henderson-Hasselbalch, que permite calcular o pH de um tampão ácido:

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

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{(\hat{\text{ânion}})}{(\hat{\text{ácido}})}$$

BOXE DE ATENÇÃO

Analisando a expressão da Equação de Henderson-Hasselbalch, observamos que há uma maneira muito simples de preparar um tampão de um determinado pH. Basta escolher um ácido fraco cujo pK_a seja do mesmo valor do pH desejado e preparar uma solução contendo concentrações iguais deste ácido e de um sal solúvel derivado dele. Assim, o termo $\log [(\hat{\text{ânion}})/(\hat{\text{ácido}})]$ terá valor igual a $\log [1]$, que é zero, fazendo com que o pH do tampão seja igual ao pK_a do ácido fraco utilizado.

FIM DO BOXE DE ATENÇÃO

Qual seria, por exemplo, o pH de um tampão preparado com concentrações de $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético (representado de forma simplificada como HAc) e $0,80 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio (sal solúvel contendo o íon acetato, que é a base conjugada do ácido acético; representado de forma simplificada como NaAc)? Na Tabela 6.2, vemos que o pK_a do ácido acético é 4,74. Substituindo os valores conhecidos na Equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,80}{1,00} = 4,64$$

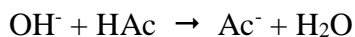
Podemos verificar se a aproximação embutida nesta expressão (a concentração do acetato é determinada pela parcela proveniente da dissolução do NaAc) é realmente válida. Para isto, calculamos a concentração do acetato proveniente da dissociação do ácido fraco, que será igual à concentração do H^+ (dada por $10^{-\text{pH}}$) presente na solução, e comparamos o valor obtido com a concentração do acetato proveniente da dissolução do sal.

$$[\text{Ac}^-]_{\text{dissociação do HA}} = [\text{H}^+] = 10^{-4,64} = 2,29 \times 10^{-5} \ll 0,80 = [\text{Ac}^-]_{\text{dissolução do NaAc}}$$

$$\frac{[\text{Ac}^-]_{\text{dissociação do HAc}}}{[\text{Ac}^-]_{\text{dissociação do HAc}} + [\text{Ac}^-]_{\text{dissolução do NaAc}}} \times 100 = \frac{2,29 \times 10^{-5}}{2,29 \times 10^{-5} + 0,80} \times 100 = 0,0029\%$$

Constatamos que, realmente, a aproximação é válida, pois a parcela do acetato gerada pela dissociação do ácido fraco é muito menor que a resultante da dissolução do acetato de sódio, representando apenas cerca de 0,003% do total.

Se adicionarmos a este tampão $0,300 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, uma base forte, qual será a variação de pH da solução? O sistema reage neutralizando a base adicionada com parte de seu “estoque” de ácido fraco:



Conhecendo a estequiometria da reação, podemos calcular as novas concentrações das espécies presentes. Há ácido suficiente para consumir toda a base adicionada. A concentração final do HAc será dada pela diferença entre o que estava presente inicialmente e o que foi consumido na reação de neutralização (um mol de ácido é consumido por mol de base adicionado). A concentração final do acetato será a soma do que havia inicialmente com o que foi produzido pela reação (um mol de Ac^- é produzido por mol de base adicionado):

Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L ⁻¹)	Variação da conc. (mol.L ⁻¹)	Conc. no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
OH^-	0,300	-0,300	≈0
HAc	1,00	-0,300	0,700
Ac^-	0,800	+0,300	1,10

Para calcular o novo pH, basta lembrar que, como sempre, o equilíbrio de dissociação do ácido acético terá que ser respeitado. Assim:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad \therefore \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,80 \times 10^{-5} \times \frac{0,700}{1,10} = 1,15 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1,15 \times 10^{-5}) = 4,94$$

$$\Delta\text{pH} = 4,94 - 4,64 = +0,30$$

A variação de pH observada foi de apenas 0,3 unidades. Se a mesma quantidade de base forte fosse adicionada à água pura, a variação seria consideravelmente maior:

$$[\text{OH}^-] = 0,300 \text{ mol.L}^{-1} \quad \therefore \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 0,523$$

$$\Delta\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - 0,523 = 13,48$$

ATIVIDADE 1 (objetivo 1)

Calcule o pH de uma solução tampão que contém 0,500 mol.L⁻¹ de formiato de sódio e 0,350 mol.L⁻¹ de ácido fórmico ($K_a = 1,80 \times 10^{-4}$). Qual seria a variação de pH se 0,10 moles de ácido clorídrico fossem adicionados a 0,50 L deste tampão?

RESPOSTA COMENTADA

Neste caso, temos um tampão de pH ácido, pois estão presentes um ácido fraco (ácido fórmico, que será representado como HFo) e um sal solúvel derivado dele (formiato de sódio, que será representado como NaFo). Lembrando que o equilíbrio de dissociação do ácido fórmico tem que ser respeitado:



Podemos fazer a aproximação de considerar que o formiato proveniente da dissociação do ácido fraco é desprezível em relação ao originado pela dissolução do sal. Assim, teremos $[Fo^-] \cong 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[HFO] \cong 0,350 \text{ mol.L}^{-1}$. Substituindo estes valores na expressão de K_a :

$$K_a = \frac{[H^+][Fo^-]}{[HFO]} = \frac{[H^+](0,500)}{(0,350)} = 1,80 \times 10^{-4} \quad \therefore [H^+] = 1,26 \times 10^{-4} \quad \therefore \text{pH} = 3,90$$

Considerando que o formiato proveniente da dissociação do ácido fraco tem a mesma concentração do H^+ , constatamos que a aproximação é válida, pois $1,26 \times 10^{-4}$ é muito menor que 0,500. Outra forma de chegar ao mesmo resultado é a aplicação direta da Equação de Henderson-Hasselbalch, que emprega a mesma aproximação discutida acima:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{(\text{sal})}{(\text{ácido})} = -\log(1,80 \times 10^{-4}) + \log \frac{(0,500)}{(0,350)} = 3,90$$

A adição do ácido clorídrico (um ácido forte, que se dissocia completamente em solução) representa a introdução de 0,10 mol de H^+ em 0,50 L de solução, ou seja, $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. O H^+ adicionado interage com o formiato presente no tampão ($H^+ + Fo^- \rightarrow HFO$), deslocando o equilíbrio de dissociação do ácido fórmico na direção da forma molecular do ácido fraco. A variação das concentrações das espécies presentes será a seguinte:

Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da conc. (mol.L ⁻¹)	Conc. no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
H^+	$1,26 \times 10^{-4}$	-	$[H^+]$
Fo^-	0,500	-0,20	0,30
HFO	0,350	+0,20	0,55

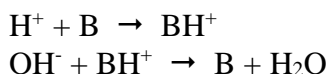
Como sempre, o equilíbrio de dissociação do ácido fraco deverá ser respeitado:

$$K_a = \frac{[H^+][Fo^-]}{[HFO]} = \frac{[H^+](0,30)}{(0,55)} = 1,80 \times 10^{-4} \quad \therefore [H^+] = 3,3 \times 10^{-4} \quad \therefore \text{pH} = 3,5$$

A variação de pH é, portanto, de apenas 0,4 unidades.

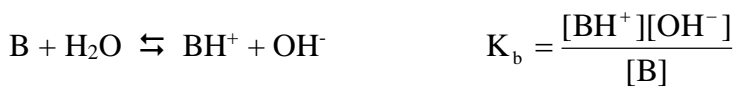
FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Um tampão de pH básico é obtido pela mistura de uma base fraca (B) com um sal solúvel derivado desta base, contendo seu ácido conjugado (BH^+). As reações abaixo evitam que o pH sofra grandes variações quando da adição de quantidades limitadas de ácidos ou bases fortes:



O H^+ adicionado é capturado pela base fraca (B), formando seu ácido conjugado (BH^+). O OH^- adicionado reage com o ácido conjugado da base fraca proveniente do sal solúvel (BH^+), formando a base fraca (B) e água. A capacidade de resistir à variação do pH é limitada pela quantidade de espécies B e BH^+ disponíveis para reagir. Quando o “estoque” disponível é consumido, novas adições de ácido ou base forte provocarão grandes variações de pH.

O pH deste tipo de solução tampão pode ser calculado a partir de considerações semelhantes às feitas no caso do tampão ácido. O equilíbrio de ionização da base fraca terá que ser respeitado:



Há duas fontes de BH^+ : a ionização da base fraca e o sal solúvel de seu ácido conjugado. A fração originada pelo primeiro processo geralmente é pequena, podendo muitas vezes ser considerada desprezível em comparação com a parcela produzida pela dissolução do sal. Assim, a concentração de BH^+ será determinada pela concentração do sal solúvel:

$$[\text{BH}^+] = [\text{BH}^+]_{\text{dissolução do sal}} + [\text{BH}^+]_{\text{ionização de B}} \cong [\text{BH}^+]_{\text{dissolução do sal}} = (\text{cátion})$$

A concentração de B no equilíbrio é aproximadamente igual à concentração original da base fraca, pois geralmente considera-se que a parcela que se dissocia é desprezível em relação à quantidade total de base presente inicialmente.

$$[\text{B}] = (\text{base}) - (\text{B})_{\text{ionizada}} \cong (\text{base})$$

Aplicando estas aproximações à expressão de K_b , obtemos a forma da Equação de Henderson-Hasselbalch para um tampão básico:

$$-\log K_b = -\log \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \therefore \quad \text{p}K_b = -\log[\text{OH}^-] - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \text{pOH} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad \text{ou} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{(\text{cátion})}{(\text{base})}$$

Analisando esta expressão, vemos que aqui, como no caso do tampão de pH ácido, há uma forma simples de preparar uma solução de um determinado pH. Basta escolher uma base fraca cujo $\text{p}K_b$ seja do mesmo valor do pOH desejado (lembrando que, a 25°C , o pOH é igual a $14 - \text{pH}$) e preparar uma solução com concentrações iguais desta base fraca e de um

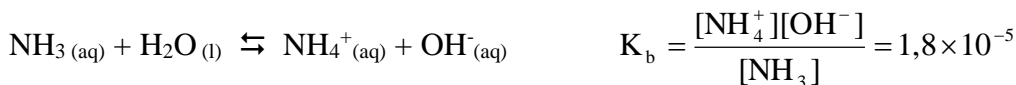
sal solúvel derivado dela. Assim, o termo $\log(\text{cátion})/(\text{base})$ será igual a $\log 1$, que é zero, fazendo com que o pOH seja igual ao pK_b .

ATIVIDADE 2 (objetivo 1)

Calcule o pH de uma solução tampão que contém $0,45 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de amônio e $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ de amônia ($K_b = 1,80 \times 10^{-5}$). Qual seria a variação de pH se 0,15 moles de ácido clorídrico fossem adicionados a 1,0 L deste tampão?

RESPOSTA COMENTADA

Neste caso, temos um tampão de pH básico, pois estão presentes uma base fraca (amônia, NH_3) e um sal solúvel derivado dela (cloreto de amônio, NH_4Cl). Lembrando que o equilíbrio de dissociação da amônia tem que ser respeitado:



Há duas fontes de íon amônio (NH_4^+): a ionização da base fraca e a dissolução do sal. Aqui também faremos a aproximação de considerar a parcela produzida pela base fraca como sendo desprezível em relação à concentração do cátion formado pelo sal solúvel. Assim, temos $[\text{NH}_4^+] \cong 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{NH}_3] \cong 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$. Substituindo estes valores na expressão de K_b :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0,45)[\text{OH}^-]}{(0,30)} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad [\text{OH}^-] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$p\text{OH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,9$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 9,1 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Considerando que o íon amônio proveniente da dissociação da base fraca tem a mesma concentração do OH^- , constatamos que a aproximação é válida, pois $1,2 \times 10^{-5}$ é muito menor que 0,45. Outra forma de chegar ao mesmo resultado é a aplicação direta da Equação de Henderson-Hasselbalch, que emprega a mesma aproximação discutida acima:

$$p\text{OH} = pK_b + \log \frac{(\text{cátion})}{(\text{base})} = -\log(1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{(0,45)}{(0,30)} = 4,9 \quad \therefore \quad p\text{H} = 14 - 4,9 = 9,1$$

A adição do ácido clorídrico (um ácido forte, que se dissocia completamente em solução) representa a introdução de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H^+ , que interage com a amônia presente no tampão ($\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$), formando mais íon amônio. A variação das concentrações das espécies presentes será a seguinte:

Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L^{-1})	Variação da conc. (mol.L^{-1})	Conc. no equilíbrio (mol.L^{-1})
---------------------	--	---	---

OH ⁻	1,2×10 ⁻⁵	?	[OH ⁻]
NH ₃	0,30	-0,15	0,15
NH ₄ ⁺	0,45	+0,15	0,60

O equilíbrio de ionização da base fraca terá que ser respeitado:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0,60)[\text{OH}^-]}{(0,15)} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore [\text{OH}^-] = 4,5 \times 10^{-6} \quad \therefore \text{pOH} = 5,3$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,7$$

A variação do pH será de apenas 0,4 unidades.

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Hidrólise

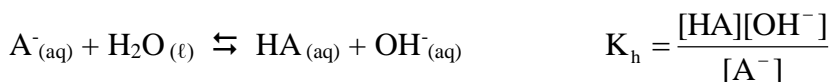
Quando um sal é dissolvido em água, observa-se que o pH da solução resultante varia, podendo ser neutro (pH = 7,0 – a 25°C), básico (pH > 7,0) ou ácido (pH < 7,0), conforme a natureza dos cátions e ânions produzidos.

Quando os cátions e ânions são associados a bases fortes e ácidos fortes, respectivamente, as espécies formadas permanecem inalteradas na solução. A única fonte de H⁺ e OH⁻ é a dissociação da água, o que faz com que o pH da solução seja neutro. Este é o caso das soluções de sais formados pela reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte.

Contudo, quando temos a presença de ânions provenientes de ácidos fracos ou de cátions provenientes de bases fracas, estes reagem com o solvente (água), sofrendo um processo conhecido como hidrólise, fazendo com que o pH da solução resultante não seja neutro.

Quando está presente um ânion (A⁻) que é a base conjugada de um ácido fraco (HA), sua interação com a água produz a forma não dissociada do ácido fraco e uma hidroxila, fazendo com que a solução aquosa adquira pH básico. Este é o caso de sais derivados da reação de neutralização de um ácido fraco com uma base forte. O ácido fraco fornece o ânion que sofre hidrólise e a base forte um cátion que permanece inalterado em solução.

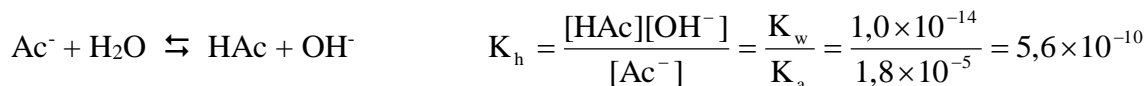
Estabelece-se um equilíbrio, ao qual associamos uma constante, a constante de hidrólise (K_h).



O valor da constante de hidrólise do ânion pode ser obtido fazendo-se a razão entre a constante do produto iônico da água (K_w) e a constante de dissociação do ácido fraco (K_a):

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

Uma solução $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio (NaAc) deverá, portanto, apresentar pH básico, pois as espécies solvatadas incluem o ânion acetato (Ac^-), que é a base conjugada de um ácido fraco (ácido acético, HAc, $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$), que irá sofrer hidrólise, produzindo OH^- , conforme a reação abaixo, e um cátion (Na^+), derivado de uma base forte (NaOH), que não sofre hidrólise.



Se considerarmos que $x \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato sofrem hidrólise para que o sistema alcance o equilíbrio, podemos determinar o pH da solução fazendo o mesmo tipo de cálculo empregado anteriormente em outras situações semelhantes. Se considerarmos que a fração do acetato que se hidrolisa é pequena comparada com a quantidade presente inicialmente, podendo, em comparação, ser desprezada:

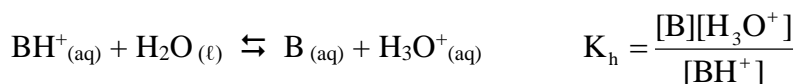
Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L^{-1})	Varição da conc. (mol.L^{-1})	Conc. no equilíbrio (mol.L^{-1})
Ac^-	0,50	-x	$0,50 - x \cong 0,50$
HAc	0	+x	x
OH^-	≈ 0	+x	x

Substituindo os valores na expressão de K_h :

$$K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{(x)(x)}{0,50} = 5,6 \times 10^{-10} \quad \therefore x = [\text{OH}^-] = 1,7 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{pOH} = 4,8$$

A aproximação feita é válida, pois $1,7 \times 10^{-5}$ é realmente desprezível comparado a 0,50. $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,2$. O pH é, como esperado, básico.

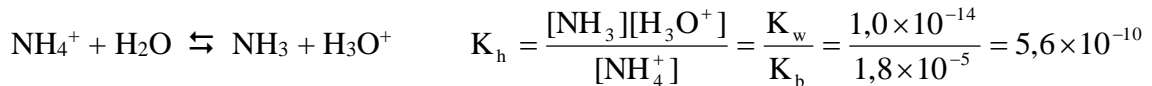
Quando está presente na solução um cátion (BH^+) que é o ácido conjugado de uma base fraca (B), sua interação com a água produz a forma não ionizada da base fraca e um íon H_3O^+ , fazendo com que a solução aquosa adquira pH ácido. Este é o caso de sais derivados da reação de neutralização de uma base fraca com um ácido forte. A base fraca fornece o cátion que sofre hidrólise, e o ácido forte um ânion que permanece inalterado em solução.



O valor da constante de hidrólise do cátion pode ser obtido fazendo-se a razão entre a constante do produto iônico da água (K_w) e a constante de dissociação da base fraca (K_b):

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}]} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} = K_h$$

Uma solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de amônio (NH_4Cl) deverá, portanto, apresentar pH ácido, pois encontraremos em solução um cátion (amônio, NH_4^+) que é o ácido conjugado de uma base fraca (amônia, NH_3 , $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$), que irá sofrer hidrólise, produzindo H^+ , conforme a reação abaixo, e um ânion (cloreto, Cl^-), derivado de um ácido forte (ácido clorídrico, HCl), que não sofre hidrólise.



Se considerarmos que $x \text{ mol.L}^{-1}$ de íon amônio sofrem hidrólise para que o sistema alcance o equilíbrio, podemos determinar o pH da solução. Se considerarmos que a fração do cátion que se hidrolisa é desprezível em relação à quantidade presente inicialmente:

Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L^{-1})	Varição da conc. (mol.L^{-1})	Conc. no equilíbrio (mol.L^{-1})
NH_4^+	0,10	-x	$0,10 - x \cong 0,10$
NH_3	0	+x	x
H_3O^+ (ou H^+)	≈ 0	+x	x

Substituindo estes valores na expressão de K_h :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0,10} = 5,6 \times 10^{-10} \quad \therefore x = [\text{H}^+] = 7,5 \times 10^{-6} \quad \therefore \text{pH} = 5,1$$

A aproximação feita é válida, pois $7,5 \times 10^{-6}$ é realmente desprezível comparado a 0,10. O pH é, como esperado, ácido.

Ainda falta analisarmos um caso de figura. O que acontece com o pH da solução quando temos um sal solúvel formado por um cátion derivado de uma base fraca e um ânion derivado de um ácido fraco? Nesta situação, tanto o cátion quanto o ânion sofrem hidrólise, produzindo íons H^+ e OH^- , respectivamente. O pH da solução será determinado pelo processo de hidrólise que se der em maior grau de extensão, ou seja, pela reação de hidrólise que apresentar a maior constante de equilíbrio (K_h).

BOXE DE ATENÇÃO

Podemos resumir nossas observações sobre a faixa de pH alcançado pelas soluções aquosas dos diversos tipos de sais na tabela abaixo:

Origem do sal (cátion / ânion)	pH da solução aquosa
base forte / ácido forte	7 (neutro)

base forte / ácido fraco	> 7 (básico)
base fraca / ácido forte	< 7 (ácido)
base fraca / ácido fraco	depende da natureza do sal

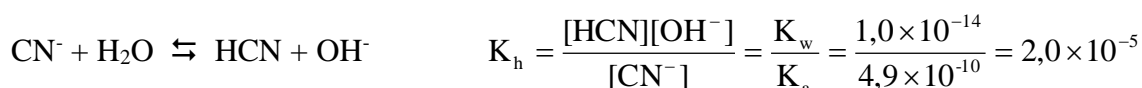
FIM DO BOXE DE ATENÇÃO

ATIVIDADE 3 (objetivo 2)

Calcule o pH e o percentual de hidrólise de uma solução 0,050 mol.L⁻¹ de KCN.

RESPOSTA COMENTADA

Este sal é formado por um cátion (K⁺) proveniente de uma base forte (KOH) e um ânion (CN⁻) que vem de um ácido fraco (HCN). O cianeto sofrerá hidrólise, segundo a reação abaixo, cuja constante de equilíbrio (K_h) pode ser calculada a partir do K_a do HCN, obtido na Tabela 6.2:



Considerando que x mol.L⁻¹ do cianeto sofrem hidrólise para que o sistema atinja o equilíbrio, e que este valor é desprezível em relação à concentração inicial:

Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da conc. (mol.L ⁻¹)	Conc. no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
CN ⁻	0,050	-x	0,050 - x ≈ 0,050
HCN	0	+x	x
OH ⁻	≈0	+x	x

Substituindo os valores na expressão de K_h:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{(x)(x)}{0,050} = 2,0 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad x = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vamos agora calcular o percentual de hidrólise, para verificar se a aproximação é realmente válida:

$$\% \text{ hidrólise} = \frac{x}{[\text{CN}^-]} \times 100 = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{0,050} \times 100 = 2,0\%$$

A aproximação é, portanto, válida.

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

ATIVIDADE FINAL

Seja uma solução aquosa $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético. Calcule seu pH, a 25°C . Se adicionarmos $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio, qual será o pH da solução resultante? Se adicionarmos $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, qual será a variação de pH? Nestas condições, alguma das espécies presentes sofre hidrólise?

RESPOSTA COMENTADA

Na solução aquosa, estabelece-se o equilíbrio de dissociação do ácido acético:



Considerando que $x \text{ mol.L}^{-1}$ se dissociem para que o sistema alcance o equilíbrio e que este valor, por ser reduzido, provavelmente pode ser desprezado em relação à concentração inicial:

Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L^{-1})	Varição da conc. (mol.L^{-1})	Conc. no equilíbrio (mol.L^{-1})
HAc	0,50	-x	$0,50 - x \cong 0,50$
H^+	≈ 0	+x	x
Ac^-	0	+x	x

Substituindo estes valores na expressão da constante de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(x)(x)}{0,50} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad x = [\text{H}^+] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

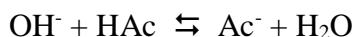
Este valor é realmente desprezível em relação a 0,50 (apenas 0,6%), confirmando a hipótese adotada. Podemos então calcular o pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2,5$$

Se adicionarmos acetato de sódio a esta solução, formaremos um tampão, pois estarão presentes um ácido fraco, o acético, e um sal solúvel derivado deste ácido, o acetato de sódio. Para calcular o pH, podemos empregar a Equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{(\text{ânion})}{(\text{ácido})} = 4,74 + \log \frac{0,50}{0,50} = 4,74$$

Quando adicionamos uma base forte a este tampão, a seguinte reação evita que o pH sofra uma grande variação:



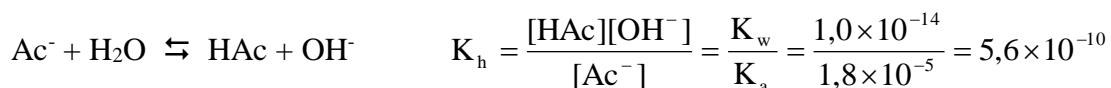
Espécies que reagem	Conc. iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da conc. (mol.L ⁻¹)	Conc. no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
HAc	0,50	-0,20	0,30
H ⁺	$10^{-4,74} = 1,8 \times 10^{-5}$?	x
Ac ⁻	0,50	+0,20	0,70

Substituindo estes valores na expressão da constante de dissociação do ácido acético:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(x)(0,70)}{0,50} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad x = [H^+] = 1,3 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad pH = 4,89$$

A variação de pH é, portanto, de +0,15 unidades.

O ânion acetato é a base conjugada de um ácido fraco, o acético, logo sofre hidrólise em solução aquosa, segundo a reação abaixo. A constante de equilíbrio desta reação é dada por K_w/K_a :



FIM DA RESPOSTA COMENTADA

RESUMO

Um tampão de pH ácido é uma solução formada por um ácido fraco (ou uma base fraca, no caso do tampão de pH básico) e um sal solúvel derivado deste (ou desta), que é capaz de evitar grandes variações de pH quando são adicionadas quantidades limitadas de ácidos ou bases fortes. O pH (ou pOH) de um tampão pode ser calculado pela Equação de Henderson-Hasselbalch: $pH = pK_a + \log [(\hat{\text{ânion}})/(\hat{\text{ácido}})]$, para tampões ácidos, e $pOH = pK_b + \log [(\hat{\text{cátion}})/(\hat{\text{base}})]$, para tampões básicos. Uma forma simples de preparar um tampão de um determinado pH (ou pOH) é escolher um ácido fraco (ou base fraca) cujo pK_a (ou pK_b) seja igual ao pH (ou pOH) desejado e preparar uma solução contendo concentrações iguais deste ácido (ou base) e do sal correspondente.

Quando um sal é dissolvido em água, o pH da solução resultante varia, conforme a natureza dos cátions e ânions produzidos. Ânions provenientes de ácidos fracos sofrem hidrólise em solução aquosa, produzindo a forma molecular do ácido fraco e íons OH⁻, fazendo a solução ficar básica. Cátions provenientes de bases fracas também sofrem hidrólise, produzindo a forma molecular da base fraca e íons H⁺, fazendo a solução ficar básica. Estabelece-se um equilíbrio, ao qual associamos uma constante, a constante de hidrólise (K_h). Quando ambos os tipos de espécies estão presentes, o pH da solução final é

determinado pelo processo de hidrólise que apresentar K_h mais elevada. Demonstrou-se que, para os ânions, $K_h = K_w/K_a$, e que, para os cátions, $K_h = K_w/K_b$.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iniciaremos a discussão sobre o equilíbrio entre um sólido pouco solúvel e as espécies em solução.

REFERÊNCIAS

BRADY, James E. e HUMISTON, Gerard E. *Química Geral*, vol. 1. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986. 410 pg.

ATKINS, Peter e DE PAULA, Julio. *Físico-Química*, vol. 1. 7ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003. 356 pg.

BROWN, Theodore L., LE MAY JR., H. Eugene e BURSTEN, Bruce E. *Química, a Ciência Central*. 9ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 pg.