

## AULA 7

### Equilíbrio Ácido – Base

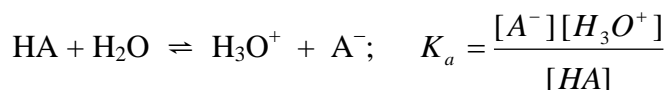
# Equilíbrio Ácido- Base envolvendo soluções de ácidos e bases fracas e sais

### Objetivos

- ✓ Definir e reconhecer um ácido fraco e uma base fraca
- ✓ Calcular o pH de soluções de ácidos fracos e bases fracas.
- ✓ Definir e reconhecer sais de reações ácidas, básicas, neutras e anfóteras.
- ✓ Calcular o pH de soluções de sais de reações ácidas, básicas, neutras e anfóteras.

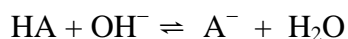
### 1. Soluções que contém um ácido monoprótico fraco

Um ácido fraco se ioniza parcialmente em solução aquosa e a grandeza dessa ionização depende de  $K_a$ .



#### IMPORTANTE

Embora a solução contenha a base conjugada do ácido fraco,  $\text{A}^-$ , ela não funciona como um tampão porque a concentração dessa base é pequena e insuficiente para reagir com uma certa quantidade de ácido forte adicionado. Para formar um tampão devemos reforçar a concentração da base conjugada adicionando um sal que a contenha ou reagir o ácido fraco com uma quantidade adequada de uma base forte. Isto é,



No entanto, os equilíbrios envolvidos são os mesmos de uma solução tampão ácida e assim, podemos trabalhar com a equação geral para o cálculo da concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  para uma solução tampão:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

Devemos considerar que se essa equação for aplicada para uma solução de um ácido fraco temos que a concentração analítica é nula ( $C_b = 0$ ) e portanto,

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{[H_3O^+] - [OH^-]} \quad (1) \quad \text{Equação geral para um ácido}$$

### monoprótico fraco

Substituindo  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$  e rearranjando a equação 1, temos:

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_w + K_a C_a)[H_3O^+] - K_w K_a = 0$$

Esta é uma equação de 3º grau e simplificações semelhantes da solução tampão podem ser feitas:

1) Se a solução for ácida:  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$   $[OH^-]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+])}{[H_3O^+]} \quad (2)$$

Rearranjando, temos

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

Esta simplificação só é aceitável se o erro que ela introduz for  $< 3\%$ .

2) Se  $C_a \gg [H_3O^+]$ , então

$$C_a - [H_3O^+] \approx C_a$$

Assim a equação geral se reduz a:

$$[H_3O^+]^2 = K_a C_a \quad (3) \quad \text{Equação simplificada do sistema}$$

Esta simplificação só é aceitável se o erro que ela introduz for  $< 3\%$ .

Podemos demonstrar que a equação (1) é de fato equação geral para um ácido monoprótico fraco. Que tal praticarmos? Fica aqui a nossa proposta, faça a demonstração da equação 1, considerando os equilíbrios envolvidos com suas respectivas expressões das constantes de equilíbrio e as expressões de balanços de massa e carga..

**Exemplo 1** - Calcular o pH de uma solução de ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ ,  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .  $\text{mol L}^{-1}$

$$K_a = 5,1 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C_a} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 2,65$$

$$[\text{OH}^-] = 4,43 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

**Testando as simplificações**

$$1 - [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

**Cálculo do erro:**

$$2,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$4,43 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X \Rightarrow X = 2 \times 10^{-7} \%$$

$$2 - C_a \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

**Cálculo do erro:**

$$0,010 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$2,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$X = 22,6 \%$  que é maior que  $3\%$  logo, a simplificação não é válida, portanto temos que usar a equação (2):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a (C_a - [\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 5,1 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] - 5,1 \times 10^{-4} \times 0,010 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 2,70$$

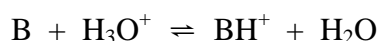
## 2. Soluções que contém uma base monoácida fraca

Uma base monoácida fraca é aquela que tem pequena tendência a receber um próton e essa tendência depende da grandeza de  $K_b$ .



**IMPORTANTE**

**Embora a solução contenha o ácido conjugado da base fraca,  $BH^+$ , ela não funciona como um tampão porque a concentração desse ácido é pequena e insuficiente para reagir com uma certa quantidade de base forte adicionada. Para formar um tampão devemos reforçar a concentração do ácido conjugado adicionando um sal que o contenha ou reagir a base fraca com uma quantidade adequada de um ácido forte. Isto é,**



No entanto, os equilíbrios envolvidos são os mesmos de uma solução tampão básica e assim, podemos trabalhar com a equação geral para o cálculo da concentração de íons  $OH^-$  para uma solução tampão:

$$[OH^-] = \frac{K_b(C_b - [OH^-] + [H_3O^+])}{C_a + [OH^-] - [H_3O^+]}$$

Devemos considerar que se essa equação for aplicada para a solução de uma base fraca a qual não foi reforçada a concentração do seu ácido conjugado, temos que a sua concentração analítica é nula ( $C_a = 0$ ) e portanto,

$$[OH^-] = \frac{K_b(C_b - [OH^-] + [H_3O^+])}{[OH^-] - [H_3O^+]} \quad (1) \text{ Equação geral para uma base}$$

**monoácida fraca**

Substituindo  $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$  e rearranjando a equação 1, temos:

$$[OH^-]^3 + K_b[OH^-]^2 - (K_w + K_bC_b)[OH^-] - K_wK_b = 0$$

Esta é uma equação de 3º grau e simplificações semelhantes às da solução tampão podem ser feitas:

1 - Se a solução for básica:  $[OH^-] \gg [H_3O^+]$

$$[OH^-] = \frac{K_b(C_b - [OH^-])}{[OH^-]} \quad (2)$$

**Rearranjando, temos:**

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_bC_b = 0$$

Esta simplificação só é aceitável se o erro que ela introduz for  $< 3 \%$ .

2 - Se  $C_b \gg [OH^-]$

$$C_b - [OH^-] \approx C_b$$

Assim a equação geral se reduz a:

$$[OH^-]^2 = K_b C_b \quad (3) \quad \text{Equação simplificada do sistema}$$

Esta simplificação só é aceitável se o erro que ela introduz for  $< 3 \%$ .

Seguindo o mesmo raciocínio para os ácidos monoproticos fracos, podemos demonstrar que a equação (1) é a equação geral para uma base monoácida fraca.

**Exemplo 1** - Calcular o pH de uma solução de amônia,  $NH_3$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b} \Rightarrow [OH^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pOH = 2,87$$

$$[H_3O^+] = 7,45 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pH = 11,13$$

Testando as simplificações temos que o erro introduzido por negligenciar a concentração de  $H_3O^+$  em relação à concentração de  $OH^-$  é  $5,6 \times 10^{-7} \%$  e a concentração de  $OH^-$  em relação à  $C_b$  é  $1,34 \%$ . Portanto, todas as simplificações são válidas dentro de erro de  $3 \%$ . Faça o teste para ver se encontra esses resultados. Siga o exemplo do ácido nitroso.

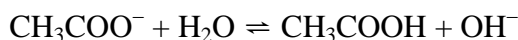
### 3. Solução de Sais

Os sais podem dissociar e formar soluções com caráter ácido ou básico devido à reação de seus íons com a água, reações estas denominadas de hidrólise. Os sais também podem formar soluções neutras.

Podemos prever se o sal dará origem a uma solução ácida, básica ou neutra considerando a força do ácido e da base que lhe deram origem ou simplesmente usando a teoria de Brönsted-Lowry. Sempre que necessário, devemos reagir a espécie iônica, seja ela derivada de um ácido ou de uma base, com a água. O comportamento dessas espécies frente à água nos dará a informação requerida.

Vejamos um exemplo:

Consideremos a espécie acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , e vamos prever qual é a reação existente entre essa espécie e a água.



Podemos notar que os íons acetato reagem com a água aceitando um próton e, portanto, essa espécie é considerada como uma base. Podemos também fazer essa afirmativa se percebermos que essa mesma espécie, após reação com a água, leva a formação de íons  $\text{OH}^-$ , aumentando assim, a concentração desses íons em solução.

Há quatro tipos de sais:

#### a. Sal neutro

O sal neutro é aquele cujo ânion e cátion são derivados de um ácido forte e uma base forte, respectivamente. Seus íons não reagem com a água, pois se assim fosse, dariam origem a eletrólitos fortes.

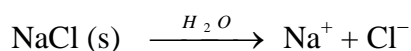
São exemplos de sais neutros o cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ ; cloreto de bário,  $\text{BaCl}_2$ ; cloreto de cálcio,  $\text{CaCl}_2$ ; cloreto de lítio,  $\text{LiCl}$ ; cloreto de potássio,  $\text{KCl}$ ; nitrato de bário,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; nitrato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; nitrato de lítio,  $\text{LiNO}_3$ ; nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

Esses sais não sofrem hidrólise, originando soluções de  $\text{pH} = 7$  (soluções neutras).

#### Cálculo do pH

Consideremos uma solução  $C_s \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$

##### - Dissociação do sal e ionização da água:



##### - Balanço de massa:

$$C_s = [\text{Na}^+] \quad (2)$$

$$C_s = [\text{Cl}^-] \quad (3)$$

##### - Balanço de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Substituindo (2) e (3) em (4), temos

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Substituindo (5) em (1)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

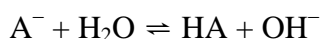
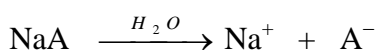
$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

### b. Sal básico

O sal de reação básica é aquele cujo ânion é proveniente de um ácido fraco e o cátion de uma base forte. A hidrólise ocorre com o ânion.

Citamos como exemplos o acetato de sódio,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , e o nitrito de sódio,  $\text{NaNO}_2$ .

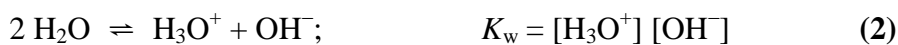
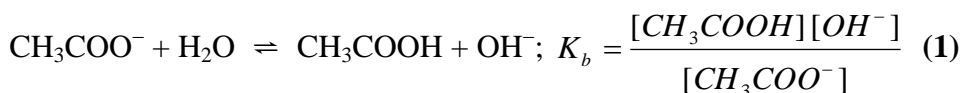
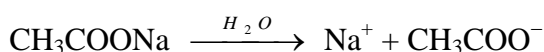
O sal origina soluções de caráter básico, pois sua dissociação dá origem a uma base fraca, que por sua vez reage com a água liberando íons hidroxila,  $\text{OH}^-$  para o meio.



### Cálculo do pH

Consideremos uma solução  $C_s \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

#### - Dissociação do sal e ionização da água:



#### - Balanço de massa:

$$C_s = [\text{Na}^+] \quad (3)$$

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (4)$$

#### - Balanço de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Substituindo (3) em (5)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \text{ e rearranjando,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Substituindo (6) em (4) e rearranjando, temos

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COOH}] + C_s + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \text{ e rearranjando,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7)$$

Substituindo (6) e (7) em (1), temos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b (C_s - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (8) \quad \text{Equação geral para um sal básico}$$

Substituindo  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$  e rearranjando temos:

$$[\text{OH}^-]^3 + K_b[\text{OH}^-]^2 - (K_w + K_b C_s)[\text{OH}^-] - K_w K_b = 0$$

Esta equação é a mesma equação usada para uma base monoácida fraca. Também temos que considerar que nomeamos a concentração analítica do sal como  $C_s$ , mas poderíamos também chamá-la de  $C_b$ .

Esta é uma equação de 3º grau e as mesmas simplificações realizadas para bases monoácidas fracas podem ser feitas.

**Exemplo 1** - Calcular o pH de uma solução de acetato de sódio,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .  $K_b = 5,6 \times 10^{-10}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_b} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 7,45 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 5,13$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 8,87$$

Testando as simplificações temos que o erro cometido ao fazer a 1ª simplificação é 0,02 % e a 2ª é 0,07 %. Vamos testar esses erros?

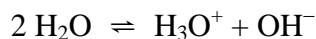
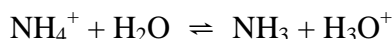
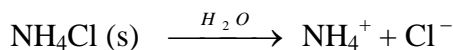
### c. Sal ácido

O sal de reação ácida é originado de um ânion de ácido forte com um cátion de base fraca. Neste caso a hidrólise ocorre com o cátion.

Como exemplos temos o cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e o cloridrato de piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{Cl}$ .

O sal origina soluções de caráter ácido, pois sua dissociação dá origem a um ácido fraco, que por sua vez reage com a água liberando íons hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Por exemplo:





Desse modo, vimos que temos uma solução contendo um ácido fraco e que a expressão para o cálculo de pH é

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a (C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (1) \text{ Equação geral para um sal ácido}$$

Substituindo  $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^]}$  e rearranjando temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + K_a C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_a = 0$$

Esta equação é a mesma equação usada para um ácido monoprotico fraco. Que tal demonstrar a veracidade dessa informação?

Esta é uma equação de 3º grau e as mesmas simplificações feitas para ácidos monoproticos fracos podem ser feitas.

**Exemplo 1** - Calcular o pH de uma solução de cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .  $K_b = 5,6 \times 10^{-10}$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a C_a)^{1/2} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,63$$

$$[\text{OH}^-] = 4,26 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

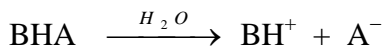
Os erros atribuídos a 1ª e 2ª simplificação são, respectivamente, 0,2 % e 0,02 %, logo, menores que 3%, portanto, podemos usar a equação simplificada. Vamos confirmar?

#### d. Sais derivados de ácidos monoproticos fracos e bases monoácidas fracas

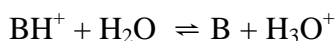
Este sal contém em sua fórmula o ânion derivado de um ácido fraco e o cátion derivado de uma base fraca e assim, tanto o cátion como o ânion reagem com a água produzindo íons hidrônio e hidróxido. A reação predominante será aquela que tiver o maior valor de  $K$ .

Se  $K_a > K_b$  a solução será ácida, se  $K_b > K_a$  a solução será básica e se  $K_a = K_b$ , a solução será neutra.

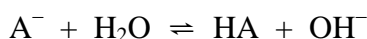
Citamos como exemplos o acetato de amônio,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , e o nitrito de amônio,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$



Hidrólise do cátion:

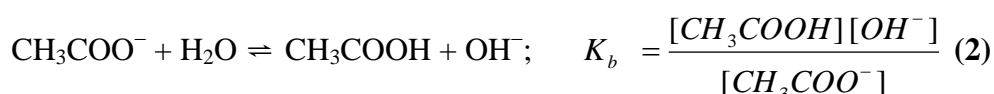
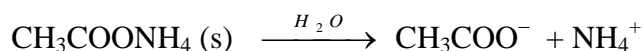


Hidrólise do ânion:



### Cálculo do pH

- Dissociação do sal, hidrólise dos íons amônio e acetato e ionização da água:



- Balanço de massa:

$$C_s = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (4)$$

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (5)$$

- Balanço de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Pelo fato das constantes ácidas e básicas serem relativamente pequenas, a quantidade de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  será muito pequena. Portanto, a concentração dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  será praticamente igual a concentração analítica do sal.

Se a solução não for muito diluída temos que:

$[\text{NH}_4^+] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$  e  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{OH}^-]$  e assim a equação (6) pode ser simplificada para

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (7)$$

Substituindo (1) em (4) e rearranjando, temos

$$C_s = [\text{NH}_4^+] + \frac{K_a[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$
$$C_s = [\text{NH}_4^+] \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = \frac{C_s[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (8)$$

Substituindo (2) em (5) e rearranjando, temos

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_b[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-]}$$
$$C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left( 1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right) \Rightarrow C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left( 1 + \frac{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} \right)$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_s K_w}{K_w + K_b[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (9)$$

Substituindo (8) e (9) em (7) e rearranjando, temos

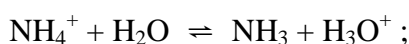
$$\frac{C_s[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} = \frac{C_s K_w}{K_w + K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_a K_w}{K_b}$$

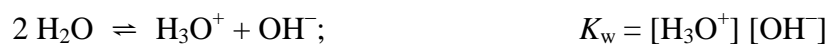
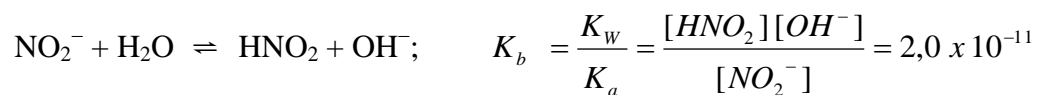
Isto indica que o pH não depende da concentração analítica do sal, desde que ela não seja muito pequena.

**Exemplo 1** - Calcular o pH de uma solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_2$   $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .

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



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,6 \times 10^{-10}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_a K_w}{K_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{5,1 \times 10^{-4} \times 1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,29 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 6,28$$

### **AUTO AVALIAÇÃO**

1. Calcule o pH de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de piridina.
2. Calcule o pH de uma solução  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  de piridina
3. Calcule o pH de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de hidroxilamina.