



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO  
Projeto Pró-Ensino de Química Geral**

# **APOSTILA SOBRE EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE 2**

São Mateus/ES

2020

## SUMÁRIO

RESUMO.....	3
1. SOLUÇÃO TAMPÃO.....	4
1.1. AÇÃO DO TAMPÃO .....	4
1.2. CÁLCULO DE pH DE UMA SOLUÇÃO TAMPÃO .....	6
1.3. PLANEJAMENTO DE UM TAMPÃO .....	7
1.4. CALCULANDO O EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO OU BASE SOBRE O pH DE UM TAMPÃO ÁCIDO .....	10
1.5. CAPACIDADE DE TAMPÃO E pH .....	17
2. TITULAÇÕES.....	18
2.2. TITULAÇÕES ÁCIDO FRACO – BASE FORTE .....	23
2.3. INDICADORES ÁCIDO – BASE .....	31
2.4. ESTEQUIOMETRIA DAS TITULAÇÕES DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS .....	32
3. pH DE SOLUÇÕES SALINAS.....	34
REFERÊNCIAS.....	40

## RESUMO

Os equilíbrios em água acontecem na estabilização do pH do sangue, na estabilização do pH da água do mar, entre outras várias situações. De forma geral, o **controle do pH** é crucial para a capacidade de sobrevivência dos organismos, uma vez que até mesmo pequenas variações de pH podem provocar mudanças que afetam diretamente o bom funcionamento do organismo. Nesse contexto, o estudo da Química proporcionou a aprendizagem de como controlar o pH de soluções de **ácidos, bases e sais**, e essas informações são usadas na indústria, agricultura, medicina, calibração de medidores de pH, na cultura de bactérias, no controle do pH de **soluções** nas quais ocorrem **reações químicas**, etc.

As técnicas existentes para o equilíbrio em solução aquosa possibilitam o controle constante em um valor determinado do pH de uma solução, além de tornar possível a caracterização de equilíbrios entre íons e solução. A combinação dessas ideias possibilita a análise da composição das soluções de **compostos iônicos** em água.

***Palavras chave: controle do pH, ácidos, bases, sais, soluções, reações químicas e compostos iônicos.***

## 1. TAMPÕES


Na apostila teórica de equilíbrio ácido-base vimos como estimar o pH de uma solução de um ácido fraco ou de uma base fraca (construindo uma tabela de equilíbrio e usando os valores de  $K_a$  ou  $K_b$  para calcular os valores das concentrações do íon hidrônio ou do íon hidróxido). Agora nessa apostila, vamos estudar soluções que contêm além de um ácido fraco ou base fraca, o respectivo sal do ácido ou da base presente. Estas são as chamadas:


### SOLUÇÕES TAMPÃO

São soluções que contêm um par ácido-base conjugado fraco. Além disso, tampões podem resistir drasticamente às variações do pH com a adição de pequenas quantidades de ácido ou base forte, uma vez que ele **contém tanto espécies ácidas para neutralizar os íons  $\text{OH}^-$**  quanto **espécies básicas para neutralizar os íons  $\text{H}^+$** , ou seja, os tampões fornecem, respectivamente uma **fonte de prótons** e um **“ralo” de prótons**. Entretanto, as espécies ácidas e básicas que constituem o tampão não devem consumir umas às outras pela reação de neutralização.

Ex.: solução de ácido acético e acetato de sódio, e uma solução de amônia e cloreto de amônia.

Existem duas formas de preparar um tampão:

- Misturar um ácido fraco ou uma base fraca com um sal desse ácido ou base.
- Preparar o ácido ou a base conjugada a partir de uma solução de ácido ou base fraca, adicionando um ácido ou base forte  (você entenderá melhor sobre essa forma de preparar um tampão no tópico 2, sobre titulações).

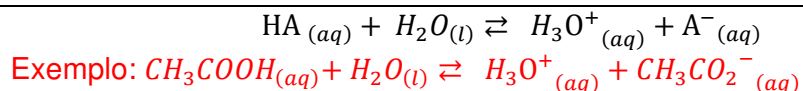
-  Ao escolher os componentes apropriados e ajustar as respectivas concentrações relativas, podemos tamponar uma solução a praticamente qualquer pH.

### 1.1. AÇÃO DO TAMPÃO

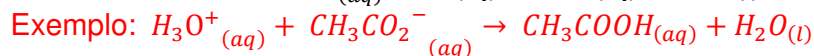
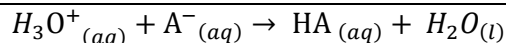
Para entender melhor como um tampão funciona, temos que examinar o equilíbrio dinâmico entre um ácido fraco e sua base conjugada em água (1), assim como o equilíbrio dinâmico entre uma base fraca e seu ácido conjugado em água (2):

- (1) Tampão formado por um ácido fraco e um sal contendo sua base conjugada:

Dado o equilíbrio em solução aquosa do ácido e do seu sal (base conjugada):

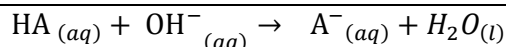


Quando algumas gotas de ácido forte são adicionadas à solução: a base conjugada é consumida e é formado o ácido fraco:



Os íons  $H_3O^+$  adicionados (a partir do ácido forte) transferem prótons para os íons  $CH_3CO_2^-$ , então, como os íons hidrônio adicionados são removidos pelos íons acetato, o pH se mantém quase inalterado. Perceba que os íons acetato agem como um **“ralo” para os prótons**.

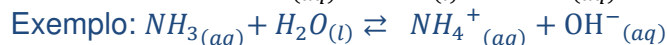
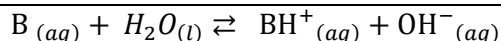
Quando é adicionado uma base forte à solução: o ácido fraco do par tampão é consumido e é formado o sal (sua base conjugada):



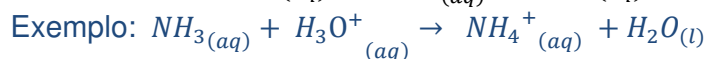
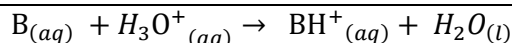
Os íons  $OH^-$  (provenientes da base forte) adicionados removem os prótons das moléculas de  $CH_3COOH$ , então, nesse caso as moléculas de ácido acético agem como **“fontes de prótons”**.

(2) Tampão formado por uma base e seu sal contendo seu ácido conjugado:

Dado o equilíbrio em solução aquosa da base fraca e do seu sal (ácido conjugado):

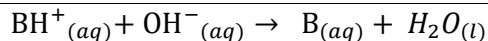


Quando algumas gotas de ácido forte são adicionadas à solução: a base fraca é consumida e é formado o ácido conjugado (sal):



Os íons  $H_3O^+$  adicionados (a partir do ácido forte) transferem prótons para as moléculas de  $NH_3$ , então, as moléculas de amônia agem como um **“ralo” para os prótons**, fazendo com que o pH da solução tampão se mantenha quase inalterado.

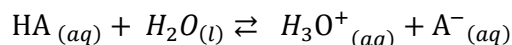
Quando é adicionado uma base forte à solução: o sal (ácido conjugado da base fraca) é consumido e é formado a base fraca do par tampão:



Os íons  $OH^-$  adicionados (a partir da base forte) removem os prótons dos íons  $NH_4^+$ , então, nesse caso os íons amônio agem como **“fontes de prótons”**, fazendo com que o pH da solução tampão se mantenha quase inalterado.

## 1.2. CÁLCULO DE pH DE UMA SOLUÇÃO TAMPÃO

Vamos aprender inicialmente como fazer o cálculo de pH de uma solução tampão formado pelo par **ácido fraco e o sal contendo sua base conjugada**:



- Podemos rearranjar a equação da constante de dissociação ácida isolando o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]x[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a x[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

- Aplicando o logaritmo negativo em ambos os lados:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

- Lembrando que  $\text{p}K_a = -\log K_a$  e  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , temos a equação de Henderson – Hasselbalch para uma solução tampão ácida:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

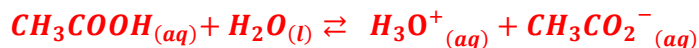
O pH de um tampão básico, formado por uma **base e o sal contendo seu ácido conjugado, também** pode ser calculado pela equação de Henderson

– Hasselbalch: 
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Neste caso,  $K_a$  é do ácido conjugado ( $\text{BH}^+$ ) e a relação entre  $K_b$  (da base) e  $K_a$  do ácido conjugado é:  $K_a \times K_b = K_w$  ( $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$ ).

Veja nos exemplos abaixo:

**Utilizando a equação de Henderson – Hasselbalch para uma solução tampão ácida (com as devidas substituições):**



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

**Utilizando a equação de Henderson – Hasselbalch para uma solução tampão básica (com as devidas substituições):**



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

E como  $K_a$  é do ácido conjugado ( $NH_4^+$ ), se você tiver em mãos apenas o valor de  $K_b$  (da base  $NH_3$ ), podemos inserir relação entre  $K_b$  (da base) e  $K_a$  do ácido conjugado na equação da seguinte forma:

$$pH = (pK_w - pK_b) + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

### 1.3. PLANEJAMENTO DE UM TAMPÃO

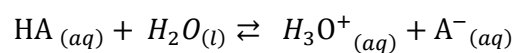
No laboratório conseguimos preparar soluções tampão com pH determinado. Essa ação é necessária em casos como cultivo de bactérias que sobrevivem apenas em determinado pH. Sendo assim, situações como essa podem ser planejadas. Para escolher o sistema tampão mais apropriado para cada situação, é preciso conhecer o valor do pH no qual um determinado tampão estabiliza a solução.

#### Você precisa saber que:

- Uma mistura de ácido fraco e seu sal age com um tampão com pH menor que 7 e é conhecido como **tampão ácido**.
- Uma mistura de base fraca e seu sal age com um tampão com pH maior que 7 e é conhecido como **tampão básico**.

Sendo assim, para encontrar o valor preciso do pH de uma solução tampão de composição conhecida, temos que calcular o equilíbrio. Para compreender como fazer a escolha da solução pelo cálculo do equilíbrio é importante analisar o funcionamento da solução tampão. Veja seguir:

O equilíbrio de dissociação do ácido em sua solução tampão envolve tanto o **ácido** quanto sua **base conjugada**:



É a expressão da constante de dissociação do ácido correspondente é:

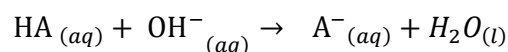
$$K_a = \frac{[H_3O^+]x[A^-]}{[HA]}$$

Resolvendo essa expressão para  $[H_3O^+]$ , temos:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a x [HA]}{[A^-]}$$

Vemos a partir dessa expressão que  $[H_3O^+]$ , e em decorrência o pH, é determinado por dois fatores: o valor de  $K_a$  para o componente ácido fraco do tampão e a razão das concentrações do par ácido - base conjugado,  $\frac{[HA]}{[A^-]}$ .

Nesse sentido, veja que se os íons  $OH^-$  (provindos de uma base forte) são adicionados à solução-tampão, eles reagem com o componente ácido do tampão para produzir água e o componente básico  $[A^-]$ :

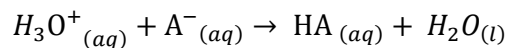


Essa reação permite que  $[HA]$  diminua e  $[A^-]$  aumente. Entretanto, contanto que as quantidades de  $[HA]$  e  $[A^-]$  (que é um íon comum ao ácido HA) no tampão sejam grandes comparadas com quantidades de  $OH^-$  adicionada, a razão  $\frac{[HA]}{[A^-]}$  não varia muito, tornando a variação do pH pequena. Isso

acontece devido ao **efeito do íon comum** que ocorre em equilíbrios iônicos e que é o princípio básico de funcionamento das **soluções-tampão**.

💡 O efeito do íon comum diminui a extensão da ionização de um eletrólito fraco, pela adição à solução de um eletrólito forte, no qual há um íon comum com o eletrólito fraco.

Agora, se os íons  $H_3O^+$  são adicionados, eles reagem com o componente básico do tampão:



Essa reação permite que  $[A^-]$  diminua e  $[HA]$  aumente. Desde que a variação na razão  $\frac{[HA]}{[A^-]}$  seja pequena, a variação no pH será pequena.

Conclui-se, portanto, que os **tampões resistem mais eficazmente** às variações de pH em qualquer sentido quando as **concentrações de ácido fraco e base conjugada são aproximadamente as mesmas**.

Os tampões são geralmente preparados com concentrações iguais de ácido e de base conjugada, porque existe um fornecimento adequado de espécies “fonte” e “ralo” de prótons, que podem estabilizar a solução contra mudanças nas duas direções.

A partir da equação  $[H_3O^+] = \frac{K_a \times [HA]}{[A^-]}$  vemos que, quando as concentrações de ácido fraco e base conjugada são iguais,  $[H_3O^+] = K_a$ .

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \times [HA]}{[A^-]}$$
$$[H_3O^+] = K_a$$

E tomando o cologaritmo de ambos os lados da equação, temos:

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a$$
$$pH = pK_a$$

Por essa razão, a escolha inicial de um tampão é simples. Basta selecionar um ácido cujo pKa seja igual ou próximo do pH que desejamos prepara a solução.

Além disso, para o equilíbrio da reação  $[H_3O^+] = \frac{K_a \times [HA]}{[A^-]}$ , podemos reorganizar a expressão para  $K_a$ , obtendo a “**Equação de Henderson-Hasselbalch** (como explicado no tópico 1.2, “cálculo de pH de uma solução tampão”).

Por fim, além de escolher o tampão ideal pelo pKa do ácido que ele pode conter, na prática também é possível ajustar o valor do pH ao valor preciso desejado por adição de mais ácido ou base e ir monitorando a solução com um medidor de pH.

## 1.4. CALCULANDO O EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO OU BASE SOBRE O pH DE UM TAMPÃO ÁCIDO

Nesse tópico vamos resolver uma questão e comentá-la com detalhes:

- (Exer. 27. Cap. 17, ATKINS, 2012, p. 762. (modificada)) Um tampão contém 0,10 mol de ácido acético e 0,13 mol de acetato de sódio em 1,00 L. (a) Qual é o pH desse tampão? (b) Qual é o pH do tampão após a adição de 0,02 mol de KOH? (c) Por comparação, calcule o pH de uma solução com a adição de 0,02 mol de KOH em 1L água pura. ( $K_a(CH_3COOH) = 1,8 \times 10^{-5}$ ).

Tente resolver a questão antes de ler a resolução comentada!!!

### SOLUÇÃO

- (a) Em primeiro lugar, você precisa saber que  $CH_3COOH$  é um eletrólito fraco\* e  $CH_3COONa$  é um eletrólito forte\*, as principais espécies em solução são  $CH_3COOH$  (ácido fraco),  $NH_4^+$  (que não é nem ácido, nem básico, sendo um “espectador” na química ácido base. Entenda melhor no tópico 3 dessa apostila) e  $CH_3CO_2^-$  (que é base conjugada de  $CH_3COOH$ ).

#### É importante saber - Eletrólitos

Eletrólitos são substâncias que, ao serem dissociadas ou ionizadas, originam cátions e ânions, pela adição de um solvente (água, por exemplo) ou aquecimento.

Há duas categorias de eletrólitos, **fortes e fracos**, que diferem na extensão de condução de eletricidade.

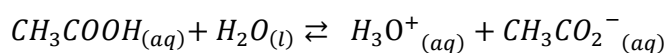
#### **Eletrólitos fracos\* e eletrólitos fortes\***

Os eletrólitos fortes\* são os solutos que existem em solução totalmente ou quase total como íons. Essencialmente todos os compostos iônicos solúveis (como NaCl e sais originados de ácidos e bases fortes, por exemplo) e alguns compostos moleculares (com HCl e ácidos fortes, por exemplo) são eletrólitos fortes.

Os eletrólitos fracos\* são os solutos que existem em solução, na maioria das vezes, na forma de moléculas com apenas uma pequena fração na forma de íons (ácidos e bases fracas, por exemplo).

Os químicos usam a seta dupla ( $\rightleftharpoons$ ) para representar a ionização de eletrólitos fracos (que não se dissociam ou ionizam totalmente) e uma seta única ( $\rightarrow$ ) para ionização de eletrólitos fortes (que se dissociam ou ionizam totalmente). (BROWN. 2005, p. 105.)

Em segundo lugar, a concentração de  $[H_3O^+]$  e em decorrência o pH da solução, são controlados pelo equilíbrio de dissociação de  $CH_3COOH$ :



Trata-se de um tampão formado por um ácido fraco e um sal contendo a sua base conjugada. Logo, temos uma solução tampão ácida.

E em terceiro lugar, construímos uma tabela de equilíbrio (Tabela 1) para encontrar a concentração de  $H_3O^+$  no equilíbrio para que possamos calcular o pH do tampão:

Tabela 1: Tabela de equilíbrio de dissociação de  $CH_3COOH$ .

Dados	$CH_3COOH_{(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}$	$CH_3CO_2^-_{(aq)}$
Inicial	0,1 mol/L	0 mol/L	0,13 mol/L
Varição	- X mol/L	+X mol/L	+X mol/L
Equilíbrio	(0,1 - X) mol/L	+X mol/L	(0,13 + X) mol/L

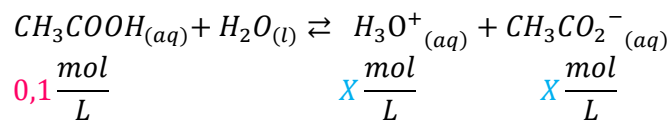
**Observação:**  $H_2O$  não está na tabela porque ele não aparece na expressão da constante de equilíbrio, uma vez que líquidos, sólidos e os solventes puros não são incluídos na expressão da constante de equilíbrio.

Se houver **dúvidas** sobre **Equilíbrio Químico** e como montar a constante de equilíbrio, você pode relembrar e revisar o assunto na apostila teórica disponível na **página deste projeto!**

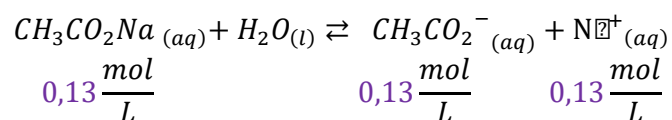
Visite: <https://proensinoquimica.wixsite.com/ceunes/materiais-de-apoio>

A concentração no equilíbrio de  $CH_3CO_2^-$  (ion comum) é a concentração inicial relativa a  $CH_3CO_2Na$  (0,13 mol/L) mais a variação na concentração [X] relativa à ionização de  $CH_3COOH$ .

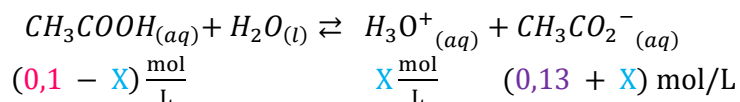
**Concentrações iniciais relativas a ionização do  $CH_3COOH$  (eletrólito e ácido fraco, que não ioniza totalmente) em água:**



**Concentrações iniciais relativas a dissociação do  $CH_3CO_2Na$  (eletrólito forte, que dissocia-se completamente) em água:**



**Concentrações no equilíbrio dos componentes do tampão:**



Perceba que a concentração de  $H_3O^+$  é desconhecida, mas para encontrá-la vamos usar a expressão da constante de equilíbrio:

$$K_a(CH_3COOH) = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]x[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a x [CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$$

$$[X] = \frac{1,8 \times 10^{-5} x [(0,1 - X)]}{[0,13 + X]}$$

Em virtude de  $K_a$  ser um valor pequeno, assumimos que X é pequeno em comparação às concentrações iniciais de  $CH_3COOH$  e  $CH_3CO_2^-$  (0,1 mol/L e 0,13 mol/L). Podemos então desprezar o valor pequeno de X em relação aos 0,1 mol/L e 0,13 mol/L, assumindo que  $[0,1 - X] \approx 0,1$  e  $[0,13 + X] \approx 0,13$ , obtendo:

$$[X] = \frac{1,8 \times 10^{-5} x [0,1]}{[0,13]}$$

$$[H_3O^+] = 1,38 \times 10^{-5}$$

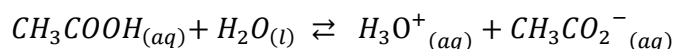
Por fim, calculamos o pH a partir da concentração no equilíbrio de  $[H_3O^+]$ :

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,38 \times 10^{-5}) = 4,86$$

**Sendo assim, o pH da solução tampão é igual a 4,86.**

💡 **Pense nisso:** uma solução com apenas 0,1 mol/L de  $CH_3COOH$  tem pH igual a:

- equilíbrio de dissociação de  $CH_3COOH$ :



Dados	$CH_3COOH_{(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}$	$CH_3CO_2^-_{(aq)}$
Inicial	0,1 mol/L	0 mol/L	0 mol/L
Variação	- X mol/L	+X mol/L	+X mol/L
Equilíbrio	(0,1 - X) mol/L	+X mol/L	+X mol/L

$$K_a = \frac{[H_3O^+]x[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a x [CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]}$$

$$[X] = \frac{1,8 \times 10^{-5} x [0,1 - X]}{[X]}$$

Em virtude de  $K_a$  ser pequena, assumimos que  $X$  é pequeno em comparação a concentração inicial de  $CH_3COOH$  (0,1 mol/L). Podemos então desprezar o valor pequeno de  $X$  em relação ao 0,1 mol/L, obtendo:


$$[X] = \frac{1,8 \times 10^{-5} x [0,1]}{[X]}$$

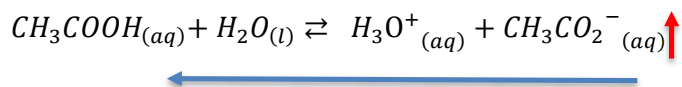
$$[X]^2 = 1,8 \times 10^{-5} x [0,1]$$

$$[X] = 1,37 \times 10^{-3}$$

Por fim, calculamos o pH a partir da concentração no equilíbrio de  $[H_3O^+]$ :

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,37 \times 10^{-3}) = 2,86$$

Sendo assim, analise que uma solução com apenas ácido acético tem pH menor do que uma solução com a mesma concentração de ácido acético com a adição de acetato de sódio, que desloca o equilíbrio da reação de dissociação do ácido acético para a direita, como seria esperado pelo princípio de Le Châtelier  :



Isso significa que a adição de  $CH_3CO_2^-$  (pelo acetato de sódio), faz com que a concentração de  $H_3O^+$ , diminua substancialmente. Assim, se a concentração dos íons de  $H_3O^+$  diminui no tampão, o pH do tampão fica mais básico, aumentando.



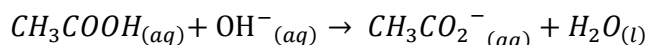
**Princípio de Le Châtelier** → Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação.

Se houver **dúvidas**, o assunto sobre o **Princípio de Le Châtelier** pode ser revisado na apostila de **Equilíbrio Químico**” na **página deste projeto!**

Visite: <https://proensinoquimica.wixsite.com/ceunes/materiais-de-apoio>.

(b) Em primeiro lugar, para descobrir o valor do pH do tampão após a adição de 0,02 mol de KOH, devemos fazer um cálculo estequiométrico para determinar de que modo o  $OH^-$  adicionado afeta a composição do tampão:

O  $OH^-$  adicionado, fornecido pelo KOH, reage com  $CH_3COOH_{(aq)}$ :



Antes da reação de neutralização, existem 0,1 mol de  $CH_3COOH$  e 0,13 mol de  $CH_3CO_2^-$  em 1L de solução. A quantidade de base adicionada é 0,02 mol em 1L de solução. Neutralizar 0,02 mol de  $OH^-$  requer 0,02 mol de  $CH_3COOH$ . Conseqüentemente, a quantidade de  $CH_3COOH$  diminui em 0,02 mol e a quantidade do produto da neutralização, o  $CH_3CO_2^-$ , aumenta em 0,02 mol. Podemos criar uma tabela para verificar como a composição do tampão varia em razão da sua reação com o  $OH^-$ .

Dados	$CH_3COOH_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$	$CH_3CO_2^-_{(aq)}$
Inicial	0,1 mol/L	0,02 mol/L	0,13 mol/L
Varição	- 0,02 mol/L	- 0,02 mol/L	+ 0,02 mol/L
Equilíbrio	0,08 mol/L	0 mol/L	+0,15 mol/L

Usando agora as novas quantidades de  $CH_3COOH$  e  $CH_3CO_2^-$  remanescentes no tampão após a reação com a base forte, podemos determinar o pH da solução pela equação de Henderson – Hasselbalch para o tampão ácido:

$$pH = pKa + \log \frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

Sendo,  $K_a (CH_3COOH) = 1,8 \times 10^{-5}$ , então  $pKa (CH_3COOH)$ :

$$\begin{aligned} pKa &= - \log Ka \\ pKa &= - \log ( 1,8 \times 10^{-5} ) \\ pKa &= 4,74 \end{aligned}$$

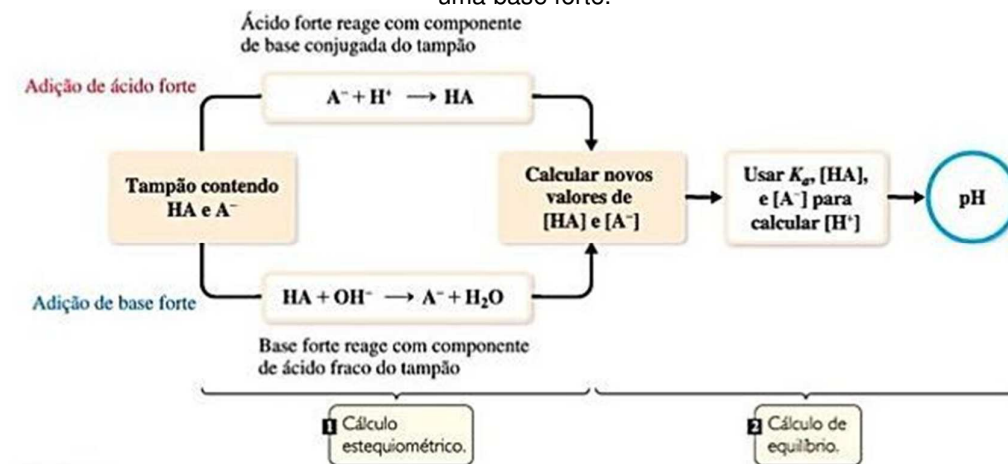
Então, resolvendo:

$$\begin{aligned} pH &= 4,74 + \log \frac{[0,15]}{[0,08]} \\ pH &= 5,01 \end{aligned}$$

Observe, portanto, que na solução tampão, o pH varia pouco quando adicionado o KOH (de 4,86 para 5,01).

**Resumindo os passos (Figura 1) para a resolução da letra (b) da questão:**

Figura 1: Cálculo de pH de uma solução tampão depois da adição de um ácido forte ou uma base forte.



Fonte: BROWN, 2016. p. 770.

- (c) Para determinar o pH de uma solução preparada com a adição de 0,02 mol de KOH em 1L água pura, usamos a equação  $pOH = -\log [OH^-]$  e, em seguida, usamos o valor de pOH (na equação  $pH + pOH = 14$ ), para obter o pH:

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

$$pOH = -\log [0,02]$$

$$pOH = 1,70$$

E,  $pH + pOH = 14$ , então:

$$pH + 1,70 = 14$$

$$pH = 12,3$$

Por comparação, observe que a pequena quantidade de KOH adicionada à água pura, com pH igual a 7, altera significativamente o pH (de 7 para 12,3), já o pH do tampão varia pouco quando o KOH é adicionado (de 4,86 para 5,01).

### Resumindo:

Tampão de 1L da questão	Água pura
(Adicionado 0,02 mol de KOH)	(Adicionado 0,02 mol de KOH)
pH de 4,86 para → pH de 5,01	pH de 7 para → pH de 12,3
O pH aumenta em 0,15 unidades de pH.	O pH aumenta em 5,3 unidades de pH.

### 1.5. CAPACIDADE DE TAMPÃO E pH

Duas características importantes de um tampão são a capacidade tamponante e pH. A **capacidade tamponante** é a quantidade máxima de ácido ou base forte que um tampão pode neutralizar antes que o pH comece a variar a um grau apreciável, perdendo sua capacidade de manter a ação tamponante.

A capacidade do tampão depende:

- Da quantidade de ácido e base da qual o tampão é feito;  
O tampão se exaure quando a maior parte do ácido fraco é convertida em base, ou quando a maior parte da base fraca é convertida em ácido. Um tampão mais concentrado tem maior capacidade do que o mesmo tampão mais diluído.
- Das respectivas concentrações relativas de ácido e base que o tampão contém;

Experimentalmente, verifica-se que um tampão tem alta capacidade de estabilização contra a adição de um ácido quando a quantidade de base fraca presente é, pelo menos, cerca de 10% da quantidade de ácido. Se isso não acontece, a base fraca é rapidamente consumida quando um ácido forte é adicionado. O mesmo acontece para uma solução tampão que contém a quantidade de ácido fraco, menor que 10% da quantidade de base forte adicionada.

Pode-se usar essas percentagens para expressar a faixa ótima de ação do tampão em termos de pH da solução. A equação de Henderson – Hasselbalch mostra que quando o **ácido** é 10 vezes mais abundante do que a **base** ( $[HA] = 10 \times [A^-]$ ), o pH da solução é:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pKa + \log \frac{[A^-]}{10 \times [A^-]} = pKa + \log \frac{1}{10} = pKa - 1$$

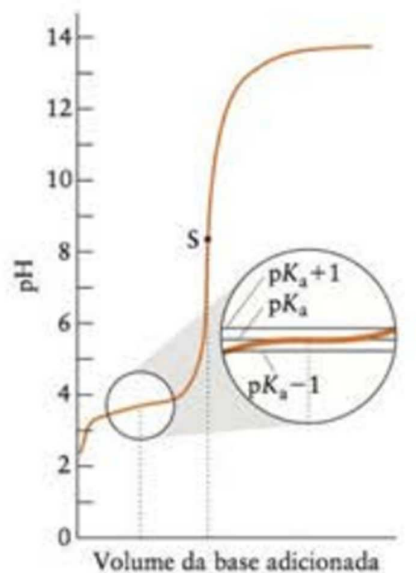
Da mesma maneira, quando a base é 10 vezes mais abundante do que o ácido ( $[A^-] = 10 \times [HA]$ ), o pH é:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pKa + \log \frac{10 \times [HA]}{[HA]} = pKa + \log 10 = pKa + 1$$

- O pH do tampão depende de  $K_a$  para o ácido.

Como visto no tópico anterior, a faixa de concentração, determinada experimentalmente, corresponde a uma faixa de pH igual a  $\pm 1$ . Isto é, o tampão age efetivamente dentro de uma faixa de  $\pm 1$  unidade de  $pK_a$ . Observe essa pequena variação do pH na ampliação da Figura 2, o pH está entre  $pK_a \pm 1$  para uma grande faixa de concentrações:

Figura 2: Gráfico de variação do pH de um ácido fraco quando uma base forte é adicionada.



Fonte: ATKINS, 2012. p.482.

Exercite seu aprendizado resolvendo as questões da apostila de resolução de exercícios sobre equilíbrio ácido-base: apostila de exercícios cálculo de soluções tampão, e acompanhe a resolução detalhada das questões que revisam o conteúdo abordado nesta apostila teórica. 💡

A apostila de resolução citada acima está disponível na **página deste projeto !!!**

Visite: <https://proensinoquimica.wixsite.com/ceunes/materiais-de-apoio>

## 2. TITULAÇÕES

São procedimentos em que um reagente padrão ou padronizado de concentração conhecida (titulante) é adicionado lentamente a uma solução de outro reagente (analito ou titulado), enquanto as concentrações de equilíbrio ao longo do caminho são monitoradas.

Há duas razões principais para fazer titulações:

1. Conhecer a concentração de um dos reagentes;
2. Conhecer a constante de equilíbrio para a reação.

### É importante saber

- **Titulante:** é o reagente ou solução, cuja concentração é conhecida. Além disso, o titulante é um padrão secundário, isto é, um composto que permite preparar uma solução titulante, porém sua concentração é determinada através da realização da padronização contra um padrão primário (composto com alta pureza).
- **Analito:** também conhecido como titulado, é um composto ou solução, cuja concentração é desconhecida.

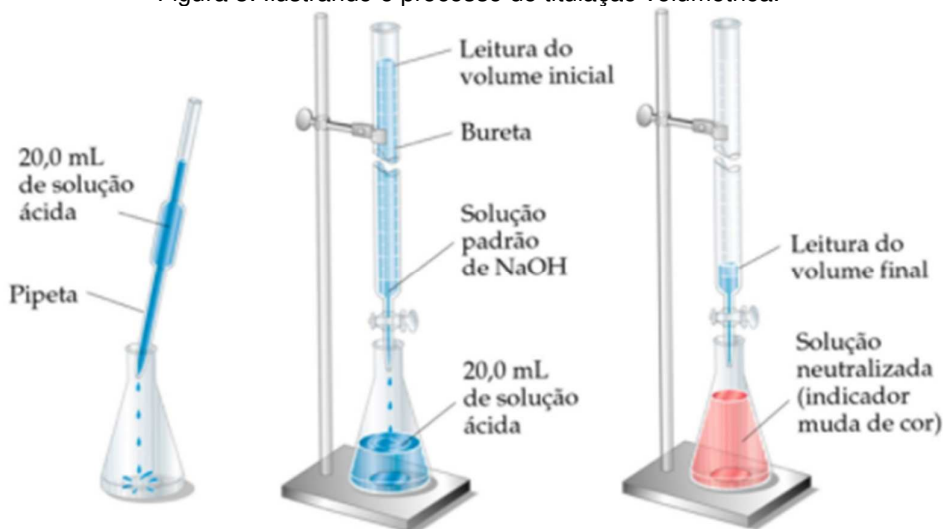
Além do titulante e do analito, utiliza-se também, em titulações, indicadores ácido-base visuais. Estes, sinalizam o “ponto final” de uma titulação. Por essa razão é preciso selecionar o indicador apropriado para uma titulação.

### “Ponto de Equivalência” de uma titulação

O ponto de equivalência é o ponto em que a quantidade de  $\text{OH}^-$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) adicionada como titulante é igual a quantidade de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ou  $\text{OH}^-$ ) inicialmente presente no analito, ou seja, quando ocorre a neutralização total da reação, e o pH é neutro, igual a 7.

Para realizar a **titulação volumétrica**, o titulante é colocado em uma bureta, como na Figura 3, e é adicionado gota a gota enquanto o volume da solução é monitorado até que o indicador sinalize visualmente o ponto de equivalência da titulação. Nesse contexto, à medida que é adicionado o titulante ao titulado, ocorre uma variação do pH da solução, uma vez que começa a ocorrer reações entre o titulante e o titulado. Portanto, teremos um gráfico de pH *versus* volume padrão, chamado de **curva de titulação**.

Figura 3: Ilustrando o processo de titulação volumétrica.



Fonte: Equilíbrio Químico II. Disponível em: <https://escoladigital.org.br/odas/titulacao-do-acido-acetico>

**Fique ciente que:** os cálculos envolvidos para a construção da tabela da curva de titulação são feitos a partir da estequiometria da reação envolvida.

## 2.1. TITULAÇÕES ÁCIDO FORTE - BASE FORTE

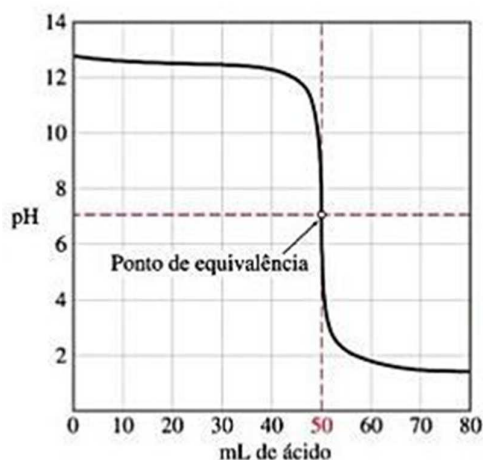
Quando um **ácido** reage com uma **base** em meio aquoso, ocorre uma reação de neutralização formando água e um sal.

O gráfico do pH da solução do analito em função do volume do titulante adicionado durante a titulação é chamado de **curva de pH**. Os cálculos da curva de pH (curva de titulação) podem ser divididos em **4 etapas**, são elas:

- 1º. Antes da titulação (pH inicial):** o pH da solução antes da adição de qualquer base é determinado pela dissociação do ácido forte.
- 2º. Antes de atingir o ponto de equivalência:** à medida que a base titulante é adicionada, o pH aumenta lentamente. Nesta região haverá uma mistura de ácido forte que ainda não reagiu mais o sal (neutro) formado pela reação de neutralização. Então, o pH é determinado pela dissociação do ácido forte que ainda não foi neutralizado.
- 3º. No ponto de equivalência:** nesta região a quantidade de base adicionada foi suficiente para reagir com todo ácido presente em solução (reação total de neutralização). O pH é determinado pela dissociação da água ( $\text{pH} = 7$ ), uma vez que sais provenientes de ácidos e bases fortes não sofrem hidrólise (e não influenciam no pH da solução).
- 4º. Após o ponto de equivalência:** o pH da solução é determinado pela concentração do excesso da base na solução.

Na titulação de um **ácido forte** com uma **base forte** ou de uma **base forte** com um **ácido forte** (veja a ilustração na Figura 4), o pH muda lentamente no início, depois muda rapidamente, passando por  $\text{pH} = 7$  no ponto de equivalência e, então, novamente muda lentamente

Figura 4: curva de titulação de uma base forte, com ácido forte.



Fonte: Brown, 2016. p. 775.

## EXEMPLO

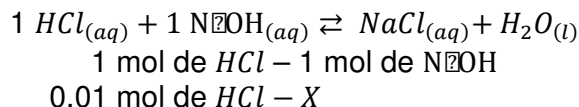
Considere a titulação de 100mL de HCl 0,1 mol/L com uma solução padrão de NaOH 0,10 mol/L. (a) calcule o volume necessário para atingir o Ponto de Equivalência; (b) calcule o pH da solução titulada nas seguintes condições: sem adição de NaOH, após adição de 0,05L de NaOH, no ponto de equivalência e após a adição de 0,102L de NaOH.

Primeiramente vamos fazer o cálculo do volume de NaOH para atingir o ponto de equivalência:

Sabemos que a concentração é igual à razão entre o número de mols e o volume do frasco ( $C = n \div V$ ), e se reorganizarmos a fórmula temos  $n = C \times V$ ! Então, a partir daí podemos calcular o número de mols de HCl que participam da reação:

$$\begin{aligned}n &= C \times V \\n &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,1\text{L} \\n &= 0,01 \text{ mol de HCl}\end{aligned}$$

Sendo assim:



$$\begin{aligned}X \times 1 \text{ mol de HCl} &= 1 \text{ mol de NaOH} \times 0,01 \text{ mol de HCl} \\X &= 0,01 \text{ mol de NaOH}\end{aligned}$$

Agora, tendo o número de mols necessários de NaOH para atingir o ponto de equivalência e sua concentração igual a 0,01 mol/L, podemos calcular o volume de NaOH para atingir o ponto de equivalência:

$$\begin{aligned}V &= \frac{n}{C} \\V &= \frac{0,01 \text{ mol}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \\V &= 0,1 \text{ L}\end{aligned}$$

Tendo as informações necessárias vamos calcular o pH da solução titulada nas seguintes condições:

**1º. Sem adição de NaOH:** nesta região o pH da solução é determinado pela dissociação do HCl. Então, uma vez que HCl dissocia-se totalmente em solução ( $\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ), e  $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol/L}$ , então  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  liberados na ionização do ácido também é igual a 0,1 mol/L.

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} &= -\log [0,1] \\ \text{pH} &= 1\end{aligned}$$

**2º. Após adição de 0,05L de NaOH:** nesta região o pH é dado pela dissociação do HCl que ainda não reagiu com o NaOH.

- Volume de NaOH adicionado: 0,05L
- N° de mols de NaOH adicionado: ( $n = C \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$  mol de NaOH)
- N° de mols de HCl inicial: 0,01 mol de HCl

Dados	$HCl_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	$NaCl_{(aq)}$
Inicial	0,01 mol	---	---
Adicionado	---	+0,005 mol	---
Equilíbrio	0,005 mol	---	+0,005 mol

Lembre-se também de que o volume mudou, uma vez que a solução inicial tinha um volume de 0,1L, a adição de 0,5L de solução de NaOH aumentou o volume final da solução para 0,15L.

Sendo assim, a concentração de HCl que ainda não reagiu é igual a:

$$[HCl]_{remanescente} = \frac{n^{\circ} \text{ mol}}{\text{volume}} = \frac{0,005}{0,15} = 0,033 \text{ mol/L}$$

E, uma vez que  $[H_3O^+] = [HCl]_{remanescente}$ , então:

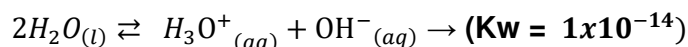
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[0,033] = 1,48$$

**3º. No ponto de equivalência (adição de 0,1L):** nesta região o pH é determinado pela dissociação da água, uma vez que houve total reação de neutralização e sais de ácidos e bases fortes não sofrem **hidrólise**.

- Volume de NaOH adicionado: 0,1L
- N° de mols de NaOH adicionado: ( $n = C \times V = 0,1 \times 0,1 = 0,01$  mol de NaOH)
- N° de mols de HCl inicial: 0,01 mol de HCl

Dados	$HCl_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	$NaCl_{(aq)}$
Inicial	0,01 mol	---	---
Adicionado	---	+0,01 mol	---
Equilíbrio	---	---	+0,01 mol

Lembre-se também de que o volume mudou, uma vez que a solução inicial tinha um volume de 0,1L, a adição de 0,1L de solução de NaOH aumentou o volume final da solução para 0,2L.



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

$$1 \times 10^{-14} = [X] \times [X]$$

$$X^2 = 1 \times 10^{-14}$$

$$X = 1 \times 10^{-7}$$

Então:

$$[H_3O^+] = X = 1 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[1 \times 10^{-7}] = 7$$

**4º. Após a adição de 0,102L de NaOH:** o pH da solução é determinado pela concentração do excesso da base na solução.

- Volume de NaOH adicionado: 0,102L
- N° de mols de NaOH adicionado: ( $n = C \times V = 0,1 \times 0,102 = 0,0102$  mol de NaOH)
- N° de mols de HCl inicial: 0,01 mol de HCl

Dados	$HCl_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	$NaCl_{(aq)}$
Inicial	0,01 mol	---	---
Adicionado	---	+0,0102 mol	---
Equilíbrio	---	0,0002 mol	+0,01 mol

Lembre-se também de que o volume mudou, uma vez que a solução inicial tinha um volume de 0,1L, a adição de 0,102L de solução de NaOH aumentou o volume final da solução para 0,202L.

Sendo assim, a concentração de NaOH em excesso é igual a:

$$[NaOH]_{excesso} = \frac{n^\circ \text{ mol}}{\text{volume}} = \frac{0,0002}{0,202} = 0,00099 \text{ mol/L}$$

E, uma vez que  $[OH^-] = [NaOH]_{excesso}$ , então:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[0,00099] = 3$$

Por fim, como  $pH + pOH = 14$ , então:

$$pH + 3 = 14$$


$$pH = 11$$

## 2.2. TITULAÇÕES ÁCIDO FRACO – BASE FORTE

Os cálculos da curva de pH (curva de titulação) podem ser divididos em **4 etapas**, são elas:

**1º. Antes da titulação (pH inicial):** o pH da solução é determinado pela dissociação do ácido fraco contido na solução inicial.

**2º. Antes de atingir o ponto de equivalência:** em torno da metade do percurso para o ponto de equivalência há uma mudança lenta no pH da solução, o que indica que a **solução age como um tampão** nessa região, uma vez que a base forte ao reagir com o ácido fraco forma um

sal, que contém como ânion a base conjugada do ácido fraco. Por essa razão  $[HA] = [A^-]$  e, portanto  $pH = pK_a$  . O pH nesta região pode ser calculado pela equação de Henderson- Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

**3º. No ponto de equivalência:** Nesta região a quantidade de base adicionada foi suficiente para reagir com todo ácido presente em solução (reação total de neutralização). **O pH é determinado pela hidrólise do sal de ácido fraco.**

**4º. Após o ponto de equivalência:** o pH da solução é determinado pela concentração do excesso de hidroxila proveniente da base forte em solução.



Pense nisso:

Perceba que uma forma de preparar um tampão ácido é neutralizar com base forte metade da quantidade de ácido fraco presente.

### Determinação do pH pela hidrólise do sal de ácido fraco.

No próximo tópico desta apostila, o tópico 3, o assunto referente ao pH das soluções salinas está explicado em detalhes.

### EXEMPLO

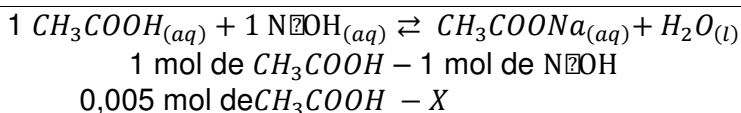
Considere a titulação de 0,05L de ácido acético ( $CH_3COOH$ ) 0,1 mol/L com uma solução padrão de NaOH 0,1 mol/L. (a) calcule o volume necessário para atingir o Ponto de Equivalência; (b) calcule o pH da solução titulada nas seguintes condições : sem adição de NaOH, após adição de 0,01L de NaOH, após adição de 0,025L de NaOH, no ponto de equivalência e após a adição de 0,051L de NaOH.

Primeiramente vamos fazer o cálculo do volume de NaOH para atingir o ponto de equivalência:

Sabemos que a concentração é igual à razão entre o número mols e o volume do frasco ( $C = n \div V$ ), e se reorganizarmos a fórmula temos  $n = C \times V$ ! Então, a partir daí podemos calcular o número de mols de  $CH_3COOH$  que participam da reação:

$$\begin{aligned} n &= C \times V \\ n &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,05\text{L} \\ n &= 0,005 \text{ mol de } CH_3COOH \end{aligned}$$

Sendo assim:



$$X \times 1 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOH} = 1 \text{ mol de NaOH} \times 0,005 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$X = \mathbf{0,005} \text{ mol de NaOH}$$

Agora, tendo o número de mols necessários de NaOH para atingir o ponto de equivalência e sua concentração igual a 0,01 mol/L, podemos calcular o volume de NaOH para atingir o ponto de equivalência:

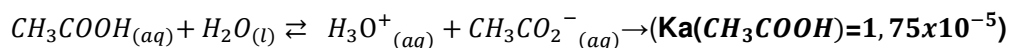
$$V = \frac{n}{C}$$

$$V = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$V = 0,05 \text{ L}$$

Tendo as informações necessárias vamos calcular o pH da solução titulada nas seguintes condições:

**1º. Sem adição de NaOH:** nesta região o pH da solução é determinado pela dissociação do ácido acético:



Como o ácido acético é um ácido fraco, para calcular a concentração de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ionizada por este ácido, precisamos construir uma tabela de equilíbrio e em seguida utilizar a constante de dissociação ácida para o cálculo:

Dados	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}$
Inicial	0,01 mol	---	---
Adicionado	- Y mol/L	+ Y mol/L	+ Y mol/L
Equilíbrio	(0,01 - Y) mol/L	Y mol/L	Y mol/L

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

$$[Y] = \frac{1,75 \times 10^{-5} \times [0,01 - Y]}{[Y]}$$

Em virtude do valor de  $K_a$  ser pequeno, assumimos que Y é pequeno em comparação à concentração inicial de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 mol/L). Podemos, então, desprezar o valor pequeno de Y em relação ao 0,1 mol/L, obtendo:

$$[Y] = \frac{1,75 \times 10^{-5} \times [0,01]}{[Y]}$$

$$[Y]^2 = 1,75 \times 10^{-5} \times [0,1]$$

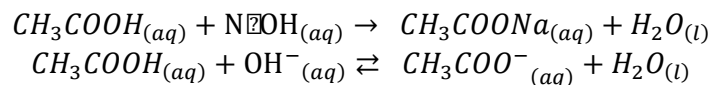
$$[Y] = 1,32 \times 10^{-3}$$

Por fim, calculamos o pH a partir da concentração no equilíbrio de  $[H_3O^+]$ :

$$[H_3O^+] = [Y] = 1,32 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,32 \times 10^{-3}) = 2,88$$

**2º. Após adição de 0,01L de NaOH (antes de atingir o ponto de equivalência):** nesta região apenas parte do ácido acético reagiu com a base adicionada, e foi formado o sal acetato de sódio, que está em equilíbrio com o ácido acético, segundo a reação:



Isso indica que a **solução age como um tampão** nessa região, logo o pH é dado pela equação:

$$pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

pKa=?

$[CH_3COO^-] = ?$

$[CH_3COOH] = ?$

Vamos agora encontrar os valores das variáveis acima para poder calcular o pH:

Uma vez que o volume de NaOH adicionado será igual a 0,01L, então:

- Nº de mols de NaOH adicionado: ( $n = C \times V = 0,1 \times 0,01 = 0,001$  mol de NaOH)
- Nº de mols de  $CH_3COOH$  inicial: 0,005 mol de  $CH_3COOH$

Dados	$CH_3COOH_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$	$CH_3COO^-_{(aq)}$
Inicial	0,005 mol	---	---
Adicionado	---	+0,001 mol	---
Equilíbrio	0,004 mol	---	+0,001 mol

Lembre-se também de que o volume mudou, uma vez que a solução inicial tinha um volume de 0,05L, a adição de 0,01L de solução de NaOH aumentou o volume final da solução para 0,06L. Sendo assim, a concentração de ácido acético que ainda não reagiu e de acetato formado, são iguais a:

$$[CH_3COOH] = \frac{n^\circ \text{ mol}}{\text{volume}} = \frac{0,004}{0,06} = 0,0667 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{n^\circ \text{ mol}}{\text{volume}} = \frac{0,001}{0,06} = 0,0167 \text{ mol/L}$$

E sendo  $pK_a = -\log [K_a]$ , então:

$$pK_a = -\log[1,75 \times 10^{-5}]$$

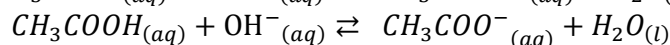
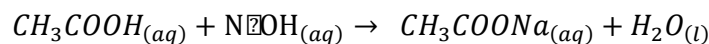
$$pK_a = 4,75$$

Agora, usando a equação de Henderson – Hasselbalch para o tampão ácido, vamos calcular o pH da solução nessa etapa:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$pH = 4,75 + \log \frac{[0,0167]}{[0,0667]} = 4,15$$

**3º. Após adição de 0,025L de NaOH (antes de atingir o ponto de equivalência):** nesta região metade do ácido acético reagiu com a base adicionada, e foi formado o sal acetato de sódio, que está em equilíbrio com o ácido acético, segundo a reação:



Isso indica que a **solução age como um tampão** nessa região, logo o pH é dado pela equação:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$pK_a = ?$

$[CH_3COO^-] = ?$

$[CH_3COOH] = ?$

Vamos agora encontrar os valores das variáveis acima para poder calcular o pH:

Uma vez que o volume de NaOH adicionado será igual a 0,025L, então:

- N° de mols de NaOH adicionado: ( $n = C \times V = 0,1 \times 0,025 = 0,0025$  mol de NaOH)
- N° de mols de  $CH_3COOH$  inicial: 0,005 mol de  $CH_3COOH$

Dados	$CH_3COOH_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$	$CH_3COO^-_{(aq)}$
Inicial	0,005 mol	---	---
Adicionado	---	+0,0025 mol	---
Equilíbrio	0,0025 mol	---	+0,0025 mol

Lembre-se também de que o volume mudou, uma vez que a solução inicial tinha um volume de 0,05L, a adição de 0,025L de solução de

NaOH aumentou o volume final da solução para 0,075L. Sendo assim, a concentração de ácido acético que ainda não reagiu e de acetato formado, são iguais a:

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = \frac{n^\circ \text{ mol}}{\text{volume}} = \frac{0,0025}{0,075} = 0,033 \text{ mol/L}$$

E sendo,  $pK_a = -\log [K_a]$ , então:

$$pK_a = -\log[1,75 \times 10^{-5}]$$

$$pK_a = 4,75$$

Agora, usando a equação de Henderson – Hasselbalch vamos calcular o pH da solução nessa etapa:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$pH = 4,75 + \log \frac{[0,033]}{[0,033]} = 4,75$$

**4º. No ponto de equivalência (adição de 0,05L):** nesta região ocorre a neutralização total de ácido acético, mas o sal, acetato de sódio, tem seu ânion proveniente de ácido fraco, e por essa razão esse íon sofre hidrólise, pois tem a tendência de aceitar um átomo de hidrogênio, provindo da autoionização da água, para voltar ao ácido original.

**Sabendo disso vamos por etapas:** primeiramente vamos descobrir quantos mols de acetato de sódio são formados na reação total de neutralização, pela construção da tabela de equilíbrio:

- Volume de NaOH adicionado: 0,05L
- N° de mols de NaOH adicionado: ( $n = C \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005$  mol de NaOH)
- N° de mols de  $CH_3COOH$  inicial: 0,005 mol de  $CH_3COOH$

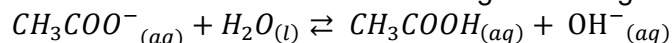
Dados	$CH_3COOH_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$	$CH_3COO^-_{(aq)}$
Inicial	0,005 mol	---	---
Adicionado	---	+0,005 mol	---
Equilíbrio	---	---	+0,005 mol

Lembre-se também de que o volume mudou, uma vez que a solução inicial tinha um volume de 0,05L, a adição de 0,05L de solução de NaOH aumentou o volume final da solução para 0,1L.

Em seguida, vamos calcular a concentração de  $CH_3COO^-$  na solução para depois analisarmos a maneira como este íon sofre hidrólise:

$$[CH_3COO^-] = \frac{0,005}{0,1} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ de acetato.}$$

A reação de hidrólise entre o íon acetato e a água é a seguinte:



A constante de hidrólise desta reação pode ser calculada da seguinte forma:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,7 \times 10^{-10}$$

Perceba que a constante de hidrólise da reação de hidrólise do ânion acetato (base conjugada do ácido acético) é igual a constante de dissociação básica ( $K_w = K_a \times K_b$ ).

Agora vamos a parte final, calcular a concentração de íons  $\text{OH}^-$  proveniente da hidrólise do sal:

Dados	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$\text{OH}^-_{(aq)}$
Inicial	0,05 mol/L	---	---
Adicionado	- Y	+Y mol/L	+Y mol/L
Equilíbrio	(0,05 - Y) mol/L	+Y mol/L	+Y mol/L

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$5,7 \times 10^{-10} = \frac{[Y] \times [Y]}{[0,05 - Y]}$$

Em virtude de  $K_h$  ser pequeno, assumimos que Y é pequeno em comparação à concentração inicial de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (0,05 mol/L). Podemos então desprezar o valor pequeno de Y em relação aos 0,05 mols/L, obtendo:

$$5,7 \times 10^{-10} = \frac{[Y] \times [Y]}{[0,05]}$$

$$[Y]^2 = 5,7 \times 10^{-10} \times [0,05]$$

$$[Y] = 5,34 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Sendo assim:

$$[\text{OH}^-] = [Y] = 5,34 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Agora, vamos calcular o pOH:

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log[5,34 \times 10^{-6}] = 5,27$$

Finalmente, vamos calcular o pH:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 5,27 = 14$$

$$pH = 8,73$$

**5º. Após a adição de 0,051L de NaOH:** o pH da solução é determinado pela concentração do excesso da base na solução.

- Volume de NaOH adicionado: 0,102L
- N° de mols de NaOH adicionado: ( $n = C \times V = 0,1 \times 0,051 = 0,0051$  mol de NaOH)
- N° de mols de  $CH_3COOH$  inicial: 0,005 mol de  $CH_3COOH$

Dados	$CH_3COOH_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$	$CH_3COO^-_{(aq)}$
Inicial	0,005 mol	---	---
Adicionado	---	+0,0051 mol	---
Equilíbrio	---	0,0001 mol	+0,005 mol

Lembre-se também de que o volume mudou, uma vez que a solução inicial tinha um volume de 0,05L, a adição de 0,051L de solução de NaOH aumentou o volume final da solução para 0,101L. Sendo assim, a concentração de NaOH em excesso é igual a:

$$[NaOH]_{excesso} = \frac{n^\circ \text{ mol}}{\text{volume}} = \frac{0,0001}{0,101} = 9,90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Sendo assim:

$$[OH^-] = [NaOH]_{excesso} = 9,90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Agora, vamos calcular o pOH:

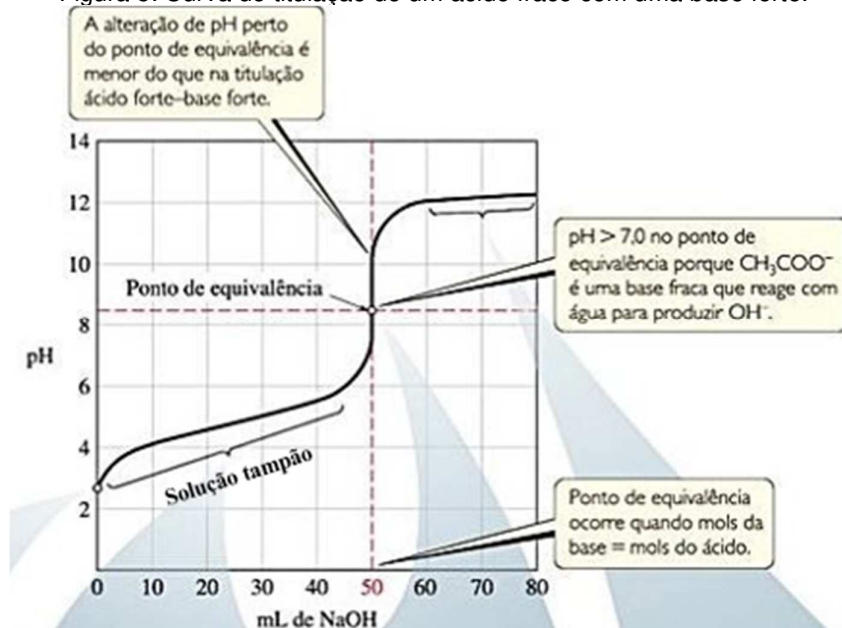
$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[9,90 \times 10^{-4}] = 3$$

Finalmente, vamos calcular o pH:

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14 \\ pH + 3 &= 14 \\ pH &= \mathbf{11} \end{aligned}$$

A Figura 5 resume as mudanças de pH da solução durante a titulação de um ácido fraco com uma base forte.

Figura 5: Curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte.



Fonte: BROWN, 2016. p. 776. (com alterações)

### 2.3. INDICADORES ÁCIDO – BASE

Para determinar e acompanhar o pH da solução durante uma titulação existem alguns métodos que serão exemplificados abaixo:

- **Medidor de pH (pHmetro):** é um método simples, confiável e rápido. Ele funciona a partir de um eletrodo especial para medir a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . É um titulador automático que monitora continuamente o pH da solução de analito e detecta o ponto estequiométrico.
- **Indicador ácido – base:** é um corante, solúvel em água, cuja cor depende do pH. Resumidamente, a mudança de cor acontece porque em determinada acidez a estrutura da molécula é modificada e isto faz com que a absorção de luz, pela molécula, seja diferente, assim, enxergamos a cor característica do indicador no momento em que a estrutura é modificada. Esse momento é a faixa de viragem, chamado o ponto final do indicador. A Figura 6 mostra alguns dos indicadores ácido – base e suas faixas de pH para mudança de cor.

Figura 6: Alguns dos indicadores ácido – base e suas faixas de pH para mudança de cor.

	Faixa de pH para a mudança de cor								
	0	2	4	6	8	10	12	14	
Violeta de metila	Amarelo			Violeta					
Azul de timol	Vermelho			Amarelo	Amarelo			Azul	
Alaranjando de metila		Vermelho			Amarelo				
Vermelho de metila		Vermelho			Amarelo				
Azul de bromotimol			Amarelo			Azul			
Fenolftaleína					Incolor			Rosa	
Amarelo de alizarina R						Amarelo			Vermelho

Fonte: Equilíbrio Químico II. Disponível em:

[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4330142/mod\\_resource/content/1/Aula%202012-06.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4330142/mod_resource/content/1/Aula%202012-06.pdf).

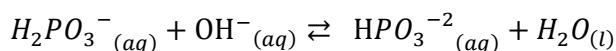
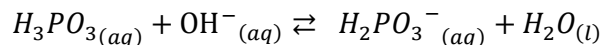
### É importante saber PONTO FINAL x PONTO ESTEQUIOMÉTRICO

O **Ponto final** é uma propriedade do indicador, e o **ponto estequiométrico** é uma propriedade da reação química que ocorre durante a titulação. Por essa razão, é importante selecionar um indicador com um ponto final próximo do ponto estequiométrico da titulação de interesse.

Leia mais sobre a escolha ideal do melhor indicador ácido – base a ser utilizado em cada titulação no livro “A Química Central”, BROWN, 2016. p.779-781.

## 2.4. ESTEQUIOMETRIA DAS TITULAÇÕES DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

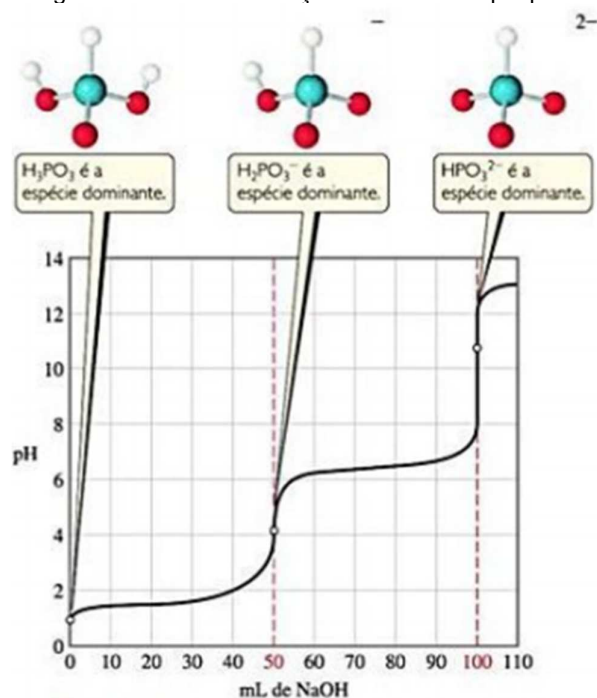
Ácidos polipróticos são ácidos que apresentam mais de um átomo de hidrogênio ionizável e a reação com  $\text{OH}^-$  ocorre em uma série de etapas. A neutralização do  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (ácido fosforoso) prossegue em dois estágios, ainda que tenha 3 hidrogênios, apenas 2 são ionizáveis, pois o terceiro hidrogênio está ligado ao átomo de fósforo e não ioniza:



Sendo assim, uma vez que as etapas de neutralização de um ácido poliprótico ou base polibásica estão suficientemente separadas, a titulação

apresenta **múltiplos pontos de equivalência**. Veja a Figura 7, que detalha graficamente como acontece a titulação no  $H_3PO_3$ , ácido diprótico (com 2 hidrogênios ionizáveis).

Figura 7: Curva de titulação de um ácido poliprótico




Fonte: BROWN, 2016. p.781.

A titulação de um ácido poliprótico tem um ponto estequiométrico correspondente à remoção de cada átomo de hidrogênio. Além disso, a partir dos dados da curva de titulação de ácidos polipróticos podemos estimar os  $pK_a$ s para o ácido poliprótico, e esse procedimento é especialmente útil quando estamos tentando identificar um ácido poliprótico desconhecido. Na Figura 8 (curva de titulação de um ácido poliprótico), por exemplo, o primeiro ponto de equivalência ocorre para 50mL de NaOH, sendo assim precisamos lembrar que a meio do caminho do ponto de equivalência, correspondente a 25 mL de NaOH, nesta região as concentrações de  $H_3PO_3$  e de sua base conjugada,  $H_2PO_3^-$ , são iguais. Esta é uma característica de tampões ideais, que são geralmente preparados com concentrações iguais de ácido e de base conjugada. Nesse sentido, como explicado no tópico 1.3 (sobre o planejamento de um tampão), no meio do caminho para atingir o ponto de equivalência, correspondente a 25 mL de NaOH, o  $pH$  da solução é igual ao  $pK_a$  do ácido. Analise pelo gráfico que o valor do  $pH$  da solução após a adição

de 25 mL de NaOH é cerca de 1,5, ou seja podemos estimar o  $pK_{a1}=1,5$  para o  $H_3PO_3$  (o valor real para o ponto  $pK_{a1}$  é igual a 1,3, isto é, os valores reais são próximos da estimativa gráfica).


### 3. pH DE SOLUÇÕES SALINAS

Quase todos os sais são eletrólitos fortes, por essa razão a maioria dos sais quando dissolvidos em água são completamente dissociados. Todavia, existem soluções salinas com propriedades ácido – base que são provenientes do comportamento de alguns cátions e ânions que reagem com a água para gerar  $H^+_{(aq)}$  ou  $OH^-_{(aq)}$ . Esse tipo de reação é chamado de **hidrólise**.



“É IMPORTANTE SABER”

COMPORTAMENTO ÁCIDO/BÁSICO DE ALGUNS SAIS



A água pode reagir com ânions de ácidos fracos (eq. 1) e cátions de bases fracas (eq. 2), estabelecendo os seguintes equilíbrios iônicos:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \text{ (eq.1)}$$

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+ \text{ (eq.2)}$$


Onde “HA” representa o ácido fraco e “BOH” a base fraca.

Os equilíbrios acima representados, quando lidos da esquerda para a direita são chamados de reações de **hidrólise** (reação com água) e constituem o inverso das reações de neutralização (reação entre um ácido e uma base, por exemplo HA e  $OH^-$  (eq. 1), e  $H^+$  e BOH (eq. 2)).

A intensidade da hidrólise para um dado íon pode ser calculada pela **Constante de Hidrólise (Kh)** que nada mais é do que uma constante de equilíbrio ácido/básico, ou seja, uma constante **Ka** ou **Kb**.

$$Kh (Ka) = \frac{[BOH] \times [H^+]}{[B^+]} \quad Kh (Kb) = \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

Sabendo disso, o pH de uma solução salina aquosa pode ser previsto qualitativamente ao analisar quais são os cátions e ânions do sal. Neste sentido, os sais podem ser classificados como **neutros, ácidos, básicos ou anfóteros**.

Lembre-se que em solução aquosa o equilíbrio referente à auto-protólise da água ( $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ ) sempre estará presente. 

Vamos explorar mais a fundo cada um desses sais, são eles:

- **Sais neutros:**

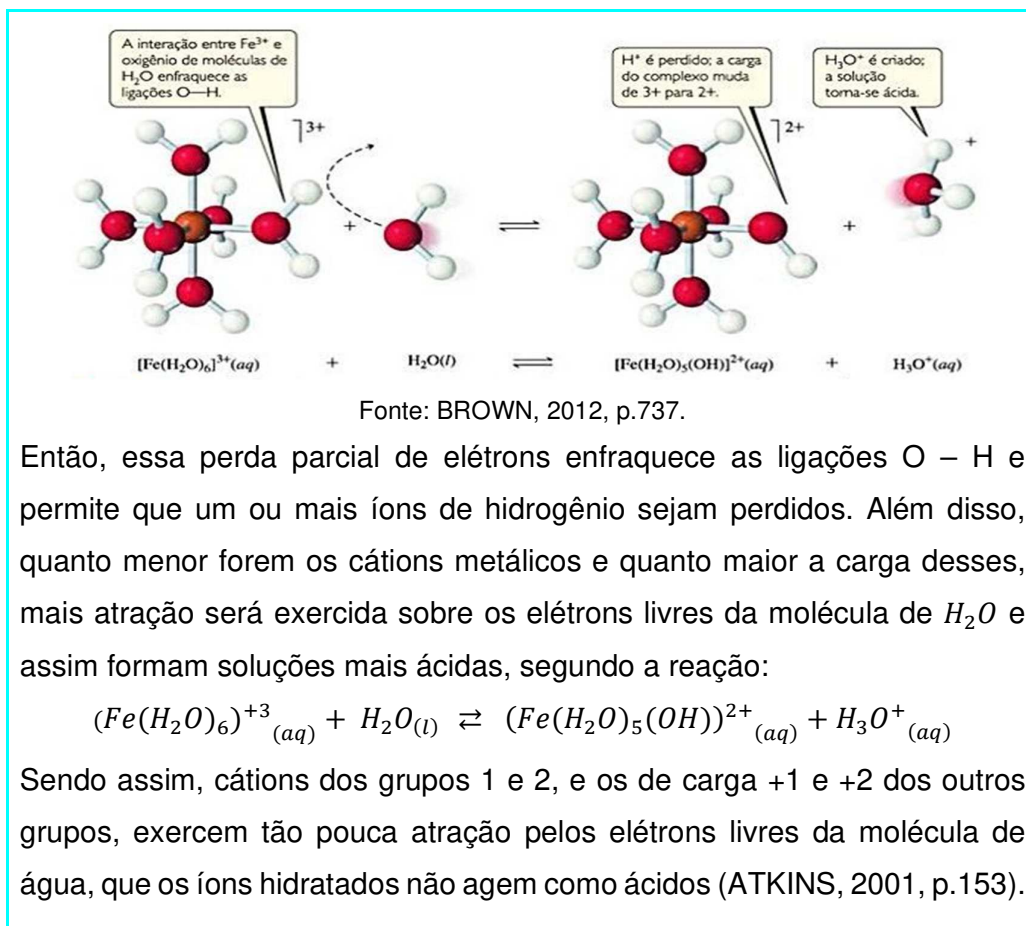
Sais com cátions e ânions provenientes de, respectivamente, bases e ácidos fortes que dissociam totalmente em solução e estes íons têm tendência desprezível para abstrair os prótons da água, conseqüentemente não reagem com água, ou seja, não sofrem hidrólise

- **Sais ácidos:**

São sais provenientes de uma reação entre um ácido forte e uma base fraca. Sendo assim, o ânion desse sal é base conjugada de um ácido forte, e não tem influência no pH, pois não reage com a água, sendo, portanto, simplesmente um íon espectador na química-ácido base. Enquanto o cátion desse sal ( $X^+$ ) é ácido conjugado de uma base fraca e tem um comportamento diferente em meio aquoso, uma vez que é capaz de reagir com o íon  $OH^-$  proveniente da auto-protólise da água ( $X^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons XOH_{(aq)} + H^+_{(aq)}$ ) fazendo com que íons  $H^+$  fiquem em excesso no meio aquoso, tornando, conseqüentemente, a solução ácida.

**Saiba também que cátions metálicos podem produzir soluções ácidas em água, mesmo que os cátions por si só não tenham íons hidrogênio!!!**

Isso acontece porque as moléculas de água da solução compartilham seus elétrons livres com o cátion metálico (observe como acontece na dissociação do  $FeCl_3$  em água  $(FeCl_3)_{(s)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow (Fe(H_2O)_6)^{+3}_{(aq)} + 3Cl^-_{(aq)}$ ), em que moléculas de água rodeiam o cátion metálico:  $(Fe(H_2O)_6)^{+3}$ . Veja também a ilustração a seguir:



- **Sais básicos:**

Sais provenientes de uma reação entre ácidos fracos e bases fortes. Sendo assim, como o cátion é ácido conjugado de uma base forte, e não tem influência no pH, pois não reage com a água, sendo, portanto, simplesmente um íon espectador na química-ácido base. Enquanto o ânion desse sal ( $Y^-$ ) é uma base conjugada de um ácido fraco e tem um comportamento diferente em meio aquoso, uma vez que é capaz de reagir com o íon  $H^+$  proveniente da auto-protólise da água ( $Y^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HY_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ ) fazendo com que íons  $OH^-$  fiquem em excesso no meio aquoso, tornando, conseqüentemente, a solução básica.

- **Sais anfóteros:**

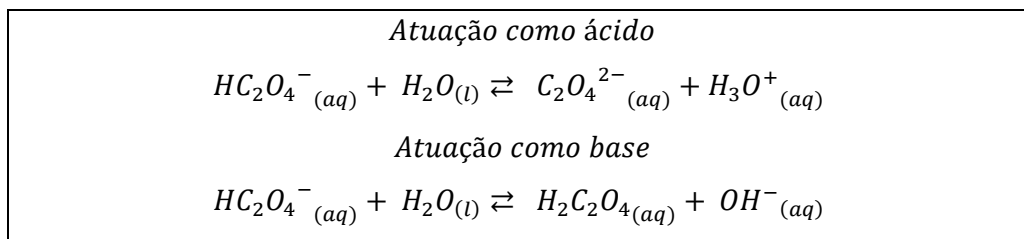
Sais anfóteros são sais que contêm cátion proveniente de base forte e um ânion proveniente de ácido poliprótico (isto é, ânion que apresenta caráter ácido e básico ao mesmo tempo). Uma vez que, a base conjugada de um

ácido poliprótico é anfiprótica, em solução pode agir como um ácido ou como uma base.

Alguns exemplos de ânions anfipróticos: hidrogenosulfito ( $HSO_3^-$ ), hidrogenosulfato ( $HSO_4^-$ ), dihidrogenofosfato ( $H_2PO_4^-$ ). Estes ânions podem doar seu átomo de hidrogênio ácido ou aceitar um átomo de hidrogênio e voltar ao ácido original. Sendo assim, não é imediatamente aparente se uma solução de sal anfótero em água é ácida ou básica. Entretanto, dessas duas reações possíveis envolvendo o ânion anfiprótico (doar ou aceitar prótons), a reação com maior valor da constante de dissociação (ácida ( $K_a$ ) ou básica ( $K_b$ )), determina se a solução é ácida ou básica.

### **EXEMPLO**

Por exemplo, o sal  $NaHC_2O_4$  em solução dissocia-se em  $Na^+$  e  $HC_2O_4^-$ , e o íon hidrogeno oxalato ( $HC_2O_4^-$ ) é base conjugada do ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ), que é um ácido poliprótico. Por essa razão, este íon em água pode agir como um ácido ou como uma base, das seguintes maneiras:



Uma vez que o valor de  $K_a$  para o  $HC_2O_4^-$  (atuação como ácido) é igual a  $6,4 \times 10^{-5}$  e o valor de  $K_b$  para o  $HC_2O_4^-$  (atuação como base) é igual a  $1,69 \times 10^{-13}$ , podemos concluir que a reação com maior constante de ionização é a reação onde  $HC_2O_4^-$  atua como ácido, portanto, a solução do sal anfótero é ácida.

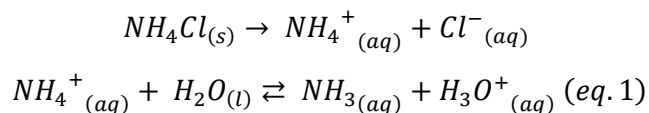
### **HORA DE PRATICAR**

**Calcule o pH da solução de  $NH_4Cl_{(aq)}$  0,10 mol/L.**

**Tente resolver a questão antes de ler a resolução comentada!!!**

## SOLUÇÃO

A solução do sal  $NH_4Cl$  contém ânions  $Cl^-$ , ânion do ácido forte  $HCl$  e, portanto, não afetará o pH por não sofrer hidrólise. Contudo, o cátion,  $NH_4^+$ , é ácido conjugado de base fraca  $NH_3$ , e, portanto, hidrolisará produzindo íons  $H^+$  (eq. 1), conseqüentemente, tornando a solução ácida.



Agora vamos construir uma tabela de equilíbrio (Tabela 2) para o cátion,  $NH_4^+$ , para calcular, usando a estequiometria da reação, a concentração no equilíbrio de  $H_3O^+$  liberados na hidrólise do ânion.

Tabela 2: Tabela de equilíbrio da hidrólise do  $NH_4^+$ .

Dados	$NH_4^+_{(aq)}$	$NH_{3(aq)}$	$H_3O^+_{(aq)}$
Inicial	0,1 mol/L	0 mol/L	0 mol/L
Varição	- X mol/L	+X mol/L	+X mol/L
Equilíbrio	(0,1 - X) mol/L	+X mol/L	+X mol/L

A questão informa que  $K_b(NH_3)$  é igual a  $1,8 \times 10^{-5}$ , assim o  $K_a$  de seu ácido conjugado, o íon  $NH_4^+$ , é:

$$K_a \times K_b = K_w \rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b}$$
$$K_a = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,56 \times 10^{-10}$$

A seguir, inserimos esse valor e as informações das concentrações no equilíbrio na expressão de  $K_b$  e obtemos:

$$K_a(NH_4^+) = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$5,56 \times 10^{-10} = \frac{[X] \times [X]}{[0,1 - X]}$$

Como  $K_b$  é muito pequeno, podemos antecipar que  $X$  é menor que 5% de 0,1 mol/L (5% de 0,1 =  $(0,05 \times 0,1) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ); assim podemos simplificar a expressão para:

$$5,56 \times 10^{-10} = \frac{[X]^2}{[0,1]}$$

De modo que:

$$X = 7,46 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

O valor encontrado para  $X$ , é muito menor que  $5 \times 10^{-3}$ . Além disso, o valor de  $X$  corresponde à concentração em mol/L de  $H_3O^+$ . Sendo assim, é possível calcular o pH:

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

$$pH = -\log [7,46 \times 10^{-6}]$$

$$pH = 5,12$$

O pH da solução de  $NH_4Cl_{(aq)}$  0,10 mol/L, é igual a 5,12.

Exercite seu aprendizado resolvendo as questões da apostila de resolução de exercícios sobre equilíbrio ácido-base: cálculo de pH de soluções salinas, e acompanhe a resolução detalhada das questões que revisam o conteúdo abordado nesta apostila teórica. 💡

A apostila de resolução citada acima está disponível na **página deste projeto !!!**

Visite: <https://proensinoquimica.wixsite.com/ceunes/materiais-de-apoio>

### FICOU COM ALGUMA DÚVIDA?

Acesse o [Fórum de Química Geral!](#)

O Fórum de Dúvidas de Química Geral é um espaço feito para que os estudantes tirem dúvidas com os monitores do projeto – é *online e de fácil acesso!*

### REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Porto Alegre: Bookman, 2001.

BROWN, T.; LEMAY, H.E.; BURSTEN, B.E. **Química: a ciência central.** 9 ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2005.

BROWN, T.; LEMAY, H.E.; BURSTEN, B.E. **Química: a ciência central.** 13 ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2016.

EQUILÍBRIO QUÍMICO II. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4330142/mod\\_resource/content/1/Aula%2012-06.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4330142/mod_resource/content/1/Aula%2012-06.pdf)> Acesso em: 15 ago 2020.

TITULAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/nupis/files/2014/03/aula-2-Titula%C3%A7%C3%A3o-%C3%A1cido-base.pdf>> Acesso em: 15 ago 2020.

TITULAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO. Disponível em: <<https://escoladigital.org.br/odas/titulacao-do-acido-acetico>> Acesso em: 26 ago 2020.