



A.2 - Reações em solução aquosa

A maior parte das técnicas analíticas clássicas baseia-se na ocorrência de reações químicas em solução aquosa – análises por via húmida. Envolvem reações químicas de diversos tipos: ácido-base, complexação, precipitação e oxidação-redução. Algumas destas análises implicam a realização de titulações, que continuam a ser muito usadas, apesar de existirem técnicas de análise cada vez mais avançadas, com base instrumental. A condutivimetria é uma dessas técnicas instrumentais e fornece informação sobre os eletrólitos presentes numa solução e, portanto, sobre graus de dissociação, de ionização e de hidrólise das espécies em solução.

A.2.1 Reações de ácido-base

As reações de ácido-base foram estudadas no 11º ano (B.2.2 - 11º ano). Recorde-se, a propósito, que a escala de Sørensen (Fig. 1) é uma escala numérica que indica a acidez ou a alcalinidade (basicidade) de uma solução aquosa. Para a temperatura de 25 °C, se:

pH < 7, a solução é ácida pH = 7, a solução é neutra pH > 7, a solução é alcalina.



Figura 1 – Escala de Sørensen.

O pH relaciona-se com a concentração hidrogeniónica, $[H_3O^+]$, da solução aquosa e é dado por:

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{ou abreviadamente} \quad pH = -\log [H^+]$$

Em água no estado líquido existem iões hidrónio, H_3O^+ , e iões hidróxido, OH^- , que resultam da reação de **autoionização**: $2 H_2O (l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

A constante de equilíbrio desta reação é o **produto iónico da água**: $K_w = [H_3O^+]_e \times [OH^-]_e$ que, à temperatura de 25 °C, tem o valor $1,0 \times 10^{-14}$. O produto iónico é válido, não só para água pura, mas também para as soluções aquosas, o que permite calcular a concentração de OH^- a partir da concentração de H_3O^+ e vice-versa.

A adição de substâncias ácidas à água faz variar o pH, uma vez que estas reagem com água aumentando a acidez da solução. Identicamente, a adição de substâncias básicas também faz variar o pH, pois reagem com água diminuindo a acidez da solução.

Nas definições de ácido e de base mais abrangentes, sustentadas pela teoria de Brønsted-Lowry:

- Um ácido é uma espécie dadora de protões;
- Uma base é uma espécie recetora de protões.

Assim, um ácido, representado genericamente por HA, ao libertar H⁺, origina simultaneamente uma base, A⁻:



A força de um ácido, que está relacionada com a extensão da sua reação com água, pode ser expressa através da **constante de acidez**, K_a , que diz respeito à ionização do ácido em água. Por exemplo, para o ácido nitroso, $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NO}_2^{-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$, a constante K_a é:

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^{-}]_{\text{e}} \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{e}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{e}}}$$

Para bases, usa-se a **constante de basicidade**, K_b . No caso de $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq})$, a constante K_b é:

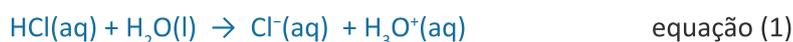
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^{+}]_{\text{e}} \times [\text{OH}^{-}]_{\text{e}}}{[\text{NH}_3]_{\text{e}}}$$

As constantes de acidez e de basicidade referem-se a estados de equilíbrio e, como tal, dependem da temperatura. Na maioria das situações essa temperatura é a temperatura padrão, ou seja 25 °C. Por vezes omite-se a referência à temperatura por se pressuporem as condições padrão de temperatura.

2.1.1 Pares conjugados de ácido-base e espécies anfotéricas

As espécies HA e A⁻ diferem entre si por um protão, a primeira tem comportamento de ácido e a segunda de base, pelo que constituem um **par conjugado de ácido-base**.

Numa reação de ácido-base, como as que se representam a seguir, há transferência de protões de um ácido para uma base, sendo possível identificar pares conjugados de ácido-base:



Pares conjugados de ácido-base: HCl/Cl⁻ e H₃O⁺/H₂O

Note-se que esta representação obriga à escrita da fórmula da espécie ácida em primeiro lugar, separada da espécie básica por um traço.



Pares conjugados de ácido-base: $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ e $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

Refletindo sobre o papel desempenhado pela água em ambas as reações representadas pelas equações (1) e (2), vemos que:

- Na primeira, a água, H_2O , funciona como uma base, pois aceita o próton cedido por HCl ;
- Na segunda, a água, H_2O , funciona como um ácido, pois cede um próton a NH_3 (amoniaco).

A água ora funciona como ácido, ora como base, pelo que se diz que H_2O representa uma **espécie anfotérica**. Este comportamento da água também se verifica na auto-ionização:



O ião hidrogenocarbonato, HCO_3^- , também é uma espécie anfotérica:



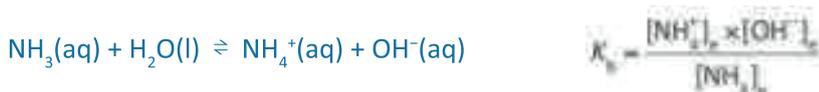
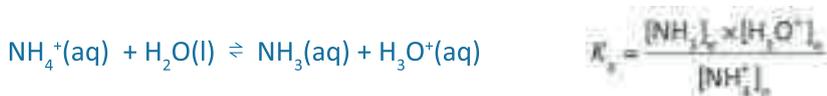
Pares conjugados de ácido-base: $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ e $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$



Pares conjugados de ácido-base: $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ e $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

2.1.2 Relação entre as constantes de acidez, K_a , e de basicidade, K_b , de um par conjugado de ácido-base

Para as reações de ácido-base envolvendo água e em equilíbrio químico, é possível escrever a expressão de K_a para a espécie ácida e a expressão de K_b para a espécie alcalina, num par conjugado de ácido-base. Por exemplo para $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:



Efetuando o produto $K_a \times K_b$, vem:

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

O produto das constantes de acidez e de basicidade de um par conjugado de ácido-base é igual ao produto iônico da água, à temperatura considerada. Assim, por exemplo, à temperatura de 25 °C:

$$K_a \times K_b = 1,0 \times 10^{-14}$$

Da última expressão, é possível concluir que:

- A base conjugada de um ácido forte (K_a elevado) será fraca (K_b reduzido);
- O ácido conjugado de uma base forte (K_b elevado), será fraco (K_a reduzido).

Note-se, contudo, que a base conjugada de um ácido fraco não é uma base forte!

Questão



Calcula K_b das bases conjugadas dos ácidos:

HClO ($K_a = 3,0 \times 10^{-8}$, a 25 °C) HCl ($K_a = 1,0 \times 10^7$, a 25 °C) HF ($K_a = 6,8 \times 10^{-4}$, a 25 °C)

Compara as forças relativas de espécies conjugadas.

Resposta: A relação entre K_b e K_a é $K_a \times K_b = K_w$

1. Como K_a (HClO) = $3,0 \times 10^{-8}$, vem: $3,0 \times 10^{-8} \times K_b = 1 \times 10^{-14} \Leftrightarrow K_b = 1,0 \times 10^{-14} / 3,0 \times 10^{-8} = 3,3 \times 10^{-7}$

2. Como K_a (HCl) = $1,0 \times 10^7$, vem: $1,0 \times 10^7 \times K_b = 1 \times 10^{-14} \Leftrightarrow K_b = 1,0 \times 10^{-14} / 1,0 \times 10^7 = 1,0 \times 10^{-21}$

3. Como K_a (HF) = $6,8 \times 10^{-4}$, vem: $6,8 \times 10^{-4} \times K_b = 1 \times 10^{-14} \Leftrightarrow K_b = 1,0 \times 10^{-14} / 6,8 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-8}$

Com estes dados, pode construir-se a tabela:

Ácido	K_a	Classificação do ácido	Base conjugada	K_b	Classificação da base
HClO	$3,0 \times 10^{-8}$	Fraco	ClO ⁻	$3,3 \times 10^{-7}$	Fraca
HCl	$1,0 \times 10^7$	Forte	Cl ⁻	$1,0 \times 10^{-21}$	Fraquíssima
HF	$6,8 \times 10^{-4}$	Fraco	F ⁻	$1,5 \times 10^{-8}$	Fraca

Note-se que o par conjugado de um ácido forte é sempre uma base fraca (fraquíssima), mas o par conjugado de um ácido fraco é uma base fraca.

2.1.3 pH de soluções muito diluídas de ácidos e de bases

Como já se referiu, a determinação do valor de pH de uma solução faz-se utilizando a definição, que é:

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

Nas soluções ácidas ou alcalinas, os contributos para as concentrações de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ e de $\text{OH}^-(\text{aq})$ provêm:

- Da formação de iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ pela ionização dos ácidos em água;
- Da formação de iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ pela auto-ionização da água;
- Da formação de iões $\text{OH}^-(\text{aq})$ por ionização ou por dissociação das bases em água;
- Da formação de iões $\text{OH}^-(\text{aq})$ pela auto-ionização da água.

Quando as soluções de ácidos e de bases são pouco diluídas, ou seja, muito ou medianamente concentradas, verifica-se que:

- A $[H_3O^+]$ proveniente do ácido é muito maior que a $[H_3O^+]$ proveniente da autoionização da água, pelo que esta última se despreza;
- A $[OH^-]$ proveniente da base é muito maior que a $[OH^-]$ proveniente da autoionização da água, pelo que esta última se despreza.

Contudo, nas soluções de ácidos e de bases muito diluídas, ou nas soluções de ácidos e de bases muito fracos, as duas parcelas relativas às concentrações de $H_3O^+(aq)$ e as duas relativas às concentrações de $OH^-(aq)$, já são mais próximas, pelo que o efeito da autoionização da água não se deve desprezar. A figura 2 mostra a zona de pH para a qual a autoionização da água não pode ser ignorada, quando se calcula o pH de uma solução.

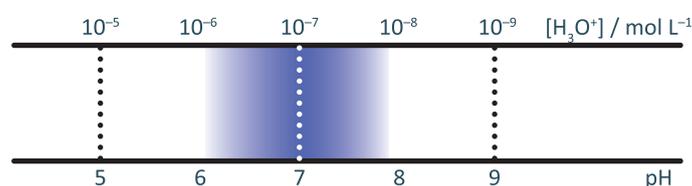


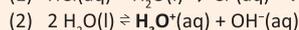
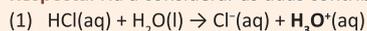
Figura 2 – Zona de pH, a 25 °C, em que a auto-ionização da água como fonte de $H_3O^+(aq)$ e de $OH^-(aq)$ não é desprezável.

Questão



Calcula o pH de uma solução de HCl de concentração $2,00 \times 10^{-8}$ mol/L, a 25 °C.

Resposta: Há a considerar as duas contribuições de H_3O^+ :



Baseando-nos no facto de HCl ser um ácido forte poderíamos ser tentados a considerar apenas a contribuição (1) e teríamos: $[H_3O^+] = 2,00 \times 10^{-8}$ mol/L \Rightarrow pH = $-\log(2,00 \times 10^{-8}) = 7,7$

Este valor é incoerente, pois sendo uma solução de HCl será sempre ácida!!!

Devemos, pois, considerar a autoionização da água, ou seja, o contributo (2), do qual virá $[OH^-] = x$ e um contributo para a concentração de H_3O^+ também igual a x , de acordo com a estequiometria da reação de autoionização da água.

Então, a concentração de $H_3O^+(aq)$, tendo em conta os dois contributos, será: $[H_3O^+] = 2,0 \times 10^{-8} + x$

Como $[H_3O^+] \times [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$ vem $x(2,00 \times 10^{-8} + x) = 1,00 \times 10^{-14} \Leftrightarrow x^2 + 2,00 \times 10^{-8}x - 1,00 \times 10^{-14} = 0$

A única solução possível para esta equação é:

$$x = 9,05 \times 10^{-8} \Rightarrow [H_3O^+] = 2,05 \times 10^{-8} + 9,05 \times 10^{-8} = 1,11 \times 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = -\log(1,11 \times 10^{-7}) = 6,96$$

Para o caso de ácidos fracos e de bases fracas, existe a regra prática: **não se deverá desprezar** o contributo da auto-ionização da água se:

- 1) $\sqrt{a \times K_a} \leq 5 \times 10^{-7}$ para soluções ácidas, em que **a** representa a concentração do ácido e K_a a sua constante de acidez;
- 2) $\sqrt{b \times K_b} \leq 5 \times 10^{-7}$ para soluções alcalinas, em que **b** representa a concentração da base e K_b a sua constante de basicidade.

2.1.4 Acidez e basicidade de soluções de ácidos fracos e de bases fracas

Sendo a ionização dos ácidos fracos e das bases fracas pouco extensa, é necessário calcular as concentrações de equilíbrio a partir dos valores da concentração inicial do ácido ou da base e das respetivas constantes de acidez ou basicidade.

Vejamos o caso de uma solução $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido acético, CH_3COOH ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$).

A equação da reação de ionização é: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

A expressão da constante de equilíbrio é:

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

É conveniente organizar uma tabela na qual se designa por x a concentração de CH_3COOH que se ioniza:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
Concentração inicial/mol dm^{-3}	0,15	0	≈ 0
Varição/mol dm^{-3}	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio/mol dm^{-3}	$0,15 - x$	x	x

Substituindo os valores da tabela na expressão de K_a , vem:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,15 - x}$$

Se a concentração inicial do ácido não for muito baixa e o valor de K_a for relativamente baixo, faz-se a seguinte aproximação:

$$x \ll 0,15 \Rightarrow 0,15 - x \approx 0,15 \Rightarrow x^2 = 1,8 \times 10^{-5} \times 0,15 \Leftrightarrow x = 1,6 \times 10^{-3}$$

Esta expressão é validada se for verificada a relação $x / c_{\text{inicial}} \times 100 < 5\%$, o que acontece neste caso:

$$1,6 \times 10^{-3} / 0,15 \times 100 = 1,1\% < 5\%$$

Deste modo, as concentrações das diferentes espécies no estado de equilíbrio são, em mol dm^{-3} :

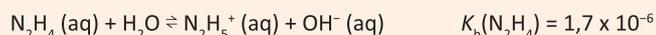
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,15 - 1,6 \times 10^{-3} \approx 0,15; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,6 \times 10^{-3}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-3}$$

Pode ainda calcular-se o pH da solução final: $\text{pH} = -\log 1,6 \times 10^{-3} \Leftrightarrow \text{pH} = 2,8$

Questão



Prepararam-se, a 25 °C, 250 mL de uma solução de hidrazina, N_2H_4 , dissolvendo 1,60 g deste composto em água. A hidrazina ioniza-se em água de acordo com:



Calcula os valores das concentrações das espécies químicas presentes na solução.

Resposta: 1º: cálculo da quantidade de hidrazina: $n = 1,60/92 \Leftrightarrow n = 0,0174 \text{ mol}$

2º: cálculo da concentração inicial de hidrazina: $[N_2H_4] = 0,0174/0,250 \Leftrightarrow [N_2H_4] = 0,0696 \text{ mol dm}^{-3}$

3º: expressão da constante de basicidade K_b : $K_b = \frac{[N_2H_5^+]_e \times [OH^-]_e}{[N_2H_4]_e}$

4º: cálculo de x : $1,7 \times 10^{-6} = \frac{x^2}{0,0696 - x} \Leftrightarrow x = 3,4 \times 10^{-4}$

5º: verificação da condição de validação: $0,34 \times 10^{-4}/0,0696 \times 100 = 4,9\% < 5\%$

6º: concentrações de equilíbrio, em mol dm^{-3} : $[N_2H_4] = 0,0696 - 3,4 \times 10^{-4} = 0,0693$; $[N_2H_5^+] = 3,4 \times 10^{-4}$; $[OH^-] = 3,4 \times 10^{-4}$

2.1.5 Acidez e basicidade de soluções de sais

Uma solução aquosa de um ácido é necessariamente ácida, assim como a solução aquosa de uma base é necessariamente alcalina. E as soluções aquosas de sais serão ácidas, básicas ou neutras? É muito frequente pensar-se que uma solução de um sal em água não altera o pH da água, o que não é correto, já que há sais que:

- Não provocam alteração do pH, o que significa que as soluções aquosas desses sais são neutras;
- Aumentam o pH, o que significa que as soluções aquosas desses sais são alcalinas;
- Diminuem o pH, o que significa que as soluções aquosas desses sais são ácidas.

Os sais são compostos iónicos, que se podem obter, por exemplo, a partir da reação entre um ácido e uma base, mas as respetivas soluções aquosas nem sempre são neutras (em termos de ácido-base).

Como já se referiu, a dissociação de um sal origina catiões e aniões.

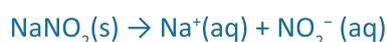
- Os catiões de metais alcalinos e alcalinoterrosos (Li^+ , Na^+ , K^+ ; Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} ,...) não têm tendência para reagir com a água e, por isso, não afetam o pH das respetivas soluções aquosas.
- Também os aniões, bases conjugadas de ácidos muito fortes, como, por exemplo, os iões Cl^- , Br^- , NO_3^- , não reagem com água, não afetam o pH das respetivas soluções aquosas, que são praticamente neutras.

Isto significa que, por exemplo, soluções de cloreto de sódio, de nitrato de cálcio ou de brometo de potássio serão neutras, ou seja, terão $pH = 7$, à temperatura de 25 °C.

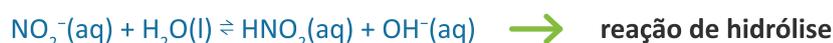
Mas, há situações em que ocorrem reações de espécies em solução com água – reações de hidrólise.

I. Sais que originam soluções básicas

Considere-se a dissociação do sal nitrito de sódio nos seus iões:



O anião nitrito (NO_2^-) é base conjugada de um ácido fraco HNO_2 ($K_a = 5,1 \times 10^{-4}$). Então K_b de NO_2^- é $2,0 \times 10^{-11}$. Ou seja, apesar de NO_2^- ser uma base fraca, ainda tem a capacidade de reagir segundo a equação química:



Conclusão: devido à formação de iões OH^- por hidrólise dos iões nitrito, a solução aquosa de NaNO_2 fica alcalina.

II. Sais que originam soluções ácidas

Considere-se a dissociação do sal cloreto de amónio nos seus iões:



O ião Cl^- é base conjugada de um ácido forte, por isso não se hidrolisa. Já o catião amónio (NH_4^+) é ácido conjugado de uma base fraca, NH_3 ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$). Então, K_a de NH_4^+ é $5,5 \times 10^{-10}$, o que significa que NH_4^+ reage com a água segundo a equação química:



Conclusão: devido à formação de iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ por hidrólise dos iões amónio, a solução aquosa de NH_4Cl fica ácida.

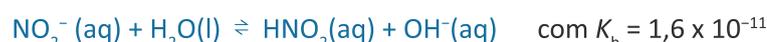
III. Sais em que tanto o catião como o anião se hidrolisam

O sal NH_4NO_2 , em solução aquosa, pode estar completamente dissociado nos seus iões:



O ião $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ é o ácido conjugado de uma base fraca, $\text{NH}_3(\text{aq})$, e o ião $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ é a base conjugada do ácido fraco HNO_2 .

Deste modo, os dois tipos de iões, iões amónio e iões nitrito, reagem com a água – reações de **hidrólise**



Conclusão: a extensão da reação de hidrólise dos catiões amónio é superior à da dos aniões nitrito, $K_a > K_b$, pelo que a solução apresentará características ácidas.

A tabela 1 resume as conclusões anteriores.

Anião	Catião	Solução aquosa do sal
Neutro	Neutro	Neutra
Neutro	Ácido	Ácida
Básico	Neutro	Básica
Básico	Ácido	Ácida se $K_a(\text{catião}) > K_b(\text{anião})$ Básica se $K_a(\text{catião}) < K_b(\text{anião})$ Neutra se $K_a(\text{catião}) = K_b(\text{anião})$

Tabela 1 – Características de ácido-base de soluções aquosas de sais.

Atividade



Recorrendo às tabelas de K_a e de K_b (ver anexos), prevê as propriedades de ácido-base da solução de hipoclorito de amónio (NH_4ClO).

2.1.6 Soluções tampão

Para regular o pH de muitas soluções, adicionam-se sais com as características desejadas. É o caso de soluções aquosas de bicarbonato de sódio (Fig. 3), aplicadas por via intravenosa para repor o pH dos fluidos do corpo, e da adição de sais a piscinas e aquários para regular o pH para valores apropriados.

A administração intravenosa da solução deste saco pode salvar uma vida. A concentração de cada soluto na solução é cuidadosamente selecionada para manter a concentração total do soluto dentro de uma gama ótima e, assim, manter o pH do sangue. Pequeníssimas variações no pH do sangue podem ser fatais e, por isso, a necessidade de recorrer a este rápido sistema de compensação. O valor de pH normal do sangue situa-se no intervalo 7,35 - 7,45, mesmo se a concentração de dióxido de carbono (e portanto de ácido carbónico) variar de forma apreciável. Quando o pH do sangue está fora deste intervalo, surgem doenças como a **alcalose** (se o pH for superior a 7,45) ou a **acidose** (se o pH for inferior a 7,35). Fora do intervalo 6,8 - 8,0, a morte ocorre rapidamente. Isto passa-se com muitos outros fluidos biológicos nos organismos multicelulares que, para funcionarem normalmente, necessitam que os fluidos tenham valores de pH praticamente constantes (ou seja, que se situem dentro de limites apertados), tanto no interior como no exterior das células.



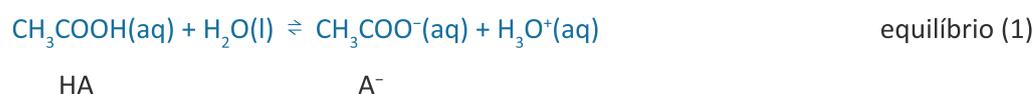
Figura 3 – Soluções aquosas de bicarbonato de sódio para administração intravenosa.

Além dos fluidos biológicos, existem inúmeras situações em que, por várias razões, o pH tem de ser controlado e mantido quase inalterado: em processos industriais, como no fabrico de corantes, de materiais de fotografia, tratamento de peles; em galvanoplastia; em análise química; na calibração de medidores de pH; no tratamento das águas das piscinas;...

Isto consegue-se utilizando as chamadas **soluções tampão**, que são soluções cujo pH não varia notoriamente por adição de pequenas quantidades de ácido ou de base, mesmo que fortes.

As soluções tampão requerem a presença simultânea de um ácido, HA, e de uma base, B, fracos e em concentrações apreciáveis. Normalmente, B é a base conjugada do ácido HA, que é A^- . É então necessário ter uma mistura de um ácido fraco (para garantir uma apreciável concentração de moléculas HA) com um sal que contenha iões A^- (para garantir uma apreciável concentração de iões A^-).

Usando um exemplo e, posteriormente, os esquemas das figuras 4 e 5, é mais fácil perceber o efeito tampão:



Considere-se que se fez uma solução de CH_3COOH e NaCH_3COO de tal modo que as concentrações de CH_3COOH e CH_3COO^- são iguais.

- Adicionando uma pequena quantidade de um ácido forte à solução em equilíbrio (1), os recém adicionados iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ transferem prótons para os iões $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ formando moléculas de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, ou seja, a reação (1) ocorrerá predominantemente no sentido inverso, de acordo com o princípio de Le Chatelier e a estequiometria da reação, até se atingir um novo estado de equilíbrio.

Neste novo estado, a concentração de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ é maior do que no estado de equilíbrio anterior à adição do ácido forte e a concentração dos iões $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ é menor do que no estado de equilíbrio anterior àquela adição, sendo o aumento da concentração de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ igual à diminuição da concentração dos iões $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$.

Como o valor absoluto desta variação é muito menor do que as concentrações de qualquer das espécies antes da referida adição de uma pequena quantidade do ácido forte, a concentração dos iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ no novo estado de equilíbrio será pouco maior do que a sua concentração no estado de equilíbrio anterior à adição do ácido forte. Como a concentração de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ aumenta pouco, o pH praticamente não varia (Fig.4).

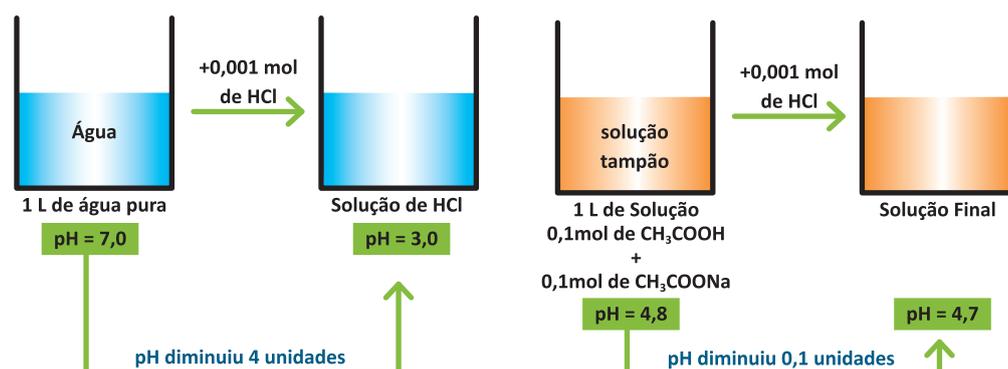


Figura 4 – Efeito comparativo da adição de um ácido forte a água e a uma solução tampão.

- Adicionando uma pequena quantidade de uma base forte à solução em equilíbrio (1), os recém adicionados iões $\text{OH}^-(\text{aq})$ reagem com iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ formando moléculas de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, de acordo com $\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Consequentemente, a concentração de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ diminui e a reação (1) ocorrerá predominantemente no sentido direto, de acordo com o princípio de Le Chatelier e a estequiometria da reação, até se atingir um novo estado de equilíbrio.

Neste novo estado, a concentração de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ é menor do que no estado de equilíbrio anterior à adição da base forte e a concentração dos iões $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ é maior do que no estado de equilíbrio anterior àquela adição, sendo o aumento da concentração dos iões $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ igual à diminuição da concentração de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$. Como o valor absoluto desta variação é muito menor do que as concentrações de qualquer das espécies antes da referida adição de uma pequena quantidade da base forte, a concentração dos iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ no novo estado de equilíbrio será pouco menor que sua concentração no estado de equilíbrio anterior à adição da ácido forte. Como a concentração de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ diminui pouco, o pH praticamente não varia (Fig. 5), tal como se discutiu para situações em que se adiciona uma pequena quantidade de um ácido forte (Fig. 4).

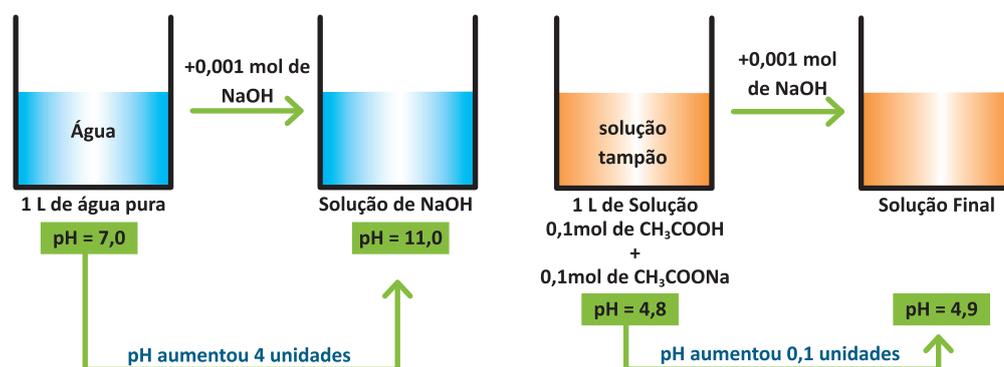


Figura 5 – Efeito comparativo da adição de uma base forte a água e a uma solução tampão.

A tabela 2 apresenta sistemas tampão típicos, que poderão ser selecionados em função do fim a que destinam.

Tampões	Composição	K_a	pH de efeito tampão máximo $\text{p}K_a$ ($-\log K_a$)
ácidos	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,82 \times 10^{-5}$	4,74
	$\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$	$4,26 \times 10^{-4}$	3,37
	$\text{HClO}_2 / \text{ClO}_2^-$	$1,00 \times 10^{-2}$	2,00
alcalinos	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	$6,16 \times 10^{-8}$	7,21

Tabela 2 – Caracterização de alguns sistemas tampão e valores para os quais o efeito tampão é máximo.

Também são exemplos de soluções tampão, as soluções de ácidos fortes, ou de bases fortes, pouco diluídas, uma vez que, se adicionarmos pequenas quantidades de um ácido, ou de uma base, a um volume apreciável de qualquer dessas soluções, o seu pH não variará ou variará pouco.

2.1.7 Titulações de ácido-base

Uma titulação de ácido-base é uma técnica em que através da medição rigorosa de volumes de soluções se determina a concentração de uma solução, utilizando outra solução, cuja concentração é conhecida com exatidão, isto é, utilizando uma **solução padrão**. O nome titulação significa «determinação do título» e o «título» era o nome que se dava antigamente à concentração.

Neste processo adiciona-se uma solução, que é colocada na bureta (**titulante**), à outra solução que se encontra no Erlenmeyer (**titulado**), ocorrendo uma reação de ácido-base (Fig. 6).

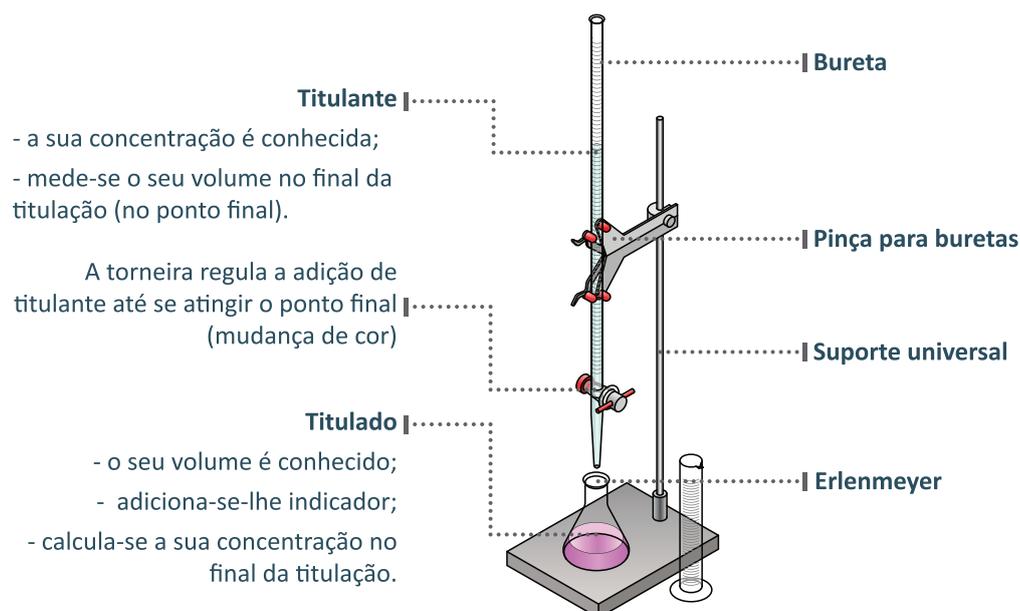


Figura 6 – Esquema de uma titulação.

O **ponto de equivalência** da titulação é atingido quando a quantidade (número de moles) de iões H_3O^+ proveniente do ácido é igual à quantidade (número de moles) de iões OH^- proveniente da base.

Este ponto é determinado, na prática, pelo chamado **ponto final**, o qual é detetado:

- Através de um **indicador** de pH (Fig. 7 A), que é uma substância que muda de cor em função do pH do meio;
- Através da **curva de titulação** (Fig. 7 B), que é um gráfico resultante de registos de valores de pH e de volume de titulante adicionado; uma curva de titulação mostra como varia o pH do titulado à medida que se lhe adiciona o titulante.

Entre o ponto final e o ponto de equivalência existe sempre um desvio, que se chama erro de titulação, o qual deve ser minimizado.

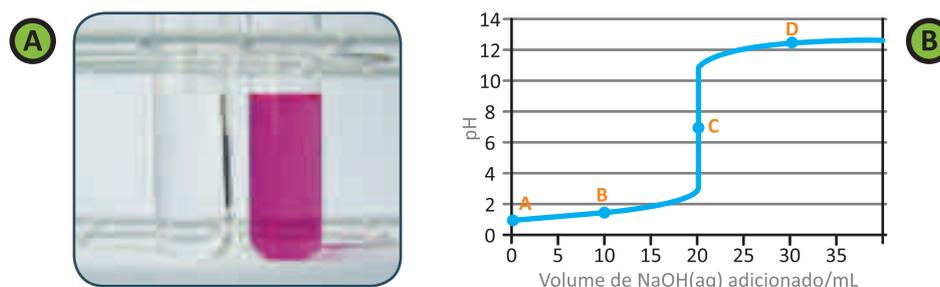


Figura 7 – Indicador de ácido-base (A); curva de titulação (B).

As reações envolvidas em titulações de ácido-base são reações de **neutralização**, não porque o pH final corresponda a uma solução neutra (pH = 7, a 25 °C), mas porque as quantidades adicionadas de ácido e de base são iguais e estes reagem entre si, transformando-se nos respetivos pares conjugados.

Para interpretar a curva de titulação, a qual fornece várias informações sobre este processo, vamos considerar vários tipos de reações de ácido-base que podem ocorrer em titulações.

I. Titulação de ácido forte-base forte

Considere-se a titulação de uma solução 0,100 mol dm⁻³ em HCl por uma solução 0,100 mol dm⁻³ em NaOH. Nesta titulação, traduzida pela curva da figura 8, o titulado é a solução ácida e o titulante é a solução alcalina.

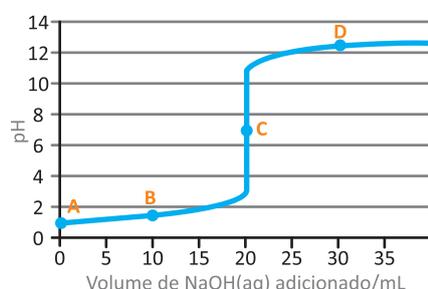


Figura 8 – Curva de titulação ácido forte-base forte.

Condições iniciais:

Volume inicial de ácido, $V_a = 20,00$ mL

$$n(\text{HCl}) = c \times V_a \Leftrightarrow n(\text{HCl}) = 0,100 \times 20,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \Leftrightarrow n(\text{HCl}) = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Determinação do valor de pH do titulado durante a titulação

- Início da titulação (ponto A da curva – Fig. 8)

O titulado é uma solução aquosa de ácido forte, de concentração 0,100 mol dm⁻³; o ácido está totalmente ionizado:



Por vezes, substitui-se a representação $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ por $\text{H}^+(\text{aq})$, simplificando-se a escrita das equações químicas. Substituindo $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ por $\text{H}^+(\text{aq})$ na representação da ionização de HCl em água:



- A meio da titulação (ponto B da curva – Fig. 8)

Volume de base, V_b , adicionado = 10,00 mL

Quantidade de base adicionada, $n'(\text{NaOH}) = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, correspondente a metade da quantidade inicial de ácido.

$$n''_{\text{excesso}}(\text{ácido}) = 2,00 \times 10^{-3} - 1,00 \times 10^{-3} \Leftrightarrow n''_{\text{excesso}}(\text{ácido}) = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{\text{ácido}} = \frac{n''}{V_b} \Leftrightarrow C_{\text{ácido}} = \frac{1,00 \times 10^{-3}}{30 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow C_{\text{ácido}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 1,48$$

Analisando o gráfico da figura 8 e os valores de pH encontrados nos pontos A e B, conclui-se que:

- A variação de pH é muito pequena, por adição de uma quantidade razoável de titulante;
- O titulado apresenta comportamento tampão, o que está de acordo com o que se referiu anteriormente.

- No ponto de equivalência (ponto C da curva - Fig.8)

O ponto de equivalência é o ponto de inflexão da curva (ponto em que a curva muda de sentido). A totalidade do ácido reagiu exatamente com uma quantidade equivalente de base proveniente da solução alcalina



No ponto de equivalência: $n_a = n_b \Leftrightarrow c_a V_a = c_b V_b$

A solução do titulado tem $\text{pH} = 7$ (à temperatura de 25°C), ou seja, é neutra.

O sal existente na solução, NaCl, como já anteriormente se referiu, é neutro.

- Após o ponto de equivalência (ponto D da curva – Fig. 8)

O ponto D corresponde à situação em que ao titulado foram adicionados 30,00 mL de solução alcalina.

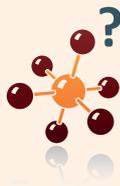
O volume de titulado é agora:

$$V_t = V_a + V_b \Leftrightarrow V_t = 20,00 + 30,00 \Leftrightarrow V_t = 50,00 \text{ mL}$$

O ácido já reagiu e a solução é agora alcalina, com uma concentração de íons $\text{OH}^-(\text{aq})$ dada pela expressão:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b V_b - c_a V_a}{V_t} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow \text{pOH} = 1,70 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Leftrightarrow \text{pH} = 12,3$$

Questão



Calcula a concentração de uma solução de ácido clorídrico, HCl, sabendo que para titular 50,00 mL dessa solução se gastaram 40,00 mL de uma solução padrão de NaOH, 0,100 mol/dm³.

Resposta: No ponto de equivalência, $n(\text{OH}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$.

Como NaOH é uma base forte, $n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH})$. Como HCl é um ácido forte, $n(\text{HCl}) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$.

$$c_a \times V_a = c_b \times V_b \Leftrightarrow c_a \times 50,00 \times 10^{-3} = 0,100 \times 40,00 \times 10^{-3} \Leftrightarrow c_a = 0,0800 \text{ mol/dm}^3$$

II. Titulação ácido fraco-base forte

Considere-se a titulação de uma solução 0,100 mol dm⁻³ em CH₃COOH (ácido fraco) por uma solução 0,100 mol dm⁻³ em NaOH. O titulado continua a ser a solução ácida e o titulante a solução alcalina.

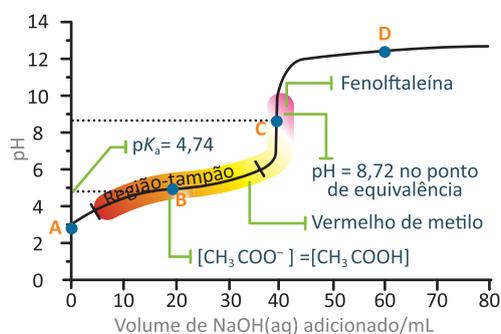


Figura 9 – Curva de titulação ácido fraco-base forte.

Condições iniciais:

Volume inicial de ácido, $V_a = 40,00 \text{ mL}$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c \times V_a \Leftrightarrow n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,100 \times 40,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \Leftrightarrow n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Variação do pH do titulado durante a titulação

- Início da titulação (ponto A da curva – Fig. 9)

Como o ácido é fraco ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$), está parcialmente ionizado:



	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
Concentração inicial / mol dm ⁻³	0,100	0	0
Variação / mol dm ⁻³	- x	+ x	+ x
Concentração de equilíbrio / mol dm ⁻³	0,100 - x	+ x	+ x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Leftrightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Como a concentração inicial do ácido é relativamente baixa e o valor de K_a é baixo ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$), pode fazer-se a seguinte simplificação:

$0,10 - x \approx 0,10$ (o erro relativo é inferior a 5%).

Sendo assim: $x^2 = 1,8 \times 10^{-5} \times 0,10 \Leftrightarrow x = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \Leftrightarrow \text{pH} = -\log 1,34 \times 10^{-3} \Leftrightarrow \text{pH} = 2,87$

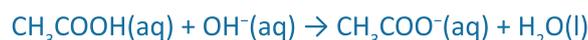
- A meio da titulação (ponto B da curva – Fig. 9)

V_b NaOH(aq) adicionado = 20,00 mL

Quantidade de base adicionada, $n'(\text{OH}^-) = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, correspondente a metade da quantidade inicial de ácido.

$n''(\text{ácido}) = 4,00 \times 10^{-3} - 2,00 \times 10^{-3} \Leftrightarrow n''(\text{ácido}) = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

A reação que ocorre pode traduzir-se pela equação química:

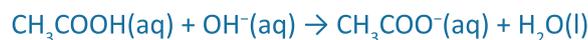


Neste instante existe na solução igual quantidade de ácido acético e de iões acetato, ou seja, existe um ácido fraco e a sua base conjugada, com iguais concentrações e em equilíbrio **(1)**. Trata-se, portanto, de uma solução tampão.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow K_a = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a \Leftrightarrow \text{pH} = -\log (1,8 \times 10^{-5}) \Leftrightarrow \text{pH} = 4,74$$

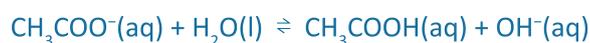
- Ponto de equivalência (ponto C da curva – Fig. 9)

A totalidade do ácido reagiu exatamente com uma quantidade igual de iões OH^- provenientes da solução de hidróxido de sódio.



Neste ponto, o titulado é uma solução de acetato de sódio, com o volume total de 80,00 mL e em que a quantidade de iões acetato, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ é igual à quantidade de iões sódio e à quantidade inicial de ácido. Ou seja, esta solução contém acetato de sódio, um sal, cuja quantidade, $n(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

O ião acetato é uma base fraca. Parte dos iões acetato da solução reagem com a água, reacção de hidrólise, que se representa pela equação química:



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_b = 5,6 \times 10^{-10}$$

Cálculo do pH do titulado

	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH	OH ⁻
Concentração inicial / mol dm ⁻³	$\frac{4,00 \times 10^{-3}}{80,00 \times 10^{-3}}$	0	0
Varição / mol dm ⁻³	- y	+ y	+ y
Concentração de equilíbrio / mol dm ⁻³	$5,00 \times 10^{-2} - y$	+ y	+ y

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow 5,6 \times 10^{-11} = \frac{y^2}{5,0 \times 10^{-2} - y}$$

Sendo $5,00 \times 10^{-2} - y \approx 5,00 \times 10^{-2} \Leftrightarrow y = 5,3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Leftrightarrow \text{pOH} = -\log(5,3 \times 10^{-6}) \Leftrightarrow \text{pOH} = 5,28 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 5,28 \Leftrightarrow \text{pH} = 8,72$

- Após o ponto de equivalência

No ponto D (Fig. 9) o volume total de solução alcalina adicionado foi 60,00 mL. O volume de titulado é agora:

$$V_t = V_a + V_b \Leftrightarrow V_t = 40,00 + 60,00 \Leftrightarrow V_t = 100,00 \text{ mL}$$

O ácido já reagiu e a solução é alcalina, com uma concentração de iões OH⁻(aq) dada pela expressão:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b V_b - c_a V_a}{V_t} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow \text{pOH} = 1,70 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Leftrightarrow \text{pH} = 12,3$$

A interpretação da curva de titulação para o caso ácido forte-base fraca é em tudo análoga à que se acabou de fazer para a titulação ácido fraco-base forte.

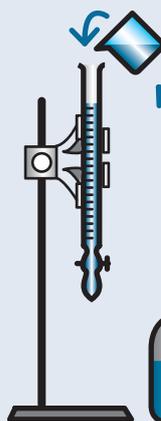
As titulações de ácido-base são utilizadas, por exemplo, para determinações quantitativas em situações ambientais, como a determinação da acidez e da alcalinidade de águas, e na área alimentar, como as determinações da acidez do vinagre ou da acidez do leite, muitas vezes na forma de testes rápidos.

Atividade

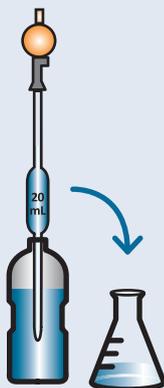


Procedimento: Para realizar uma titulação de uma solução de hidróxido de sódio, de concentração desconhecida, com uma solução padrão de ácido clorídrico, HCl(aq), de concentração 0,1000 mol/dm³, realizar as operações indicadas na sequência seguinte.

1 Preparar uma bureta com titulante.



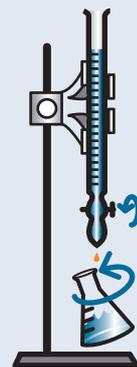
2 Medir um volume exato de titulado e verter para um Erlenmeyer.



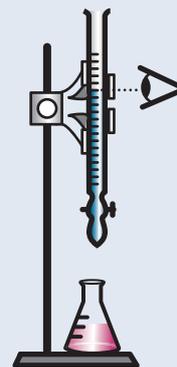
3 Adicionar três gotas de indicador.



4 Adicionar titulante ao titulado, agitando sempre, até se atingir o ponto final.



5 Medir o volume de titulante gasto.



- A solução padrão é uma solução cuja concentração é conhecida com exatidão.
- O volume de titulado deve ser medido tão rigorosamente quanto possível. Para isso usa-se uma pipeta volumétrica.
- A adição de titulante faz-se gota a gota, para que os acréscimos de volume sejam mínimos quando se está próximo do ponto de equivalência.
- O ponto de equivalência é detetado pela mudança brusca de cor da solução, resultante da mudança de cor do indicador.

Discussão: Se 23,73 mL for o volume de titulante gasto, qual será a concentração da solução de hidróxido de sódio?

Questão



O rótulo de um produto de limpeza indica que a concentração de amoníaco (NH₃) é 9,5 g/L. Com o intuito de verificar se a concentração de amoníaco corresponde à indicada no rótulo, titulou-se 5,00 mL desse produto com ácido clorídrico (HCl) de concentração 0,100 mol/L. Para consumir o amoníaco dessa amostra, gastaram-se 25,00 mL do ácido. Qual a concentração de amoníaco na solução, em g/L? A concentração de amoníaco indicada no rótulo está correta?

Fuvest-SP, Brasil - Adaptado

Resposta: NH₃(aq) + HCl(aq) → NH₄Cl(aq)

$$n(\text{HCl}) = 0,100 \times 5,00 \times 10^{-3} \Leftrightarrow n(\text{HCl}) = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Como } c_a \times V_a = c_b \times V_b \Leftrightarrow 0,100 \times 25,00 \times 10^{-3} = c_b \times 5,00 \times 10^{-3} \Leftrightarrow c_b = 0,500 \text{ mol/dm}^3$$

Sendo $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol} \Rightarrow c_{\text{NH}_3} = 0,500 \times 17 \Leftrightarrow c_{\text{NH}_3} = 8,5 \text{ g/L}$. A concentração de amoníaco indicada no rótulo está errada: é maior do que a calculada utilizando os dados obtidos na titulação.

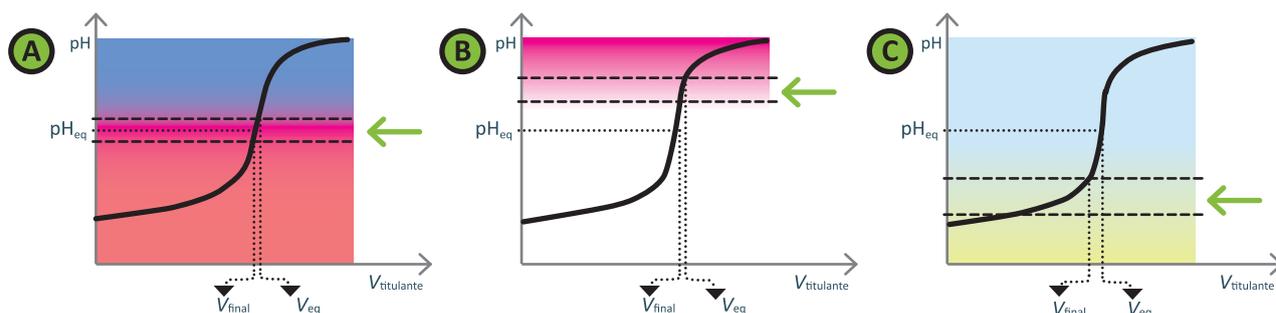


Figura 12 – Requisitos dos indicadores para titulações de ácido-base. As setas assinalam as zonas de viragem dos indicadores.

Deste modo, de entre os indicadores que figuram na tabela 3, os adequados para serem utilizados nas titulações que se referem a seguir, são:

- Titulação ácido forte-base forte (ponto de equivalência com $\text{pH} = 7$) – tornesol e azul de bromotimol. Note-se que a fenolftaleína, apesar de não conter na sua zona de viragem o pH do ponto de equivalência, poderia ser usada. Porquê? Porque, como é bem visível na curva de titulação, a zona de viragem a fenolftaleína está incluída na zona de variação brusca de pH .
- Titulação ácido fraco-base forte (ponto de equivalência com $\text{pH} = 8,72$) – fenolftaleína.
- Titulação base fraca-ácido forte (ponto de equivalência com $\text{pH} = 5,28$) – vermelho de metilo.

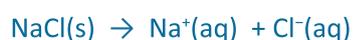
A.2.2 Eletrólitos

Algumas substâncias têm como unidades estruturais moléculas. É o caso de ácidos como o cloreto de hidrogénio, $\text{HCl}(\text{g})$, do ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$, ou de algumas bases como o amoníaco $\text{NH}_3(\text{g})$. Quando estas substâncias se dissolvem em água, reagem com ela e originam iões que são solvatados, isto é, que são rodeados por moléculas de água:



Em cada uma destas reações ocorre uma **ionização**, pois parte-se de moléculas e obtêm-se iões.

Existem outras substâncias, como os sais e algumas bases, cujas unidades estruturais são iões. É o caso do cloreto de sódio, $\text{NaCl}(\text{s})$, e do hidróxido de potássio, $\text{KOH}(\text{s})$. Quando estas substâncias se dissolvem em água, os seus iões separam-se da rede ordenada onde se encontravam e são solvatados:



Em cada uma destas transformações ocorre uma **dissociação**, pois a substância, à partida, já era iónica.