

# EQUILÍBRIO ACINO - BASE E pH

## SITUAÇÕES TÓPICAS

i) Ácido forte em água com diluições.

a)  $[HCl] = 0,01 \text{ mol/L}$



Assim  $[H_3O^+] \equiv [HCl]$  ORIGINAL ou ANALÍTICA

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-2} \Rightarrow \underline{pH = 2}$$

b) Diluições em um fator  $1/10$  ou 10 vezes

$$\frac{V_1}{10 \text{ mL}} HCl \xrightarrow{\frac{M_1}{0,01 \text{ mol/L}}} + 90 \text{ mL água}; V_2 = 100 \text{ mL}$$

Diluições  $M_1 V_1 = M_2 V_2$

$$M_2 = \frac{0,01 \times 10}{10} = 10^{-3}$$

$$[HCl]_{\text{ANALÍTICA}} = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\text{totalmente dissociado})$$

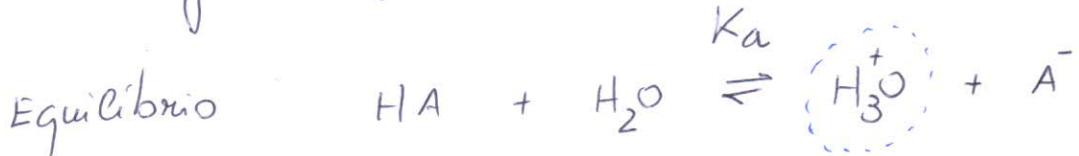
$$[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = -\log 10^{-3}$$

$$\underline{pH = 3}$$

(2)

ii) Adição de um ácido fraco HA  $\checkmark$  ( $K_a \ll 1$ )  
em água em baixa concentração

Seja  $[HA]_0 \equiv$  conc. inicial (conc. ANALÍTICA)



início  $[HA]_0 \quad 0 \quad 0$

$[HA]_0 - x \quad (\underline{x}) \quad x$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{[HA]_0 - x}$$

Eq. quadrática  $x^2 + K_a x - K_a [HA]_0 = 0$

Raizes da eq.

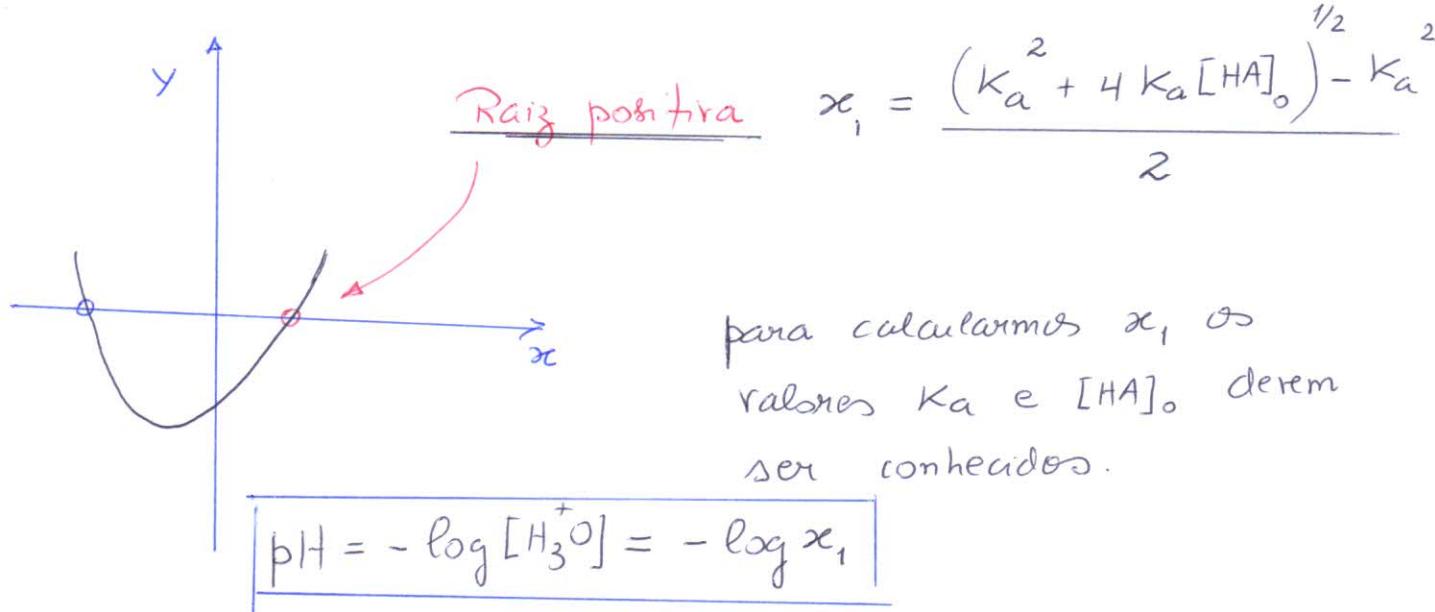
$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$a = 1$$

$$b = K_a$$

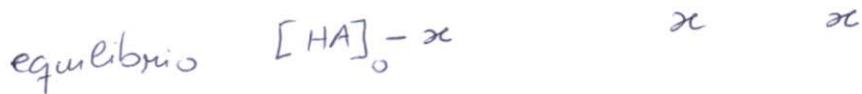
$$c = -K_a [HA]_0$$



(3)

iii Adigaõ de um ácido fraco monoprótico HA

( $K_a \ll 1$ ) em grande excesso



Aproximações  $[HA]_0 - x \approx [HA]_0$

conc analítica

ou global

adicionada

Assim  $K_a \approx \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]_0}$

$$[H_3O^+] = [A^-] = x$$

$$\text{ou } [H_3O^+]^2 = K_a [HA]_0 \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a [HA]_0)^{1/2}$$

Aplicando-se  $-\log$

$$-\log [H_3O^+] = -\log (K_a [HA]_0)^{1/2} = \frac{1}{2} \left( -\log K_a - \log [HA]_0 \right)$$

$pK_a \qquad \qquad \qquad pK_c$

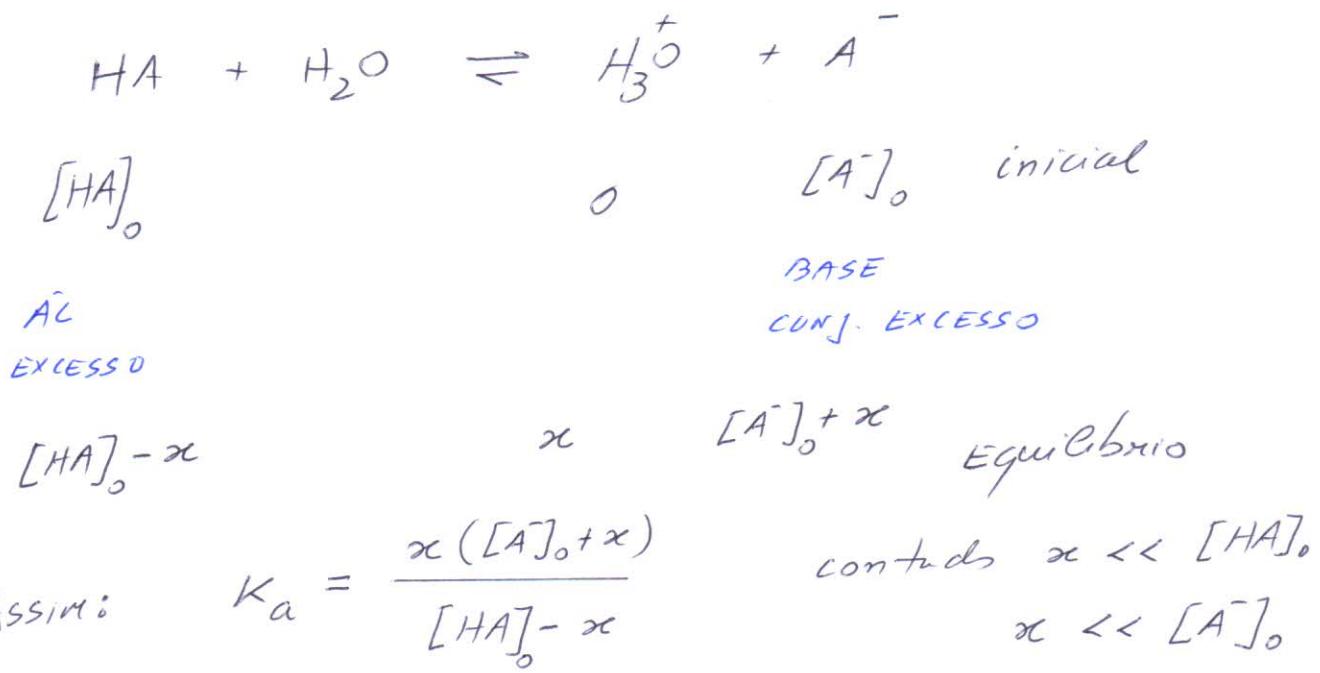
concluindo:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} pC}$$

(4)

ir) FORMAÇÕES DE UM TAMPÃO (HA ácido fraco)

Ácido HA e um sal da BASE CONJUGADA  $A^-$   
EM ALTA CONCENTRAÇÃO.



$$K_a = \frac{x[A^-]_0}{[HA]_0} ; \quad x = [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]_0}{[HA]_0} \quad \text{ou} \quad [H_3O^+] = \frac{K_a [HA]_0}{[A^-]_0}$$

Aplicando  $-\underbrace{\log[H_3O^+]}_{\text{pH}} = -\underbrace{\log K_a}_{\text{p}K_a} + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$

ou

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0} \quad \begin{aligned} [A^-]_0 &= [\text{base conj.}] \\ [HA]_0 &= [\text{ácido}] \end{aligned}$$

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conj.}]}{[\text{ácido}]} \quad \text{Eq H-H.}$

v) AÇÃO DE UM TAMPÃO (DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO)

a) Frente a uma diluição, ambas concentrações da base conjugada e dos ácidos fracos são alterados na mesma proporção e portanto  $\frac{[\text{base conj}]}{[\text{Acido}]}$  permanece CONSTANTE.

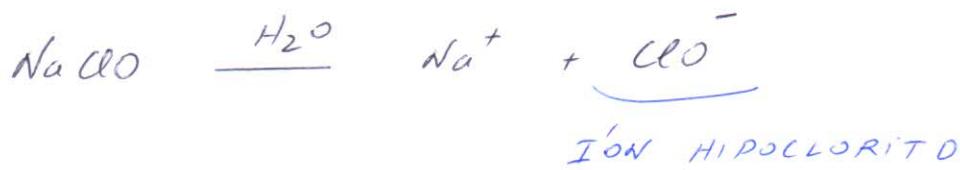
b) Adição de um ácido ( $H_3^+$ ) — Desloca o equilíbrio para a formação de HA (ácido fraco) Ocorre um leve aumento [HA] e diminuição de  $\frac{[A^-]}{\text{base conj.}}$ .

Na forma log a alterações da razão contribui pouco na alterações do pH.

c) Adição de uma base ( $OH^-$ ) consome  $H_3^+$  (neutraliza) e desloca o equilíbrio para formação de produtos  $A^-$  e  $H_3^+$  e novamente a razão  $\log \frac{[A^-]}{[HA]}$  permanece praticamente inalterada. Assim pH fica constante ou TAMPONADO

EXEMPLO PRÁTICO 1

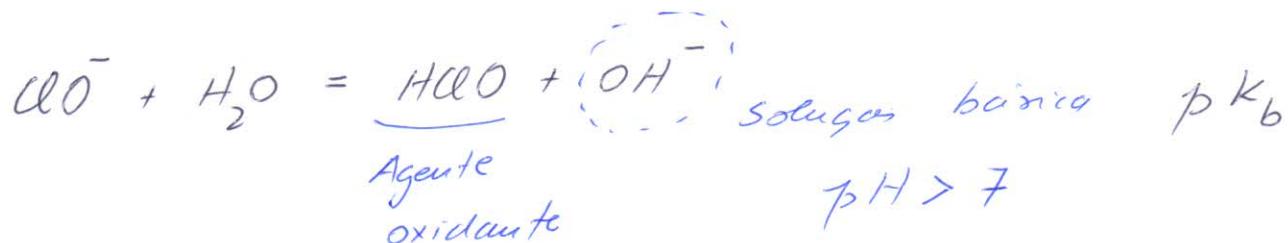
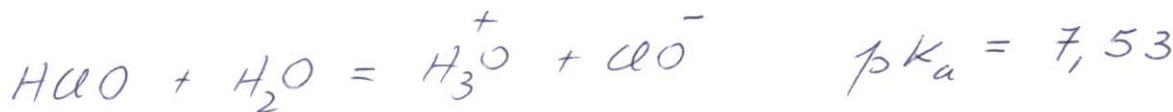
Uma solução de água sanitária ( $d \approx 1,1 \text{ g/cm}^3$ ) contém 6% em massa de hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ,  $74,44 \text{ g/mol}$ ). Qual é o pH da água sanitária? ( $\underline{\underline{25^\circ\text{C}}}$ )

Resolução

BASE CONJUGADA



ÁCIDO HIPOCLOROSO



$$pK_a + pK_b = 14 \quad pK_b = 14 - 7,53$$

$$K_b = 10^{-pK_b} \quad K_b = 3,3 \times 10^{-7}$$

$$K_b = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} ; [\text{OH}^-] \equiv [\text{HClO}]$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b [\text{ClO}^-] \quad \text{ou} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b [\text{ClO}^-]} \quad (7)$$

Calculando a conc.  $[\text{ClO}^-] \equiv [\text{NaClO}]$

6% em massa

$$100\text{g} \quad 6\text{g NaClO} \quad d = \frac{m}{V} = 1,1 \text{ g/mL}$$

$$V \approx 91 \text{ mL} \rightarrow \frac{6\text{g}}{x} \quad x = 65,93 \text{ g}$$

$$\frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}}$$

$$\text{nº mols} = \frac{m}{M} = \frac{65,93}{74,44} \approx 0,8857$$

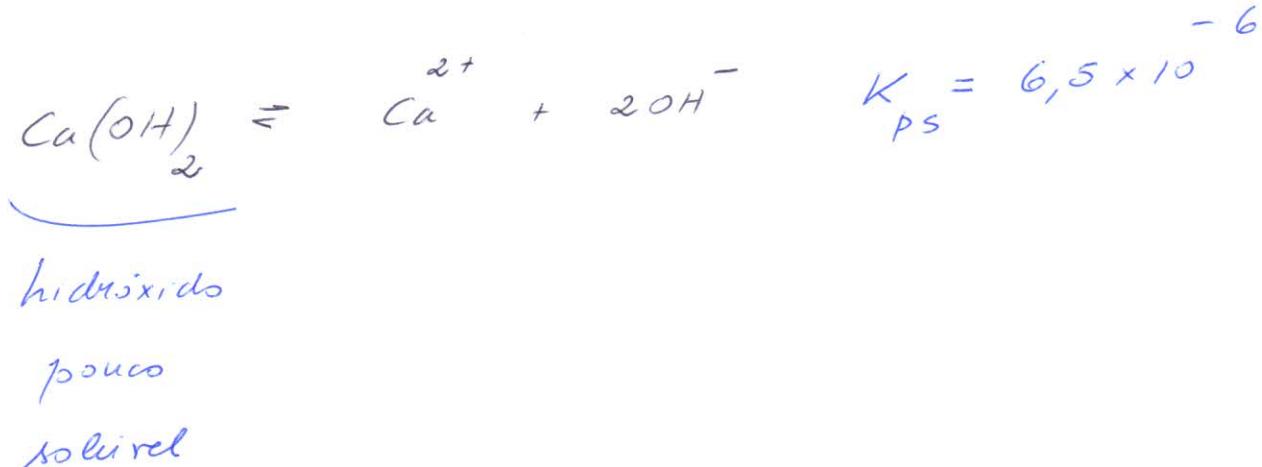
$$[\text{NaClO}] = 0,8857 \text{ mol/L} \equiv [\text{ClO}^-] \quad \text{dissoa completamente}$$

Finalmente

$$[\text{OH}^-] = \left( 3,3 \times 10^{-7} \times 8,857 \times 10^{-1} \right)^{1/2} = 5,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 3,27 \approx 3,3$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 10,7}$$

EXEMPLO 2 PRACTICO

Qual é o pH de uma solução saturada de hidroxídos de cálcio? (água pura 25°C)

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{OH}^-] = 6,5 \times 10^{-6}$$

$$\text{Soluabilidade } s = [\text{Ca}^{2+}] ; \quad [\text{OH}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$[\text{OH}^-] = 2s$$

$$K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$\text{ou } s = \left( \frac{K_{ps}}{4} \right)^{1/3} = \left( \frac{6,5 \times 10^{-6}}{4} \right)^{1/3} = 1,17 \times 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2,34 \times 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 1,63$$

$\text{pH} \approx 12,4$
--------------------------