



Universidade de São Paulo  
Centro de Energia Nuclear na Agricultura



**CEN5806**

# **Fundamentos de Química Aplicados à Agricultura e ao Ambiente**

**Prof. Alex Virgilio**

**[alexvirgilio@cena.usp.br](mailto:alexvirgilio@cena.usp.br)**

2º Sem  
2020

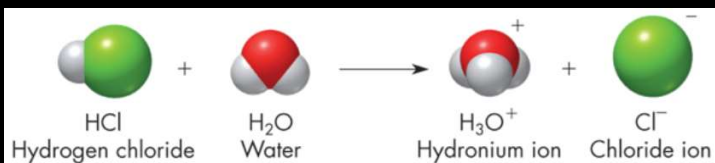
## **Tópico 10**

# **Equilíbrio Ácido-Base**

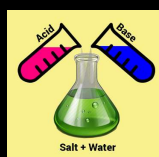


## Teorias ácido-base: Arrhenius

**Ácidos** = substâncias que produzem íons  $H_3O^+$  ( $H^+$ ), quando dissolvidas em água



**Bases** = substâncias que produzem íons  $OH^-$ , quando dissolvidas em água

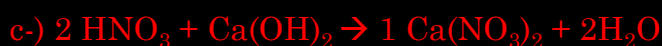
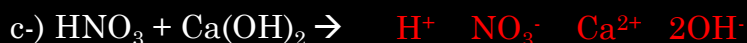
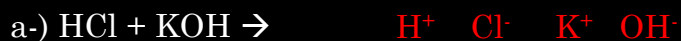


Reação de Neutralização  
**ÁCIDO + BASE → SAL + ÁGUA**



## Exercício em aula

Escreva as reações de neutralização balanceadas para os seguintes ácidos e bases:

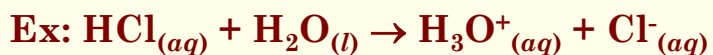


## Teorias ácido-base: Brønsted / Lowry

**Ácidos** = substâncias  
que doam íons  $\text{H}^+$

**Bases** = substâncias  
que recebem íons  $\text{H}^+$

### Reações de transferência de $\text{H}^+$

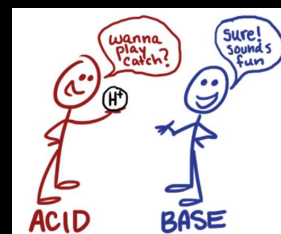


- $\text{HCl}$  doa um próton ( $\text{H}^+$ ) p/ água.

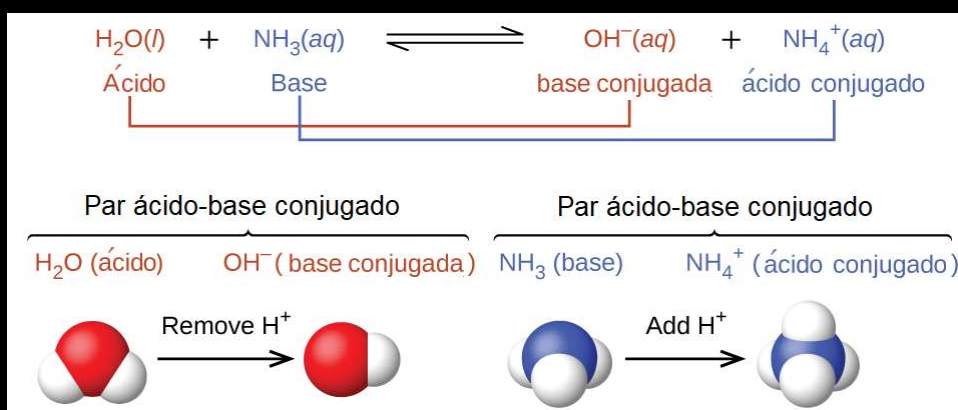
Portanto,  $\text{HCl}$  é um ácido.

- $\text{H}_2\text{O}$  aceita um próton do  $\text{HCl}$ .

Portanto,  $\text{H}_2\text{O}$  é uma base.



**Nesse caso, a água é uma base de Brønsted!**



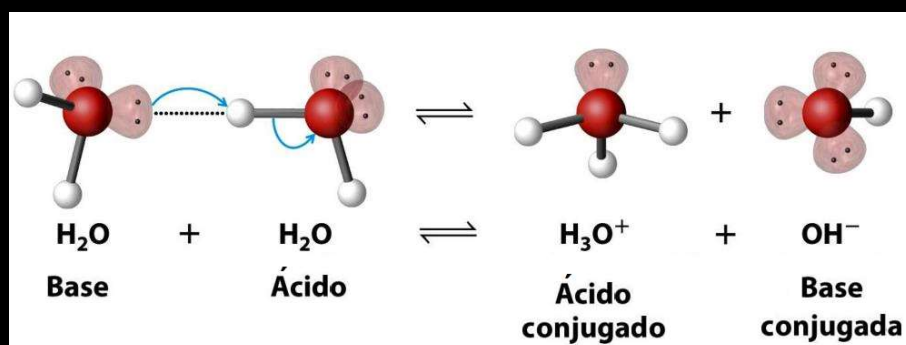
**Nesse caso, a água é um ácido de Bronsted!**

### Pares de Ácido-Base Conjugados

- Produto gerado após o ácido doar prótons = **base conjugada**
- Produto gerado após a base aceitar prótons = **ácido conjugado**

**Água = comportamento de ácido e base (substância anfótera)**

Reação de autoionização da água

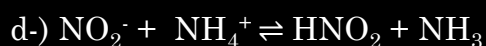
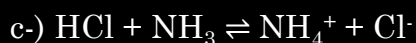
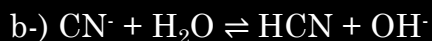
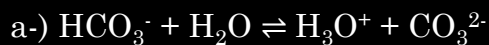


### Teoria de Bronsted-Lowry

- As bases não necessariamente contêm íons  $\text{OH}^-$
- O conceito de pares conjugados é mais abrangente (pode ser aplicado, por exemplo, a outros solventes)

## Exercício em aula

Escreva os pares ácido-base conjugados para as reações abaixo:



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

b-) pares ácido-base conjugados:  $\text{CN}^- / \text{HCN}$  e  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

c-) pares ácido-base conjugados:  $\text{HCl} / \text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$

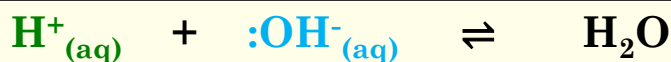
d-) pares ácido-base conjugados:  $\text{NO}_2^- / \text{HNO}_2$  e  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

## Teorias ácido-base: Lewis

**Ácidos** = substâncias que recebem pares de elétrons

**Bases** = substâncias que doam pares de elétrons

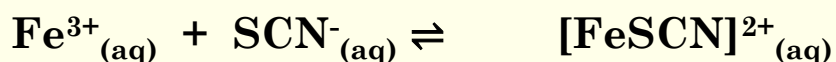
→  
**Reações de transferência de pares de e-**



Ácido de Lewis: receptor de pares de elétrons

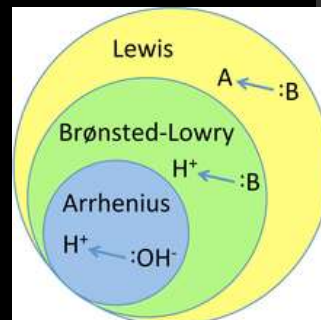
Base de Lewis: doador de pares de elétrons

Ex:



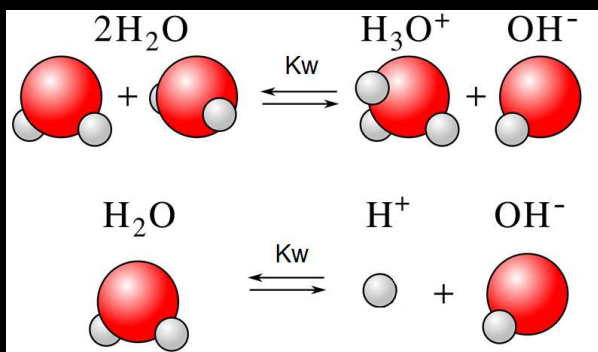
## Sistemas ácido-base

| Sistema ácido-base                                                                                                                                                                 | Ácido                      | Base                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
|  Arrhenius                                                                                        | Produtor de íons $H^+$     | Produtora de íons $OH^-$     |
|   Brønsted-Lowry | Doador de próton ( $H^+$ ) | Aceptora de próton ( $H^+$ ) |
|  Lewis                                                                                            | Aceptor de par de e-       | Doadora de par de e-         |



## Equilíbrios ácido-base

- Água pura – Considerada não condutora de eletricidade
- Porém, apresenta sim uma pequena condução devido à sua autoionização



$$K_{eq} = \frac{[Produtos]^x}{[Reagentes]^y}$$

$$K_w = [H^+].[OH^-]$$

w = water

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } K_w = 1 \times 10^{-14}$$

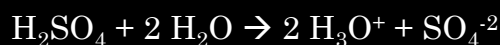
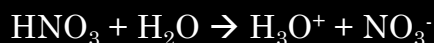
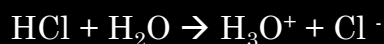
$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Note que  $K_w$  é muito pequeno, logo a ionização acontece em menor extensão

## Dissociação de ácidos fortes

- Ácido – Substância que, dissolvida em água, faz aumentar a concentração de  $H^+$  ou  $H_3O^+$

A dissociação de um ácido em água pode ser completa...



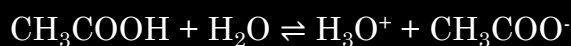
... e a reação inversa desprezível (não se considera o equilíbrio)

Se partirmos de uma concentração inicial ( $C_i$ ) de 0,1 mol/L HCl, teremos  $[H_3O^+] = 0,1$  mol/L (ou seja,  $C_i = [H_3O^+]$ )

Nesse caso, os ácidos são chamados de ácidos fortes

## Dissociação de ácidos fracos

No entanto, alguns ácidos se dissociam parcialmente....



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad K_a = \text{constante do ácido}$$

Se partirmos de uma concentração inicial  $C_i = 0,1$  mol/L de  $CH_3COOH$ , teremos no equilíbrio:

$$[CH_3COOH] = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COO^-] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{1,32 \cdot 10^{-3} \times 1,32 \cdot 10^{-3}}{9,87 \cdot 10^{-2}} = 1,7 \times 10^{-5}$$

Note agora que  $C_i \neq [H_3O^+]$ !!

Nesse caso, os ácidos são chamados de ácidos fracos

Dissociação de ácidos polipróticos

Alguns ácidos se dissociam mais de uma vez...



Nesse caso, eles são chamados de ácidos polipróticos

| Ácido       | Reação de ionização                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Ka (25°C)                                                                                              | pKa (-log Ka)                                                                     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Acético     | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$                                                                                                                                                                                                                     | $1,74 \times 10^{-5}$                                                                                  | 4,75                                                                              |
| Carbônico   | $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$<br>$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$                                                                                                                           | $K_{a_1} - 4,45 \times 10^{-7}$<br>$K_{a_2} - 4,84 \times 10^{-11}$                                    | $\text{p}K_{a_1} = 6,35$<br>$\text{p}K_{a_2} = 10,31$                             |
| Fluorídrico | $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$                                                                                                                                                                                                                                               | $6,80 \times 10^{-4}$                                                                                  | 3,17                                                                              |
| Fosfórico   | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$<br>$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$<br>$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ | $K_{a_1} - 7,11 \times 10^{-3}$<br>$K_{a_2} - 6,31 \times 10^{-8}$<br>$K_{a_3} - 4,22 \times 10^{-13}$ | $\text{p}K_{a_1} = 2,15$<br>$\text{p}K_{a_2} = 7,20$<br>$\text{p}K_{a_3} = 12,38$ |
| Sulfúrico   | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$<br>$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$                                                                                                                                  | $K_{a_1} - >> 0$<br>$K_{a_2} - 1,1 \times 10^{-2}$                                                     | $\text{p}K_{a_2} = 1,96$                                                          |

Quanto menor o valor de Ka, menos dissociado e mais fraco o ácido  
Quanto maior o valor de Ka, menor será seu pKa

## Dissociação de bases fortes

- Base – Substância que, dissolvida em água, faz aumentar a concentração de  $\text{OH}^-$

Assim como para os ácidos, a dissociação de uma base em água pode ser completa...



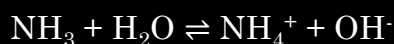
... e a reação inversa também é desprezível

Se partirmos de uma concentração inicial ( $C_i$ ) de 0,1 mol/L NaOH, teremos  $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol/L}$  (ou seja,  $C_i = [\text{OH}^-]$ )

Nesse caso, as bases são chamados de bases fortes

## Dissociação de bases fracas

No entanto, algumas bases se dissociam parcialmente....



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad K_b = \text{constante da base}$$

Se partirmos de uma concentração inicial  $C_i = 0,1 \text{ mol/L}$  de  $\text{NH}_3$ , teremos no equilíbrio:

$$[\text{NH}_3] = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K_b = \frac{1,34 \cdot 10^{-3} \times 1,34 \cdot 10^{-3}}{9,87 \cdot 10^{-2}} = 1,84 \times 10^{-5}$$

Assim como para ácidos fracos, note agora que  $C_i \neq [\text{OH}^-]!!$

Nesse caso, as bases são chamados de bases fracas

| Base          | Reação de ionização                                                                                                       | K <sub>b</sub> (25°C)  | pK <sub>b</sub> (-log K <sub>b</sub> ) |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------|
| Amônia        | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$                                         | $1,81 \times 10^{-5}$  | 4,74                                   |
| Anilina       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$   | $4,47 \times 10^{-10}$ | 9,35                                   |
| Dimetilamina  | $\text{C}_2\text{H}_6\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$   | $5,41 \times 10^{-4}$  | 3,27                                   |
| Etilamina     | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ | $6,41 \times 10^{-4}$  | 3,19                                   |
| Hidrazina     | $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$                       | $1,70 \times 10^{-6}$  | 5,77                                   |
| Hidroxilamina | $\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$                                     | $1,07 \times 10^{-8}$  | 7,97                                   |
| Metilamina    | $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$                   | $3,70 \times 10^{-4}$  | 3,43                                   |

Quanto menor o valor de K<sub>b</sub>, menos dissociada e mais fraca a base  
 Quanto maior o valor de K<sub>b</sub>, menor será seu pK<sub>b</sub>

Como vimos anteriormente,

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

A 25°C,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (neutralidade)

Como K<sub>w</sub> é constante, quando adicionamos ácidos ou bases as  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$  variam

**Ácidos**

$$[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] < 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Ex: Se  $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ , então

$$K_w = 10^{-4} \cdot [\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = 10^{-4} \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\text{Portanto, } [\text{OH}^-] = 10^{-10}$$

**Bases**

$$[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Ex: Se  $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ , então

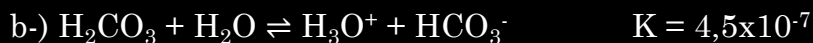
$$K_w = [\text{H}^+] \cdot 10^{-3}$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Portanto, } [\text{H}^+] = 10^{-11}$$

## Exercício em aula

Escreva as equações de  $K_a$  ou  $K_b$  para os ácidos ou bases fracos e determine quais são os mais fortes entre eles



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

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

$\text{H}_2\text{CO}_3$  é o mais forte  
( $K_a$  maior)

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2^+]}{[\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}]}$$

$\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}$  é o mais forte  
( $K_b$  maior)

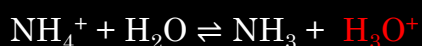
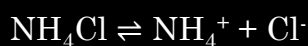
## Hidrólise salina

- A dissolução de um sal em água pode ou não alterar as  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$



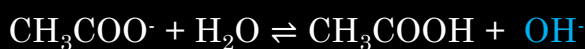
Nesse caso, não são gerados íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  e a solução é **neutra**

- Para alguns sais, a dissolução aumenta a concentração de íons  $\text{H}^+$



Isso ocorre porque o cátion  $\text{NH}_4^+$  reage com a água para gerar íons  $\text{H}_3\text{O}^+$

- Para outros sais, a dissolução aumenta a concentração de íons  $\text{OH}^-$

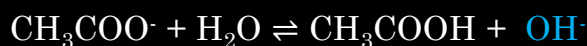
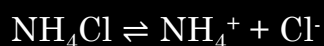


Isso ocorre porque o ânion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  reage com a água para gerar íons  $\text{OH}^-$

## Hidrólise salina

- A reação de cátions e ânions com a água é chamada de **HIDRÓLISE**

Nesse caso, a constante de equilíbrio é conhecida como constante de hidrólise ( $K_h$ )



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

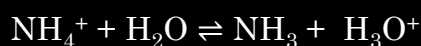
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$\text{NH}_4\text{Cl}$  é chamado de sal ácido

$\text{CH}_3\text{COONa}$  é chamado de sal básico

Lembrando que a água é um líquido puro e não entra na equação!!

Os valores de  $K_h$  não são tabelados mas podem ser calculados a partir de  $K_w$



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

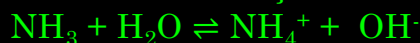
Multiplicando os dois termos por  $[\text{OH}^-]$ , temos:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}$$

Como  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \times K_w}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}$$

Considerando a reação da base



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

$$\frac{1}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}$$

Portanto,

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Para um sal  
ácido

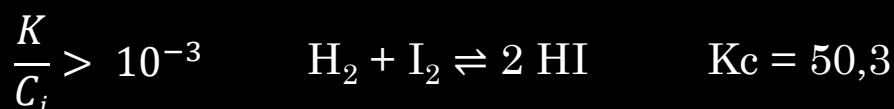
$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Para um sal  
básico

## Cálculos para concentrações de espécies em equilíbrio

### • Método exato

Deve ser aplicado quando a razão entre a constante (K) e a quantidade inicial do reagente ( $C_i$ ) for maior que  $10^{-3}$



Se partirmos de 0,5 mol/L de  $\text{H}_2$  e 0,75 mol/L de  $\text{I}_2$ , consideramos o reagente com maior concentração:

$$\frac{K_c}{C_i} = \frac{50,3}{0,75} = 67$$

O método se baseia na montagem da tabela de equilíbrio e no cálculo das incógnitas

Num recipiente de 2L, adicionamos 1,0 mol de  $\text{H}_2$  e 1,5 mol de  $\text{I}_2$

|            |              |   |              |                      |               |                                                          |
|------------|--------------|---|--------------|----------------------|---------------|----------------------------------------------------------|
|            | $\text{H}_2$ | + | $\text{I}_2$ | $\rightleftharpoons$ | $2 \text{HI}$ |                                                          |
| Início     | 1,0          |   | 1,5          |                      | -             | $[\text{H}_2] = \frac{(1-x) \text{ mol}}{2 \text{ L}}$   |
| Reagiu     | - x          |   | -x           |                      | + 2x          | $[\text{I}_2] = \frac{(1,5-x) \text{ mol}}{2 \text{ L}}$ |
| Equilíbrio | 1 - x        |   | 1,5 - x      |                      | +2x           | $[\text{HI}] = \frac{(2x) \text{ mol}}{2 \text{ L}}$     |

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \quad K_c = \frac{\frac{(2x)^2}{2}}{\frac{1-x}{2} \cdot \frac{1,5-x}{2}} \quad 50,3 = \frac{(2x)^2}{(1-x) \cdot (1,5-x)}$$

Equação de 2º grau  $\underbrace{46,3}_{a} x^2 - \underbrace{126}_{b} x + \underbrace{75,4}_{c} = 0$

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$\Delta = (126)^2 - 4 \times 46,3 \times 75,4$$

$$\Delta = 15876 - 13964 = 1912$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$x = \frac{126 \pm \sqrt{1912}}{92,6}$$

$$x' = \frac{126 + 43,7}{92,6} = 1,83$$

$$x'' = \frac{126 - 43,7}{92,6} = 0,89$$

A resposta  $x' = 1,83$  implicaria em valores negativos de concentração e, portanto, sem significado físico. A solução correta é  $x'' = 0,89$

$$[H_2] = \frac{(1 - x) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \frac{1 - 0,89}{2} = 0,055 \text{ mol/L}$$

$$[I_2] = \frac{(1,5 - x) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \frac{1,5 - 0,89}{2} = 0,30 \text{ mol/L}$$

$$[HI] = \frac{(2x) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \frac{2 \times 0,89}{2} = 0,89 \text{ mol/L}$$

## Cálculos para concentrações de espécies em equilíbrio

### • Método simplificado

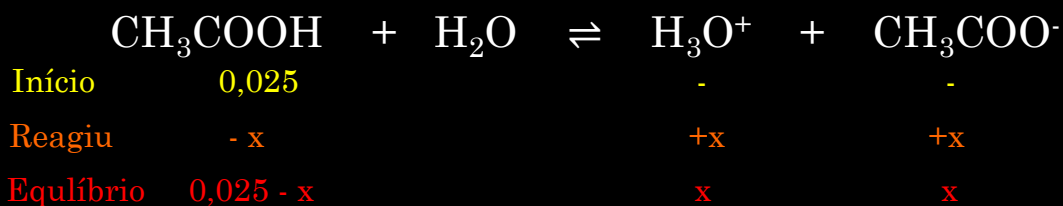
Deve ser aplicado quando a razão entre a constante (K) e a quantidade inicial do reagente ( $C_i$ ) for menor que  $10^{-3}$

$$\frac{K}{C_i} < 10^{-3} \quad \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \quad K_a = 1,75 \times 10^{-5}$$

Se partirmos de 0,025 mol/L do ácido, temos:

$$\frac{K_a}{C_i} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,025} = 7 \cdot 10^{-4}$$

O método se baseia na montagem da tabela de equilíbrio e em aproximações



Como a reação ocorre em pequena extensão ( $K/C_i < 10^{-3}$ ):  
(0,025 - x)  $\approx$  0,025, ou seja, x  $\ll$  0,025

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,025} \quad x^2 = 4,38 \cdot 10^{-7} \quad x = \sqrt{4,38 \cdot 10^{-7}}$$

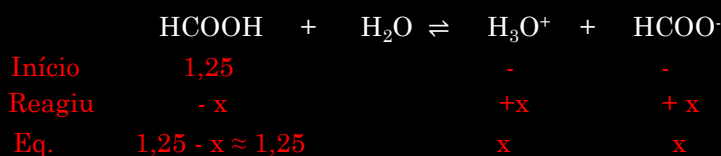
$$x = 6,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x = 6,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,025 - 6,61 \cdot 10^{-4} = 0,0243 \text{ mol/L}$$

- Pelo método simplificado, eliminamos a equação de segundo grau e utilizamos uma simples extração de raiz quadrada
- Fazendo esse mesmo cálculo pelo método exato, encontraríamos uma diferença de apenas 1,2 %, o que é um erro aceitável

## Exercício em aula

O ácido fórmico é um ácido monoprotico responsável pela sensação de dor quando levamos uma picada de formiga. Calcule as concentrações das espécies no equilíbrio para uma concentração inicial de 1,25 mol/L e que  $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$



$$\frac{K_a}{c_i} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{1,25} = 1,42 \times 10^{-4} \text{ que é } < 10^{-3} \quad (\text{Usar método simplificado})$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$x = \sqrt{2,21 \cdot 10^{-4}} = 0,0148$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0148 \text{ mol/L}$$

$$1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{1,25}$$

$$[\text{HCOO}^-] = 0,0148 \text{ mol/L}$$

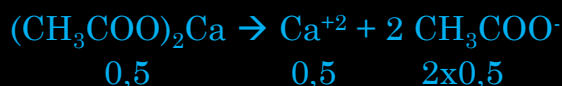
$$x^2 = 2,21 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{HCOOH}] = 1,25 - 0,0148 = 1,235 \text{ mol/L}$$

## Método simplificado para hidrólise de sais

O método simplificado geralmente funciona muito bem para cálculos de hidrólise salina ( $K_h/C_i \ll 10^{-3}$ )

Se partirmos de uma solução 0,5 mol/L de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$

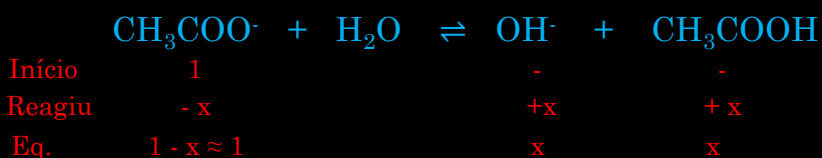


Pela estequiometria:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2 \times [(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}] = 2 \times 0,5 = 1 \text{ mol/L}$

Como o íon  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sofre hidrólise...



$$\frac{K_h}{C_i} = \frac{5,71 \cdot 10^{-10}}{1} = 5,71 \cdot 10^{-10} \text{ que é } \ll 10^{-3}$$



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{x \cdot x}{1} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

$$x^2 = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10}}$$

$$x = 2,39 \cdot 10^{-5}$$

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 2,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 - 2,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 0,99997 \text{ mol/L}$$

## O conceito de pH

- As concentrações de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são geralmente muito pequenas e com expoentes negativos

Na água pura, temos:

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

Em uma solução 0,1 mol/L de ácido acético, temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Em uma solução 0,1 mol/L de amônia, temos:

$$[\text{OH}^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

A maneira mais simples de se trabalhar com número muito grandes ou pequenos é através de **logaritmos**

## Escalas de pH e pOH

- Foram propostos pelo bioquímico dinamarquês Peter Sorensen (1909), que trabalhava na cervejaria Carlsberg, para facilitar seu trabalho no controle de qualidade da produção.

- Escalas de pH e pOH são logarítmicas (log)
- **pH** (*potencial hidrogeniônico*) relaciona a  $[\text{H}^+]$
- **pOH** (*potencial hidroxiliônico*) relaciona a  $[\text{OH}^-]$



As escalas de pH e pOH indicam a **acidez**, **neutralidade** ou **basicidade** de uma substância.

Se a água pura apresenta:  $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

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

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 1 \times 10^{-7}$$

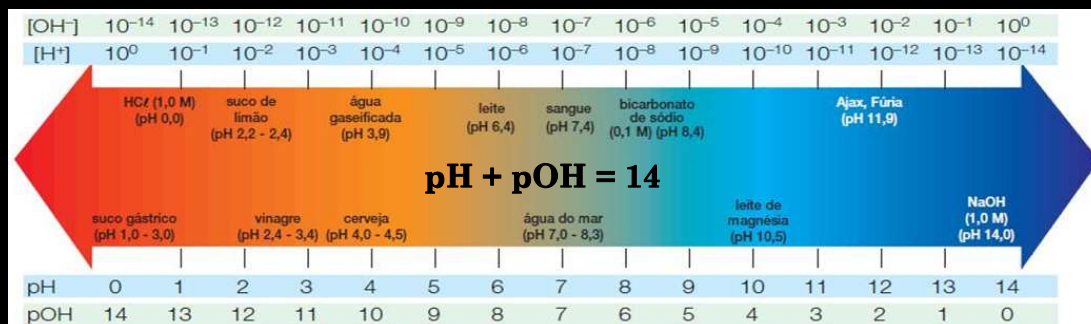
$$pH = 7$$

$$pOH = 7$$

**Soluções ácidas**  
 $pH < 7$  e  $pOH > 7$

**Soluções neutras**  
 $pH = pOH = 7$

**Soluções básicas**  
 $pH > 7$  e  $pOH < 7$



A variação de 1 un. de pH corresponde a uma variação de 10 X na  $[H^+]$  ou  $[OH^-]$  !!

### Cálculos de pH para ácidos e bases fortes

- Ácidos e bases fortes estão completamente dissociados em água
- Sendo assim, as  $[H^+]$  (p/ ácidos) e  $[OH^-]$  (p/ bases) são iguais às concentrações iniciais ( $C_i$ ) dessas substâncias



0,2 mol/L

0,2 mol/L

$$pH = -\log [H^+] = -\log 0,2$$

$$pH = 0,7$$



0,1 mol/L

0,1 mol/L

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,1$$

$$pOH = 1$$

$$pH = 13$$

## Exercício em aula

Calcule os valores de pH e o pOH para cada um dos seguintes ácidos e bases fortes:

a-) 0,5 mol/L de HCl

c-) 0,125 mol/L de NaOH

b-)  $1,25 \times 10^{-5}$  mol/L de  $\text{HNO}_3$

d-)  $6,8 \times 10^{-5}$  mol/L de  $\text{Ca(OH)}_2$

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

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

| mol/L $\text{H}^+$    | pH  | pOH  | mol/L $\text{OH}^-$   | pOH | pH   |
|-----------------------|-----|------|-----------------------|-----|------|
| 0,5                   | 0,3 | 13,7 | 0,125                 | 0,9 | 13,1 |
| $1,25 \times 10^{-5}$ | 4,9 | 9,1  | $1,36 \times 10^{-4}$ | 3,9 | 10,1 |

## Cálculos de pH para ácidos e bases fracos

- Os ácidos fracos estão apenas parcialmente dissociados em água
- Nesse caso, as  $[\text{H}^+]$  são diferentes das concentrações iniciais ( $C_i$ ) dos ácidos, sendo necessário determinar as concentrações no equilíbrio

**Para uma solução  $C_i = 0,1$  mol/L de ácido acético ( $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$ ), usando o método simplificado teríamos:**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

$$\text{pH} = -\log 1,32 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,9$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - 2,9 = 11,1$$

## Exercício em aula

Utilize o método simplificado para determinar o pH de uma solução 0,1 mol/L de  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ )

|        | $\text{NH}_3$         | + | $\text{H}_2\text{O}$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{NH}_4^+$ | + | $\text{OH}^-$ |
|--------|-----------------------|---|----------------------|----------------------|-----------------|---|---------------|
| Início | 0,1                   |   |                      |                      | -               |   | -             |
| Reagiu | - x                   |   |                      |                      | +x              |   | + x           |
| Eq.    | $0,1 - x \approx 0,1$ |   |                      |                      | x               |   | x             |

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

$$[\text{OH}^-] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

$$\text{pOH} = -\log 1,34 \times 10^{-3}$$

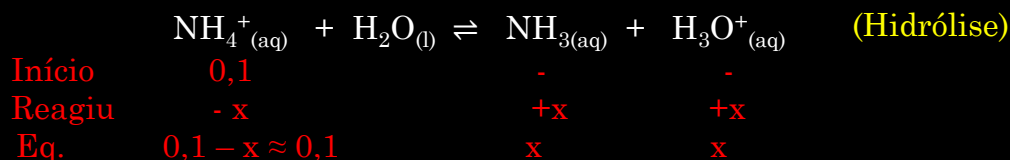
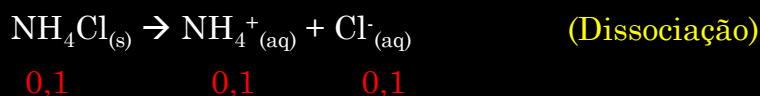
$$\text{pOH} = 2,8$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 2,8 = 11,2$$

## Cálculos de pH para sais ácidos

- Sais ácidos: geram íons  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} < 7$ ). Qual o pH de uma solução 0,1 mol/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?



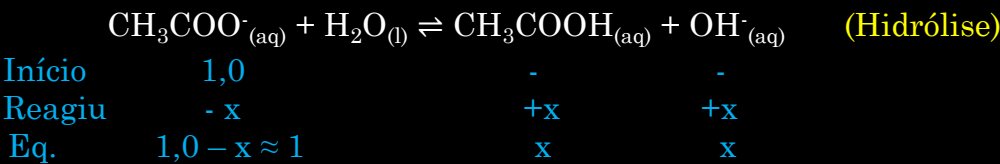
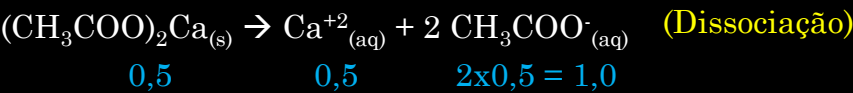
$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x \cdot x}{0,1} = 5,52 \times 10^{-10}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 5,13$$

### Cálculos de pH para sais básicos

- Sais básicos:** geram íons OH<sup>-</sup> (pH > 7). Qual o pH de uma solução 0,5 mol/L de CaAc?



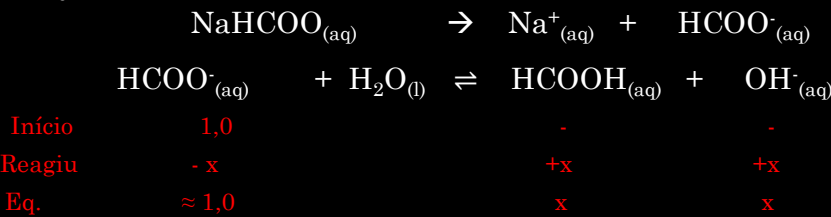
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^{-}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]} = \frac{x \cdot x}{1} = 5,71 \times 10^{-10} \qquad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] = 4,62$$

$$x = [\text{OH}^{-}] = 2,39 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \qquad \text{pH} + \text{OH} = 14$$

$$\qquad \qquad \qquad \text{pH} = 9,38$$

### Exercício em aula

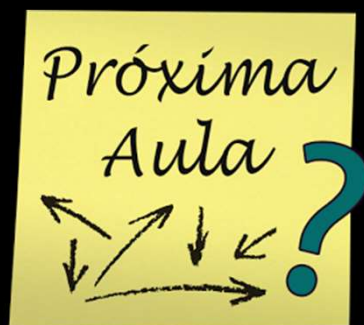
O formato de sódio, NaHCOO, é um sólido utilizado no processo de tintura de fibras de tecido. Calcule o pH de uma solução 1,0 mol/L desse sal Dado: Ka ácido fórmico = 1,77x10<sup>-4</sup>  
K<sub>w</sub>= 1x10<sup>-14</sup>



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-4}} = 5,65 \times 10^{-11}$$

$$K_h = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^{-}]}{[\text{HCOO}^{-}]} = \frac{x \cdot x}{1} \qquad 5,65 \times 10^{-11} = \frac{x^2}{1} \qquad x = [\text{OH}^{-}] = 7,53 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] \qquad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \qquad \text{pH} = 8,88$$



## Equilíbrio de ácido-base (Continuação)