

Lista de exercícios 1 – Água, pH e sistema tampão

1) Defina ácidos e bases no conceito de Brønsted, mostrando exemplos.

R: Ácidos de Bronsted: substâncias que atuam como DOADORAS de prótons. Ex: Ácido acético.

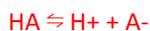


Bases de Bronsted: substâncias que atuam como ACCEPTORAS de prótons. Ex: Amônia.



2) a) Qual o pH das soluções 0,1 M dos ácidos fortes HCl ($pK_a = 1$), HNO₃ ($pK_a = 1$), H₂SO₄ ($pK_{a1} = 1$, $pK_{a2} = 2$) e H₃PO₄ ($pK_{a1} = 2,1$, $pK_{a2} = 7,2$, $pK_{a3} = 12$)?

Algoritmo para resolução com um ácido genérico HA



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

$$pK_a = -\log K_a \text{ e } K_a = 10^{-pK_a}$$

Para determinar os valores de concentração, construir uma tabela semelhante a indicada abaixo:

	[HA]	[H ⁺]	[A ⁻]
Antes do ionização	0,1 M	10^{-7} (água com pH 7)	-
Após ionização	(0,1 - x) M	x M (10^{-7} é desprezível)	x M

$$K_a = \frac{x \cdot x}{(0,1 - x)}$$

Após determinar x:

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

Obs: para ácidos polipróticos, basta repetir o algoritmo para a segunda ionização, partindo da concentração “x” encontrada. Com o novo valor encontrado, basta repetir o algoritmo para a terceira ionização, e assim por diante.

b) Usar a equação Henderson-Hasselbach para calcular o grau de dissociação dos ácidos fracos i) H₂S ($K_a=1 \times 10^{-7}$) e ii) ácido acético ($K_a=2 \times 10^{-5}$) em soluções 0,1 M. Qual o respectivo pH dessas soluções?

Algoritmo para resolução com um ácido genérico HA

Basta usar o mesmo algoritmo do exercício anterior e aplicar os valores na equação de Henderson-Hasselbach

$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Obs: lembre-se que esta equação é deduzida a partir a equação da constante de ionização!

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

$$pK_a = -\log K_a = -\log\left(\frac{[\text{H}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

$$pK_a = -\log[\text{H}^+] - \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

$$pK_a = \text{pH} - \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

3) Defina solução tampão e discuta qual a importância dos parâmetros abaixo para eficácia do sistema.

R: Solução tampão é aquela capaz de resistir a mudança de pH em resposta a adição de substâncias ácidas ou básicas em comparação a soluções comuns.

a) Concentração das espécies;

R: As concentrações das duas espécies que compõem o par conjugado precisam ser relativamente próximas, para que seja possível a neutralização de ácidos e bases eventualmente adicionados. Além disso, a concentração das espécies do par conjugado define o quão resistente à mudança de pH será a solução tampão: quanto maior a concentração das espécies, maior a quantidade de ácidos ou base externos que podem ser adicionados sem provocar mudança significativa no pH.

b) Grau de ionização do ácido (ou base) utilizada;

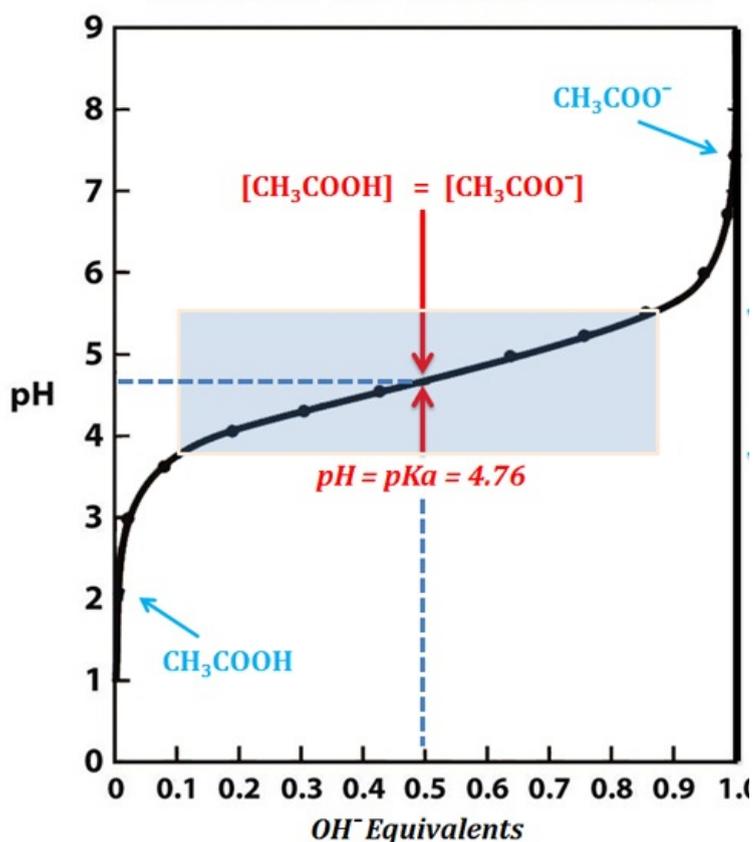
R: Devem ser utilizados ácidos ou bases fracos. O uso de ácidos ou bases fortes teria como consequência a prevalência quase absoluta do produto da ionização (espécie conjugada), não sendo possível uma situação na qual as concentrações dos dois componentes do par conjugado sejam semelhantes.

c) pH da solução tampão;

R: O pH da solução determina a proporção entre os dois componentes do par conjugado. Em pH próximo ao pKa do ácido utilizado, ácido e base conjugada terão concentrações semelhantes, o que permite o efeito tampão.

4) Esquematize a curva de titulação de 1 L de uma solução de 0,1 M de ácido acético pH 1, com uma solução de 10 M NaOH, colocando pH (eixo y) em função de volume de base adicional (eixo x). Indicar os pontos na titulação (volumes de NaOH) em que o pH equivale ao pKa do ácido acético.

Titration Curve of Acetic Acid



Obs: o eixo x está em equivalentes nesse esquema. Nesse exercício, 1 equivalente é igual a 10 mL de NaOH 10 M.

5) Indique como se pode preparar 1 L de um tampão a pH = 5,0, capaz de manter o pH estável com adição de 10 mL de HCl 0,1 M, dispondo-se das soluções: 1 M HCl, 1 M ácido acético e 1 M NaOH.

R: Misturar as soluções de ácido acético e NaOH de forma a obter ácido acético e acetato na proporção determinada pelo pH desejado para a solução tampão.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

$$5 = 4,76 + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{0,26} = 1,82$$

Se 1 L da solução tampão precisa se manter estável mesmo com adição de 10 mL de HCl 0,1 M, a concentração da base conjugada precisa ser de pelo menos 0,001 M (que será aproximadamente a concentração final de H⁺ adicionada a partir do HCl).

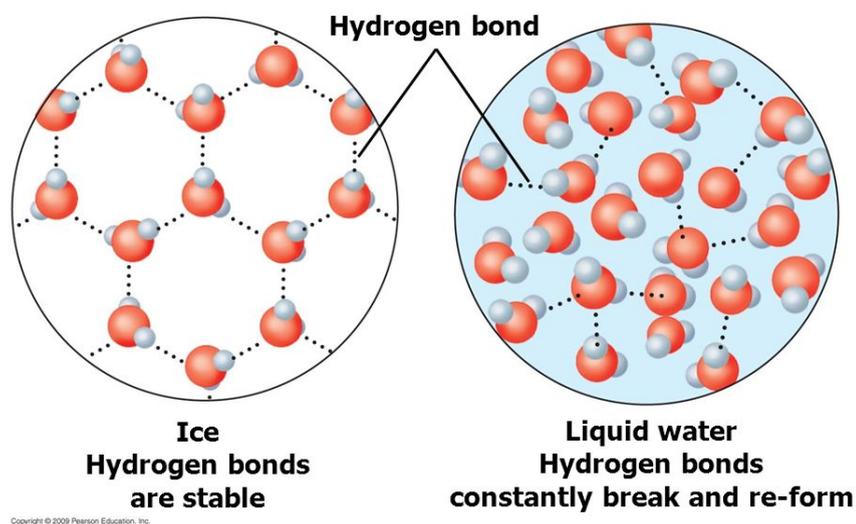
$$[\text{A}^-] = 0,001 \text{ M e } \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{0,26} = 1,82$$

$$[\text{HA}] = 0,00055 \text{ M}$$

Partindo somente de HA 1 M, podemos misturar 1,55 mL de HA 1 M e 0,55 mL de NaOH 1 M e completar para 1 L de solução.

Obs: Esses cálculos são referentes ao tampão com menor concentração possível. Tampões que utilizam maiores quantidades de HA e NaOH, mas que mantêm a mesma proporção, também podem ser utilizados.

6) Desenhe a estrutura do gelo, mostrando pontes de hidrogênio entre moléculas de água. O que acontece quando o gelo derrete? Porque a água líquida à 4 °C é mais densa do que o gelo à 0 °C?



R: As ligações de hidrogênio explicam o fato de a água em estado sólido ter menor densidade em comparação ao estado líquido. No estado sólido, as ligações de hidrogênio são mais estáveis e rígidas (com menor movimentação das moléculas) e resultam em uma geometria específica da disposição das moléculas, com maiores espaços vazios entre elas. Dessa forma, uma mesma quantidade de moléculas de água ocupa maior volume no estado sólido em comparação ao estado líquido.

7) Discuta as propriedades de água em comparação a outros solventes e a outras moléculas pequenas.

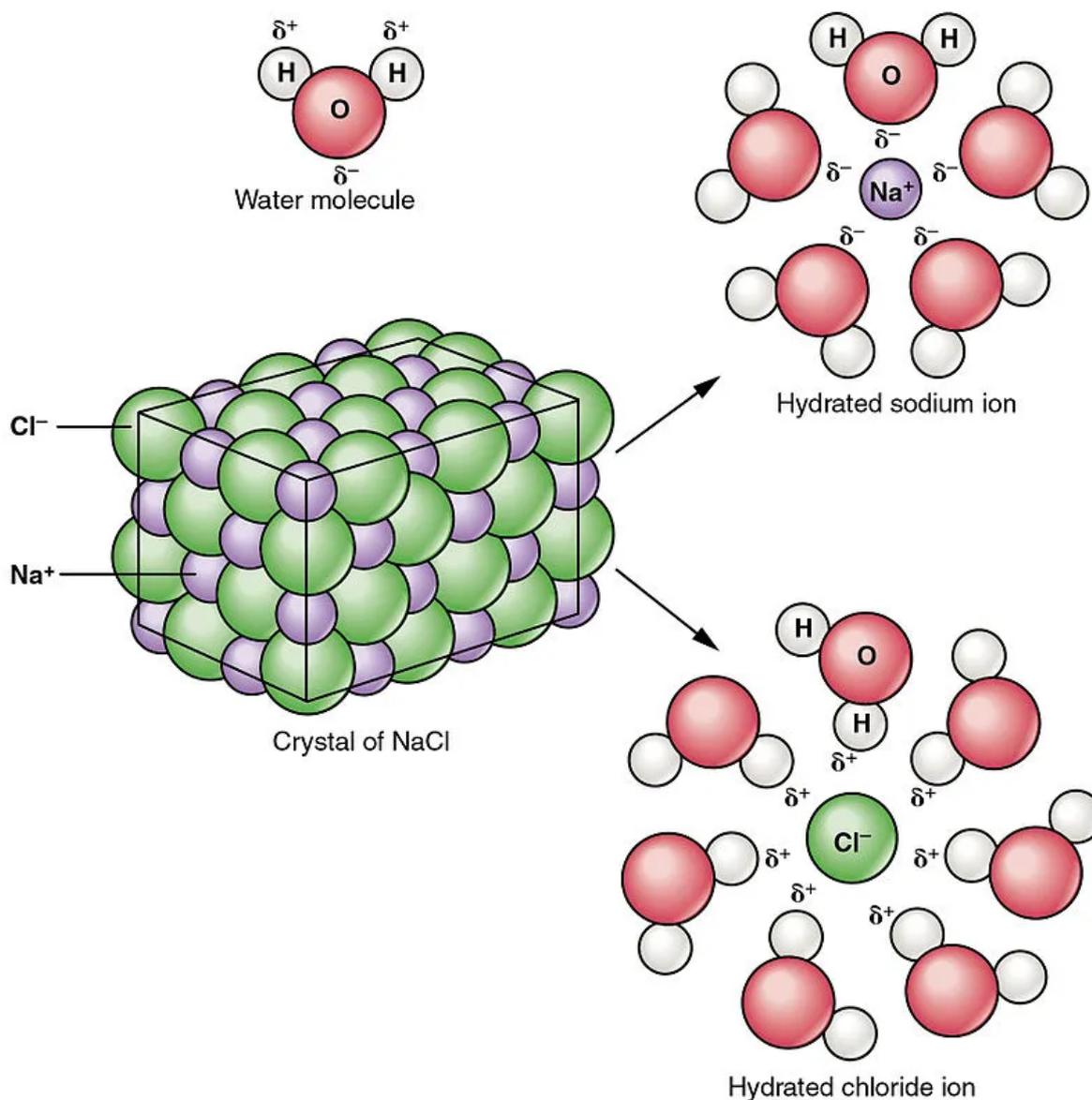
R: A polaridade e capacidade de formação de ligações de hidrogênio resulta nas propriedades excepcionais da água em comparação a outros solventes e moléculas pequenas. A formação de ligações de hidrogênio e água e solutos moleculares e a interação entre os dipolos da molécula de água e íons permitem a dissolução de uma grande variedade de substâncias.

O estado líquido da água a temperatura ambiente, mesmo se tratando de uma molécula tão pequena, é explicado pelas ligações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas fortes o suficiente para estabilizar a substância em seu estado líquido.

As ligações de hidrogênio também explicam o fato de a água em estado sólido ter menor densidade em comparação ao estado líquido. No estado sólido, as ligações de hidrogênio são mais estáveis e rígidas (com menor movimentação das moléculas) e resultam em uma geometria específica da disposição das moléculas, com maiores espaços vazios entre elas.

Dessa forma, uma mesma quantidade de moléculas de água ocupa maior volume no estado sólido em comparação ao estado líquido.

8) Desenhe a estrutura do NaCl no estado sólido e no estado aquoso, neste último, destaque suas interações com água.



R: Em solução aquosa de NaCl temos interações do tipo íon-dipolo entre as moléculas de água e os íons Na^+ e Cl^- . Na^+ interage com as cargas parciais negativas da molécula de água, na região mais próxima do átomo de oxigênio, enquanto Cl^- interage com as cargas parciais positivas, na região mais próxima dos átomos de hidrogênio.

9) Discuta como o sistema “tampão” do sangue mantém o pH estável em condições de acidose e de alcalose.

R: O tamponamento do sangue ocorre a partir de um sistema tampão bicarbonato, mantido por ácido carbônico (que rapidamente se decompõe em CO_2) e sua base conjugada, íon bicarbonato. Dessa forma, o aumento do pH é compensado pela formação de bicarbonato a partir de CO_2 , enquanto a diminuição do pH é compensada pela formação de CO_2 a partir de bicarbonato. O controle da concentração de CO_2 , a partir da respiração, é fundamental para o funcionamento do

sistema. Em situação de acidose, o aumento da frequência respiratória acaba por eliminar CO₂ com maior velocidade, deslocando o equilíbrio do sistema da direção de consumo de bicarbonato e H⁺, resultando em um aumento do pH. Em situação de alcalose, uma menor frequência respiratória acaba por aumentar a concentração de CO₂, deslocando o equilíbrio da direção de formação de bicarbonato e H⁺.

Tampão Bicarbonato

