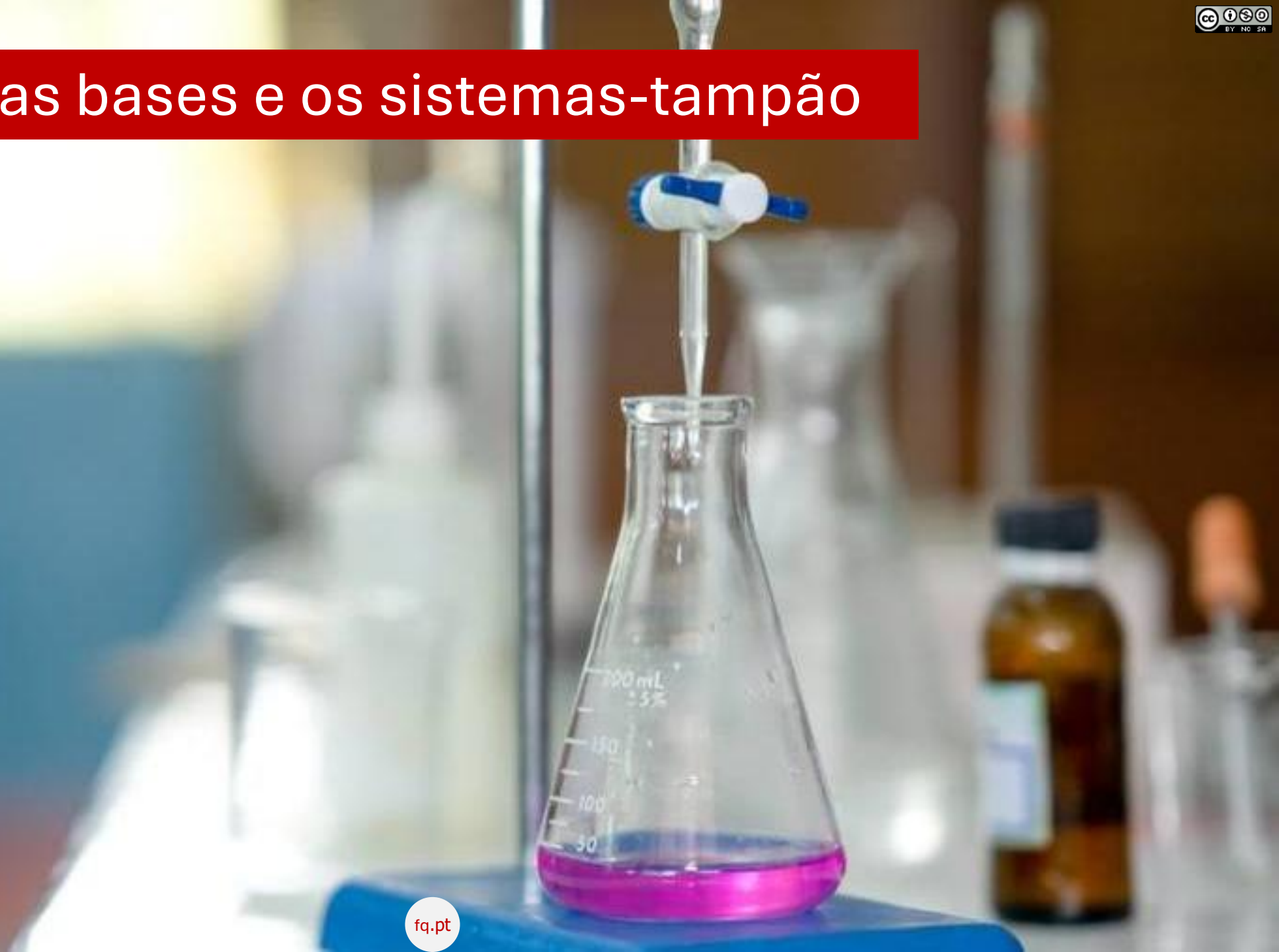


Os ácidos, as bases e os sistemas-tampão



Essencial

- Explicar o significado de grau de ionização de ácidos e bases e relacionar as constantes de acidez e de basicidade com o grau de ionização, e interpretar as propriedades básicas ou ácidas de uma solução de um sal com base na hidrólise de iões.

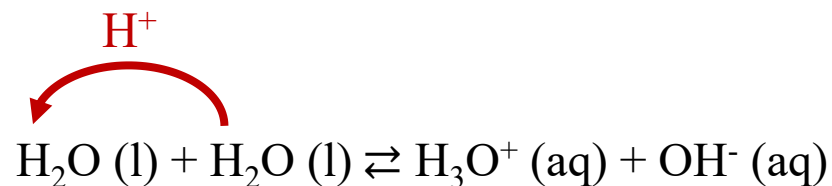
Palavras-chave

- Produto iónico da água.
- pH.
- Titulação ácido-base.
- Ionização.
- Grau de ionização.
- Hidrólise de sais.
- Sistema-tampão.



Autoionização da água

Como a água é uma substância **anfotérica**, acontece a **autoionização** da água (ou **autoprotólise** da água):



Isto quer dizer que **em qualquer água há sempre íons hidrônio, H_3O^+ , e hidróxido, OH^- .**

A constante de equilíbrio é neste caso chamada **produto iônico da água, K_w** :

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

$$K_w = 1,012 \times 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Este **equilíbrio é muito pouco extenso**.

A reação de autoionização da água é **endotérmica**, por isso o valor de K_w aumenta com o aumento de temperatura.

Relação entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e pH

O pH é uma medida da concentração do ião **hidrónio**, H_3O^+ , numa solução e é calculado pela expressão:

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

e, por isso:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Relação entre $[\text{HO}^-]$ e pOH

Da mesma forma, o pOH é uma medida da concentração do ião **hidróxido**, HO^- , numa solução:

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

e, por isso:

$$[\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Relação entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$

Na água

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

então, $\text{pH} = \text{pOH}$

À temperatura de 25 °C:

$$K_w = 1,012 \times 10^{-14}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,006 \times 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,006 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6,997$$

$$\text{pOH} = 6,997$$

À temperatura de 25 °C, $\text{pH} + \text{pOH} = 13,99 \simeq 14$

Relação entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$

Numa solução aquosa, as concentrações dos iões hidrónio e hidróxido são inversamente proporcionais!

Como a relação $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = \text{constante}, K_w$, para uma dada temperatura, se:

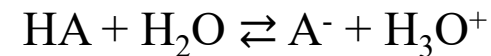
$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \Rightarrow \text{Solução ácida} \quad \Rightarrow \text{pH} < \text{pOH}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \Rightarrow \text{Solução neutra} \Rightarrow \text{pH} = \text{pOH}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \quad \Rightarrow \text{Solução básica} \Rightarrow \text{pH} > \text{pOH}$$

Constante de acidez, K_a

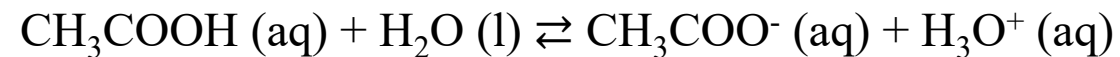
No caso de uma reação incompleta de um ácido:



A constante de equilíbrio, chamada **constante de acidez**, K_a , do ácido é:

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

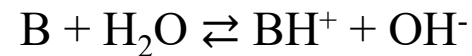
Exemplo:



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_e [H_3O^+]_e}{[CH_3COOH]_e}$$

Constante de basicidade, K_b

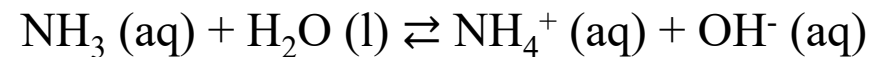
No caso de uma reação incompleta de uma base:



a **constante de basicidade**, K_b , da base é igual a:

$$K_b = \frac{[BH^+]_e [OH^-]_e}{[B]_e}$$

Exemplo:



$$K_b = \frac{[NH_4^+]_e [OH^-]_e}{[NH_3]_e}$$

Titulação ácido-base

Uma reação ácido-base pode ser usada para **conhecer a concentração de uma solução** (ácida ou alcalina) **através da reação com outra solução** (alcalina ou ácida): isto é uma **titulação ácido-base**.

Numa titulação há 3 aspetos a considerar:

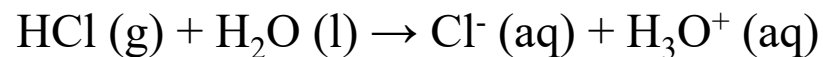
1. A **reação química deve ser bem conhecida**, ou seja, conhecer os reagentes, os produtos e a estequiometria da reação. A reação deve ser **completa e rápida**.
2. Há necessidade da **medição rigorosa de volumes** (das soluções envolvidas) **e de massas** (de substâncias a usar na preparação de soluções usadas).
3. Tem de existir a capacidade de **detetar uma alteração de uma propriedade** (física ou química) **para determinar o ponto de equivalência ou o ponto final da titulação**.

Titulação ácido-base

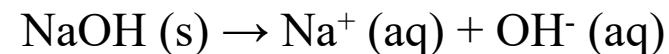
Exemplo:

Neutralização de HCl com NaOH:

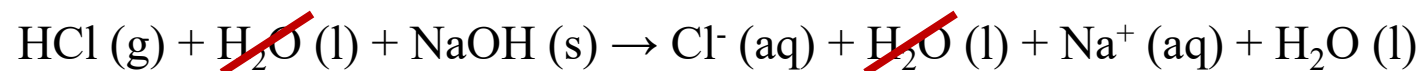
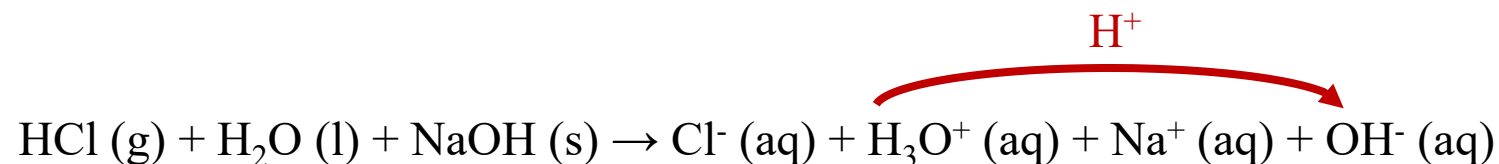
Solução ácida:



Solução básica:



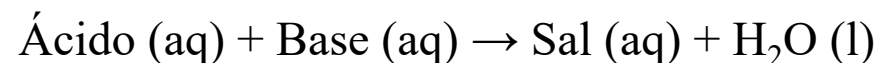
Mistura:



Resultado final:



Reação genérica:



Curvas de titulação ácido-base

A curva de titulação ácido-base representa a **variação do pH da solução de concentração desconhecida (titulado)** em função do volume adicionado da **solução de concentração conhecida (titulante)** adicionado a partir da bureta.

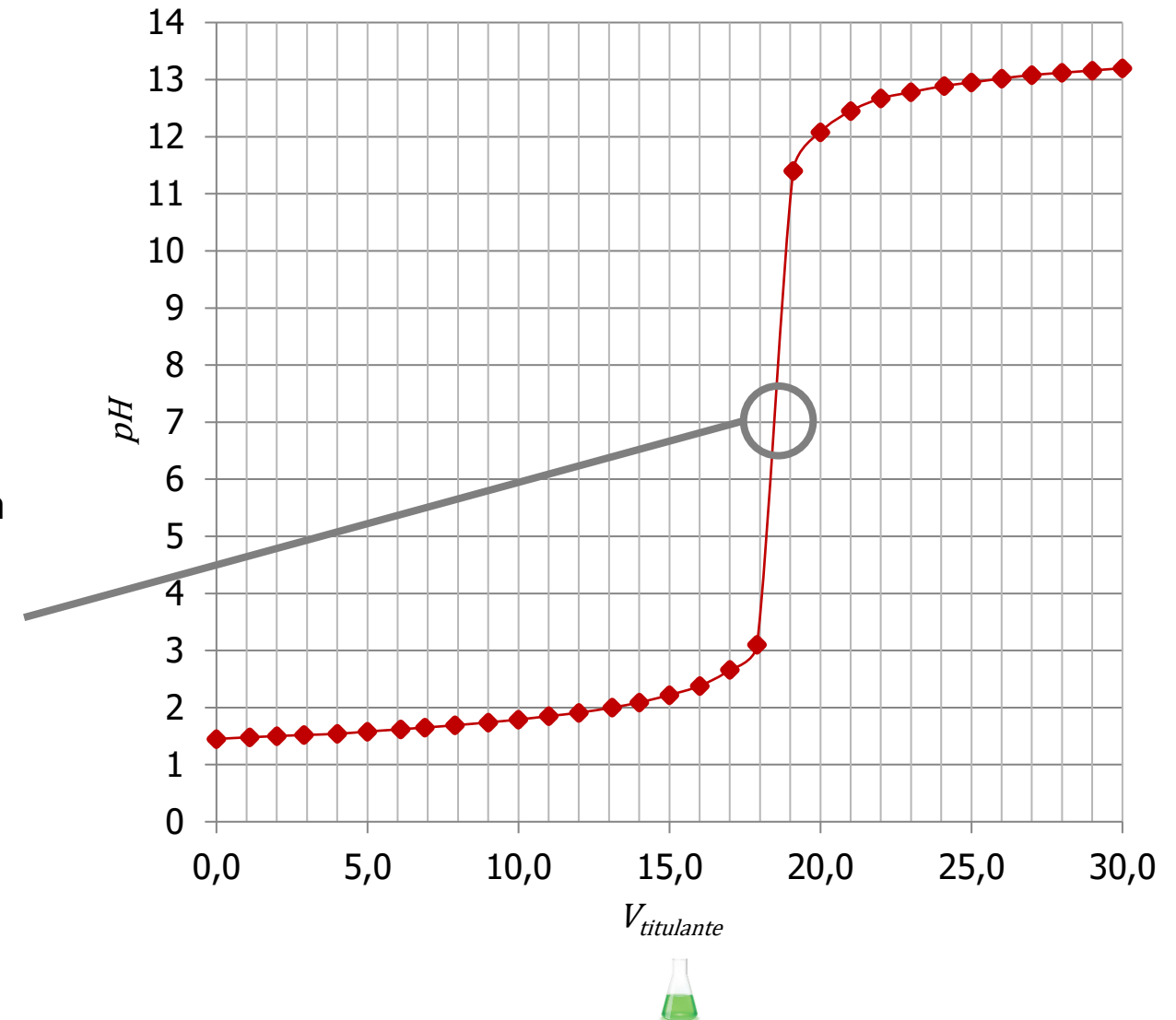
Neste exemplo a solução inicial é ácida (titulado) e o titulante é uma solução básica.

O **ponto de equivalência** é o ponto de inflexão da curva de titulação.

Diferentes combinações

ácido/base + fraco(a)/forte

resultam em diferentes curvas de titulação.



Ponto final

Na prática, **é difícil detetar exatamente o ponto de equivalência, sendo detetado o ponto final** através de uma **variação brusca de uma propriedade física ou química da solução resultante.**

(Erro de titulação: é a menor diferença possível entre o ponto de equivalência e o ponto final)

A deteção do ponto final pode ser realizado através:

Indicador colorimétrico de ácido-base.



Medidor de pH – método potenciométrico.

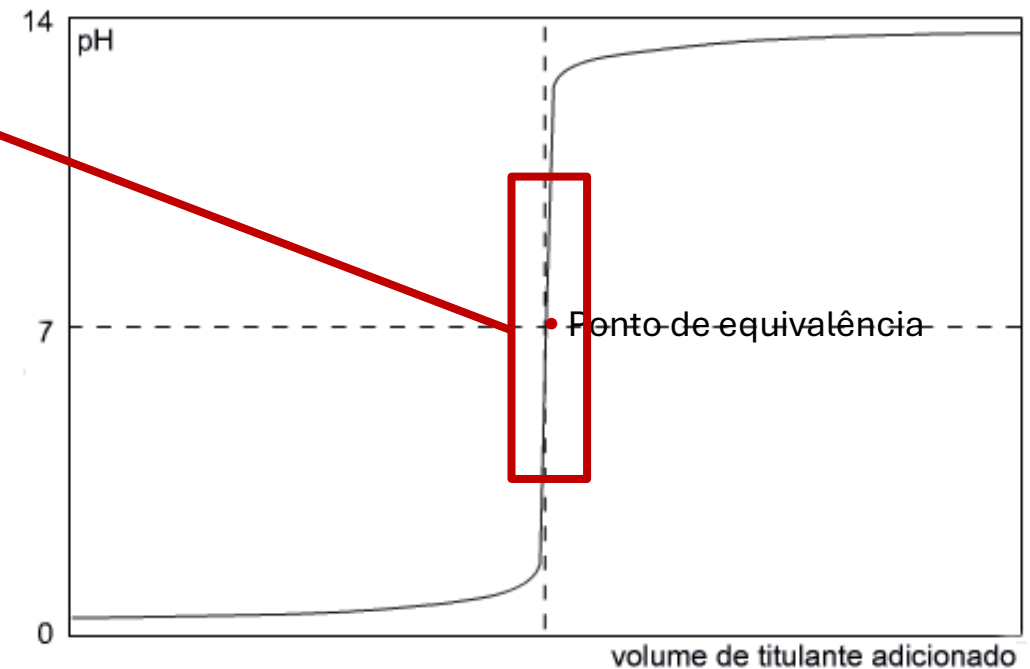


Seleção de um indicador

A zona de viragem do indicador (zona de pH em que há alteração da sua cor) **deve estar na zona de variação brusca do pH que ocorre perto do ponto de equivalência.**

Normalmente, o **indicador adequado é aquele cuja zona de viragem contém o ponto de equivalência.**

Quanto mais estreita for a zona de viragem de um indicador, mais adequada é a sua utilização.



[[Indicadores ácido-base](#)]

[Figura adaptada a partir da simulação [Acid-base Indicators Simulation](#)]

Material para a titulação

- 1 Balão volumétrico (para preparação do **titulante**)
- 2 Suporte universal
- 3 Suporte para buretas
- 4 Bureta (para o **titulante**)
- 5 Funil (para transferir o titulante para a bureta)
- 6 Erlenmeyer / 7 Gobelé (para o **titulado**)
- 8 Pipeta para medir o volume de titulado a usar
- 9 Indicador ácido-base / 10 Medidor de pH

Também poderá ser necessário uma balança na preparação da solução de titulante, se esta for preparada a partir de uma substância sólida.



Titulação

Para realizar a titulação é necessário:

A solução titulada

(colocada no Erlenmeyer ou gobelé)
(o volume é medido com pipeta);

A solução titulante,

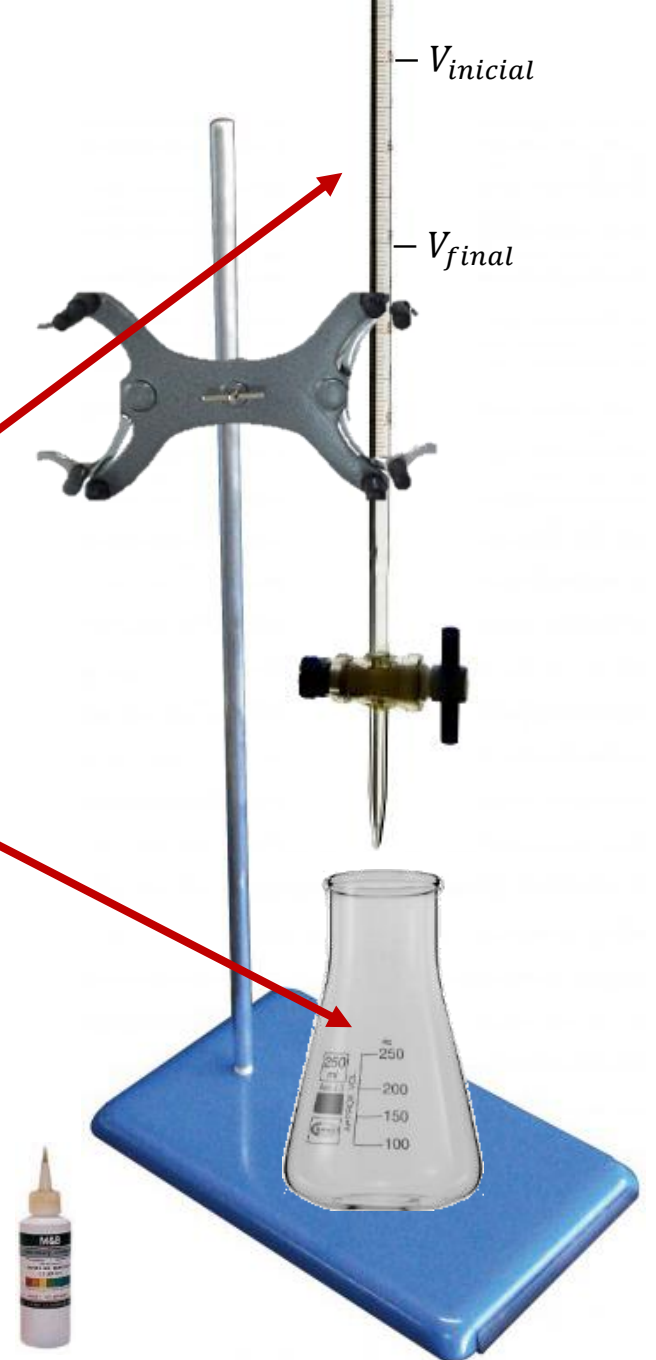
de concentração conhecida

(é transferida para a bureta)
(o volume usado irá ser medido no final: $V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$);

Um método de saber que se atingiu o ponto de equivalência

(um indicador ácido-base, por exemplo).

A mistura que se obtém após a adição do titulante deve ser permanentemente homogeneizada por agitação (pode ser usado um agitador magnético).



Titulação

Adiciona-se a solução **titulante** (na bureta) à solução do **titulado** (no Erlenmeyer) até se atingir o **ponto de equivalência**.

Ponto de equivalência

O ponto de equivalência atinge-se quando as quantidades de ácido e de base estão nas proporções estequiométricas:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$$

Para ácidos e bases monopróticos pode-se escrever simplesmente

$$n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$$

[Titrations]



Cálculos da titulação

Objetivo: calcular $c_{\text{ácido}}$ (o titulado)

O que sabemos do titulado:

$V_{\text{ácido}}$ a titular no Erlenmeyer

O que sabemos do titulante:

c_{base} preparada por nós

V_{base} gasta até ao **ponto final***

Por isso sabemos n_{base} gasta

$$n_{\text{base}} = c_{\text{base}} V_{\text{base}}$$

Como a titulação foi concluída no **ponto final**** : $n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$

Então é possível calcular $c_{\text{ácido}} = \frac{n_{\text{ácido}}}{V_{\text{ácido}}}$

* O ponto final não é o ponto de equivalência, mas é o valor experimental determinado.

** Este cálculo é para uma estequiometria ácido monoprótico-base monoprótica.



Sal que origina uma solução aquosa neutra

Se o sal for constituído por um catião e um anião que são pares de **base e ácido fortes**, a solução será **neutra**.

Exemplo: o sal NaCl, que em solução aquosa se dissocia nos iões Na^+ e Cl^- .

Na^+ é o catião da base forte NaOH.

Cl^- é a anião do ácido forte HCl.



(Na^+ é o ácido conjugado de NaOH)

(Cl^- é a base conjugada de HCl)

Nenhum dos iões reage com a água.

O sal NaCl não altera o pH da água.

Outros exemplos: KBr, NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Sal que origina uma solução aquosa ácida

Se o sal for constituído por um **catião de uma base fraca** e um **anião de um ácido forte**, a solução será **ácida**.

Exemplo: o sal NH_4Cl , que em solução aquosa se dissocia nos iões NH_4^+ e Cl^- .

NH_4^+ é o catião da base fraca NH_3 .

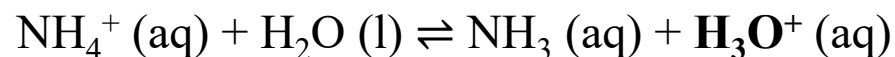
Cl^- é a anião do ácido forte HCl .



(NH_4^+ é o ácido conjugado de NH_3)

(Cl^- é a base conjugada de HCl)

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \times 10^{-10}$$



Este equilíbrio contribui para o aumento da $[\text{H}_3\text{O}^+]$ pelo que o sal NH_4Cl origina uma **solução aquosa ácida**.

Outros exemplos: NH_4Br , NH_4Cl , $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Sal que origina uma solução aquosa básica

Se o sal for constituído por um **catião de uma base forte** e um **anião de um ácido fraco**, a solução será **básica**.

Exemplo: o sal NaCH_3COO , que em solução aquosa se dissocia nos iões Na^+ e CH_3COO^- .

Na^+ é o catião da base forte NaOH .

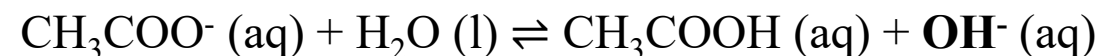
CH_3COO^- é a anião do ácido fraco CH_3COOH .



(Na^+ é o ácido conjugado de NaOH)

(CH_3COO^- é a base conjugada de CH_3COOH)

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 5,6 \times 10^{-10}$$



Este equilíbrio contribui para o aumento da $[\text{OH}^-]$ pelo que o sal NaCH_3COO origina uma **solução aquosa básica**.

Outros exemplos: NaNO_2 , KF , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Sal que origina uma solução aquosa... ácida ou neutra?

Se o sal for constituído por um **catião e um anião que são pares de base e ácido fracos**, o pH da solução depende dos valores das constantes K_a e K_b dos catiões e aniões respetivos!

Se:

K_a (catião) > K_b (anião) $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow$ solução ácida!

K_a (catião) = K_b (anião) $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow$ solução neutra!

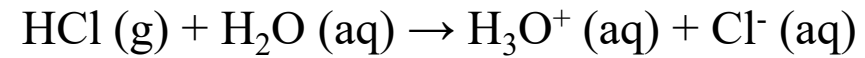
K_a (catião) < K_b (anião) $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow$ solução básica!

Ionização

A **ionização** é a formação de íons a partir de estruturas moleculares.

Exemplo:

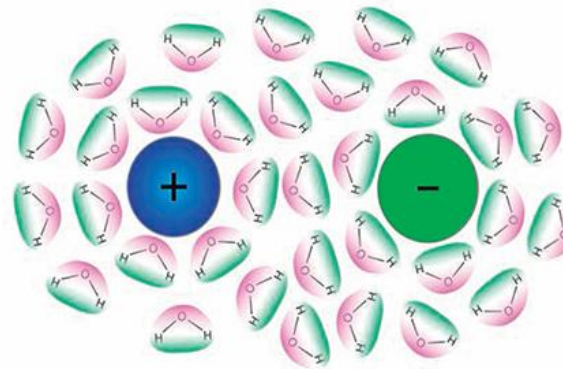
Dissolução do HCl (g) em água:



molécula

íons solvatados*

* **Solvatação:** íons do solvente envolvem um íon.

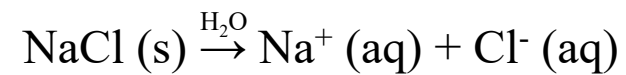


Dissociação

A **dissociação** é a separação de íons já existentes (em estruturas iônicas).

Exemplo:

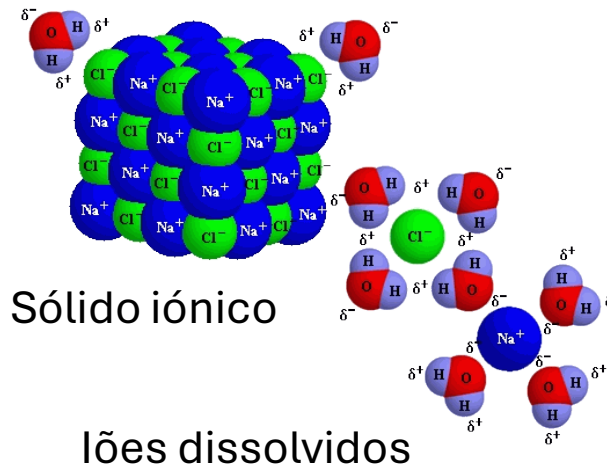
Dissolução do NaCl (s) em água:



estrutura
iônica

ião

ião



Grau de ionização

O grau de ionização, α , representa a percentagem de moléculas que se ionizaram:

$$\alpha = \frac{n_{\text{ionizadas}}}{n_{\text{inicial}}}$$

em que:

α - grau de ionização

$n_{\text{ionizadas}}$ – quantidade de moléculas ionizadas

n_{inicial} – quantidade de moléculas dissolvidas

O grau de ionização varia entre 0 e 1 (ou 0 e 100%).

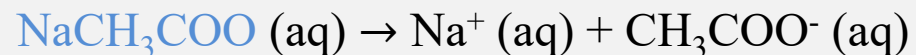
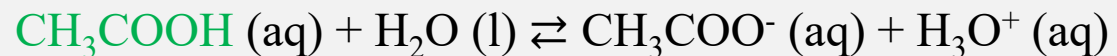
Sistema-tampão

Um sistema-tampão é uma solução que, mesmo após a adição de pequenas quantidades de ácido ou de base, mantém o seu pH.

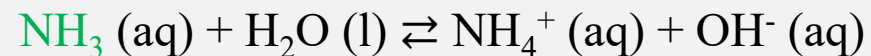
Como se consegue fazer isso?

Exemplos:

Ácido fraco + sal com o mesmo anião do ácido



Base fraca + sal com o mesmo catião da base



Essencial

- Explicar o significado de grau de ionização de ácidos e bases e relacionar as constantes de acidez e de basicidade com o grau de ionização, e interpretar as propriedades básicas ou ácidas de uma solução de um sal com base na hidrólise de iões.
-

Palavras-chave

- Produto iónico da água.
 - pH.
 - Titulação ácido-base.
 - Ionização.
 - Grau de ionização.
 - Hidrólise de sais.
 - Sistema-tampão.
-

Bibliografia

- “Aprendizagens Essenciais – Química – 12º ano”, Ministério da Educação, 2018.
- D. Reger, S. Goode, E. Mercer, “Química: Princípios e Aplicações”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2010.
- C. Cunha, C. C. Silva, “Química em reação 12”, Porto Editora, Porto, 2023.