

# Equilíbrio Ácido-Base

Gabriel Braun



<b>3H.1 A escala de pH</b>	<b>1</b>
3H.1a A troca de prótons entre moléculas de água	1
3H.1b O pH e o pOH de soluções	1
3H.1c O pH das soluções muito diluídas	3
<b>3H.2 Os ácidos e bases fracos</b>	<b>3</b>
3H.2a O pH das soluções de ácidos fracos	3
3H.2b O pH das soluções de bases fracas	4
3H.2c A gangorra da conjugação	5
3H.2d O pH das soluções de sais	5
<b>3H.3 Os ácidos e bases polipróticos</b>	<b>8</b>
3H.3a O pH das soluções de ácido polipróticos	8
3H.3b O pH das soluções de sais de anfipróticos	8
3H.3c As concentrações de solutos	9
3H.3d O pH e a composição	10

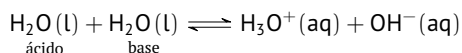
## 3H.1 A escala de pH

A escala de pH da concentração do íon hidrônio é usada nas diversas áreas da química, biologia, medicina e indústria, e é essencial conhecer sua definição e importância.

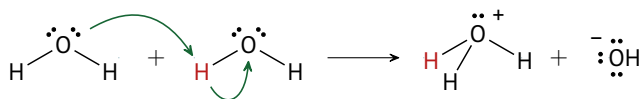
### 3H.1a A troca de prótons entre moléculas de água

Uma importante consequência das definições de Brønsted de ácidos e bases é que a mesma substância pode funcionar como ácido e como base. Por exemplo, você viu que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (como HCl ou HCN) para formar um íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Logo, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton a uma base (como  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{NH}_3$ ) e tornar-se um íon  $\text{OH}^-$ . Assim, a água é, também, um ácido. Portanto, a água é **anfiprótica**, isto é, ela pode agir como doadora e como aceitadora de prótons.

A transferência de prótons entre moléculas de água ocorre até mesmo em água pura, com uma molécula agindo como doador de prótons e outra como aceitadora de prótons:



Mais detalhadamente, a reação direta, mostrada com as setas curvas que ilustram como os elétrons migram e o íon hidrogênio transferido sinalizado em destaque, é



A reação é muito rápida em ambas as direções, e o equilíbrio está sempre presente na água e em suas soluções. Em cada copo de água, prótons dos átomos de hidrogênio migram incessantemente de uma molécula para outra. Esse tipo de reação, em que uma molécula transfere um próton para outra molécula idêntica, é chamado de **autoprotólise**.

A constante de equilíbrio da reação de autoprotólise é:

$$K_w = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{OH}^-})}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Em soluções diluídas em água, o solvente está quase puro, logo sua atividade pode ser considerada como igual a  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . A expressão resultante é chamada de constante de autoprotólise da água e é escrita como  $K_w$ :

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

Como vimos no Tópico 3G, a atividade de um soluto X em uma solução diluída é aproximadamente igual à concentração molar relativa à concentração molar padrão,  $[X]/c^\circ$ , com  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , logo uma forma prática dessa expressão é:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (3\text{H.1})$$

em que  $[X]$  é o valor numérico da concentração molar em mols por litro, sem as unidades.

Em água pura, em  $25^\circ\text{C}$ , as concentrações molares de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são iguais a  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  (o líquido é eletricamente neutro). Portanto, em  $25^\circ\text{C}$  (a única temperatura usada aqui, a menos que seja afirmado o contrário):

$$K_w = (10^{-7}) \times (10^{-7}) = 10^{-14}$$

As concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são muito pequenas em água pura, o que explica por que a água pura é tão má condutora de eletricidade.

Quando a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  é aumentada com a adição de ácido, a concentração de  $\text{OH}^-$  decresce imediatamente, para manter o valor de  $K_w$ . Alternativamente, quando a concentração de  $\text{OH}^-$  é aumentada com a adição de base, a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminui. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  como uma gangorra: quando uma sobe, a outra desce.

*Nas soluções em água, as concentrações dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise. Se uma concentração aumenta, a outra diminui para manter o valor de  $K_w$ .*

### 3H.1b O pH e o pOH de soluções

Uma dificuldade em descrever quantitativamente as concentrações de ácidos e bases é que a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  pode variar em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções, pode ser maior do que  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e, em outras, menor do que  $10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ . Os químicos evitam a dificuldade de lidar com essa faixa extensa de valores indicando a concentração do íon hidrônio em termos do **pH** da solução, isto é, o logaritmo negativo (na base 10) da atividade do íon hidrônio:

$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

Para soluções suficientemente diluídas para serem tratadas como ideais, a expressão é simplificada como:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3\text{H.2})$$

Assim, o pH da água pura em 25 °C, na qual a concentração dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  é  $10^{-7}$ , é:

$$\text{pH} = -\log_{10}(10^{-7}) = 7$$

O sinal negativo na definição do pH significa que, quanto maior for a concentração molar de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , menor será o pH. Uma mudança de uma unidade de pH significa que a concentração dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  varia 10 vezes. É importante lembrar que:

- O pH de uma solução básica é maior do que 7.
- O pH de uma solução neutra, como a água pura, é 7.
- O pH de uma solução ácida é menor do que 7.

A maior parte das soluções usadas em química está na faixa de pH entre 0 e 14, mas valores fora dessa faixa são possíveis.

#### PONTO PARA PENSAR

Um pH pode ser negativo? Se sim, o que isso significaria?

O pH aproximado de uma solução em água pode ser estimado com rapidez com um papel indicador universal, que muda de cor em diferentes valores de pH. Medidas mais precisas são feitas com um *medidor de pH*. Este instrumento é um voltímetro ligado a dois eletrodos que mergulham na solução. A diferença de potencial elétrico nos eletrodos é proporcional ao pH (como será explicado no Tópico 3L). Logo, como a escala do medidor está calibrada, o pH pode ser lido diretamente.

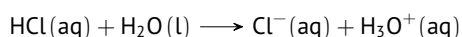
#### EX. 3H.1 Cálculo do pH de uma solução de ácido forte

Considere uma solução  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico, HCl.

**Calcule** o pH da solução.

**Etapa 1.** Encontre a razão molar entre o  $\text{H}_3\text{O}^+$  e o HCl.

Como o HCl é um ácido forte, ele ioniza quase completamente em água para dar íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



**Etapa 2.** Calcule a concentração de hidrônio a partir da concentração de soluto.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 3.** Calcule o pH.

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

$$\text{pH} = -\log(0,02) = 1,7$$

Muitas expressões quantitativas que envolvem ácidos e bases são extremamente simplificadas quando usamos logaritmos. A quantidade  $\text{pX} = -\log_{10} X$  é uma generalização de pH. Por exemplo, pOH é definido como

$$\text{pOH} = -\log_{10}(a_{\text{OH}^-})$$

que, pela mesma razão do pH, é simplificada como

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-] \quad (3H.3)$$

O pOH é conveniente para expressar as concentrações dos íons  $\text{OH}^-$  em solução. Por exemplo, na água pura, em que a concentração dos íons  $\text{OH}^-$  é  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , o pOH é 7. Do mesmo modo, entendemos para  $\text{pK}_w$ , que

$$\text{pK}_w = -\log_{10} K_w = 14 \quad (3H.4)$$

Os valores de pH e pOH de uma solução aquosa estão relacionados. Para encontrar a relação, comece com a Eq. 3H.1 para a constante de autoprotólise da água e tome os logaritmos dos dois lados. O resultado é:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \quad (3H.5)$$

Essa equação mostra que o pH e o pOH de uma solução têm valores complementares: se um aumenta, o outro diminui, para que a soma permaneça constante. Como  $\text{pK}_w = 14$  em 25 °C, nesta temperatura:

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

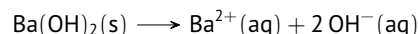
#### EX. 3H.2 Cálculo do pH de uma solução de hidróxido de metal

Considere uma solução  $0,003 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de bário.

**Calcule** o pH da solução.

**Etapa 1.** Encontre a razão molar entre o íon hidróxido e o hidróxido de bário.

Como o bário é um metal alcalino-terroso, o  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dissocia quase completamente em água para dar íons  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ .



**Etapa 2.** Calcule a concentração de íons hidróxido a partir da concentração de soluto.

$$[\text{OH}^-] = 2 \times (0,003 \text{ mol L}^{-1}) = 0,006 \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 3.** Calcule o pOH.

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

$$\text{pOH} = -\log(0,006) = 1,2$$

**Etapa 4.** Calcule o pH.

De  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$ ,

$$\text{pH} = 14 - 1,2 = 12,8$$

A escala de pH é usada para indicar a concentração molar dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Um pH maior que 7 indica que a solução é básica e um pH menor que 7 indica que ela é ácida.

## 3H.1c O pH das soluções muito diluídas

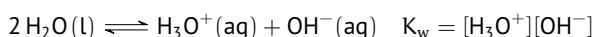
Suponha que você tivesse de estimar o pH de uma solução  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de HCl. Se você usasse as técnicas vistas anteriormente para calcular o pH a partir da concentração do ácido inicial, encontraria um pH igual a 8. Esse valor, entretanto, é absurdo, porque ele está além da neutralidade, do lado básico, ainda que HCl seja um ácido! Em concentrações muito baixas de ácido, o fornecimento de íons hidrônio pela autoprotólise da água é comparável ao proveniente da concentração muito baixa de HCl, e ambos devem ser levados em conta.

**EX. 3H.3** Cálculo do pH de uma solução muito diluída de ácido forte

Considere uma solução  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ .

Calcule o pH da solução.

**Etapa 1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio.



**Etapa 2.** Elabore uma tabela de equilíbrio.

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$
início	$2 \times 10^{-7}$	$10^{-7}$
reação	$-x$	$-x$
equilíbrio	$2 \times 10^{-7} - x$	$10^{-7} - x$

**Etapa 3.** Insira os valores da tabela na expressão do  $K_w$ .

$$K_w = 10^{-14} = (2 \times 10^{-7} - x)(10^{-7} + x)$$

Resolvendo a equação do segundo grau para  $x$  obtemos:

$$x = 3,8 \times 10^{-8} \text{ ou } x = 2,6 \times 10^{-7}$$

Como as concentrações têm de ser positivas,  $x < 1 \times 10^{-7}$ . Selecione  $x = 3,8 \times 10^{-8}$  como a solução.

**Etapa 4.** Calcule a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

De  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-7} - x$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (2 \times 10^{-7}) - (3,8 \times 10^{-8}) = 1,62 \times 10^{-7}$$

**Etapa 5.** Calcule o pH.

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

$$\text{pH} = -\log(1,62 \times 10^{-7}) = 6,8$$

*Em soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes, o pH é afetado significativamente pela autoprotólise da água.*

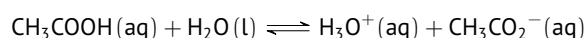
## 3H.2 Os ácidos e bases fracos

Soluções de ácidos diferentes com a mesma concentração podem não ter o mesmo pH. Por exemplo, o pH de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl é 1, mas o pH de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  é próximo de 3. Isto é, a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  na solução de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  é menor do que na solução de HCl.

Do mesmo modo, a concentração de  $\text{OH}^-$  é menor em uma solução de  $\text{NH}_3$  do que em uma solução de NaOH de mesma concentração. A explicação é que, em água,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  não está completamente desprotonado e  $\text{NH}_3$  não está completamente protonado. Portanto, o ácido acético e a amônia são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca.

## 3H.2a O pH das soluções de ácidos fracos

Um indicador da força de um ácido ou uma base é a magnitude da constante de equilíbrio da transferência de prótons para ou do solvente. Por exemplo, para o ácido acético em água,



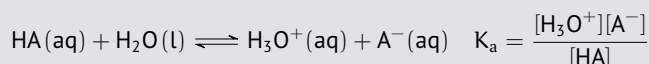
a constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-})}{(a_{\text{CH}_3\text{COOH}})(a_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Como as únicas soluções que estamos examinando são diluídas e a água é quase pura, a atividade de  $\text{H}_2\text{O}$  pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de **constante de acidez**,  $K_a$ . A aproximação de substituir as atividades das espécies de soluto pelos valores numéricos das concentrações molares permite expressar a constante de acidez do ácido acético como:

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

O valor experimental de  $K_a$  para o ácido acético, em  $25^\circ\text{C}$ , é  $1,8 \times 10^{-5}$ . Esse valor pequeno indica que só uma pequena parte das moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  doa seus prótons quando dissolvida em água. Em geral, a constante de acidez de um ácido HA é:



As constantes de acidez são comumente registradas na forma de seus logaritmos negativos. Por definição:

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a \quad (3H.6)$$

Quanto mais fraco for o ácido, menor é o valor de  $K_a$  e maior é o valor de  $\text{p}K_a$ . Por exemplo, o  $\text{p}K_a$  do ácido tricloro-acético é 0,5 e o do ácido acético, um ácido muito mais fraco, está próximo de 5.

Para calcular o pH de uma solução de um ácido fraco, você pode usar uma tabela de equilíbrio como a apresentada no Tópico 3G. O cálculo também permite prever o **grau de desprotonação**, isto é, a fração de moléculas HA que estão desprotonadas em solução:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}}$$

Uma percentagem pequena de moléculas desprotonadas indica que o ácido HA é muito fraco.

**PONTO PARA PENSAR**

Como a magnitude da desprotonação de um ácido fraco pode ser afetada por sua concentração?

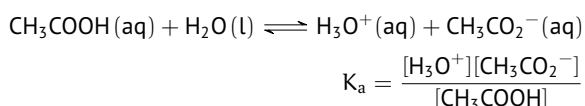
**EX. 3H.4** Cálculo do pH de uma solução de ácido fraco

Considere uma solução  $0,18 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Calcule o pH da solução.

- $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

**Etapa 1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio.



**Etapa 2.** Elabore uma tabela de equilíbrio em função do grau de desprotonação,  $\alpha$ .

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$
início	0,18	0	0
reação	$-0,18\alpha$	$+0,18\alpha$	$+0,18\alpha$
equilíbrio	$0,18(1 - \alpha)$	$0,18\alpha$	$0,18\alpha$

**Etapa 3.** Insira os valores da tabela na expressão do  $K_a$ .

$$K_a = \frac{(0,18\alpha)^2}{0,18(1 - \alpha)} = 0,18 \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

**Etapa 4.** Hipótese:  $1 - \alpha \approx 1$ .

Substituindo a hipótese na expressão de  $K_a$ :

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = 0,18 \times \alpha^2$$

Resolvendo a equação para  $\alpha$  obtemos:

$$\alpha = 0,01$$

Como  $\alpha \ll 1$  (menor que 0,05) a aproximação é válida.

**Etapa 5.** Calcule a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

De  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,18 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \alpha$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,18 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times (0,01) = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 6.** Calcule o pH.

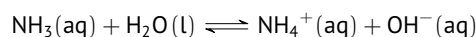
De  $\text{pH} = -\log \text{H}_3\text{O}^+$ ,

$$\text{pH} = -\log(1,8 \times 10^{-3}) = 2,74$$

Para calcular o pH de uma solução de ácido fraco, construa uma tabela de equilíbrio e use a constante de acidez.

**3H.2b O pH das soluções de bases fracas**

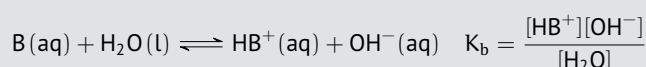
Para a transferência de prótons de uma base como a amônia em água, o equilíbrio é:



e a constante de equilíbrio, considerando a solução diluída e as atividades dos solutos como valores numéricos das concentrações molares, a **constante de basicidade**,  $K_b$ .

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

O valor experimental de  $K_b$  da amônia em água em  $25^\circ\text{C}$  é  $1,8 \times 10^{-5}$ . Esse valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de  $\text{NH}_3$  está presente como  $\text{NH}_4^+$ . Em geral, a constante de basicidade de uma base B em água é:



As constantes de basicidade são comumente registradas na forma de seus logaritmos negativos:

$$\text{p}K_b = -\log_{10} K_b \quad (3H.7)$$

Quando mais fraca for a base, menor é o valor de  $K_b$  e maior é o valor de  $\text{p}K_b$ .

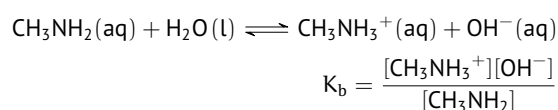
**EX. 3H.5** Cálculo do pH de uma solução de base fraca

Considere uma solução  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

Calcule o pH da solução.

- $K_b = 3,6 \times 10^{-4}$

**Etapa 1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio.



**Etapa 2.** Elabore uma tabela de equilíbrio em função do grau de protonação,  $\alpha$ .

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$\text{OH}^-$
início	0,4	0	0
reação	$-0,4\alpha$	$+0,4\alpha$	$+0,4\alpha$
equilíbrio	$0,4(1 - \alpha)$	$0,4\alpha$	$0,4\alpha$

**Etapa 3.** Insira os valores da tabela na expressão do  $K_b$ .

$$K_b = \frac{(0,4\alpha)^2}{0,4(1 - \alpha)} = 0,4 \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

**Etapa 4.** Hipótese:  $1 - \alpha \approx 1$ .

Substituindo a hipótese na expressão de  $K_b$ :

$$K_b = 3,6 \times 10^{-4} = 0,4 \times \alpha^2$$

Resolvendo a equação para  $\alpha$  obtemos:

$$\alpha = 0,03$$

Como  $\alpha \ll 1$  (menor que 0,05) a aproximação é válida.

**Etapa 5.** Calcule a concentração de  $\text{OH}^-$ .

De  $[\text{OH}^-] = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \alpha$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times (0,03) = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 6.** Calcule o pOH.

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

$$\text{pOH} = -\log(1,2 \times 10^{-2}) = 1,9$$

**Etapa 7.** Calcule o pH.

De  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$ ,

$$\text{pH} = 14 - 1,92 = 12,1$$

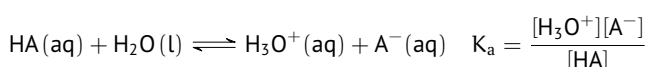
Para calcular o pH de uma solução de base fraca, construa a tabela de equilíbrio e calcule o pOH a partir do valor de  $K_b$ .

### 3H.2c A gangorra da conjugação

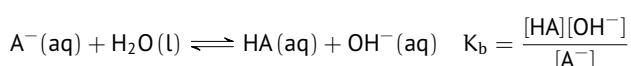
O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte, porque está quase totalmente desprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada,  $\text{Cl}^-$ , deve ser uma aceitadora de prótons extremamente fraca (mais fraca do que a água, na verdade). Reciprocamente, o ácido acético é um ácido fraco. Sua base conjugada, o íon acetato,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , deve ser um aceitador de prótons relativamente bom que forma facilmente moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  em água. Em geral:

- Quanto mais forte for o ácido, mais fraca sua base conjugada.
- Quanto mais forte for a base, mais fraco seu ácido conjugado.

Para expressar as forças relativas de um par ácido-base conjugados, considere o equilíbrio de transferência de prótons de uma ácido HA, para a qual a constante de acidez é:



O equilíbrio de transferência de prótons da base conjugada  $\text{A}^-$  em água é:



A multiplicação das constantes de equilíbrio do par ácido-base conjugado ( $K_a$  para HA e  $K_b$  para  $\text{A}^-$ ) dá:

$$\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]} \times \frac{K_b}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

O produto à direita é a constante de autoprotólise,  $K_w$ , logo:

$$K_a \times K_b = K_w \quad (3H.8)$$

Essa equação pode ser expressa de outra maneira, tomando os logaritmos nos dois lados da equação:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w \quad (3H.9)$$

com  $\text{p}K_w = 14$  em 25 °C. Essa expressão se aplica a qualquer par ácido-base conjugado, com  $K_a$  sendo a constante de acidez do ácido e  $K_b$ , a constante de basicidade de sua base conjugada.

A Eq. 3H.8 confirma a relação de *gangorra* entre as forças dos ácidos e as de suas bases conjugadas. Como  $K_w$  tem um valor constante em determinada temperatura, se um ácido tem  $K_a$  alto, a base conjugada deve ter  $K_b$  baixo. Do mesmo modo, se uma base tem  $K_b$  alto, então seu ácido conjugado tem  $K_a$  baixo. Se o  $\text{p}K_a$  de um ácido é alto, então, o  $\text{p}K_b$  de sua base conjugada é baixo e vice-versa. Por exemplo, como o  $\text{p}K_b$  da amônia em água é 4,8, o  $\text{p}K_a$  de  $\text{NH}_4^+$  é:

$$\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b = 14 - 4,8 = 9,2$$

Embora a transferência de próton em uma solução de um ácido muito forte seja também um equilíbrio, a capacidade de doar prótons do ácido, HA, é tão mais forte do que a de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que a transferência de prótons para a água é praticamente total. Como resultado, é possível dizer que a solução contém somente íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e íons  $\text{A}^-$ . Quase não existem moléculas de HA na solução. Em outras palavras, a única espécie ácida presente em uma solução de um ácido forte em água, além das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , é o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Como todos os ácidos fortes comportam-se como se fossem soluções do ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$ , dizemos que os ácidos fortes estão **nivelados** à força do ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$  em água.

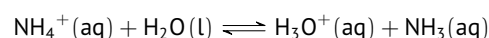
Quanto mais forte for um ácido, mais fraca será sua base conjugada; quanto mais forte for a base, mais fraco será o seu ácido conjugado.

### 3H.2d O pH das soluções de sais

Um sal é produzido pela neutralização de uma base por um ácido. Contudo, o pH de uma solução de um sal nem sempre é neutro. Por exemplo, se uma solução de  $\text{NH}_3$  for neutralizada com uma solução de HCl, a solução de cloreto de amônio resultante será ácida já que o  $\text{NH}_4^+$  possui caráter ácido.

#### Os sais de cátions ácidos conjugados

Os ácidos conjugados de bases fracas, como  $\text{NH}_4^+$ , agem como doadores de prótons, logo espera-se que eles formem soluções ácidas:



- Todos os cátions que são ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas.

Os cátions não aceitam um próton facilmente porque a carga positiva do cátion repele a carga positiva dos prótons que se aproximam. Por isso, nenhum cátion é básico.

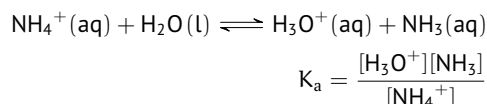
**EX. 3H.6** Cálculo do pH de uma solução de um sal com cátion ácido conjugado

Considere uma solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Calcule** o pH da solução.

- A constante de basicidade do  $\text{NH}_3$  é  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

**Etapa 1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio.



**Etapa 2.** Calcule a constante de acidez a partir da constante de basicidade da base conjugada ( $\text{NH}_3$ ).

De  $K_a = K_w/K_b$

$$K_a = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10}$$

**Etapa 3.** Elabore uma tabela de equilíbrio.

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{NH}_3$
início	0,15	0	0
reação	$-0,15\alpha$	$+0,15\alpha$	$+0,15\alpha$
equilíbrio	$0,15(1 - \alpha)$	$0,15\alpha$	$0,15\alpha$

**Etapa 4.** Insira os valores da tabela na expressão do  $K_a$ .

$$K_a = \frac{(0,15\alpha)^2}{0,15(1 - \alpha)} = 0,15 \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

**Etapa 5.** Hipótese:  $1 - \alpha \approx 1$ .

Substituindo a hipótese na expressão de  $K_a$ :

$$K_a = 5,5 \times 10^{-10} = 0,15 \times \alpha^2$$

Resolvendo a equação para  $\alpha$  obtemos:

$$\alpha = 6 \times 10^{-5}$$

Como  $\alpha \ll 1$  (menor que 0,05) a aproximação é válida.

**Etapa 6.** Calcule a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

De  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}})\alpha$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times (6 \times 10^{-5}) = 9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 7.** Calcule o pH.

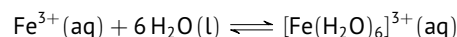
De  $\text{pH} = -\log \text{H}_3\text{O}^+$ ,

$$\text{pH} = -\log(9 \times 10^{-6}) = 5,0$$

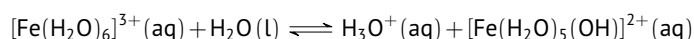
**Os sais de cátions metálicos**

Cátions de metais, com carga elevada e raio pequeno que podem agir como ácidos de Lewis em água, como, por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , produzem soluções ácidas, mesmo que os cátions não tenham íons hidrogênio para doar.

Os prótons vêm das moléculas de água que hidratam esses cátions de metais em solução. As moléculas de água agem como bases de Lewis e compartilham elétrons com o cátion de metal em ligações covalentes coordenadas:



Essa perda parcial de elétrons enfraquece as ligações O–H e permite que um ou mais prótons sejam eliminados das moléculas de água:



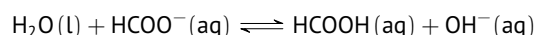
Cátions pequenos e com carga elevada exercem maior atração sobre os elétrons, enfraquecendo ao máximo as ligações O, formando as soluções mais ácidas.

- Os cátions dos metais dos Grupos 1 e 2 e os de carga +1 de outros grupos são ácidos de Lewis tão fracos que os íons hidratados não agem como ácidos de Brønsted.

Esses cátions de metal são muito grandes e têm carga muito baixa para ter um efeito polarizante apreciável sobre as moléculas de água de hidratação que os rodeiam, logo as moléculas de água não perdem facilmente seus prótons. Esses cátions são, às vezes, chamados de *cátions neutros*, porque eles têm efeito muito pequeno sobre o pH.

**Os sais de ânions bases conjugadas**

Alguns ânions são básicos em água. Por exemplo, o ácido fórmico,  $\text{HCOOH}$ , é um ácido fraco, logo o íon formato age como uma base em água:



Os ânions de ácidos fortes (que incluem  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ ) são bases tão fracas que não têm efeito significativo sobre o pH de uma solução. Esses ânions são considerados *neutros* em água.

- Todos os ânions que são bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas.

É difícil para um próton, com sua carga positiva, deixar um ânion, com sua carga negativa. Os poucos ânions que atuam como ácidos fracos incluem  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HSO}_4^-$ .

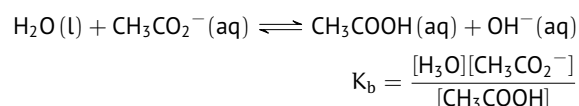
**EX. 3H.7** Cálculo do pH de uma solução de um sal com ânion base conjugada

Considere uma solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ .

**Calcule** o pH da solução.

- A constante de acidez do  $\text{CH}_3\text{COOH}$  é  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

**Etapa 1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio.



**Etapa 2.** Calcule a constante de basicidade a partir da constante de acidez do ácido conjugado ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

De  $K_b = K_w/K_a$ ,

$$K_b = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10}$$

**Etapa 3.** Elabore uma tabela de equilíbrio.

A concentração inicial de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  é  $0,30 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , porque cada fórmula unitária do sal fornece dois íons  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
início	0,30	0	0
reação	$-0,30\alpha$	$+0,30\alpha$	$+0,30\alpha$
equilíbrio	$0,30(1 - \alpha)$	$0,30\alpha$	$0,30\alpha$

**Etapa 4.** Insira os valores da tabela na expressão do  $K_a$ .

$$K_b = \frac{(0,30\alpha)^2}{0,30(1 - \alpha)} = 0,30 \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

**Etapa 5.** Hipótese:  $1 - \alpha \approx 1$ .

Substituindo a hipótese na expressão de  $K_b$

$$K_b = 5,5 \times 10^{-10} = 0,30 \times \alpha^2$$

Resolvendo a equação para  $\alpha$  obtemos:

$$\alpha = 4,3 \times 10^{-5}$$

Como  $\alpha \ll 1$  (menor que 0,05) a aproximação é válida.

**Etapa 6.** Calcule a concentração de  $\text{OH}^-$ .

De  $[\text{OH}^-] = (0,30 \frac{\text{mol}}{\text{L}})\alpha$ ,

$$[\text{OH}^-] = 0,30 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times (4,3 \times 10^{-5}) = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 7.** Calcule o pOH.

De  $\text{pOH} = -\log \text{OH}^-$ ,

$$\text{pOH} = -\log(1,3 \times 10^{-5}) = 4,9$$

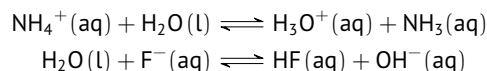
**Etapa 8.** Calcule o pH.

De  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$ ,

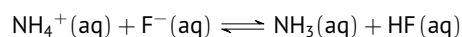
$$\text{pH} = 14 - 4,9 = 9,1$$

### Os sais de cátions ácidos e ânions básicos

Se um íon é um ácido e o outro é uma base, como em  $\text{NH}_4\text{F}$ , então o pH é afetado pelas reações dos dois íons com a água, e ambos os equilíbrios devem ser levados em conta:



O pH da solução resultante pode ser estimado evitando a resolução de um sistema complexo de equações. Para isso, devemos considerar, primeiro, o equilíbrio entre o ácido mais forte em solução, o  $\text{NH}_4^+$ , e a base mais forte em solução, o  $\text{F}^-$ :



Como essa é a reação com maior constante de equilíbrio, ela pode ser usada para estimar as concentrações de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$ , e  $\text{HF}$ . Em seguida, a concentração de íon hidrônio pode ser calculada a partir da constante de acidez do ácido ou da constante de basicidade da base.

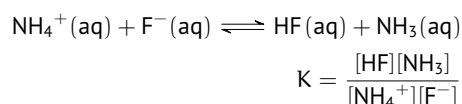
#### EX. 3H.8 Estimativa do pH de uma solução de um sal com cátion ácido conjugado e ânion base conjugada.

Considere uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

**Calcule** o pH da solução.

- A constante de acidez do HF é  $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$
- A constante de basicidade do  $\text{NH}_4$  é  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

**Etapa 1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio.



**Etapa 2.** Calcule a constante de equilíbrio.

Use a constante de acidez do ácido conjugado (HF) e a constante de basicidade da base conjugada ( $\text{NH}_3$ ).

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

logo,

$$K = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{(1 \times 10^{-14})}{(6,8 \times 10^{-4}) \times (1,8 \times 10^{-5})} = 8,1 \times 10^{-7}$$

**Etapa 3.** Elabore uma tabela de equilíbrio.

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	HF	$\text{NH}_3$
início	0,1	0,1	0	0
reação	$-0,1\alpha$	$-0,1\alpha$	$+0,1\alpha$	$+0,1\alpha$
equilíbrio	$0,1(1 - \alpha)$	$0,1(1 - \alpha)$	$0,1\alpha$	$0,1\alpha$

**Etapa 4.** Insira os valores da tabela na expressão do K.

$$K = \frac{(0,1\alpha)^2}{[0,1(1-\alpha)]^2} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

**Etapa 5.** Hipótese:  $1 - \alpha \approx 1$ .

Substituindo a hipótese na expressão de K

$$K = 8,1 \times 10^{-7} = \alpha^2$$

Resolvendo a equação para  $\alpha$  obtemos:

$$\alpha = 9 \times 10^{-4}$$

Como  $\alpha \ll 1$  (menor que 0,05) a aproximação é válida.

**Etapa 6.** Calcule a concentração de hidrônio usando a constante de acidez.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{1-\alpha}{\alpha} \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{1}{\alpha}$$

logo,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (6,8 \times 10^{-4}) \times (9 \times 10^{-4}) = 6,1 \times 10^{-7}$$

**Etapa 7.** Calcule o pH.

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

$$\text{pH} = -\log(6,1 \times 10^{-7}) = 6,2$$

Note que, para sais com cátion ácido conjugado e ânion base conjugada, a concentração estimada de íon hidrônio não depende da quantidade inicial de sal, desde que esse esteja suficientemente diluído. A expressão geral é:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left( \frac{K_a K_w}{K_b} \right)^{1/2}$$

Essa equação também pode ser expressa tomando os logaritmos nos dois lados:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}K_b}{2}$$

Os sais que contêm ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas em água. O mesmo fazem os sais que contêm cátions de metal pequenos e com carga elevada. Os sais que contêm bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas em água.

### 3H.3 Os ácidos e bases polipróticos

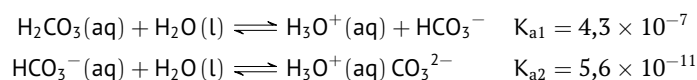
Um ácido poliprótico é um composto que pode doar mais de um próton. Muitos ácidos comuns são polipróticos, dentre eles o ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e o ácido carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , que podem doar dois prótons, e o ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que pode doar três prótons. Uma base poliprótica é uma espécie que pode aceitar mais de um próton. Exemplos incluem os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ , que podem aceitar dois prótons, e o ânion  $\text{PO}_4^{3-}$ , que pode aceitar três prótons.

#### PONTO PARA PENSAR

As desprotonações sucessivas de um ácido poliprótico resultarão em ácidos mais fortes ou em ácidos mais fracos?

#### 3H.3a O pH das soluções de ácido polipróticos

O ácido carbônico é um componente natural importante do ambiente que se forma toda vez que o dióxido de carbono se dissolve na água. Na verdade, os oceanos garantem um dos mecanismos críticos para a manutenção da concentração constante do dióxido de carbono na atmosfera. O ácido carbônico participa de dois equilíbrios sucessivos de transferência de prótons:



A base conjugada de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  no primeiro equilíbrio, o íon  $\text{HCO}_3^-$ , age como um ácido no segundo equilíbrio. Esse íon, por sua vez, produz sua própria base conjugada,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Os prótons são doados sucessivamente pelos ácidos polipróticos, e a constante de acidez decresce significativamente, em geral por um fator de cerca de  $10^3$  ou mais, em cada perda de próton. Essa diminuição está ligada à atração entre cargas opostas: é mais difícil para um íon de carga negativa (como  $\text{HCO}_3^-$ ) perder um próton, que tem carga positiva, do que para a molécula neutra original ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). O ácido sulfúrico, por exemplo, é um ácido forte, mas sua base conjugada,  $\text{HSO}_4^-$ , é um ácido fraco.

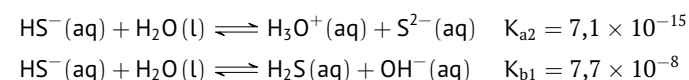
- Para calcular o pH de um ácido poliprótico use  $K_{a1}$  e só leve em conta a primeira desprotonação. Em outras palavras, trate o ácido como se fosse um ácido monoprótico fraco.

As desprotonações subsequentes ocorrem, mas, desde que  $K_{a2}$  seja inferior a  $K_{a1}/1000$ , não afetam significativamente o pH e podem ser ignoradas. O ácido sulfúrico é o único ácido poliprótico comum para o qual a primeira desprotonação pode ser considerada completa. A segunda desprotonação aumenta ligeiramente a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , logo o pH é ligeiramente menor do que o devido somente à primeira desprotonação.

*Estime o pH de um ácido poliprótico para o qual todas as desprotonações são fracas usando somente o primeiro equilíbrio de desprotonação e considere insignificantes as demais desprotonações. Uma exceção é o ácido sulfúrico, o único ácido poliprótico comum que é um ácido forte em sua primeira desprotonação.*

#### 3H.3b O pH das soluções de sais de anfipróticos

A base conjugada de um ácido poliprótico é anfiprótica: ela pode agir como um ácido ou como uma base porque pode doar seu átomo de hidrogênio ácido ou aceitar um próton e voltar ao ácido original. Por exemplo, um íon hidrogenossulfeto,  $\text{HS}^-$ , em água, age como um ácido ou como uma base:



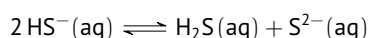
Como  $\text{HS}^-$  é anfiprótico, não é imediatamente aparente se uma solução de  $\text{NaHS}$  em água é ácida ou básica.

#### ATENÇÃO

São exceções  $\text{HSO}_4^-$ , que é uma base muito fraca, e  $\text{HPO}_3^{2-}$ , que não atua como ácido porque o próton não é ácido



O procedimento para estimar o pH das soluções de espécies anfipróticas segue a mesma lógica dos sais com cátion ácido e ânion básico. Considera-se o equilíbrio entre o ácido mais forte em solução e a base mais forte em solução. A diferença é que, nesses casos, a espécie anfiprótica é tanto o ácido mais forte quanto a base mais forte, e a reação ácido-base dominante é:



Como essa é a reação com maior constante de equilíbrio, ela pode ser usada para estimar as concentrações de  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{S}^{2-}$ . Em seguida, a concentração de íon hidrônio pode ser calculada a partir de qualquer uma das constantes de acidez.

Em soluções suficientemente diluídas para que essa estimativa seja válida, o pH é dado por:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} \quad (3\text{H}.10)$$

em que, para um ânion de fórmula  $\text{HA}^-$  (como  $\text{HS}^-$ ),  $K_{a1}$  é a primeira constante de acidez do ácido original  $\text{H}_2\text{A}$  ( $\text{H}_2\text{S}$ , neste exemplo) e  $K_{a2}$  é a segunda constante de acidez do  $\text{H}_2\text{A}$ , que é a constante de acidez do  $\text{HA}^-$  em si.

Essa fórmula é confiável se  $c_0 \gg K_w/K_{a2}$  e  $c_0 \gg K_{a1}$ , em que  $c_0$  é a concentração inicial do sal. Se esses critérios não forem atendidos, uma expressão muito mais complexa precisa ser usada.

#### EX. 3H.9 Estimativa do pH de uma solução de sal anfiprótico

Considere uma solução  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Estime o pH da solução.

- $\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,1$
- $\text{p}K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,2$

**Etapa 1.** Use a fórmula do pH de soluções de sal anfiprótico.

De  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$

$$\text{pH} = \frac{2,1 + 7,2}{2} = 4,65$$

*O pH da solução de um sal anfiprótico em água é igual à média dos pKa do íon e de seu ácido conjugado. O pH de uma solução de um sal da base conjugada final de um ácido poliprótico é obtido a partir da reação do ânion com a água.*

#### 3H.3c As concentrações de solutos

Os químicos ambientais, que estudam a poluição causada por fertilizantes arrastados pela água em plantações, ou os mineralogistas, que estudam a formação de rochas sedimentares pela percolação dos lençóis freáticos a partir de formações rochosas, precisam conhecer, além do pH, as concentrações de cada um dos íons presentes na solução. Por exemplo, eles podem precisar conhecer a concentração dos íons sulfito em uma solução de ácido sulfuroso ou as concentrações de íons fosfato e hidrogenofosfato em uma solução de ácido fosfórico. Os cálculos descritos no Exemplo 6 nos fornecem o pH — a concentração de íons hidrônio —, mas não nos dão as concentrações de todos os solutos em solução, que podem incluir  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Para calculá-las, é preciso levar em conta todos os equilíbrios simultâneos de transferência de prótons na solução.

Para simplificar os cálculos, comece por julgar a concentração relativa de cada espécie em solução, identificando termos que possam ser desprezados. Neste caso, use a regra geral de que as concentrações das espécies presentes em grande quantidade não são significativamente afetadas pelas concentrações das espécies presentes em pequena quantidade, especialmente se as diferenças forem grandes. Contudo, todas as hipóteses devem ser avaliadas e confirmadas nos termos dos cálculos.

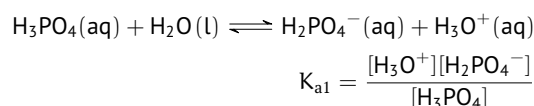
#### EX. 3H.10 Cálculo das concentrações de todas as espécies em uma solução de um ácido poliprótico

Considere uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Calcule a concentração de todas as espécies em solução.

- $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$
- $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$
- $K_{a3} = 2,1 \times 10^{-13}$

**Etapa 1.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio para a primeira desprotonação.



**Etapa 2.** Elabore uma tabela de reação para a primeira desprotonação.

$c/\text{mol L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
início	0,1	0	0
reação	$-0,1\alpha$	$+0,1\alpha$	$+0,1\alpha$
final	$0,1(1 - \alpha)$	$0,1\alpha$	$0,1\alpha$

**Etapa 3.** Insira os valores da tabela na expressão do  $K_{a1}$ .

$$K_{a1} = \frac{(0,1\alpha)^2}{0,1(1 - \alpha)} = 0,1 \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 7,6 \times 10^{-3}$$

Resolvendo a equação para  $\alpha$  obtemos:

$$\alpha = 0,24$$

**Etapa 4.** Calcule a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

De  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \alpha$

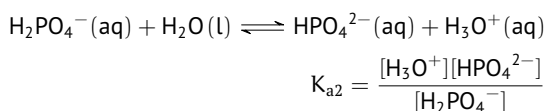
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times (0,24) = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 5.** Calcule a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

De  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} (1 - \alpha)$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times (1 - 0,24) = 7,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

**Etapa 6.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio para a segunda desprotonação.



**Etapa 7.** Insira as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  na expressão do  $K_{a2}$ .

Como  $K_{a2} \ll K_{a1}$ , podemos seguramente considerar que as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  calculadas não mudam na segunda desprotonação.

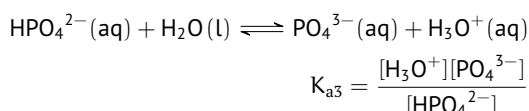
$$K_{a2} = \frac{(2,4 \times 10^{-2}) \times [\text{HPO}_4^{2-}]}{2,4 \times 10^{-2}} = 6,2 \times 10^{-8}$$

logo,

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Como  $[\text{HPO}_4^{2-}] \ll 2,4 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , a aproximação é válida.

**Etapa 8.** Escreva a expressão da constante de equilíbrio para a terceira desprotonação.



**Etapa 9.** Insira as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  na expressão do  $K_{a3}$ .

Como  $K_{a3} \ll K_{a2} \ll K_{a1}$ , podemos supor que as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  calculadas não mudam na segunda desprotonação.

$$K_{a3} = \frac{(2,4 \times 10^{-2}) \times [\text{PO}_4^{3-}]}{6,2 \times 10^{-8}} = 2,1 \times 10^{-13}$$

logo,

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 5,4 \times 10^{-19} \text{ mol L}^{-1}$$

Como  $[\text{PO}_4^{3-}] \ll 6,2 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , a aproximação é válida.

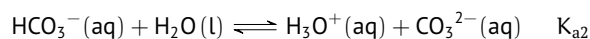
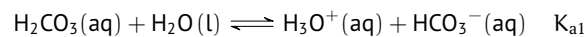
*As concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico podem ser calculadas imaginando-se que as espécies presentes em pequenas quantidades não afetam as concentrações das espécies presentes em grandes quantidades.*

### 3H.3d o pH e a composição

Em alguns casos, é necessário saber como as concentrações dos íons de uma solução de um ácido poliprótico variam de acordo com o pH. Por exemplo, se você estivesse examinando o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , deveria esperar que, em pH baixo (em que íons hidrônio são abundantes), a espécie protonada  $\text{H}_2\text{CO}_3$  predomine. Já em pH alto, podemos esperar que a espécie desprotonada,  $\text{CO}_3^{2-}$ , predomine. Essas expectativas podem ser confirmadas quantitativamente.

#### DEM. 3H.1 Influência do pH na composição

Para mostrar como as concentrações das espécies presentes em uma solução variam de acordo com o pH, use, como exemplo, o sistema do ácido carbônico. Considere o seguinte equilíbrio de transferência de prótons:



Expresse a composição da solução em termos da fração,  $x_X$ , de cada espécie X presente, em que X pode ser  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$  e

$$x_X = \frac{[X]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

Será útil expressar  $x_X$  em termos da razão entre cada espécie e a espécie intermediária  $[\text{HCO}_3^-]$ . Por isso, divida o numerador e o denominador por  $[\text{HCO}_3^-]$  para obter

$$x_X = \frac{\frac{[X]}{[\text{HCO}_3^-]}}{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} + 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}}$$

As três razões de concentrações podem ser escritas em termos da concentração do íon hidrônio. Para isso, simplesmente reorganize a expressão para a primeira e a segunda constante de acidez:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

substituindo na expressão de  $x_X$  e reorganizando para obter:

$$x_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$x_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$x_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

A expressão obtida fornece as frações,  $x$ , das espécies em uma solução de ácido carbônico. Elas podem ser generalizadas para qualquer ácido diprótico  $\text{H}_2\text{A}$ :

$$x_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{H}} \quad x_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1}}{\text{H}} \quad x_{\text{A}^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{\text{H}}$$

em que:

$$\text{H} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}$$

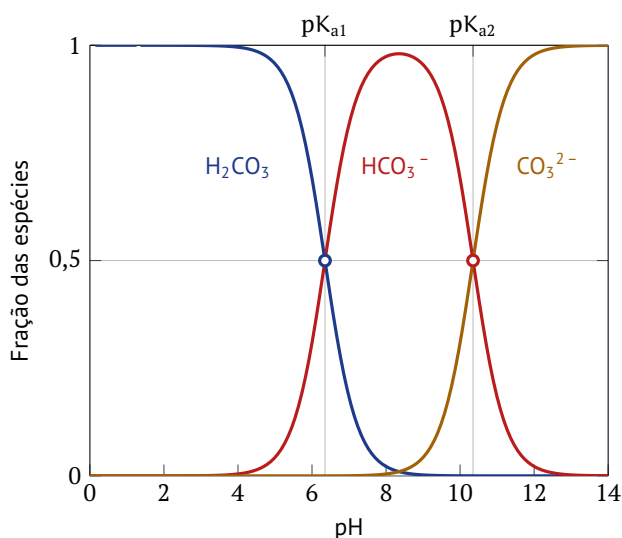
#### O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Em pH elevado, a concentração de íons hidrônio é muito baixa e, portanto, os numeradores em  $x_{\text{H}_2\text{A}}$  e  $x_{\text{HA}^-}$  são muito pequenos, logo essas espécies estão em abundância muito baixa, como esperado.
- Quando o pH é baixo, a concentração de íons hidrônio é alta e, portanto, o numerador em  $x_{\text{H}_2\text{A}}$  é grande e essa espécie predomina.
- A expressão é simétrica, e pode ser generalizada para ácidos polipróticos com mais de dois hidrogênios ionizáveis.

A forma das curvas previstas pela Equação 2 são mostradas para  $\text{H}_2\text{CO}_3$  na Fig. 3H.1. Você pode perceber que  $x_{\text{HCO}_3^-} \approx 1$  em pH intermediário. O valor máximo de  $x_{\text{HCO}_3^-}$  ocorre em

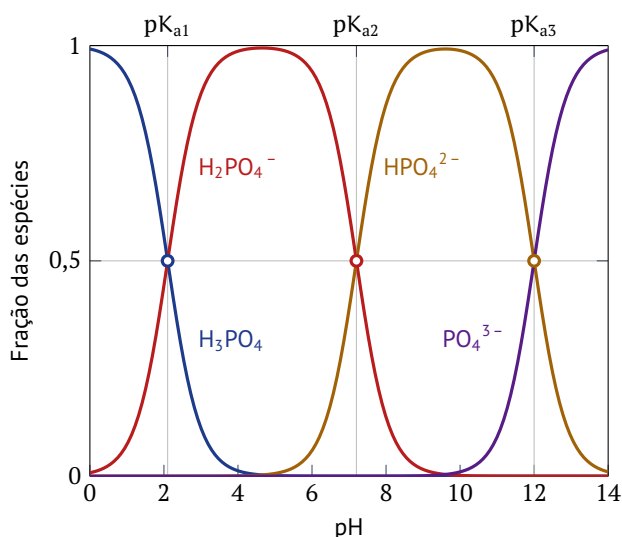
$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2}$$

Esse é o valor de pH estimado para uma solução de  $\text{HCO}_3^-$ . É esperado que, nesse caso, a concentração do íon  $\text{HCO}_3^-$  seja máxima.



**FIG. 3H.1** A variação da composição fracionária das espécies do ácido carbônico em função do pH. Observe que as espécies totalmente protonadas predominam em pH baixo e que as mais desprotonadas predominam em pH alto.

Observe que a forma totalmente protonada ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) predomina quando  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  e a forma totalmente desprotonada ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), quando  $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$ . Cálculos semelhantes podem ser feitos para sais de ácidos tripróticos em água (Fig. 3H.2).



**FIG. 3H.2** A variação da composição fracionária das espécies do ácido fosfórico em função do pH. Como na Figura 1, quanto mais totalmente protonada a espécie, menor o pH na qual ela é predominante.

A fração de espécies desprotonadas aumenta quando o pH aumenta.

## Nível I

**3H.01** O pH de uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido crotonico,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ , em água é 2,7.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pKa do ácido.

- A** 3,5    **B** 4,7    **C** 6,3    **D** 8,4    **E** 11

**3H.02** O pH de uma solução  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido cloroso,  $\text{HClO}_2$ , em água é 1,5.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pKa do ácido.

- A** 1    **B** 1,3    **C** 1,6    **D** 2    **E** 2,5

**3H.03** O pH de uma solução de  $\text{HNO}_2$  em água é 2,5.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração inicial do ácido.

- A**  $0,0049 \text{ mol L}^{-1}$     **B**  $0,0074 \text{ mol L}^{-1}$   
**C**  $0,011 \text{ mol L}^{-1}$     **D**  $0,017 \text{ mol L}^{-1}$   
**E**  $0,026 \text{ mol L}^{-1}$

**Dados**

- $K_a(\text{HNO}_2) = 4,30 \times 10^{-4}$

**3H.04** O pH de uma solução de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  em água é 12.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração inicial da base.

- A**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$     **B**  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$     **C**  $0,18 \text{ mol L}^{-1}$   
**D**  $0,23 \text{ mol L}^{-1}$     **E**  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$

**Dados**

- $K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 3,60 \times 10^{-4}$

**3H.05** Considere uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da fração de ácido desprotonado em solução.

- A** 0,79%    **B** 0,95%    **C** 1,1%  
**D** 1,4%    **E** 1,7%

**Dados**

- $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.06** Considere uma solução  $3,7 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido láctico,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da fração de ácido desprotonado em solução.

- A** 17%    **B** 25%    **C** 38%    **D** 58%    **E** 87%

**Dados**

- $K_a(\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3) = 8,4 \times 10^{-4}$

**3H.07** Considere uma solução  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução.

- A** 1,9    **B** 2,5    **C** 3,2    **D** 4,2    **E** 5,4

**Dados**

- $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.08** Considere uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução.

- A** 0,75    **B** 0,91    **C** 1,1    **D** 1,3    **E** 1,6

**Dados**

- $K_a(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 0,300$

**3H.09** Considere uma solução  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  em amônia,  $\text{NH}_3$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da fração de base protonada na solução.

- A** 1,7%    **B** 2,1%    **C** 2,6%    **D** 3,3%    **E** 4,1%

**Dados**

- $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.10** Considere uma solução  $0,012 \text{ mol L}^{-1}$  de nicotina,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da fração de base protonada na solução.

- A** 0,74%    **B** 0,9%    **C** 1,1%  
**D** 1,3%    **E** 1,6%

**Dados**

- $K_b(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2) = 1,00 \times 10^{-6}$

**3H.11** Considere uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução.

- A** 4,2    **B** 5,9    **C** 8,3    **D** 12    **E** 17

**Dados**

- $K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 3,60 \times 10^{-4}$

**3H.12** Considere uma solução  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de hidróxido na solução.

- A**  $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$     **B**  $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$     **C**  $2,3 \text{ mmol L}^{-1}$   
**D**  $3 \text{ mmol L}^{-1}$     **E**  $4 \text{ mmol L}^{-1}$

**Dados**

- $K_b((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}) = 1,00 \times 10^{-3}$

**3H.13** Considere as soluções.

- $\text{HCl}(\text{aq}, 10 \mu\text{mol L}^{-1})$
- $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}, 0,2 \text{ mol L}^{-1})$
- $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}, 0,2 \text{ mol L}^{-1})$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq}, 0,2 \text{ mol L}^{-1})$

**Assinale** a alternativa que relaciona as soluções em ordem crescente de pH.

- A** 4; 3; 1; 2    **B** 1; 3; 4; 2    **C** 2; 4; 1; 3  
**D** 2; 3; 4; 1    **E** 3; 1; 4; 2

**Dados**

- $\text{p}K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 3,44$
- $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$
- $\text{p}K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 9,37$

**3H.14** Considere as soluções.

- $\text{NaOH}(\text{aq}, 10 \mu\text{mol L}^{-1})$
- $\text{NaNO}_2(\text{aq}, 0,2 \text{ mol L}^{-1})$
- $\text{NH}_3(\text{aq}, 0,2 \text{ mol L}^{-1})$
- $\text{NaCN}(\text{aq}, 0,2 \text{ mol L}^{-1})$

**Assinale** a alternativa que relaciona as soluções em ordem crescente de pH.

- A** 4; 3; 1; 2    **B** 2; 1; 3; 4    **C** 4; 1; 2; 3  
**D** 1; 3; 2; 4    **E** 2; 1; 4; 3

**Dados**

- $\text{p}K_a(\text{HNO}_2) = 3,37$
- $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9,31$
- $\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4,75$

**3H.15** Considere soluções dos sais:

- $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$
- $\text{CrCl}_3$
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**Assinale** a alternativa com a classificação correta das soluções, respectivamente.

- A** ácida; básica; ácida; básica  
**B** básica; ácida; básica; ácida  
**C** básica; ácida; ácida; básica  
**D** ácida; básica; básica; ácida  
**E** básica; básica; ácida; ácida

**3H.16** Considere soluções dos sais:

- $\text{AlCl}_3$
- $\text{KNO}_3$
- $\text{NH}_4\text{Br}$
- $\text{KF}$

**Assinale** a alternativa com a classificação correta das soluções, respectivamente.

- A** ácido; básico; neutro; ácido  
**B** ácido; ácido; básico; neutro  
**C** ácido; neutro; ácido; básico  
**D** ácido; básico; ácido; neutro  
**E** neutro; básico; ácido; ácido

**3H.17** Considere soluções dos sais:

1. KBr      2. AlCl<sub>3</sub>      3. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>      4. K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Assinale** a alternativa com a classificação correta das soluções, respectivamente.

- A** neutro; ácido; básico; ácido  
**B** ácido; básico; neutro; ácido  
**C** neutro; ácido; ácido; básico  
**D** básico; neutro; ácido; ácido  
**E** ácido; neutro; básico; ácido

**3H.18** Considere soluções dos sais:

1. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>      2. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl      3. NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>      4. FeCl<sub>3</sub>

**Assinale** a alternativa com a classificação correta das soluções, respectivamente.

- A** neutro; ácido; básico; ácido  
**B** ácido; básico; neutro; ácido  
**C** ácido; ácido; básico; neutro  
**D** ácido; neutro; básico; ácido  
**E** ácido; neutro; ácido; básico

**3H.19** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

- A** 1,8      **B** 2,3      **C** 3,1      **D** 4,1      **E** 5,4

**Dados**

•  $K_a(\text{Cu}^{2+}) = 3,20 \times 10^{-8}$

**3H.20** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de hidrônio em uma solução 0,07 mol L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>.

- A** 4,8 mmol L<sup>-1</sup>      **B** 6,9 mmol L<sup>-1</sup>      **C** 9,8 mmol L<sup>-1</sup>  
**D** 14 mmol L<sup>-1</sup>      **E** 20 mmol L<sup>-1</sup>

**Dados**

•  $K_a(\text{Fe}^{3+}) = 0,00350$

**3H.21** Considere uma solução 0,18 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>Cl.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução.

- A** 1,6      **B** 2,1      **C** 2,8      **D** 3,7      **E** 5

**Dados**

•  $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.22** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do grau de desprotonação de uma solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> em cloreto de anilínio.

- A** 0,01 %      **B** 0,015 %      **C** 0,022 %  
**D** 0,033 %      **E** 0,048 %

**Dados**

•  $K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4,30 \times 10^{-10}$

**3H.23** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução 0,09 mol L<sup>-1</sup> em Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

- A** 6,5      **B** 9      **C** 13      **D** 17      **E** 24

**Dados**

•  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.24** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da concentração de ácido fluorídrico em uma solução 0,07 mol L<sup>-1</sup> em fluoreto de potássio.

- A**  $2,5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>      **B**  $5,9 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>  
**C**  $1,4 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>      **D**  $3,3 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>  
**E**  $7,9 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>

**Dados**

•  $K_a(\text{HF}) = 3,50 \times 10^{-4}$

**3H.25** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução 0,015 mol L<sup>-1</sup> em ácido fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

- A** 1,3      **B** 1,7      **C** 2,1      **D** 2,7      **E** 3,4

**Dados**

•  $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,00760$       •  $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,20 \times 10^{-8}$   
 •  $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,10 \times 10^{-13}$

**3H.26** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> em ácido sulfônico, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

- A** 0,98      **B** 1,2      **C** 1,5      **D** 1,9      **E** 2,3

**Dados**

•  $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,0150$       •  $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,20 \times 10^{-7}$

## Nível II

**3H.27** O pH de 1 L de uma solução de ácido acético é 3. Deseja-se corrigir o pH da solução para 4 pela adição de água destilada.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do volume de água que deve ser adicionado à solução.

- A** 87 L      **B** 138 L      **C** 219 L      **D** 348 L      **E** 553 L

**Dados**

•  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.28** Considere uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de amônia. Deseja-se diminuir o pH de 1 L da solução em uma unidade pela adição de água destilada.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do volume de água que deve ser adicionado à solução.

- A** 22 L    **B** 36 L    **C** 57 L    **D** 90 L    **E** 143 L

**Dados**

•  $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.29** Considere soluções dos sais:

1.  $\text{K}_3\text{PO}_4$     2.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$     3.  $\text{KHPO}_3$     4.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

**Assinale** a alternativa que relaciona as soluções ácidas.

- A** 3    **B** 4    **C** 1 e 4    **D** 2 e 4    **E** 3 e 4

**3H.30** Considere soluções dos sais:

1.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$     2.  $\text{NaHSO}_3$     3.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$     4.  $\text{NaHSO}_4$

**Assinale** a alternativa que relaciona as soluções ácidas.

- A** 3    **B** 4    **C** 1 e 4    **D** 2 e 4    **E** 3 e 4

**3H.31** Considere soluções de mesma concentração dos nitratos de cátions metálicos.

**Assinale** a alternativa que relaciona as soluções em ordem crescente de pH.

- A**  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+}$   
**B**  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$   
**C**  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$   
**D**  $\text{K}^+$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$   
**E**  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$

**3H.32** Considere soluções de mesma concentração dos nitratos de cátions metálicos.

**Assinale** a alternativa que relaciona as soluções em ordem crescente de pH.

- A**  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$   
**B**  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$   
**C**  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$   
**D**  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$   
**E**  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$

**3H.33** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em cianeto de amônio.

- A** 4,8    **B** 6,7    **C** 9,3    **D** 13    **E** 18

**Dados**

•  $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \times 10^{-5}$     •  $K_a(\text{HCN}) = 4,90 \times 10^{-10}$

**3H.34** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em acetato de piridínio.

- A** 2,8    **B** 3,7    **C** 5    **D** 6,7    **E** 9

**Dados**

•  $K_b(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 1,80 \times 10^{-9}$     •  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,80 \times 10^{-5}$

**3H.35** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido sulfúrico.

- A** 0,83    **B** 1    **C** 1,2    **D** 1,5    **E** 1,8

**Dados**

•  $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0120$

**3H.36** Como o ácido sulfúrico, o ácido selênico é forte na primeira desprotonação e fraco na segunda. Uma solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido selênico apresenta pH igual a 1,82.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da constante da segunda ionização do ácido selênico.

- A** 0,015    **B** 0,023    **C** 0,037    **D** 0,057    **E** 0,09

**3H.37** Considere uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfídrico,  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Determine** a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  na solução.

**Dados**

•  $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1,30 \times 10^{-7}$     •  $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 7,10 \times 10^{-15}$

**3H.38** Considere uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de glicina protonada,  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ .

**Determine** a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  e  $\text{OH}^-$  na solução.

**Dados**

•  $K_a(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2) = 4,5 \times 10^{-3}$     •  $K_b(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2) = 6,0 \times 10^{-5}$

**3H.39** Considere uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de fosfato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução.

- A** 10    **B** 14    **C** 20    **D** 27    **E** 38

**Dados**

•  $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,0150$     •  $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,20 \times 10^{-7}$

**3H.40** Considere uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de fosfato de sódio,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH da solução.

- A** 3,2    **B** 4,5    **C** 6,4    **D** 9,1    **E** 13

**Dados**

- $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,00760$
- $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,20 \times 10^{-8}$
- $K_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,10 \times 10^{-13}$

**3H.41** Considere uma solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfuroso,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Um grande volume da solução foi tratado com base para ajustar o pH até 5,5.

**Determine** a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$  na solução.

**Dados**

- $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,0150$
- $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,20 \times 10^{-7}$

**3H.42** Considere uma solução  $15 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Um grande volume da solução foi tratado com base para ajustar o pH até 2,3.

**Determine** a concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  na solução.

**Dados**

- $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,00760$
- $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,20 \times 10^{-8}$
- $K_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,10 \times 10^{-13}$

**3H.43** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em bicarbonato de sódio.

- A** 4,3    **B** 6    **C** 8,3    **D** 11    **E** 16

**Dados**

- $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,37$
- $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10,2$

**3H.44** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima do pH de uma solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em dihidrogenofosfato de sódio,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

- A** 2,6    **B** 3,5    **C** 4,7    **D** 6,2    **E** 8,3

**Dados**

- $\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,12$
- $\text{p}K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,21$
- $\text{p}K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 12,7$

## Gabarito: Nível I

- 3H.01 **B**    3H.02 **D**    3H.03 **E**    3H.04 **E**    3H.05 **B**    3H.06 **C**  
 3H.07 **C**    3H.08 **C**    3H.09 **A**    3H.10 **B**    3H.11 **D**    3H.12 **E**  
 3H.13 **E**    3H.14 **B**    3H.15 **C**    3H.16 **C**    3H.17 **C**    3H.18 **A**  
 3H.19 **D**    3H.20 **D**    3H.21 **E**    3H.22 **E**    3H.23 **B**    3H.24 **C**  
 3H.25 **C**    3H.26 **C**

## Gabarito: Nível II

- 3H.27 **A**    3H.28 **D**    3H.29 **B**    3H.30 **B**    3H.31 **E**    3H.32 **B**  
 3H.33 **C**    3H.34 **C**    3H.35 **C**    3H.36 **A**    3H.39 **A**    3H.40 **E**  
 3H.43 **C**    3H.44 **C**

3H.37  $1,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $2,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ ;  $1,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $7,1 \times 10^{-15} \text{ M}$

3H.38  $0,045 \text{ M}$ ;  $0,045 \text{ M}$ ;  $0,45 \text{ M}$ ;  $2,2 \times 10^{-13} \text{ M}$

3H.41  $3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $0,14 \text{ M}$ ;  $0,0054 \text{ M}$

3H.42  $6,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $8,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $9,5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ;  $3,5 \times 10^{-18} \text{ M}$