

# Química Analítica Básica: Generalizando os conceitos de ácidos e bases

João Carlos de Andrade \*

[andradej@unicamp.br](mailto:andradej@unicamp.br), [joao.andrade@eccen.com.br](mailto:joao.andrade@eccen.com.br)

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

## Informações sobre o artigo

### Histórico do Artigo

Submetido em 23 de outubro de 2019

Aceito em 06 de dezembro de 2019

### Palavras-chave:

Sistemas ácido-base  
Sais de reação ácida  
Sais de reação básica  
O conceito de hidrólise  
Cálculos matemáticos  
Representação gráfica

## Resumo

As interações entre os solutos e o solvente são processos complexos, que envolvem a liberação ou absorção de calor e mudanças no ambiente do soluto e na estrutura e propriedades do solvente. Assim, os processos de dissolução e de solvatação podem ser considerados primariamente como reações químicas. Em particular, no processo de solvatação em solução aquosa, as moléculas do solvente se associam aos íons em solução, formando camadas ao redor do íon central [1]. Observa-se que alguns sais, como o NaCl, ao serem dissolvidos em água para formar uma solução homogênea, produzem uma solução com pH neutro. Entretanto, outros sais resultam em soluções aquosas básicas ou ácidas. De fato, quando sais de ácidos fracos com bases fortes e de ácidos fortes com bases fracas são dissolvidos em água, a solução final apresentará um pH diferente de 7,00. No primeiro caso a solução final será básica e estes sais são chamados de sais de reação básica, enquanto no segundo caso as soluções resultantes são ácidas e os sais conhecidos como sais de reação ácida. Além dos acetatos, os exemplos mais comuns citados em livros texto como exemplos de sais de reação básica são os carbonatos e os fosfatos de metais alcalinos (ex:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), enquanto o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é o exemplo mais comum entre os sais de reação ácida. Este fenômeno é conhecido como hidrólise (“clivagem pela água”) e usado nos livros texto para descrever as propriedades ácidas ou básicas que muitos sais conferem à solução ao serem dissolvidos em água. No entanto, os ânions como acetato, carbonato, fosfato e cianeto, dentre outros, na verdade, são apenas bases fracas, tal qual a amônia, exceto pela suas cargas. O mesmo vale para cátions, como os íons amônio, que devem ser tratados tão somente como ácidos fracos. Sendo assim, este problema se resume em uma questão puramente do tipo ácido-base e assim deve ser tratado. Por esta razão estes conceitos serão revisados e discutidos neste artigo.



## Introdução: O conceito de hidrólise

No processo de solvatação, cada espécie iônica é rodeada por camadas de moléculas de solvente, firmemente ligadas por forças do tipo íon-dipolo, altamente orientadas, para formar a Camada de Hidratação Primária. Zonas subsequentes, de caráter eletrostático (referente ao íon central), são formadas continuamente, de tal modo que, quanto maior a distância do íon central, menor a intensidade destas interações.

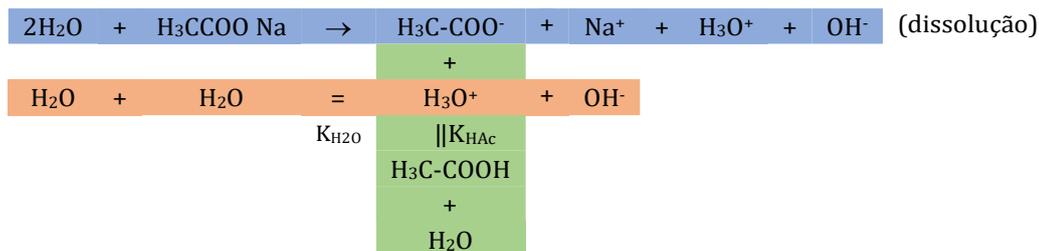
Por outro lado, a hidrólise é definida como a reação da água com qualquer entidade química em solução que resulte em produtos, sem que nenhum deles contenha todos os componentes dos reagentes [2]. Estas defini-

ções não são novas, mas são incluídas neste contexto para evitar interpretações incorretas, uma vez que o termo é considerado pouco adequado, apesar dele já estar enraizado no contexto educacional [3,4].

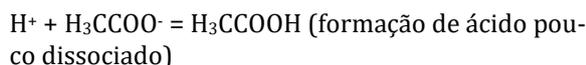
No caso específico dos sais de base forte com ácido fraco, a interação do ânion do ácido fraco com os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  oriundos do equilíbrio da autodissociação da água gera o ácido fraco na sua forma associada, reduzindo a acidez do meio e produzindo soluções com características alcalinas. No caso de sais de ácido forte com base fraca, a interação do cátion com os íons  $\text{OH}^-$  do equilíbrio da água gera uma base fraca na forma associada, reduzindo o caráter alcalino e produzindo uma solução final com características ácidas. Em outras palavras, a interação dos íons do sal dissolvido com o solvente, além do processo natural de

solvatação, provoca a ocorrência destes fenômenos. Exemplificando:

Considere uma solução de acetato de sódio com concentração analítica  $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . A dissolução deste sal em água gera, quase que instantaneamente, a seguinte malha de equilíbrios simultâneos, muito parecida com aquela mostrada para a dissolução do ácido acético em água [5]:



Em vários livros-texto esta malha de equilíbrios é geralmente apresentada de modo simplificado como:



Observe que esta forma de escrita mais simplificada pode dar uma ideia errônea da existência de reações em sequência, o que não necessariamente condiz com a realidade.

Usando-se novamente as notações  $\text{Ac}^-$  para representar o íon acetato ( $\text{H}_3\text{CCOO}^-$ ) e  $\text{HAc}$  para representar o ácido acético ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) e pelas condições de equilíbrio e de balanceamento, tem-se:

Condições de equilíbrio desse sistema:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \text{ (a)}$$

$$K_f(\text{HAc}) = \frac{1}{K_{\text{HAc}}} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}$$

em que  $K_f(\text{HAc})$  é a constante de associação do ácido acético a partir dos íons acetato, por interação com os íons  $\text{H}^+$ , ou mais formalmente, íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Rearranjando, tem-se:

$$K_{\text{HAc}} = \frac{1}{K_f(\text{HAc})} \rightarrow K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ (b)}$$

Sob este ponto de vista se tem apenas um simples problema ácido-base, como já visto anteriormente [4,5]. A única diferença marcante é que, no equilíbrio, a concentração relativa de íons acetato em solução é bem próxima da concentração dos íons sódio.

Ao definir-se as condições de equilíbrio, uma das informações mais importantes é calcular as concentrações das espécies  $[\text{Na}^+]$ ;  $[\text{HAc}]$ ;  $[\text{Ac}^-]$ ;  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$  nestas condições. Considerando os balanceamentos de massa e de carga do sistema:

$$\text{BM: } C_{\text{HAc}} = C = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0,10 \text{ (c); } [\text{Na}^+] = 0,10 \text{ (c')}$$

$$\text{BC: } [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] \text{ (d)}$$

se tem novamente o sistema de quatro equações e quatro incógnitas já resolvido anteriormente [5], sendo que a concentração  $[\text{Na}^+]$  é naturalmente conhecida e igual à concentração analítica do sal dissolvido. A partir do Balanceamento de Massa, é perfeitamente plausível sugerir que:

$$[\text{HAc}] \ll [\text{Ac}^-]$$

porque a formação de  $\text{HAc}$ , apesar da sua alta constante de associação, fica limitada à disponibilidade de íons  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) do equilíbrio da água, que é muito pequena em função da sua pequena constante de autodissociação. Daí, pode-se dizer que:

$$[\text{Ac}^-] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1} = [\text{Na}^+]$$

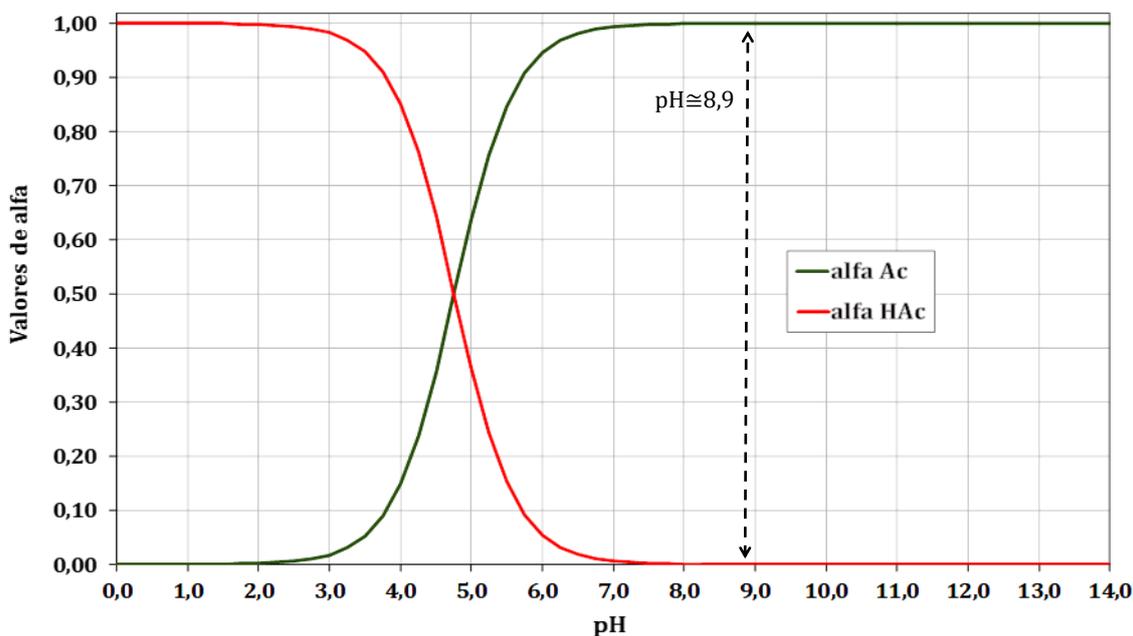
de modo que o Balanceamento de Cargas pode ser escrito como:

$$0,10 + [\text{H}^+] \approx [\text{OH}^-] + 0,10$$

o que leva à condição de que  $[\text{H}^+] \approx [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja, o pH da solução final seria 7,00 (neutro) ou muito próximo disso.

Continuando a sequência de cálculos, da equação do equilíbrio do ácido acético, conclui-se que  $[\text{HAc}] \approx 5,56 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Note também que, como os valores dos  $|\text{ER}|$  usados para testar os valores das concentrações calculadas são muito pequenos ou bem próximos de zero, todos os resultados obtidos são matematicamente aceitáveis, de acordo com os critérios estabelecidos anteriormente [5].

Entretanto, na prática, se tem um sério problema a resolver, pois ao se medir experimentalmente o pH de uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio obtém-se um  $\text{pH} > 7,00$ . De fato, observando a distribuição das espécies acetato e ácido acético em uma solução aquosa [6], nota-se que a concentração dos íons acetato no equilíbrio é próxima da concentração dos íons sódio ( $[\text{Ac}^-] \approx [\text{Na}^+] = C$ , em que  $C$  é a concentração analítica do sal) somente para valores de pH acima 7,00. Os cálculos realizados mais adiante mostram que uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio em água deve apresentar um  $\text{pH} = 8,87$  (ou bem próximo disso), como indicado pela linha pontilhada na Figura 1.



**Figura 1.** Curvas distribuição das espécies acetato em função do pH. Cálculos efetuados com uma planilha eletrônica. Veja referência [6] para mais detalhes.

A primeira conclusão importante é que os cálculos dos  $|ER|$  não podem ser os únicos parâmetros a serem usados na validação de resultados de cálculos envolvendo equilíbrios em solução!

Então, como resolver a questão? Como já mencionado anteriormente, pode-se conjecturar a respeito de uma possível interação dos íons acetato com os íons hidrônio ( $H_3O^+$ ; simplificada,  $H^+$ ) do equilíbrio da água resultaria na formação uma nova espécie não dissociada (o ácido acético), o que levaria a um aumento da quantidade relativa de íons  $OH^-$  em solução (para que seja mantido o valor da constante de autodissociação da água) e, por consequência, a elevação do pH da solução final. Esta conjectura é interessante porque sugere justamente a ocorrência de interações entre os íons acetato em solução com o solvente, ideia inicial usada para explicar o comportamento de sais desse tipo em solução aquosa.

Se assim for, generalizando, pode-se sugerir que nos casos em que há a interação do solvente com uma (ou mais) espécie(s) do sal dissolvido formando uma (ou mais) espécie(s) associada(s) que não existia(m) originalmente e que passou (ou passaram) a existir em solução, é preciso obter outra equação matemática que relacione esta(s) nova(s) espécie(s) e os íons do solvente. Esta equação, conhecida em muitos textos como a “Condição de Próton” (CP) do sistema ácido-base em meio aquoso, é obtida por combinação linear entre as equações matemáticas que expressam o balanceamento de massa e o balanceamento de cargas. Então, resolvendo novamente o problema sob esta nova perspectiva tem-se:

Condições de equilíbrio

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (a)$$

$$K_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (b)$$

Concentrações a serem determinadas:  $[Na^+]$ ;  $[HAc]$ ;  $[Ac^-]$ ;  $[H^+]$  e  $[OH^-]$

BM:  $C_{HAc} = C = [HAc] + [Ac^-] = 0,10$  (c);  $[Na^+] = 0,10$  (c')

BC:  $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [Ac^-]$  (d)

Substituindo-se o balanceamento de massa no balanceamento de cargas:

$$[HAc] + [Ac^-] + [H^+] = [OH^-] + [Ac^-]$$

Simplificando, obtém-se a “Condição de Próton” do sistema

$$[HAc] + [H^+] = [OH^-]$$

Logicamente, como a “Condição de Próton” é o resultado da combinação linear entre as equações matemáticas que expressam os balanceamentos de massa e de carga, ela só pode ser usada em conjunto com apenas uma das equações de balanceamento (de massa ou de carga). Como os balanceamentos de massa indicam as condições necessárias de conservação de massa do sistema, geralmente ela é a escolhida para compor o novo sistema de equações matemáticas, juntamente com a “Condição de Próton”. A partir daí, busca-se fazer as aproximações possíveis que possam simplificar a resolução do problema.

Como, experimentalmente, tem-se a informação de que a solução final tem características alcalinas, é plausível supor que  $[H^+] \ll [OH^-]$ . Esta aproximação, feita na “Condição de Próton”, resulta em  $[HAc] \approx [OH^-]$ .

Levando em conta o balanceamento de massa:

$$[HAc] + [Ac^-] = 0,10$$

e, considerando o equilíbrio da água, obtém-se:

$$[Ac^-] = 0,10 - [HAc] \approx 0,10 - [OH^-] \approx 0,10 - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$$

Substituindo-se então as equações simplificadas de [HAc] e [Ac<sup>-</sup>] obtidas acima na equação de equilíbrio do ácido acético:

$$K_{\text{HAc}} \cong \frac{[\text{H}^+] \left(0,10 - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}\right)}{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}\right)}$$

Obviamente pode-se ainda considerar que

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}\right) \ll 0,10$$

(observar que para soluções muito diluídas esta aproximação pode não ser apropriada) que, rearranjada, resulta em:

$$K_{\text{HAc}} = \frac{0,10[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{0,10}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-18}} = 1,34 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Esta resposta leva à conclusão de que a solução final tem um pH = 8,87 (veja a Figura 1). Continuando os cálculos, obtém-se:

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{HAc}] = 7,46 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ e}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Ac}^-] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

A validação destes resultados usando cálculos dos |ER| também mostram que todas as novas concentrações encontradas usando a “Condição de Próton” são aceitáveis,

deixando claro que apenas cálculos do |ER|, por si só, podem não ser capazes de mostrar falhas nos resultados encontrados.

Nota-se efetivamente que, apesar da baixa constante de dissociação do ácido acético e, portanto, da sua elevada constante de associação,  $K_f = (1/K_{\text{HA}})$ , a maior parte do acetato de sódio dissolvido permanece na forma de íons acetato, porque a quantidade de íons comuns  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) disponível para formar o ácido acético no processo é proveniente do equilíbrio da água e, por isto mesmo, muito pequena. Nas curvas de distribuição mostradas na Figura 1, o leitor observará que, realmente, somente a partir de  $\text{pH} \approx 8,0$  é que a concentração da espécie acetato em solução fica, de fato, bastante próxima do valor da sua concentração analítica ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ), como foi assumido na resolução do problema.

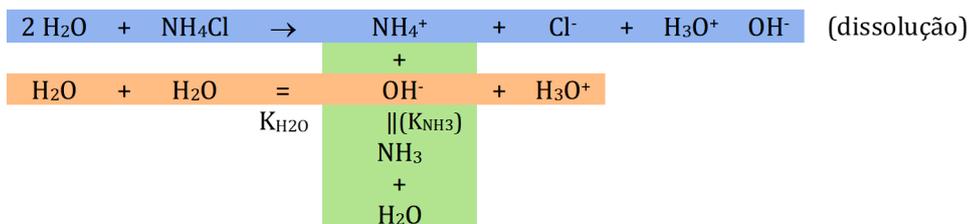
A aproximação  $[\text{HAc}] \ll [\text{Ac}^-]$ , feita no primeiro conjunto de cálculos, também que é correta, mas isto leva à conclusão errônea de que  $[\text{H}^+] \approx [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , que não condiz com os resultados experimentais.

Mas, então, como decidir sobre qual resultado é o correto? A informação de que o pH da solução de acetato de sódio é alcalino é de fundamental importância para a resolução do problema. Assim, além de respostas numericamente aceitáveis, deve-se verificar também se elas têm significados consistentes com as medidas em laboratório. O fato é que, sendo a “hidrólise” um problema ácido-base, como tal deve ser tratada, e a discussão acima mostra que o enfoque e os tratamentos matemático e químico do(s) sistema(s) onde ocorra(m) hidrólise(s) não diferem dos já vistos para ácidos e bases fracos [5].

### Exercício 1:

a) Calcular as concentrações de todas as espécies presentes (e os valores do pH) de soluções de acetato de sódio  $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

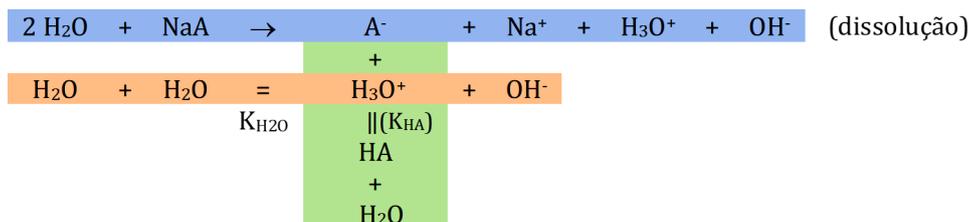
b) Repita o procedimento para soluções de cloreto de amônio  $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Lembrar que no caso do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a interação do cátion com os íons  $\text{OH}^-$  da água produzem soluções ácidas, conforme a malha de equilíbrios abaixo:



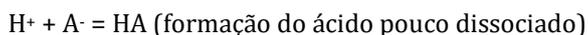
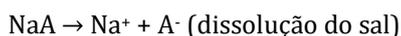
onde  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , e  $K_{\text{NH}_3}$  são, respectivamente, as constantes de dissociação da água e da amônia. Notar que, em todos os casos, estão envolvidos os equilíbrios dos respectivos ácidos e bases fracos. Utilize os dados das Tabelas 1 e 2 da referência [5] e não se esqueça de calcular os valores de |ER|.

## O conceito de hidrólise pode ser generalizado?

Para explicitar ainda mais o conceito de hidrólise, considere novamente o exemplo de um caso genérico de um sal de base forte com ácido fraco:



Partindo-se das condições de equilíbrio e considerando-se as notações simplificadas para os íons hidrônios ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ; simplificadoamente  $\text{H}^+$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), pode-se escrever que:



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{e} \quad K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

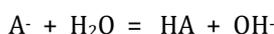
Substituindo, tem-se

$$K_{\text{HA}} = \frac{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{A}^-]}{[\text{OH}^-] [\text{HA}]}$$

que, rearranjando, obtém-se:

$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Esta equação matemática apenas representa uma nova constante, conhecida como “constante de hidrólise” ( $K_{\text{h}}$ ), compatível com uma reação *hipotética*:



chamada “*reação de hidrólise*”, muito utilizada em livros texto. Foi a partir desta ideia que se definiu o conceito de grau de hidrólise ( $\alpha_{\text{h}}$ ) do sal, considerado como a quantidade de ácido fraco (ou de base fraca) associado(a) formado(a), em relação à concentração analítica do sal dissolvido. Para o caso em que há a formação de um ácido fraco, pode-se escrever que:

$$\alpha_{\text{h}} = \frac{[\text{HA}]}{C}$$

Em princípio, isto pode gerar alguma confusão entre os termos “grau de dissociação do sal” (que deve ser total em uma solução aquosa homogênea) e “grau de hidrólise” do sal, o que deve ser visto com cuidado.

Também dentro deste contexto, costuma-se combinar o balanceamento de massa do sal ( $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C$ ) com a definição do grau de hidrólise, resultando na equação  $[\text{A}^-] = C(1 - \alpha_{\text{h}})$  que, levada na equação na Condição de

Próton do sistema ( $[\text{HA}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ) e considerando a aproximação  $[\text{HA}] \approx [\text{OH}^-]$ , resulta na equação da “constante de hidrólise” ( $K_{\text{h}}$ ) escrita em função do grau de hidrólise ( $\alpha_{\text{h}}$ ) do sal:

$$K_{\text{h}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \cong \frac{[\text{HA}]^2}{[\text{A}^-]} = \frac{C^2 \alpha_{\text{h}}^2}{C(1 - \alpha_{\text{h}})} = \frac{C \alpha_{\text{h}}^2}{(1 - \alpha_{\text{h}})}$$

Como, sabidamente, a quantidade de íons  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) disponível para a formação do ácido na forma associada limitada pela constante de autodissociação da água, o grau de hidrólise pode ser considerado pequeno ( $\alpha_{\text{h}} \ll 1$ ). Isto permite escrever que:

$$\alpha_{\text{h}} = \sqrt{\frac{K_{\text{h}}}{C}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{CK_{\text{HA}}}}$$

Com base nesta equação, também usada em muitos livros -textos, é possível concluir que  $\alpha_{\text{h}}$  é tanto maior quanto:

1. maior for a temperatura da solução, pois geralmente a solubilidade aumenta com a temperatura; além disso,  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  e  $K_{\text{HA}} = f(T)$ .
2. menos dissociado for o ácido (quanto menor for o valor de  $K_{\text{HA}}$ ).
3. mais diluída for a solução (menores valores de  $C$ ).

### Exercício 2:

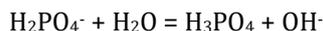
Exercícios para a fixação de conceitos:

- a) Repetir o raciocínio para um sal de base fraca com ácido forte.
- b) Mostrar, usando a equação de dissociação da amônia em água, que a “constante de hidrólise” dos íons  $\text{NH}_4^+$  é dada por  $K_{\text{h}} = (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{NH}_3})$ , onde  $K_{\text{NH}_3}$  é a constante de dissociação da base.

## E os casos envolvendo ácidos polifuncionais fracos?

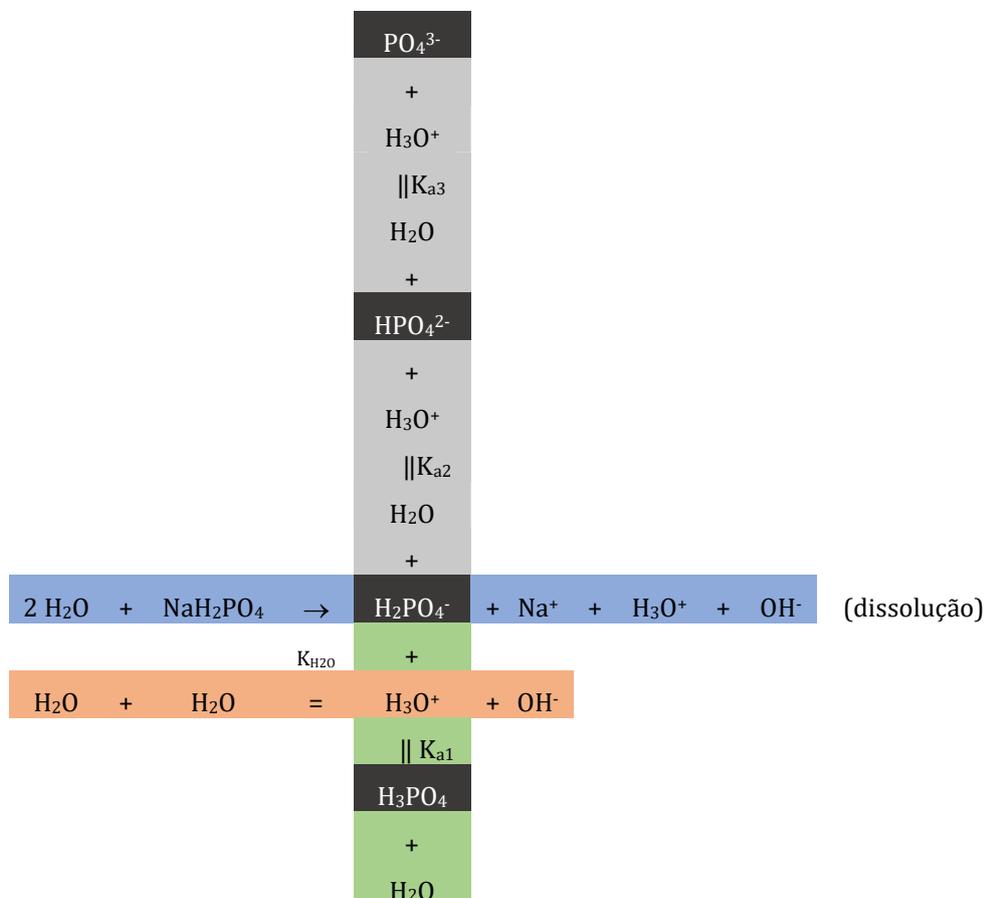
A situação fica mais complicada quando ácidos polifuncionais (que também podem ser chamados de polipróticos) fracos estão envolvidos, apesar dos conceitos e cálculos seguirem o mesmo roteiro indicado anteriormente. Por exemplo: qual o pH final de uma solução 0,10 mol L<sup>-1</sup>

de fosfato diácido de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )? Pelo conceito de “reação de hidrólise”, seria possível representar o processo químico como

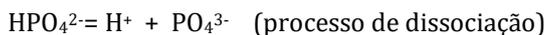
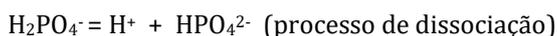
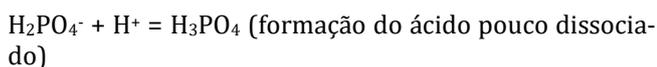
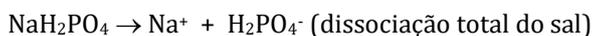


Isto, além de induzir o leitor a pensar que a solução final seria alcalina (experimentalmente, o pH medido é menor que 7,0), não mostra que, ao se dissolver o sal dihidrogenofosfato de sódio (fosfato diácido de sódio) em água, todas as outras espécies químicas fosfato existentes em uma solução aquosa de ácido fosfórico são formadas, em equilíbrio dinâmico.

Em princípio, o sistema químico pode ser representado pela malha de equilíbrios mostrada abaixo, onde todos os fenômenos envolvidos são simultâneos e assim permanecem em equilíbrio dinâmico, se as condições do sistema químico não forem alteradas.



Simplificadamente, os fenômenos envolvidos podem ser descritos como:



As sete incógnitas do problema requerem sete equações, que são obtidas das condições de equilíbrio, do (BM) e do (BC). São elas:

Equilíbrios

$$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,5 \times 10^{-3} \quad (\text{a})$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,2 \times 10^{-8} \quad (\text{b})$$

$$K_{a3} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 4,8 \times 10^{-13} \quad (\text{c})$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (\text{d})$$

Balanceamento de Massa (BM):

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,10 \text{ ou, rearranjando,}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,10 - [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (\text{e});$$

$$\text{Além disso, } [\text{Na}^+] = 0,10 \quad (\text{f})$$

Balanceamento de cargas (BC):

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{g})$$

Escrevendo de outra forma:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$$

Substituindo (e) e (f) na equação acima, tem-se:

$$0,10 + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 0,10 - [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}]$$

ou seja:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{h})$$

Se apenas o balanceamento de cargas fosse analisado em separado e a partir dele fossem admitidas as hipóteses de que  $[Na^+] \approx [H_2PO_4^-]$  e de que  $[HPO_4^{2-}]$  e  $[PO_4^{3-}]$  são muito pequenas em relação à concentração de  $H_2PO_4^-$  no equilíbrio (de fato,  $K_{a2}$  e  $K_{a3}$  são muito pequenas, comparadas com  $K_{a1}$ ), então estas concentrações poderiam ser desprezadas em comparação com a  $[H_2PO_4^-]$ , e a solução apresentaria um pH neutro, ou próximo disso ( $pH=pOH \approx 7,00$ ).

No entanto, veja que a distribuição das espécies fosfato em uma solução aquosa mostrada na Figura 2 indica que a condição  $[Na^+] \approx [H_2PO_4^-]$  deve ocorrer em um pH abaixo de 5,00, como se verifica na prática. Por sorte, neste caso, o engano seria descoberto ao se calcular os valores de  $|ER|$ , que indicariam ser inaceitável considerar a hipótese de que  $[HPO_4^{2-}] \ll [H_2PO_4^-]$ .

Então, como há a interação entre a espécie dissolvida ( $H_2PO_4^-$ ) e o solvente ( $H_2O$ ), gerando espécies inexistentes originalmente originalmente, a "Condição de Próton" deve ser usada na resolução do problema. Se isto não for feito, resultados inconsistentes poderão ser obtidos.

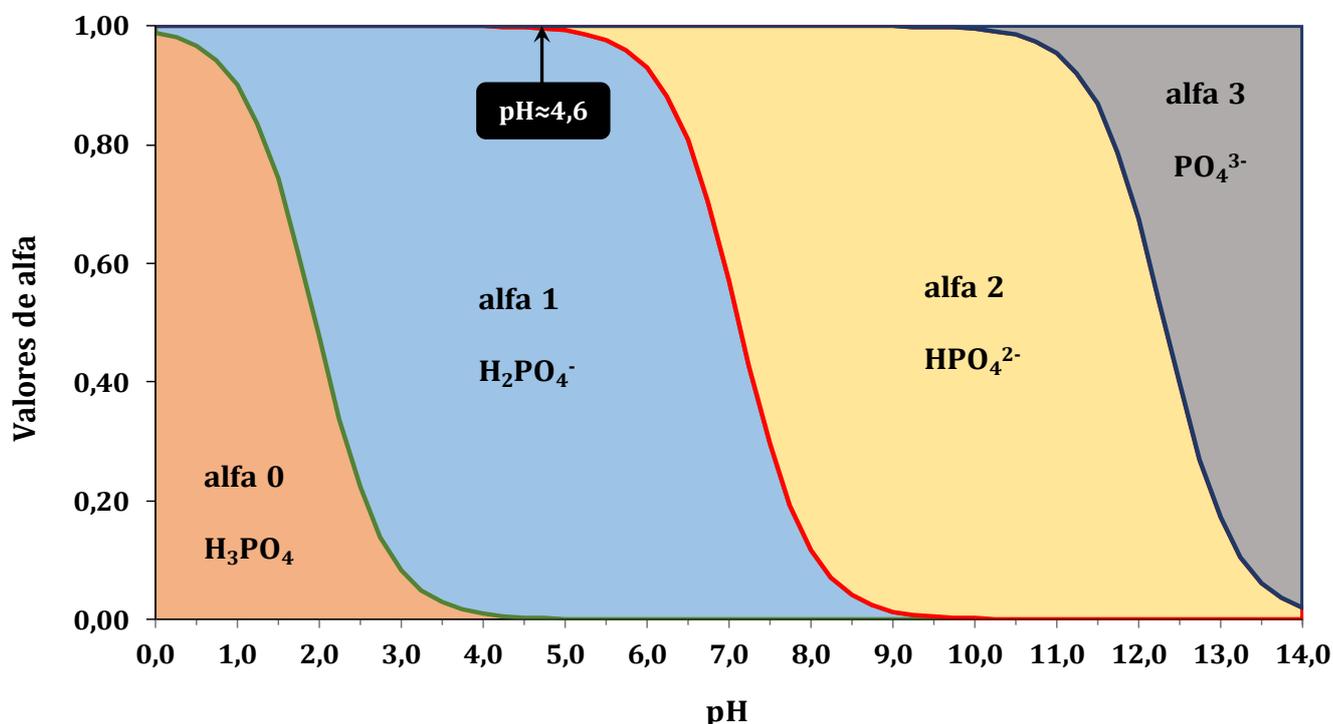


Figura 2: Curvas de distribuição das espécies fosfato em função do pH. Veja a referência [6] para mais detalhes.

Refazendo-se o problema considerando a Condição de Próton, tem-se:

Equilíbrios

$$K_{a1} = [H^+] [H_2PO_4^-] / [H_3PO_4] = 7,5 \times 10^{-3} \quad (a)$$

$$K_{a2} = [H^+] [HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 6,2 \times 10^{-8} \quad (b)$$

$$K_{a3} = [H^+] [PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = 4,8 \times 10^{-13} \quad (c)$$

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (d)$$

Do Balanceamento de Massa (BM):

$$C_{NaH_2PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0,10$$

ou, de outra forma,

$$[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0,10 - [H_3PO_4] \quad (e);$$

$$[Na^+] = 0,10 \quad (f)$$

Do Balanceamento de Cargas (BC):

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2 [HPO_4^{2-}] + 3 [PO_4^{3-}] \quad (g)$$

Rearranjando:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + 2 [PO_4^{3-}]$$

Como anteriormente, substituindo (e) e (f) nesta equação, tem-se a Condição de Próton (CP):

$$0,10 + [H^+] = [OH^-] + 0,10 - [H_3PO_4] + [HPO_4^{2-}] + 2 [PO_4^{3-}]$$

$$[H_3PO_4] + [H^+] = [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2 [PO_4^{3-}] \quad (h)$$

Como a quantidade de íons comuns  $H^+$  (ou seja,  $H_3O^+$ ) disponível para formar  $H_3PO_4$  é muito pequena e considerando-se ainda os pequenos valores de  $K_{a1}$  e de  $K_{a2}$ , é possível supor que

$$[HPO_4^{2-}] \gg [H_3PO_4] > [HPO_4^{2-}] > [PO_4^{3-}]$$

Assim, em uma primeira aproximação, a equação do BM se reduz a

$$[H_2PO_4^-] \cong C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

Da Condição de Próton (h), desconsiderando-se apenas  $[OH^-]$  (pH ácido) e  $[PO_4^{3-}]$  (visto que  $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$ ) se tem:

$$[H^+] + [H_3PO_4] \cong [HPO_4^{2-}]$$

Obtendo-se as concentrações  $[H_3PO_4]$  e  $[HPO_4^{2-}]$  em função de  $[H^+]$  a partir das equações matemáticas dos respectivos equilíbrios (especificamente de  $K_{a1}$  e de  $K_{a2}$ ):

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{0,10[\text{H}^+]}{7,5 \times 10^{-3}} = 13,3[\text{H}^+]$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{6,2 \times 10^{-8} \times 0,10}{[\text{H}^+]} = \frac{6,2 \times 10^{-9}}{[\text{H}^+]}$$

e substituindo-as juntamente com a aproximação  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  na equação da Condição de Próton aproximada, verifica-se que:

$$[\text{H}^+] + 13,3[\text{H}^+] = \frac{6,2 \times 10^{-9}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{6,2 \times 10^{-9}}{14,3}} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,7$$

A partir do valor de  $[\text{H}^+]$  calculado acima, juntamente com os valores de  $[\text{Na}^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , obtém-se:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2,1 \times 10^{-5}} = 4,8 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{6,2 \times 10^{-9}}{2,1 \times 10^{-5}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 13,3 \times (2,1 \times 10^{-5}) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{(4,8 \times 10^{-13}) \times (3,1 \times 10^{-4})}{2,1 \times 10^{-5}} = 6,6 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

### Exercício3:

a) Comparar os resultados acima com os obtidos sem se considerar a CP. Calcular e comparar os valores de  $|ER|$  obtidos nos dois casos. b) Calcular as concentrações de todas as espécies presentes no equilíbrio (e o pH) de uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Utilize os dados das Tabelas 1 e 2 da referência [5] e não se esqueça de calcular os valores de  $|ER|$ . Observar que, neste caso, o BM dos íons sódio será  $[\text{Na}^+] = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$  (porque?). Qual é o pH esperado para esta solução? Repita a resolução dos problemas, considerando (separadamente) outras concentrações dos sais ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) como sendo  $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

## Como ficam os casos envolvendo sais de ácidos fracos e bases fracas?

Sais de ácidos fracos e bases fracas (ex.:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ;  $\text{NH}_4\text{CN}$ ; etc.) são espécies anfipróticas (substâncias que, ao serem dissolvidas em água, são capazes de ceder ou receber "prótons") e, por isso, provocam processos ácido-base mais complexos em solução aquosa (processos de "hidrólise" mais complexos). Em princípio pode-se dizer, em água, a reação do cátion deste sal com o solvente produz base fraca e a reação do seu ânion produz ácido

fraco. Assim, dependendo dos valores relativos das constantes de equilíbrio de dissociação do ácido fraco e da base fraca associados, podem ser observadas três situações em solução para um sal hipotético derivado de ácido fraco e base fraca, representado por AB:

- a) a solução salina será neutra quando as constantes de dissociação do ácido e da base que originaram o sal forem iguais, ou seja, quando  $K_a = K_b$  (ex.: acetato de amônio)
- b) ácida, quando  $K_a > K_b$
- c) alcalina, quando  $K_a < K_b$

Entretanto, ainda é necessário verificar se as constantes são muito pequenas. Nestes casos, se os valores das constantes forem muito diferentes entre si, pode-se ter soluções finais com valores de pH próximos da neutralidade. Usem estas informações e os dados das Tabelas 1 e 2 da referência [5] (ou de outra fonte se o desejar) para pensar mais neste tipo de problema e verificar suas possíveis soluções, com base no exposto neste artigo.

## Referências

[1]- **Andrade JC de**. Química analítica básica: equilíbrios iônicos em solução aquosa. Revista Chemkeys [Online], 2009, 9:1-13.

Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9647>  
doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9647.

[2]- **Tapp WJ**. Hydration and Hydrolysis. Ind. & Eng. Chem., 1948, 40: 1619-1623.

[3]- **Fatibello-Filho O, Wolf LD, Assumpção MHT, Leite OD**. Experimento simples e rápido ilustrando a hidrólise de sais. Química Nova na Escola 2006, 24: 30-34. Disponível em: <http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc24/eeq1.pdf>

[4]- **Butler JN**. Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., 1964.

[5]- **Andrade JC de**. Química analítica básica: o comportamento ácido-base em solução aquosa. Revista Chemkeys [Online], v.1, e019001, 2019.

Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9847>  
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9847

[6]- **Andrade JC de**. Química analítica básica: representações gráficas dos equilíbrios iônicos.

Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/10014>  
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.10014