

Química Analítica Básica:

O comportamento ácido-base em solução aquosa

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br, joao.andrade@eccen.com.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo^(*)

Histórico do Artigo

Submetido em 04 de março de 2019

Aceito em 29 de abril de 2019

Palavras-chave:

Ácidos,
Bases,
Equacionamento Matemático,
Condições de equilíbrio,
Balanceamento de Massa,
Balanceamento de Carga,
Cálculos.

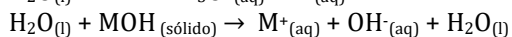
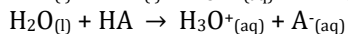
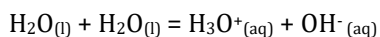
Resumo

O ácido acético e a solução aquosa de amônia (também chamada erroneamente de hidróxido de amônio) são os exemplos mais comuns mencionados em classe quando se apresentam aos alunos os conceitos e cálculos envolvendo equilíbrios ácidos-bases em solução aquosa. Isto ocorre porque suas constantes de equilíbrio permitem aproximações que simplificam os cálculos, sem se incorrer em erros grosseiros. Mas estes exemplos são particularidades e não devem ser generalizados. Ainda mais! Como tratar os casos dos ácidos e bases polifuncionais (“polipróticos”)? O que acontece com a diluição da amostra? As respostas a estas e outras perguntas serão apresentadas neste artigo com o equacionamento matemático dos sistemas químicos, baseado nos trabalhos alguns autores que se dedicam a equacionar estes problemas de forma didática [1-7]. Mais especificamente, pretende-se destacar e detalhar os textos apresentado Butler [1] em seu excelente livro “Ionic Equilibrium: a mathematical approach”, usado como principal foco neste artigo.

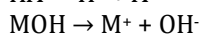
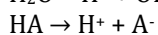


Introdução

Os ácidos (e bases) fortes interagem com o solvente água da seguinte maneira:



em que $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ representa o solvente água no estado líquido, $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$, $\text{M}^+_{(aq)}$, $\text{A}^-_{(aq)}$ e $\text{OH}^-_{(aq)}$ são os cátions e ânions hidratados (solvatados pela água). De modo mais simples, pode-se utilizar as representações abaixo, desde que não sejam tomados literalmente no contexto das soluções aquosas:



onde a seta unidirecional está indicando a total dissociação do eletrólito forte na água.

Em soluções aquosas, esses sistemas químicos devem ser descritos pelas equações químicas balanceadas e, matematicamente, pelas condições de equilíbrio, pelo Balanceamento de Massa (BM) e pelo Balanceamento de Cargas (BC), de modo a se ter sempre um sistema matemático de n equações e n incógnitas.

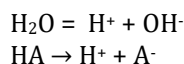
Ácidos (e bases) monofuncionais (monopróticos) fortes

Uma solução de ácido forte (HA) de concentração analítica C_{HA} pode ser descrita quimicamente por duas equações químicas, uma envolvendo o equilíbrio de autoioni-

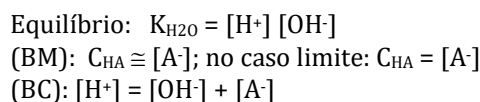
¹ Como já foi mencionado anteriormente [8], não podem existir “íons hidrogênio” dissolvidos na água, pois estes “íons” não têm chance de sobreviver em solução aquosa. Note-se que os “íon hidrogênio” não são nada mais do que prótons, ou seja, núcleos de hidrogênio (núcleos “nus”), com sua carga positiva concentrada em um volume de cerca de cem milionésimos do volume ocupado pelo próprio átomo de hidrogênio. Ora, a densidade de carga extraordinariamente alta deste sistema não permite a sua existência em solução aquosa. Ao invés disso, devemos considerar que os “prótons livres” são atraídos pelos pares de elétrons não compartilhados dos átomos de oxigênio do solvente (água), onde há excesso de densidade de carga negativa, criando os íons hidrônio, H_3O^+ . Estes, por sua vez, encontram-se hidratados por (três) moléculas de água, que formam suas camadas de hidratação primária. Desta forma, somente é permitido representar os “íons de hidrogênio” por H^+ ao se escrever equações ácido-base em contextos nos quais o mecanismo doador-receptor não precisam ser enfatizados [8,9].

(*) - A partir de 2019, a Revista Chemkeys será disponibilizada na forma de publicação continuada.

zação da água e o outro a dissociação completa do ácido HA, ou seja:



Neste caso, a única condição de equilíbrio é a do solvente (água) e as condições as serem consideradas são:



onde a aproximação feita no balanceamento de massa é válida apenas para soluções diluídas de ácido.

O Balanceamento de Massa (BM) indica que o sistema químico não perde massa para o ambiente, de modo que as concentrações analíticas iniciais devem ser iguais às concentrações de equilíbrio, envolvendo todas as espécies em comum (exemplo: $C_{\text{HA}} = [\text{A}^-]$, para soluções diluídas).

No Balanceamento de Cargas (BC), respeita-se a eletro-neutralidade do meio, de modo que a quantidade de matéria em cargas positivas ($\Sigma (+)$, em mol) deve ser igual à quantidade de matéria em cargas negativas ($\Sigma (-)$, em mol). Na prática, se o volume da solução for mantido invariante nas condições de equilíbrio, então se pode dizer que a concentração total de cargas (+) será igual à concentração total de cargas (-), em mol L⁻¹.

Notar que C_{HA} é a concentração analítica do ácido (quantidade de matéria do soluto, em mol, dividida pelo volume da solução) e $[\text{A}^-]$ é a concentração da espécie A⁻, após o equilíbrio da solução ter sido atingido.

Combinando-se $[\text{OH}^-]$ da condição de equilíbrio e $[\text{A}^-]$ do (BM) para a equação do (BC), e considerando-se os casos onde pode-se escrever que $C_{\text{HA}} = [\text{A}^-]$, tem-se:

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+]) + C_{\text{HA}},$$

que gera uma equação do segundo grau para a incógnita $[\text{H}^+]$, qual seja:

$$[\text{H}^+]^2 - C_{\text{HA}} [\text{H}^+] - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Para concentrações analíticas de ácidos (ou de bases) fortes da ordem de, por exemplo, entre 10⁻¹ e 10⁻² mol L⁻¹ ou maiores, tem-se que $(K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+]) \rightarrow 0$. Assim, pode-se escrever que:

$$[\text{H}^+] \cong C_{\text{HA}}$$

Para concentrações mais baixas, menores que 10⁻⁸ mol L⁻¹ a equação resultante pode ser escrita como:

$$[\text{H}^+] \cong (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+]),$$

O que nos leva a $[\text{H}^+] = (K_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}$, ou seja, $\text{pH} \cong 7,00$.

Fica claro então que, com a diluição, o pH de uma solução de ácido (ou de base) forte tende a sete, como mostra a Figura 1. Para valores de concentração ao redor da inflexão da curva na Figura 1, isto é, para valores de C_{HA} entre

10⁻⁵ e 10⁻⁷ mol L⁻¹, deve-se resolver a equação do segundo grau, sem aproximações. Este raciocínio também se aplica para bases fortes.

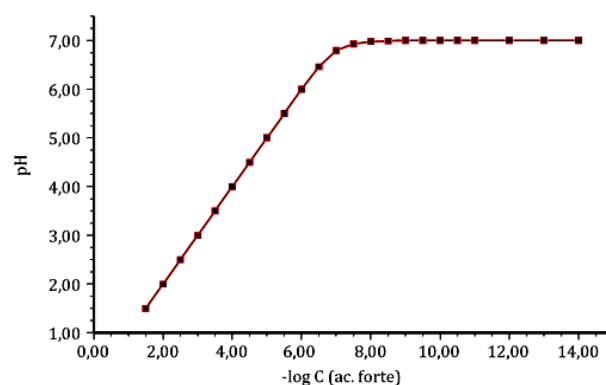


Figura 1. Variação do pH de uma solução de ácido forte, em função da concentração analítica do ácido. Cálculos efetuados com uma planilha eletrônica.

Os desvios que ocorrem em valores próximos de $\text{pH}=7,00$ podem ser vistos sob uma outra perspectiva, como no gráfico representado pela Figura 2.

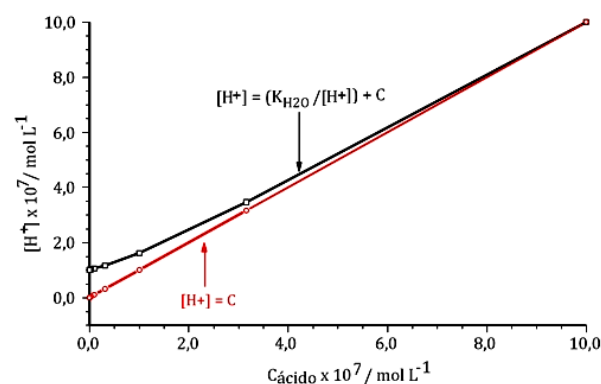


Figura 2. Desvios observados ao se comparar a equação aproximada ($[\text{H}^+] \approx C$) com a equação exata para um ácido forte em solução aquosa, submetido à diluição. Notar que as escalas estão multiplicadas por um fator de 10⁷, indicando que os números mostrados nos eixos, na realidade, são 10⁷ vezes menores (ex.: $C = 2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹). Este é o formato correto para a apresentação de gráficos.

Por outro lado, em soluções mais concentradas ($> 10^{-1}$ mol L⁻¹) o cálculo do valor do pH da solução deve ser corrigido, pois outros fatores, como as associações iônicas, levam a desvios da idealidade. Para a correção dos resultados pode-se usar, por exemplo, a equação de Debye-Hückel estendida (EDHE), dentre outras, como é discutido em detalhes na referência [9].

Por exemplo: qual é o pH corrigido de uma solução 1,0 x 10⁻¹ mol L⁻¹ HCl? Rigorosamente,

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}) \quad \text{e} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i C_i(Z_i)^2$$

sendo γ_{H} o coeficiente de atividade médio do eletrólito com carga unitária, totalmente dissolvido no meio aquoso, I a força iônica do meio, C_i a concentração do íon i e Z_i a sua respectiva carga [8,9]. Pela EDHE (veja a Tabela 3 da referência [9]),

$$-\log \gamma_H = 0,512(Z_H)^2(\sqrt{I})/(1+B(a)\sqrt{I})$$

na qual o parâmetro B é uma função da temperatura e da constante dielétrica da água e (a) é um parâmetro empiricamente ajustável, em função dos tamanhos iônicos [9].

Então, considerando $C_{HCl} \cong [H^+]$ e (a) = 9 para o íon H^+ (veja a Tabela 2 da referência [9]), pode-se escrever que:

$$\begin{aligned} -\log \gamma_H &= 0,512(1)^2(\sqrt{0,1})/(1+0,328(9)\sqrt{0,1}) = 8,5 \times 10^{-2} \\ \text{pH} &= -\log[H^+] - \log \gamma_H \\ \text{pH} &= -\log(0,10) + 0,085 = 1,09 \end{aligned}$$

e não $\text{pH} = 1,00$ como cálculos mais simplificados e aproximados levam a crer.

Exercício 1:

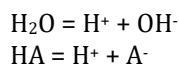
Calcular a variação do pH quando uma solução de base forte (ex: NaOH) é diluída com água. Colocar os resultados em gráficos semelhantes aos das Figuras 5 e 6. Utilizar uma planilha eletrônica para realizar estes cálculos. Qual o pH de uma solução $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ NaOH. Aplique a definição simplificada de pH e compare com os resultados encontrados a partir dos cálculos que empregam a equação de Debye-Hückel estendida (EDHE).

Exercício 2:

Repetir estes cálculos para soluções de HCl e de NaOH $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Ácidos (e bases) monofuncionais (monopróticos) fracos

Para um ácido monoprótico fraco (indicado por valores pequenos de pK_a ; veja a Tabela 1), tem-se apenas dois equilíbrios simultâneos e interdependentes, gerando um sistema matemático com 4 equações e 4 incógnitas. Simplificadamente, em soluções diluídas:



Nas condições de equilíbrio desses sistemas pode-se escrever que:

$$\begin{aligned} \text{K}_{\text{H}_2\text{O}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{(a)} \\ \text{K}_{\text{HA}} &= ([\text{H}^+][\text{A}^-])/[\text{HA}] \quad \text{(b)} \end{aligned}$$

$$\text{Balanceamento de Massa (BM): } C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad \text{(c)}$$

$$\text{Balanceamento de Carga (BC): } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \text{(d)}$$

As incógnitas são [HA], $[A^-]$, $[H^+]$ e $[OH^-]$ as variáveis conhecidas são $\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}$, K_{HA} e C_{HA} .

Levando [HA] obtido do (BM) na equação resultante na equação (b) e fazendo algum trabalho algébrico, obtém-se

$$[\text{A}^-] = (\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/([\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}})$$

Levando $[A^-]$ obtida acima e $[OH^-]$, obtida na equação (a), na equação do (BC) (equação d), tem-se que:

$$[\text{H}^+] = (\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+]) + (\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/([\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}}).$$

Quatro situações devem estar ser consideradas:

1. Quando $C_{\text{HA}} \rightarrow 0$ (a concentração analítica do ácido (ou da base) é muito pequena), tem-se a situação onde $[A^-] \ll [OH^-]$, de modo que o termo $(\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/([\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}})$ pode ser ignorado. Neste caso $[H^+] \cong (\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])$, ou seja, $\text{pH} \cong 7,00$. Notar que, do mesmo modo que para os ácidos fortes, os pH de soluções de ácidos fracos também tendem a sete com a diluição.

2. Para concentrações analíticas (C_{HA}) maiores, $[H^+]$ também aumenta, de modo que a razão $(\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])$ diminui e torna-se menos preponderante. Isto resulta em $[H^+] \cong (\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/([\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}})$, que é uma equação do segundo grau. Ou seja, rearranjando:

$$[\text{H}^+]^2 + C_{\text{HA}}[\text{H}^+] - \text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}} = 0$$

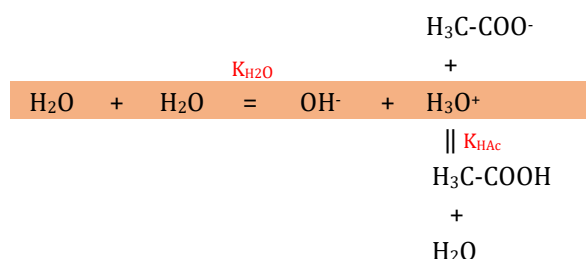
Se C_{HA} for muito alta, mesmo que K_{HA} seja relativamente pequena, $(\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/([\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}})$ tende a $(\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/[\text{H}^+]$ e, como a acidez aumenta, o termo $(\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])$ pode ser eliminado, frente ao termo $(\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/[\text{H}^+]$. Estas situações levam a um resultado onde $[H^+] \cong (C_{\text{HA}}\text{K}_{\text{HA}})^{1/2}$.

3. Para ácidos com K_{HA} muito pequena, o BM nos permite dizer que $[A^-] \ll [HA]$. Do mesmo modo, do BC, pode-se concluir que $[H^+] \cong [OH^-]$ (notar que a solução ainda é ácida). Isso nos leva ao caso (1), onde o termo $(\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/([\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}})$ será pequeno se comparado com o termo $(\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])$, tal que $[H^+] \cong (\text{K}_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}$, ou seja, $\text{pH} \cong 7,00$.

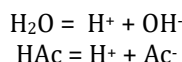
4. Quando $\text{K}_{\text{HA}} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ ou maior, a solução é muito ácida. Assim, o termo $(\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])$ pode ser desconsiderado (solução muito ácida) e o denominador $([\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}})$ tende a K_{HA} . Disso resulta que $[H^+] \cong (\text{K}_{\text{HA}}C_{\text{HA}})/[\text{H}^+] + \text{K}_{\text{HA}}) \cong C_{\text{HA}}$, que é a aproximação dos ácidos fortes em concentrações mais altas (Figura 2).

Note que, além do pH do meio, esta sistemática é usada para se conhecer as concentrações individuais de todas as espécies existentes em solução aquosa e que raciocínios semelhantes podem ser usados para resolver problemas envolvendo bases fracas.

Por exemplo, para calcular o pH e as concentrações de todas as espécies presentes em uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético (isto é, um ácido monofuncional fraco com concentração analítica $C_{\text{HAc}} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$), consideram-se apenas os equilíbrios da malha:



que, mais simplificadamente, podem ser escritos como



sendo a notação HAc usada para representar o ácido acético (H_3CCOOH) e Ac^- para representar o íon acetato (H_3CCOO^-)².

Condições de equilíbrio e de balanceamentos:

Equilíbrio:

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (\text{a}) \\ K_{\text{HAc}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (\text{b}) \end{aligned}$$

Balanceamentos:

$$\begin{aligned} \text{Balanceamento de Massa:} \quad C_{\text{HAc}} &= [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad (\text{c}) \\ \text{Balanceamento de Carga:} \quad [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] \quad (\text{d}) \end{aligned}$$

As concentrações a serem determinadas são: $[\text{HAc}]$; $[\text{Ac}^-]$; $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$.

Aproximações:

Como a solução é ácida: $[\text{OH}^-]$ é pequena, de modo que $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$; Assim, do (BC): $[\text{H}^+] \cong [\text{Ac}^-]$ (c'),

Do (BM), tem-se $[\text{HAc}] = 0,10 - [\text{H}^+]$ (sem aproximações)

Levando estas equações em (b):

$$\frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{(0,10 - [\text{H}^+])} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (\text{e})$$

Neste ponto, pode-se resolver a equação do segundo grau ou procurar outras aproximações razoáveis, que permitam encontrar as soluções do problema de modo mais simples.

Considerando-se pequena a constante de equilíbrio do ácido acético (K_{HAc}), como uma primeira aproximação pode-se fazer $0,10 \gg [\text{H}^+]$, de modo que

$$[\text{HAc}] = 0,10 - [\text{H}^+] \approx 0,10.$$

Lembrar, entretanto, que esta aproximação também dependerá do valor de C_{HAc} (quanto mais diluída a solução, menos aceitável será a aproximação). Levando a aproximação $[\text{HAc}] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ na equação (e) acima, tem-se:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{(0,10 - [\text{H}^+])} = 1,8 \times 10^{-5} \cong \frac{([\text{H}^+]^2)}{(0,10)} \quad (\text{c}')$$

Resolvendo: $[\text{H}^+] = (1,8 \times 10^{-6})^{1/2} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$,
Resultando em um pH = 2,88

Continuando os cálculos:

de (a) obtém-se: $[\text{OH}^-] = 7,7 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ e
de (c') obtém-se: $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Para saber se os resultados são aceitáveis, costuma-se

verificar os valores (absolutos) dos erros relativos de cada equação e aceitar aqueles que forem menores ou iguais a 5 %. Estes erros podem ser calculados pela equação:

$$|\text{ER}| \% = \frac{|(D-E)|}{D} \times 100$$

sendo (D) o valor obtido no lado direito da equação testada e (E) o valor do lado esquerdo. No caso em questão, tem-se:

$$\begin{aligned} \text{equação (a)} \quad |\text{ER}| &= 0 \\ \text{equação (b):} \quad |\text{ER}| &= 0,6 \% \\ \text{equação (c):} \quad |\text{ER}| &= 1,3 \% \\ \text{equação (d):} \quad |\text{ER}| &\approx 0 \end{aligned}$$

de forma que os resultados encontrados são aceitos. Quando valores $|\text{ER}| > 5 \%$ forem observados, deve-se rever as aproximações efetuadas nas equações onde eles ocorreram e refazer o problema, até que todos os valores de $|\text{ER}|$ sejam menores ou iguais a 5 %. Se isto não for possível, então o problema não admite aproximações e deve ser resolvido de modo exato.

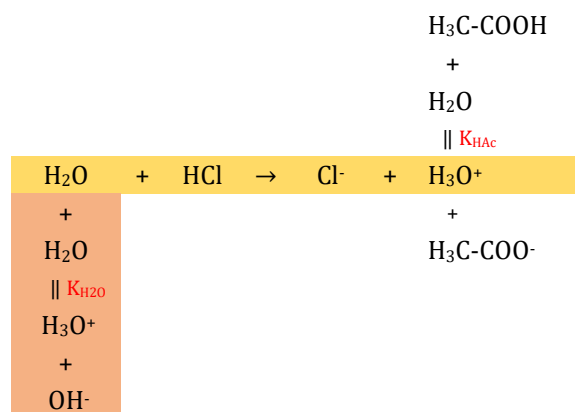
Exercício 3:

Refazer o problema para soluções de ácido acético com concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Repetir os cálculos para o ácido fluorídrico (HF) nestas mesmas concentrações. Usar a equação química que consta da Tabela 1. Repetir este raciocínio para bases fracas, como a amônia (NH_3) e as aminas orgânicas. Sugestão: fazer os cálculos primeiramente para soluções de amônia com concentrações entre $1,0 \times 10^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Obter as constantes de dissociação nas Tabelas 1 e 2.

Os mesmos conceitos e raciocínios podem ser empregados para misturas de ácidos fortes e fracos (ou bases fortes e fracas), como será mostrado a seguir.

Misturas de ácidos (ou bases) monofuncionais fortes e fracos

Por exemplo, calcular o pH e as concentrações de todas as espécies presentes em uma solução aquosa obtida pela mistura de ácido acético e de ácido clorídrico, tal que as suas concentrações finais sejam $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Em solução aquosa consideram-se apenas os equilíbrios a seguir:



² Deve-se reforçar que a notação HAc é usada apenas para representar o ácido acético (H_3CCOOH) não dissociado e que a notação Ac^- é usada apenas para representar o íon acetato (H_3CCOO^-), quando em solução aquosa. Estas notações simplificadas NÃO PODEM ser empregadas como as fórmulas moleculares destas espécies.

Tabela 1. Constantes de dissociação aproximadas de alguns ácidos fracos.

Ácido	Equilíbrio	K _a	pK _a
Acético	$\text{H}_3\text{CCOOH} = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{CCOO}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Bórico	$\text{HBO}_2 = \text{H}^+ + \text{BO}_2^-$	$6,0 \times 10^{-10}$	9,22
Carbônico	(1) $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,6 \times 10^{-7}$	6,34
	(2) $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \times 10^{-11}$	10,25
Cítrico	(1) $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$	$8,3 \times 10^{-4}$	3,08
	(2) $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^- = \text{H}^+ + \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$	$2,2 \times 10^{-5}$	4,66
	(3) $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} = \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	$4,0 \times 10^{-7}$	6,40
EDTA	(1) $\text{H}_4\text{Y} = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{Y}^-$	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
	(2) $\text{H}_3\text{Y}^- = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$2,2 \times 10^{-3}$	2,66
	(3) $\text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{H}^+ + \text{HY}^{3-}$	$6,9 \times 10^{-7}$	6,16
	(4) $\text{HY}^{3-} = \text{H}^+ + \text{Y}^{4-}$	$5,5 \times 10^{-11}$	10,26
Fluorídrico	$\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$	$2,4 \times 10^{-4}$	3,62
Fosfórico	(1) $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \times 10^{-3}$	2,12
	(2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21
	(3) $\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$4,8 \times 10^{-13}$	12,32
Oxálico	(1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5,6 \times 10^{-2}$	1,25
	(2) $\text{HC}_2\text{O}_4^- = \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,2 \times 10^{-5}$	4,28
Sulfídrico	(1) $\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
	(2) $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,2 \times 10^{-13}$	12,92
Tartárico	(1) $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{H}^+ + \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$	$3,0 \times 10^{-3}$	2,52
	(2) $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- = \text{H}^+ + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	$6,9 \times 10^{-5}$	4,16

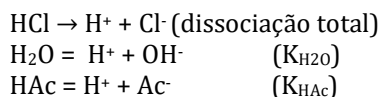
Tabela 2. Constantes de dissociação aproximadas de algumas bases fracas.

Base	Base	K _b	pK _b
Amônia ^(a)	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Anilina ^(b)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,6 \times 10^{-10}$	9,34
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25
Hidroxilamina	$\text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$6,6 \times 10^{-9}$	8,18
Fenilhidrazina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,6 \times 10^{-9}$	8,80
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$2,3 \times 10^{-9}$	8,64
Quinoleína	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00
Trietilamina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$2,6 \times 10^{-4}$	3,58

^(a) O composto chamado "hidróxido de amônio" é uma solução aquosa de amônia e o equilíbrio de dissociação deve ser descrito por $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

^(b) As aminas orgânicas podem ser consideradas como sendo a amônia, nas quais um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos por um ou mais radicais orgânicos. Por exemplo, a anilina pode ser considerada como sendo constituída pela substituição de um átomo de hidrogênio pelo grupo $-\text{C}_6\text{H}_5$ (fenila).

ou, de outra forma:



Daí, pode-se descrever as condições de equilíbrio, o (BM) e o (BC):

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (\text{a}) \\ K_{\text{HAc}} &= ([\text{H}^+][\text{Ac}^-])/[\text{HAc}] = 1,8 \times 10^{-5} \quad (\text{b}) \end{aligned}$$

Balancesamentos de Massa:

$$C_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0,010 \quad (\text{c}) \quad \text{e} \quad [\text{Cl}^-] = 0,010 \quad (\text{c}'),$$

considerando a dissolução total do HCl.

Balancesamento de Carga:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{d})$$

Aproximações:

1. a solução é ácida, portanto $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$; então, do (BC) tem-se que $[\text{H}^+] \approx [\text{Cl}^-] + [\text{Ac}^-]$

2. tem-se um excesso de H_3O^+ em solução, que deve se associar com os íons acetato, para formar o ácido acético, pouco dissociado. Pode-se esperar então uma queda na concentração dos íons acetato, em relação ao problema anterior. Disto, pode-se escrever que

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &\approx [\text{Cl}^-] = 0,010 \text{ mol L}^{-1}; \quad \text{pH} = 2,00 \\ [\text{OH}^-] &= 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

3. na presença do excesso de $[\text{H}^+]$, mais ácido acético é formado, de modo que $[\text{HAc}] > [\text{Ac}^-]$. Com isto pode-se pensar em desprezar $[\text{Ac}^-]$ no (BM), levando à conclusão de que $[\text{HAc}] \approx 0,010 \text{ mol L}^{-1}$

4. levando-se os valores encontrados na constante de equilíbrio do ácido acético, mostra-se que $[\text{Ac}^-] \approx 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Fazendo-se os cálculos de $|\text{ER}|$ nas equações originais, verifica-se que todos os erros são menores que 5 % (em valor absoluto), validando os resultados encontrados.

Exercício 4:

Fazer uma tabela comparando os resultados encontrados no cálculo das concentrações de todas as espécies presentes (e o pH) em soluções aquosas de ácido acético $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, de ácido clorídrico $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, de uma mistura de H_3CCOOH e HCl , com concentrações finais de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Repetir os cálculos para soluções de amônia (NH_3) e de NaOH nas mesmas concentrações. Usar os dados das Tabelas 1 e 2.

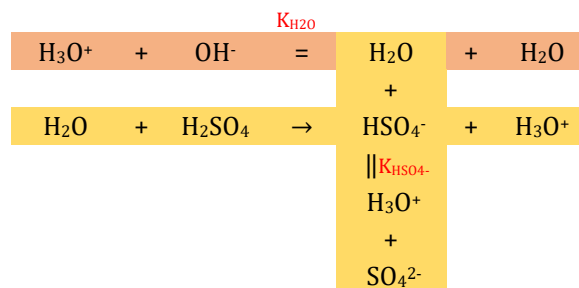
Ácidos (ou de bases) polifuncionais

Uma outra situação interessante a ser considerada é a do H_2SO_4 , um ácido polifuncional (conhecido como poliprótico).

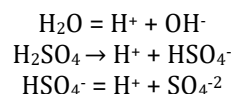
Este ácido se comporta como um ácido forte para a primeira dissociação e como um ácido (quase) fraco para a segunda dissociação. A resolução deste problema não é trivial, e a situação equivale à de uma mistura de ácidos, um forte e outro fraco, como no problema anterior.

Para melhor entendimento, calcular o pH e as concentrações (em mol L^{-1}) de todas as espécies presentes em uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Dados: $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \times 10^{-14}$ e $K_{\text{HSO}_4^-} = 1,02 \times 10^{-2}$.



ou, de forma mais simples,



Sendo assim, pode-se assumir que as espécies em solução (incógnitas) são: $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HSO}_4^-]$

Condições de equilíbrio:

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (\text{a}) \\ K_{\text{HSO}_4^-} &= [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 1,02 \times 10^{-2} \quad (\text{b}) \end{aligned}$$

Balancesamento de massa:

$$(\text{BM}): [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad (\text{c})$$

Balancesamento de carga:

$$(\text{BC}): [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{d})$$

Notar que não há fatores multiplicativos nos termos do (BM), porque todas as espécies provenientes da dissociação contêm apenas um átomo de enxofre. Na verdade, se está atento à concentração analítica de enxofre (adicionado como H_2SO_4).

Por outro lado, no (BC), a concentração da espécie SO_4^{2-} aparece multiplicada pelo fator 2. Como já foi mencionado, na prática, o que se mede é a concentração da espécie química no equilíbrio (no caso $[\text{SO}_4^{2-}]$) e, como a ela está associada uma carga (-2), a concentração de cargas negativas devidas à esta espécie será duas vezes a sua concentração na solução em equilíbrio.

Generalizando, no (BC), quando os íons envolvidos nos equilíbrios apresentarem cargas $\pm n$ ($n > \pm 1$), deve-se multiplicar as concentrações destas espécies químicas pelo fator $|n|$, para se obter as contribuições das cargas destas espécies (em mol L^{-1}) ao sistema químico. Em outras palavras, no BC, o número de cargas será o número de moléculas multiplicado pelo módulo da carga.

Rearranjando o (BC):

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [SO_4^{2-}]$$

e substituindo (BM) nesta equação, tem-se:

$$[H^+] = [OH^-] + 0,1 + [SO_4^{2-}]$$

Como a solução é ácida: $[OH^-] \ll [H^+]$, logo:

$$[H^+] \cong 0,1 + [SO_4^{2-}] \quad (d')$$

$$\text{de (c): } [HSO_4^-] = 0,1 - [SO_4^{2-}] \quad (c')$$

Substituindo (d') e (c') \rightarrow (b), chega-se em:

$$((0,1 + [SO_4^{2-}]) ([SO_4^{2-}])) / (0,1 - [SO_4^{2-}]) = K_a$$

Rearranjando e fazendo $X = [SO_4^{2-}]$

$$X^2 + (0,1 + K_a) X - 0,1K_a = 0, \text{ ou seja:}$$

$$X^2 + 1,102 \times 10^{-1}X - 1,02 \times 10^{-3} = 0$$

Resolvendo:

$X = [SO_4^{2-}] = 8,59 \times 10^{-3} = \text{mol L}^{-1}$ (desprezar $X < 0$, porque não tem sentido físico)

Logo:

$$[HSO_4^-] = 0,1 - 8,59 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 9,14 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$[H^+] = 0,1 + 8,59 \times 10^{-3} = 1,09 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, o que implica em $\text{pH} = 0,96$.

$$[OH^-] = (1,0 \times 10^{-14}) / (1,09 \times 10^{-1}) = 9,17 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Verificando-se os erros relativos tem-se:

$$\text{Eq. (a)} = |\text{ER}| = 0 \%$$

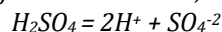
$$\text{Eq. (b)} = |\text{ER}| \cong 0,39 \%$$

$$\text{Eq. (c)} = |\text{ER}| \cong 0 \%$$

$$\text{Eq. (d)} = |\text{ER}| \cong 0,38 \%$$

Exercício 5:

Verificar o que aconteceria se apenas uma dissociação (como ácido forte) fosse considerada, ou seja,

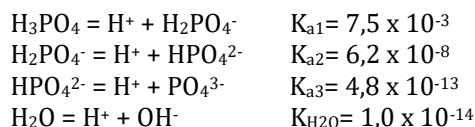


Repetir os cálculos para concentrações analíticas de ácido sulfúrico entre $1,0 \times 10^{-2}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e calcular os valores do $|\text{ER}|$ em todos os casos.

Um caso mais complicado ainda é o de uma solução aquosa de H_3PO_4 , ácido polifuncional que apresenta todas as dissociações simultaneamente como ácidos fracos. Neste caso se tem seis incógnitas, a saber:



e um sistema químico pode ser representado pela malha de equilíbrios mostrada abaixo e que pode ser descrita mais simplificadamente como:



Obviamente, agora, são necessárias seis equações matemáticas para se resolver o problema e elas são encontradas considerando-se as condições de equilíbrio:

$$\begin{aligned} K_{a1} &= [H^+] [H_2PO_4^-] / [H_3PO_4] = 7,5 \times 10^{-3} \\ K_{a2} &= [H^+] [HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] = 6,2 \times 10^{-8} \\ K_{a3} &= [H^+] [PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] = 4,8 \times 10^{-13} \\ K_{H2O} &= [H^+] [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

Para uma concentração analítica de ácido fosfórico de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ($C_{H_3PO_4} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$), e utilizando os valores das constantes da Tabela 1 pode-se escrever que:

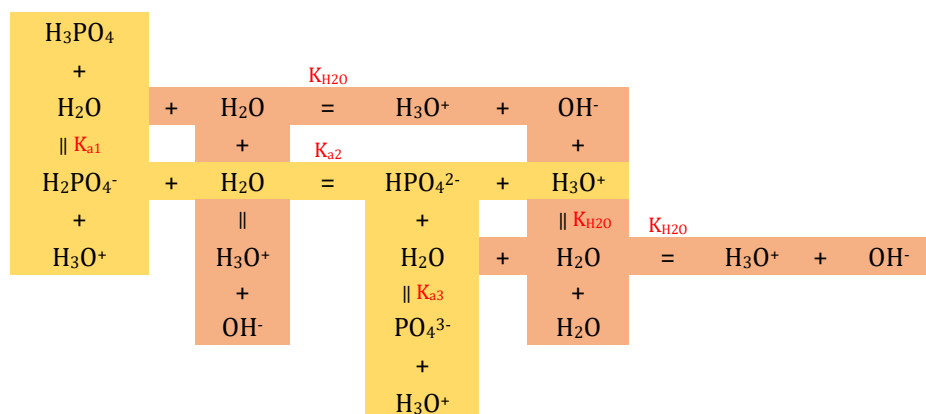
Balanceamento de massa (BM):

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

e Balanceamento de carga (BC):

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

Como no caso do H_2SO_4 , notar que para o ácido fosfórico também não há fatores multiplicativos no (BM), porque todas as espécies provenientes da dissociação contêm apenas um átomo de fósforo. Por outro lado, no (BM), as



Malha de equilíbrios esperada para uma solução aquosa de H_3PO_4

concentrações das espécies HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} aparecem multiplicadas pelos fatores 2 e 3, respectivamente. Como já foi mencionado, isto deve ser observado porque a espécie HPO_4^{2-} tem associada a ela duas cargas negativas e a espécie PO_4^{3-} três cargas negativas, de modo que as concentrações de cargas negativas (em mol L^{-1}) devidas à estas espécies são duas e três vezes as suas concentrações medidas, respectivamente.

Atualmente é relativamente fácil encontrar programas computacionais para a resolução de equações de ordem n mas, neste caso específico, o problema também pode ser resolvido se algumas considerações a respeito do sistema químico forem feitas. São elas:

1. a solução aquosa final será necessariamente ácida, de maneira que é perfeitamente possível pensar que $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$,

2. os valores das constantes de dissociação ($K_{a3}, K_{a2} \ll K_{a1}$) indicam que uma boa aproximação seria considerar, de início, apenas o primeiro equilíbrio do ácido fosfórico como preponderante no sistema.

Isto reduz as equações do (BM) e do (BC) a:

$$(e') \text{ BM: } C \cong [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$(f') \text{ BC: } [\text{H}^+] \cong [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

Levando-se e' e f' em a):

$$[\text{H}^+]^2 = 7,5 \times 10^{-3} (C - [\text{H}^+])$$

resulta na equação do segundo grau:

$$[\text{H}^+]^2 + 7,5 \times 10^{-3} [\text{H}^+] - 7,5 \times 10^{-3} C = 0$$

Resolvendo a equação e tomando-se apenas a raiz positiva (não há sentido físico em valores negativos de concentração) tem-se:

$$[\text{H}^+] \cong [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1},$$

de modo que $[\text{OH}^-] = 4,2 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ e a solução tem um $\text{pH} = 1,62$.

Usando o valor encontrado para as variáveis $[\text{H}^+]$ e $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ nas equações (e'), (a), (b) e (c), encontram-se os resultados:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] \cong 7,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$[\text{PO}_4^{3-}] \cong 1,2 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

E os erros relativos calculados são:

$$\text{Eq. (a) } K_{a1}: |\text{ER}| \cong 0 \%$$

$$\text{Eq. (b) } K_{a2}: |\text{ER}| \cong 0 \%$$

$$\text{Eq. (c) } K_{a3}: |\text{ER}| \cong 3 \%$$

$$\text{Eq. (d) } K_{\text{H}_2\text{O}}: |\text{ER}| \cong 0 \%$$

$$\text{Eq. (e) BM: } |\text{ER}| \cong 1 \%$$

$$\text{Eq. (f) BC: } |\text{ER}| \cong 0 \%$$

indicando que todos os resultados são aceitáveis, dentro dos limites impostos. Problemas podem ser encontrados para concentrações analíticas menores de ácido fosfórico.

Exercício 6:

Considerando as informações acima, calcular o pH e as concentrações (em mol L^{-1}) de todas as espécies presentes em soluções de H_3PO_4 com concentrações analíticas de $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Quais as dificuldades encontradas?

Considerações finais

Com base nestas discussões, pode-se propor o seguinte roteiro para resolver problemas envolvendo equilíbrios iônicos em solução aquosa:

1. Escrever TODAS as equações químicas balanceadas, TODAS as espécies envolvidas e considerar TODAS as informações químicas disponíveis sobre o sistema em estudo.

2. Conhecer os valores de todas as constantes de equilíbrio envolvidas e relacionar as concentrações desconhecidas por meio de outras equações matemáticas adicionais. Estas relações matemáticas (exemplos: Balanceamentos de Massa e de Cargas) são necessárias para se ter um sistema com n equações e n incógnitas.

3. Quando possível, fazer aproximações baseadas nos conceitos químicos e nos valores das constantes de dissociação e testar todos os resultados encontrados nas equações originais. Em princípio, arbitrariamente, podem-se aceitar os resultados calculados apenas se TODOS os valores de erro absoluto relativo ($|\text{ER}|$) encontrados forem menores ou iguais a 5%. Observar que, geralmente, o erro é maior que o valor limite de 5% nas equações onde foram feitas aproximações impróprias.

4. Entretanto há exceções ao item 3, como nos cálculos envolvendo uma solução aquosa de acetato de sódio, que será tema de outro artigo. Nestes casos, as informações químicas são essenciais na resolução do problema.

5. Se todas as aproximações não forem satisfatórias, resta apenas a opção de se resolver o sistema de equações de modo exato.

Referências

1- Butler, J.N. Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., 1964.

2- Fernández-Pereira C, Alcalde M, Vale J. Simplified Treatment of Aqueous Ionic Reactions: Application to Acid-Base Problems, Chem. Educator, 1996, 6: 1-18.

3- Deng Y. Weak Electrolytes: When Should We Solve the Quadratic Equation? Chem. Educator, 2003, 8: 295-297.

4- Demerouti M, Kousathana M, Tsaparlis, G. Acid-Base Equilibria, Part I. Upper Secondary Students. Misconceptions and Difficulties, Chem. Educator, 2004, 9:122-131.

5- Demerouti M, Kousathana M, Tsaparlis, G. Acid-Base Equilibria, Part II. Effect of Developmental Level and Disembedding Ability on Students. Conceptual Understanding and Problem-Solving Ability, Chem. Educator, 2004, 9, 132-137.

6- Pardue HL, Odeh IN, Tesfai, TM. Unified Approximations: A New Approach for Monoprotic Weak Acid-Base Equilibria, J. Chem. Educ., 2004, 81: 1366-1375.

7- Levie R de, Frison G, Calatroni A. Solving pH Problems on a Spreadsheet, Chem. Educator, 2003, 8: 298-302.

8- Andrade JC de. Química analítica básica: os conceitos ácido-base e a escala de pH. Revista Chemkeys [Online], 2010, 1: 1-6.

Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9642>.

doi: 10.20396/chemkeys.v0i1.9642.

9- 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.