

## **Equilíbrio ácido-base: ácidos fracos na presença de ácidos e bases fortes**

*Acid-base equilibrium: weak acids in the presence of strong acids and bases*

**Júlio Carlos Afonso**

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

*Rio de Janeiro – RJ, Brasil.*

*julio@iq.ufrj.br*

**Submetido em 19/12/2017; Versão revisada em 27/03/2018; Aceito em 12/04/2018**

**Resumo:** Este trabalho mostra em esquemas gráficos todas as possibilidades quando quantidades variáveis de base ou ácido forte são adicionadas a uma solução contendo um ácido fraco, incluindo o cálculo do pH em cada situação. São obtidas zonas compostas por misturas binárias (que incluem soluções tampão), delimitadas por fronteiras em que há apenas uma única substância em solução. A adição de ácido forte a uma solução do sal oriundo da neutralização total do ácido fraco permite obter os mesmos resultados, na ordem inversa. Os diversos equilíbrios ácido-base envolvendo ácidos fracos são inter-relacionados, segundo a proporção relativa entre esses ácidos e a quantidade de ácido ou base forte adicionada.

**Palavras-chave:** equilíbrio ácido-base; ácido fraco; cálculo do pH.

**Abstract:** This work presents graphical schemes showing all possibilities when variable quantities of strong acids or bases are added to a solution containing a weak acid, including the calculation of pH in each situation. The schemes are composed of zones (binary mixtures, including buffer solutions) and boundaries (there is only one substance in solution). Addition of a strong acid to a solution of the salt coming from the total neutralization of the weak acid gives the same results in reverse order. The various acid-base equilibria involving weak acids are interrelated, depending on the relative proportions of these acids and the amount of strong acid or base added.

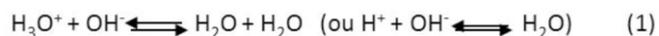
**Keywords:** acid-base equilibrium; weak acid; pH calculation.

## INTRODUÇÃO

O equilíbrio ácido-base é um dos quatro equilíbrios fundamentais existentes em meio aquoso (os outros são solubilidade, complexação e oxirredução), merecendo destaque nos conteúdos programáticos de química no ensino médio e em disciplinas dos primeiros períodos de cursos de ensino superior. Tal importância dada a esse equilíbrio tem sua razão de ser: ele intervém na grande maioria dos processos bioquímicos que regem a vida, em muitos processos industriais (Gama e Afonso, 2007), em procedimentos de laboratório como titulações ácido-base, precipitação de cátions e abertura de amostras (Vogel, 1981, 2002), na estabilização de solos (correção de acidez – Antunes et al., 2009) e em nosso cotidiano: antiácidos estomacais, sucos e refrigerantes (Lima e Afonso, 2009), aditivos alimentares (acidulantes, conservantes etc. - Albuquerque et al., 2012), produtos de higiene pessoal e de limpeza (Barbosa e Silva, 1995), e ainda temas ambientais como a chuva ácida (Mara et al., 2005). Além da própria riqueza e diversidade do tema acido-basicidade, muitos trabalhos vêm investindo no emprego de indicadores naturais (como o repolho roxo) para avaliação do pH de soluções aquosas (Terci e Rossi, 2002; Fatibello-Filho et al., 2006).

A apresentação do equilíbrio ácido-base nos ensinos médio (Marconato et al., 2004) e superior (Silva et al., 2014) envolve um conjunto de tópicos: produto iônico da água ( $K_w$ ), faixas ácida, neutra e alcalina e definição de pH; constante de ionização de ácidos ( $K_a$ ), constante de dissociação de bases ( $K_b$ ), constante de hidrólise de sais ( $K_h$ ), sais com hidrogênio ionizável (hidrogenossais ou sais ácidos), soluções tampão. Fórmulas que relacionam as constantes de equilíbrio e as espécies participantes são deduzidas ou apresentadas para cada situação acima. A chamada teoria eletrolítica da dissociação de Svante Arrhenius (1859-1927), proposta em sua primeira versão em 1887, e que lhe valeu o Prêmio Nobel de Química em 1903 (Campos e Silva, 1999,

Silva et al, 2014), é ainda muito usada nos ensinos médio e superior porque muitas das reações ácido-base envolvem soluções aquosas. Sob o ponto de vista de Arrhenius, em meio aquoso, a característica da reação entre substâncias com propriedades ácidas e aquelas com propriedades básicas é a formação de água a partir dos íons  $H_3O^+$  (comumente simplificado como  $H^+$ ) e  $OH^-$  por meio da seguinte equação iônica (Pastre et al., 2012):



O produto  $[H_3O^+][OH^-]$  é chamado produto iônico da água,  $K_w$  (Gama e Afonso, 2007). Afora a formação de água, a reação entre substâncias ácidas e básicas produz uma solução contendo íons que não reagiram no processo. Ao evaporar o solvente (a água) obtêm-se uma massa cristalina de alto caráter iônico, os sais (Campos e Silva, 1999; Silva et al., 2014).

Após 25 anos ministrando disciplinas teóricas e experimentais de análise qualitativa para alunos do 1º e 2º período dos cursos de Engenharia Química, Farmácia, Licenciatura em Química, Nutrição, Química e Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, percebeu-se que os alunos apresentavam, em maior ou menor grau, duas deficiências relativas ao equilíbrio ácido-base em solução aquosa: a) a aplicação de fórmulas de cálculo do pH sem preocupação com a dedução (interpretação) de tais expressões, levando a erros frequentes nas expressões utilizadas; b) a visão fechada em si de cada tópico do equilíbrio ácido-base, com grande dificuldade de perceber que todos eles são inter-relacionados com base nas várias proporções de reagentes com propriedades ácidas ou básicas que podem ser utilizadas, prejudicando o entendimento dos fenômenos ocorridos quando se altera, por exemplo, o pH de uma solução.

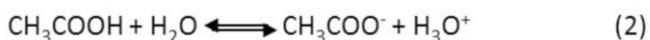
Uma análise de livros de química do ensino médio e de química geral e analítica empregados no ensino superior, publicados nos últimos 30 anos, indicou que, em geral, os tópicos dos equilíbrios

ácido-base eram apresentados de forma individual, com pouca conexão com os demais, especialmente quando pelo menos um dos reagentes (ácido ou base) era fraco.

Considerando a grande importância deste equilíbrio em práticas de laboratório e em inúmeros processos industriais, este trabalho apresenta uma nova proposta, baseada em esquemas gráficos a fim de sintetizar em um único olhar de conjunto os vários tipos de equilíbrio ácido-base envolvendo ácidos fracos. Esse foco se justifica pela grande importância que eles têm na preparação de tampões e em sistemas biológicos e industriais. Esses esquemas incluem a dedução, para cada equilíbrio ácido-base, da fórmula de cálculo do pH. A discussão a ser apresentada na sequência considera os diversos tipos de ácidos fracos conforme o número de hidrogênios ionizáveis.

### ÁCIDO MONOPRÓTICO FRACO

A Figura 1 apresenta o esquema para um ácido monoprotico fraco, exemplificado pelo ácido acético (etanoico). O ácido sozinho em solução aquosa constitui um ponto específico dessa figura, representada por um traço vertical, que serve como fronteira entre duas regiões de acidez. Nessa posição, existe o seguinte equilíbrio:



cuja constante de equilíbrio (a constante de ionização do ácido) é expressa por

$$K = K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3)$$

Por se tratar de um ácido fraco ( $K_a < 10^{-3}$ ), a fração do ácido que se ioniza é muito pequena nas concentrações habituais no laboratório (0,01 - 1 mol L<sup>-1</sup>); assim, a concentração do ácido no equilíbrio é praticamente igual à sua concentração inicial. Dada a igualdade entre as concentrações das espécies CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Eq. 3), podemos re-escrever a equação 3:

$$K_a \approx [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C_{\text{ácido}} \quad (4)$$

$$\text{onde } [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_a C_{\text{ácido}}} \quad (5)$$

Logaritimizando a expressão anterior,

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{1}{2} \log (K_a C_{\text{ácido}}) \quad (6)$$

Aplicando as definições de pH e pK<sub>a</sub> (Fiorucci et al., 2001; Gama e Afonso, 2007),

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{ácido}} \quad (7)$$

expressão aplicável apenas para o cálculo do pH de uma solução aquosa contendo somente o ácido fraco, conforme visto na Figura 1.

Nessa figura vê-se uma fronteira correspondente à solução contendo apenas os íons do sal, resultado da reação em proporção exatamente estequiométrica entre o ácido fraco e uma base forte, exemplificada pelo hidróxido de sódio (NaOH). No presente caso, o sal, chamado acetato (etanoato) de sódio, CH<sub>3</sub>COONa, se encontra dissociado em seus íons (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup>). O ânion acetato, proveniente de um ácido fraco, sofre uma reação de hidrólise:



Essa equação é o resultado da combinação de dois equilíbrios:



A constante de hidrólise do ânion acetato ( $K_h$ ) referente à equação 8 será dada por (Fatibello-Filho et al., 2006):

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_w / K_a \quad (11)$$

Uma constante de hidrólise pequena ( $< 10^{-7}$ ) indica que a concentração do ânion no equilíbrio é praticamente igual à concentração inicial do sal. Dada a igualdade entre as concentrações das espécies CH<sub>3</sub>COOH e OH<sup>-</sup> (Eq. 8), podemos re-escrever a equação 11:

$$K_h = K_w/K_a = [\text{OH}^-]^2/C_{\text{sal}} \quad (12)$$

donde 
$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w C_{\text{sal}}/K_a} \quad (13)$$

Logaritmizando a expressão anterior,

$$\log [\text{OH}^-] \approx \frac{1}{2} \log(K_w C_{\text{sal}}/K_a) \quad (14)$$

Aplicando as definições de pH e  $pK_a$  (Fioriccu et al., 2001; Gama e Afonso, 2007),

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2} \log C_{\text{sal}} \quad (15)$$

expressão aplicável para o cálculo do pH da solução contendo apenas os íons do sal.

Além das duas fronteiras, a Figura 1 permite identificar três zonas distintas:

a) *Ácido fraco na presença de um ácido forte (como o clorídrico,  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ )*

À esquerda da fronteira correspondente ao ácido acético sozinho, existem duas ionizações nessa região: a do ácido fraco (Eq. 2) e a do ácido forte, que pode ser considerada praticamente total ( $K_a \approx 10^7$ ) (Ferreira e Rocha-Filho, 1981). Ambas as reações formam íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; contudo, o íon proveniente do ácido forte afeta o equilíbrio envolvendo o ácido fraco, levando à inibição de sua ionização pelo efeito do íon comum. O resultado é que a acidez nessa região será praticamente devida apenas ao ácido forte, de modo que

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ácido forte}} \quad (16)$$

b) *Sal na presença de base forte*

Esta zona, à direita da fronteira correspondente à solução dos íons do sal, decorre do emprego de solução de base forte além da quantidade estequiométrica necessária para neutralizar todo o ácido fraco (que se comporta aqui como o reagente limitante). Nessa situação (razão molar base forte/ácido fraco acima de 1), além da hidrólise do

ânion do sal (Eq. 8), aparece a dissociação da base forte em seus íons ( $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ ). Novamente deparamo-nos com um efeito do íon comum, decorrente da presença de íons  $\text{OH}^-$  oriundos de ambas as reações. O íon  $\text{OH}^-$  da base forte afeta o equilíbrio de hidrólise do ânion do sal, reprimindo-a. Praticamente todo o  $\text{OH}^-$  em solução provém da base forte. Nessa situação, pode-se escrever

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]_{\text{base forte}} \quad (17)$$

e o pH nessa região da Figura 1 será expresso por

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]_{\text{base forte}} \quad (18)$$

c) *Neutralização parcial do ácido pela base forte*

A zona central corresponde à adição de base forte em quantidade inferior àquela necessária para a neutralização total do ácido fraco. Ou seja, a base forte é o reagente limitante e o ácido fraco, o reagente em excesso. A presença numa mesma solução do ácido fraco não reagido e dos íons de seu sal obtido na reação com base forte ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{Na}^+$ ) caracteriza um sistema tampão (Fiorucci et al., 2001; Marconato et al., 2004).

O equilíbrio de ionização do ácido fraco (Eq. 2) é inibido pelo ânion proveniente de sua neutralização parcial, em mais um caso do efeito do íon comum. Assim, no equilíbrio, a concentração do ácido é praticamente igual a sua concentração inicial, e a do ânion é praticamente igual à concentração do sal. A partir da expressão da constante de equilíbrio de ionização do ácido fraco (Eq. 3), chega-se à expressão conhecida como equação de Henderson-Hasselbach, proposta em 1916 (Fiorucci et al., 2001; Marconato et al., 2004)

$$\text{pH} = pK_a + \log(C_{\text{sal}}/C_{\text{ácido}}) \quad (19)$$

O centro da zona tampão equivale à adição de base forte capaz de neutralizar 50% do ácido fraco inicialmente presente. Nessa situação, pela Eq. 19,  $C_{\text{sal}} = C_{\text{ácido}}$  e  $\text{pH} = pK_a$ . Com base no conceito de capacidade tampão (Fiorucci et al., 2001), a faixa operacional de um sistema tampão, é expressa por:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad (20)$$

indicando que o quociente entre as concentrações do ácido e dos íons do sal deve se situar na faixa  $1/10 \leq C_{\text{sal}}/C_{\text{ácido}} \leq 10$ .

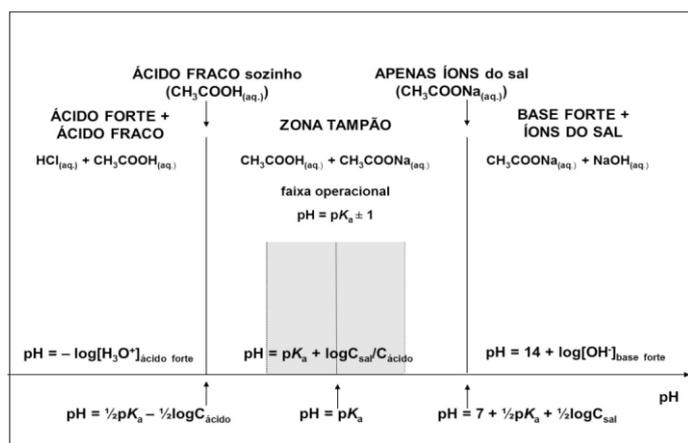


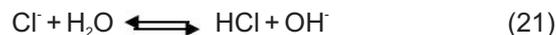
Figura 1: Esquema mostrando as zonas e fronteiras de equilíbrios ácido-base para um ácido monoprotônico fraco

## E SE O ÁCIDO FOSSE MONOPROTÔNICO FORTE?

Esta é uma pergunta que os alunos colocam com frequência, para fins de comparação entre ácidos fortes e fracos. A Figura 2 mostra como um ácido monoprotônico forte ( $\text{HCl}_{\text{aq}}$ ) se comporta no lugar do ácido monoprotônico fraco frente a uma base forte ( $\text{NaOH}$ ).

Na solução contendo apenas  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , ele praticamente se ioniza de forma completa por ser um ácido forte (Ferreira e Rocha-Filho, 1981). O pH à esquerda da região em que se inicia a adição de solução de base forte será dado pela Eq. 16. A adição de um ácido fraco não modifica o cálculo, pois sua ionização será inibida pelo ácido forte inicialmente presente.

A segunda fronteira corresponde à solução aquosa contendo os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , resultante da exata neutralização total do ácido forte pela base forte. Comumente se fala que ambos os íons não sofrem hidrólise; por isso, essa solução tem pH igual ao da água pura (7 a 25 °C) porque seu equilíbrio não é perturbado pelos íons presentes. Um tratamento mais rigoroso com base nas supostas equações de hidrólise

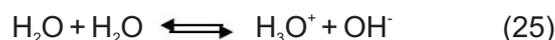


onde  $K_h = K_w/K_a \approx 10^{-14}/10^7 \approx 10^{-21}$  (22)



onde  $K_h = K_w/K_b \approx 10^{-14}/4 = 2,5 \times 10^{-15}$  (24)

indica que as hidrólises dos íons sódio e cloreto são mais insignificantes que a própria autoionização da água (Gama e Afonso, 2007):



razão pela qual o pH desta não é afetado por íons derivados de ácido e base fortes.

A zona à direita da fronteira da solução do sal corresponde à adição de excesso de base forte além da quantidade estequiométrica necessária à neutralização total do ácido forte. Como não há hidrólise significativa dos íons constituintes do sal, o pH será determinado apenas com base na concentração do excedente de íons  $\text{OH}^-$  da base, de acordo com a Eq. 18.

A zona central contém uma mistura de íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , visto a neutralização parcial do ácido forte. O tratamento rigoroso exige que se considere também a autoionização da água (Eq. 25), afóra a ionização do ácido forte. Os dois processos produzem íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , porém, quando a concentração do ácido forte é elevada ( $> 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) o pH da solução será dado pela Eq. 16: a concentração do ácido forte é suficientemente alta para que a contribuição da água à acidez seja desprezível, não só pela extensão da ionização do ácido forte, mas também pelo efeito do íon comum ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) sobre a autoionização da água. Quando a concentração do ácido forte diminui para valores abaixo de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , estágio tipicamente atingido quando ele é progressivamente neutralizado por uma base forte, como numa titulação ácido-base (Vogel, 2002), a contribuição da água não pode mais ser ignorada.

Na água pura, as concentrações de  $H_3O^+$  e de  $OH^-$  são iguais a  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Então, é mais correto escrever

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{\text{ácido forte}} + [H_3O^+]_{\text{água}} \quad (26)$$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{\text{ácido forte}} + 10^{-7} \quad (27)$$

$$\text{pH} = -\log\{[H_3O^+]_{\text{ácido forte}} + 10^{-7}\} \quad (28)$$

que é a fórmula apresentada para esta zona na Figura 2. Uma solução de  $HCl$   $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , jamais terá um pH 8 (se fosse ignorada a contribuição da água), mas  $-\log\{10^{-8} + 10^{-7}\} = 6,96$ .

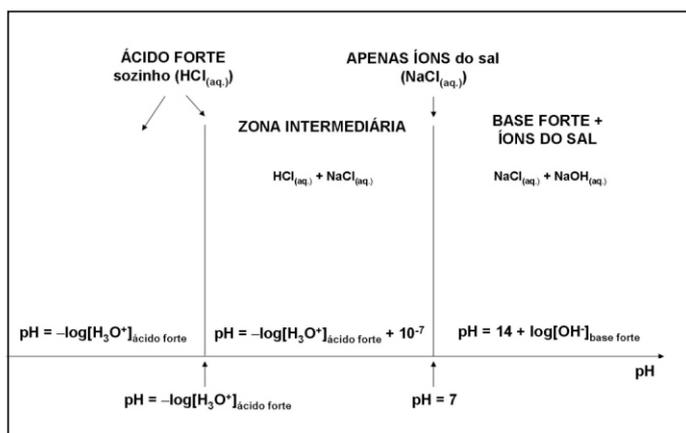


Figura 2: Esquema mostrando as zonas e fronteiras de equilíbrios ácido-base para um ácido monoprotico forte

## ÁCIDO DIPRÓTICO FRACO

A Figura 3 apresenta o esquema para um ácido representativo desta classe, o ácido oxálico (etanodioico,  $H_2C_2O_4$ ). A comparação entre as Figuras 1 e 3 permite identificar zonas e fronteiras análogas para os casos de ácidos fracos mono e dipróticos. O ácido sozinho é uma das fronteiras, e apresenta dois equilíbrios expressos por duas constantes de ionização:



$$K = K_{a1} = [HC_2O_4^-][H_3O^+]/[H_2C_2O_4] \quad (30)$$



$$K = K_{a2} = [C_2O_4^{2-}][H_3O^+]/[HC_2O_4^-] \quad (32)$$

Em geral, para ácidos com dois ou mais hidrogênios ionizáveis (os chamados ácidos polipróticos),  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{an}$ . A remoção de uma espécie positiva (íon  $H_3O^+$ ) de uma espécie de carga

progressivamente mais negativa (o ânion) se torna cada vez mais difícil (atração de cargas elétricas opostas). Além disso, existe ainda o efeito do íon comum sobre um estágio de ionização provocado pelos íons  $H_3O^+$  provenientes do(s) estágio(s) anteriore(s).

Na prática, somente o primeiro estágio de ionização de um ácido poliprótico tem significado na acidez global de sua solução por ser largamente o contribuinte principal. Se o primeiro estágio de ionização corresponde a um ácido fraco, a concentração deste no equilíbrio é praticamente igual à concentração inicial. Isso leva a uma expressão similar para um ácido monoprotico (Eq. 5), onde somente a primeira constante de ionização é utilizada:

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K_{a1} C_{\text{ácido}}} \quad (33)$$

O tratamento equivalente dado à Eq. 5 leva à expressão final

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}pK_{a1} - \frac{1}{2}\log C_{\text{ácido}} \quad (34)$$

A diferença entre as Eq. 5 e 35 é a presença do subscrito 1 para o  $K_a$ .

Na figura 3, outra fronteira corresponde à solução resultante da neutralização total do ácido diprótico pela base forte. Os íons formados são  $C_2O_4^{2-}$  (oxalato) e  $Na^+$ . O ânion oxalato, proveniente de um ácido fraco, sofre um processo de hidrólise em duas etapas:



Seguindo raciocínio apresentado para o cálculo da constante de hidrólise do ânion do sal proveniente de um ácido monoprotico fraco, chega-se a duas constantes de hidrólise:

$$K_{h1} = [HC_2O_4^-][OH^-]/[C_2O_4^{2-}] = K_w/K_{a2} \quad (37)$$

$$K_{h2} = [H_2C_2O_4][OH^-]/[HC_2O_4^-] = K_w/K_{a1} \quad (38)$$

Como  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{an}$ , decorre que

$K_{h1} \gg K_{h2} \gg K_{hn}$ , pois elas variam inversamente. Na prática, apenas a primeira constante de hidrólise impacta o pH desse tipo de solução. Uma constante de hidrólise pequena ( $K_{h1} < 10^{-7}$ ) indica que a concentração do ânion no equilíbrio é praticamente igual à concentração inicial (a do sal). Dada a igualdade entre as concentrações das espécies  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  e  $\text{OH}^-$  (Eq. 35), podemos re-escrever a equação 38:

$$K_{h1} = K_w/K_{a2} = [\text{OH}^-]^2/C_{\text{sal}} \quad (39)$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w C_{\text{sal}}}{K_{a2}}} \quad (40)$$

Logaritmizando a expressão anterior, e aplicando as definições de pH e  $\text{p}K_a$ ,

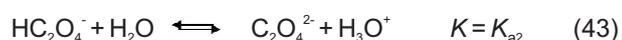
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{a2} + \frac{1}{2}\log C_{\text{sal}} \quad (41)$$

expressão aplicável para o cálculo do pH da solução contendo apenas os íons do sal  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . A diferença entre as Eqs. 41 e 15 é a presença do subscrito 2 para  $\text{p}K_a$ .

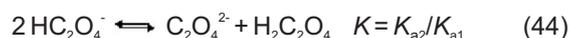
Para o ácido diprótico surge uma nova fronteira, que corresponde à neutralização total apenas do primeiro estágio. A reação entre  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{NaOH}$ , produz  $\text{H}_2\text{O}$  e íons  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  e  $\text{Na}^+$ . O composto  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  é chamado hidrogenossal (ou sal ácido). O ânion hidrogeno-oxalato pode sofrer uma reação de hidrólise (indicando um comportamento como uma base),



bem como se ionizar (comportando-se como um ácido), dando origem ao ânion oxalato:



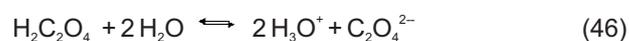
A geração de íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  implica na consideração do equilíbrio da Eq. 1. Somando as equações 1, 42 e 43, obtém-se a equação global



Considerando a primeira ionização do ácido oxálico (reação duplicada),



e somando as equações 44 e 45, chega-se a



$$K = K_{a1}K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \quad (47)$$

Pela equação 44,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ . Assim,

$$K = K_{a1}K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (48)$$

e 
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (49)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{a1} + \frac{1}{2}\text{p}K_{a2} \quad (50)$$

Essa expressão mostra uma independência do pH de uma solução de íons de um hidrogenossal com a sua concentração. Em elevadas concentrações, há um desvio desse comportamento devido à natureza não ideal da solução. Por outro lado, a igualdade entre as concentrações de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Eq. 44) é tão mais correta quanto mais próximos são os valores das constantes das equações 42 e 43.

As zonas à esquerda da fronteira da solução do ácido diprótico fraco e à direita da fronteira da solução dos íons do sal final (sal neutro) (razão molar base forte/ácido fraco acima de 2) são análogas ao caso do ácido monoprótico fraco estudado anteriormente.

As duas zonas centrais correspondem a dois sistemas tampão distintos. Na primeira, parte do primeiro estágio de ionização do ácido oxálico foi neutralizado pela base forte, resultando numa mistura de  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . A base forte é o reagente limitante e o ácido fraco, o reagente em excesso. A presença do ácido não reagido e de seu sal com base forte caracteriza um sistema tampão (Fiorucci et al., 2001; Marconato et al., 2004). O equilíbrio de ionização do ácido fraco é inibido pelo ânion proveniente do hidrogenossal (efeito do íon comum). No equilíbrio, a concentração do ácido é praticamente a concentração inicial, e a do ânion é praticamente a concentração do hidrogenossal.

A expressão de Henderson-Hasselbach para esse sistema tampão é escrita como

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log\left(\frac{C_{\text{hidrogenossal}}}{C_{\text{ácido}}}\right) \quad (51)$$

O centro desta zona tampão equivale à adição de base forte necessária para neutralizar 50% do primeiro estágio de ionização do ácido diprótico fraco. Nessa situação,  $C_{\text{sal}} = C_{\text{ácido}}$  e  $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$ . A faixa operacional desse sistema tampão é dada por  $\text{pH} = \text{p}K_{a1} \pm 1$ .

A segunda zona tampão contém os íons  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ . O equilíbrio da segunda ionização do ácido fraco (Eq. 31) é inibido pelo ânion proveniente do sal neutro (efeito do íon comum). Deve-se reparar que o hidrogenossal se comporta aqui como ácido, enquanto desempenhava o papel de sal no sistema tampão anterior. No equilíbrio, a concentração do ácido é praticamente a concentração inicial do hidrogenossal e a do ânion é praticamente a do sal neutro. A equação de Henderson-Hasselbach para esse sistema-tampão é

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log\left(\frac{C_{\text{sal neutro}}}{C_{\text{hidrogenossal}}}\right) \quad (52)$$

O centro desta zona tampão equivale à adição de base forte necessária para neutralizar todo o primeiro estágio de ionização e metade do segundo do ácido diprótico fraco originalmente presente (razão molar base forte /ácido = 1,5). Nessa situação,  $C_{\text{sal neutro}} = C_{\text{hidrogenossal}}$  e  $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$ . A faixa operacional desse sistema tampão é dada por  $\text{pH} = \text{p}K_{a2} \pm 1$ .

## ÁCIDO TRIPRÓTICO FRACO

A Figura 4 apresenta o perfil para um ácido dessa categoria, exemplificado para o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). A comparação dessa figura com a Figura 3 indica o surgimento de uma fronteira adicional (um novo hidrogenossal) e uma zona tampão adicional.

As zonas extremas (ácido fraco + ácido forte e sal neutro + base forte) têm o mesmo cálculo de pH de acordo com os raciocínios mostrado nas situações anteriores. O mesmo se aplica às três zonas tampão (tendo o cuidado de usar o valor de  $K_a$  conforme a neutralização parcial do estágio a que se refere) e à fronteira correspondente ao ácido triprótico fraco sozinho. As expressões para as fronteiras correspondentes aos hidrogenossais devem levar em conta os estágios de ionização anterior e seguinte em relação aos ânions dos mesmos. O pH da solução do sal neutro leva em conta o valor de  $K_{a3}$  do ácido.

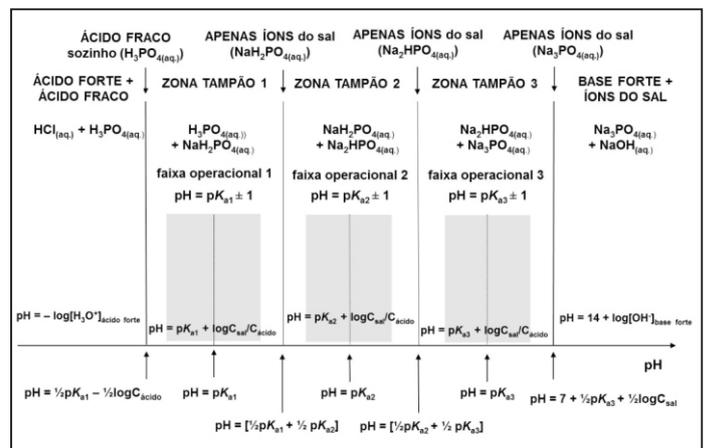


Figura 4: Esquema mostrando as zonas e fronteiras de equilíbrios ácido-base para um ácido triprótico fraco

## GENERALIZAÇÕES DOS DIAGRAMAS

As figuras 1, 3 e 4 permitem fazer algumas generalizações para um ácido poliprótico fraco com  $n$  hidrogênios ionizáveis:

- os esquemas apresentam  $(n + 2)$  zonas. Duas delas estão sempre presentes: as misturas de ácido forte + ácido fraco e da solução do sal neutro + excesso de base forte. Cada hidrogênio ionizável contribui com uma zona intermediária, que possui propriedades

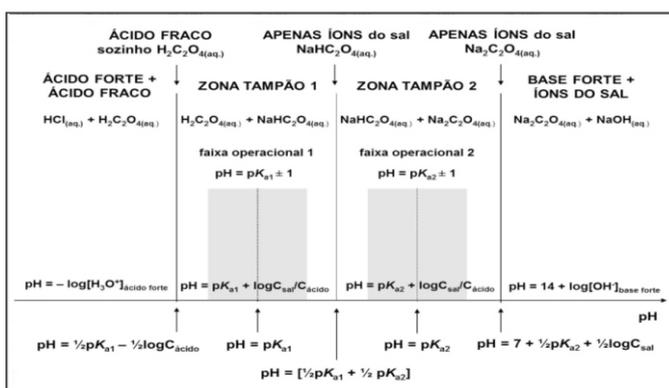


Figura 3: Esquema mostrando as zonas e fronteiras de equilíbrios ácido-base para um ácido diprótico fraco

tamponantes;

- os diagramas apresentam  $(n - 1) + 2$  fronteiras.

Todos os diagramas apresentam duas fronteiras: as soluções do ácido fraco e dos íons do sal neutro. A partir de  $n = 2$  surgem fronteiras correspondentes a soluções de íons de hidrogenossais, cuja quantidade é dada pela expressão entre parênteses. Monoácidos ( $n = 1$ ) não formam hidrogenossais;

- as fórmulas de cálculo do pH das fronteiras seguem um mesmo formato, apesar da dedução individualizada para uma delas, com dois termos contendo  $pK_{an}$  (correspondentes aos estágios de ionização anterior e posterior do ânion do hidrogenossal) ou  $pK_{an}$  e  $\log C_{\text{componente}}$  (soluções dos ácidos ou dos íons dos sais neutros sozinhos). Além da concentração do referido composto, o primeiro estágio (ácido) ou o último estágio de ionização (sal neutro) são relevantes no cálculo considerado.

É sempre bom recordar que todas as deduções apresentadas e as encontradas em livros didáticos e em outros trabalhos se baseiam nas premissas que  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg \dots K_{an}$  (portanto,  $K_{h1} \gg K_{h2} \gg \dots K_{hn}$ ), e que  $K_{a1}$  e  $K_{h1}$  sejam suficientemente pequenos para justificar as simplificações algébricas introduzidas nas deduções das fórmulas de cálculo de pH das fronteiras de ácidos e sais neutros. Se isso não se mostrar verdadeiro, as soluções terão de ser obtidas por meio de expressões não simplificadas, levando a equações do 2º grau, cuja raiz positiva é a única que deve ser considerada. Por exemplo, íons  $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $CN^-$  têm valores de  $K_{h1}$  muito acima de  $10^{-3}$ ; no ácido cítrico (2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico -  $K_{a1} = 7,1 \times 10^{-4}$  e  $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-5}$  e  $K_{a3} = 6,4 \times 10^{-6}$ ), os dois primeiros estágios devem ser considerados como contribuintes significativos para a acidez da solução aquosa.

## **PORQUE APENAS ÁCIDOS FRACOS MONO E POLIPRÓTICOS?**

Essa é uma pergunta frequente dos alunos quando lidam com o preparo de soluções tampão. Em

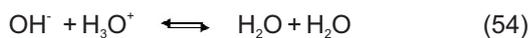
geral, os ácidos são solúveis em água o suficiente para preparar soluções, e seus sais neutros ou hidrogenossais com metais alcalinos são bastante solúveis em água, o que permite preparar todos os tipos de solução apresentados nos esquemas. Hidrogenossais de metais alcalino-terrosos e mesmo de metais de transição (blocos d e f) são também frequentemente solúveis em água. Isso dá aos ácidos polipróticos uma grande versatilidade no preparo de soluções tampão cobrindo uma larga faixa da escala de pH, embora outros fatores como custo, grau de pureza e toxicidade a seres vivos devam também ser consideradas quando da escolha de um sistema tampão para estudos científicos ou fins didáticos.

No caso das polibases, com poucas exceções ( $Ba(OH)_2$ ,  $Ra(OH)_2$ ,  $N_2H_6(OH)_2$ , aliás compostos altamente tóxicos tanto do ponto de vista químico como radiológico), elas são pouco solúveis em água ( $< 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), e a grande maioria dos sais básicos também é pouco solúvel nesse solvente. Salvo no caso do  $N_2H_6(OH)_2$  (hidróxido de hidrazônio), os valores de  $K_{bn}$  correspondem a bases fortes. Esse conjunto de propriedades ácido-base e de solubilidade torna inviável o preparo de sistemas semelhantes aos dos ácidos polipróticos.

## **A PASSAGEM DA SOLUÇÃO DOS ÍONS DO SAL NEUTRO PARA A ZONA ÁCIDO FORTE + ÁCIDO FRACO**

Embora os raciocínios apresentados nos conduziram do ácido fraco sozinho até a zona além da neutralização total dos hidrogênios ionizáveis desse ácido, por meio de adições crescentes de solução de base forte, é possível fazer o caminho inverso: a adição de quantidades crescentes de ácido forte desloca os equilíbrios até a zona em que o ácido fraco se acha na presença do ácido forte adicionado além da proporção estequiométrica para a protonação total do ânion do sal neutro. Os processos que ocorrem são exemplificados para o ânion oxalato na presença de íons  $H_3O^+$  provenientes de um

de um ácido forte como o clorídrico:



A Eq. 54 mostra que o consumo dos íons hidroxila pelo íon hidrogênio do ácido forte desloca o equilíbrio de hidrólise na direção de formação do ânion do hidrogenossal. Se a quantidade for além do estequiométrico para converter todo o ânion do sal neutro no ânion do hidrogenossal, este último será convertido, no todo ou em parte, no ácido fraco não ionizado



pois os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  consomem os íons  $\text{OH}^-$  provenientes da nova hidrólise, deslocando o equilíbrio na direção do ácido fraco não ionizado. Quantidades de ácido forte além do estequiométrico para a formação do ácido fraco levam à inibição da ionização deste pelo efeito do íon comum, representado pela zona à esquerda das Figuras 1, 3 e 4.

Embora a descrição do processo seja exatamente o inverso visto quando se adicionou base forte à solução do ácido fraco, neste caso, além dos produtos derivados deste ácido conforme a quantidade de ácido forte adicionada, surgem íons correspondentes a um sal derivado de base e ácido fortes (por exemplo, NaCl). Como tais sais não sofrem processos hidrolíticos que interfiram no pH das soluções, ele não interferirão nos cálculos dos pH das diversas soluções possíveis. Porém, esses sais tendem a aumentar a força iônica da solução, o que pode levar a diferenças nos resultados no caso de soluções com concentrações elevadas.

## CONCLUSÕES

Os esquemas apresentados neste trabalho

apontam para a grande importância do conceito de estequiometria nas reações ácido-base, envolvendo especialmente ácidos polipróticos, pois ela permite prever em que posição (zona ou fronteira) se chegará após a adição de uma determinada quantidade de reagente. Essa visão abrangente reforça a interpretação de que as zonas e fronteiras são inter-relacionadas e intercambiáveis pela adição de quantidades adicionais de ácido ou base forte.

Essa ferramenta pode ajudar alunos de níveis médio e superior a interpretar os diversos tipos de equilíbrio ácido-base envolvendo ácidos fortes e fracos, conseguindo fazer a conexão entre um tipo e outro, aumentando a probabilidade de eliminar a visão segmentada dos equilíbrios químicos e de reduzir a tendência em memorizar as fórmulas de cálculo, sem conexão com a interpretação dos fenômenos ocorridos.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. V., SANTOS, S. A., CERQUEIRA, N. T. V., SILVA, J. A. Educação Alimentar: Uma Proposta de Redução do Consumo de Aditivos Alimentares. **Química Nova na Escola**, n. 34, p. 51-57, 2009.
- ANTUNES, M., ADAMATTI, D. S., PACHECO, M. A. R., GIOANELA M. pH do Solo: Determinação com indicadores ácido-base no ensino médio. **Química Nova na Escola**, n. 31, p. 283-287, 2009.
- BARBOSA, A. B., SILVA, R. R. Xampus. **Química Nova na Escola**, n. 1, p. 3-6, 1995.
- CAMPOS, R. C., SILVA, R. C. Funções da química inorgânica... funcionam? **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 18-22, 1999.
- FATIBELLO-FILHO, O., WOLF, L. D., ASSUMPÇÃO, M. H. M. T., LEITE, O. D. Experimento simples e rápido ilustrando a hidrólise de sais. **Química Nova na Escola**, n. 24, p. 30-34, 2006.
- FERREIRA, R., ROCHA FILHO, R. C. Sobre a acidez dos haletos de hidrogênio. **Química Nova**, n. 4, p. 123-124, 1981.

- FIORUCCI, A. R., SOARES, M. H. F. B., CAVALHEIRO, E. T. G. O conceito de solução tampão. **Química Nova na Escola**, n. 13, p. 18-21, 2001.
- GAMA, M. S., AFONSO, J. C. De Svante Arrhenius ao Peagâmetro Digital: 100 anos de medida de acidez. **Química Nova**, n. 30, 232-239, 2007.
- LIMA, A. C. S.; AFONSO, J. C. A química do refrigerante. **Química Nova na Escola**, n. 31, p. 210-215, 2009.
- MAIA, D. J., GAZOTTI, W. A., CANELA, M. C., SIQUEIRA, A. E. Chuva ácida: um experimento para introduzir conceitos de equilíbrio químico e acidez no ensino médio. **Química Nova na Escola**, n. 21, p. 44-46, 2005.
- MARCONATO, J. C., FRANCHETTI, S. M. M., PEDRO, R. J. Solução-tampão: uma proposta experimental usando materiais de baixo custo. **Química Nova na Escola**, n. 20, p. 59-62, 2004.
- PASTRE, I. A., PLICAS, L. M. A., TIERA, V. A. O., CUSTÓDIO, J. V., AGOSTINHO, S. M. L. Reações ácido-base: conceito, representação e generalização a partir das energias envolvidas nas transformações. **Química Nova**, n. 35, 2072-2075, 2012.
- SILVA, L. A., LARENTIS, A. L., CALDAS, L. A., RIBEIRO, M. G. L., ALMEIDA, R. V., HERBST, M. H. Obstáculos Epistemológicos no Ensino-Aprendizagem de Química Geral e Inorgânica no Ensino Superior: Resgate da Definição Ácido-Base de Arrhenius e Crítica ao Ensino das “Funções Inorgânicas” **Química Nova na Escola**, n. 36, p. 261-268, 2014.
- TERCI, D. B. L., ROSSI, A. V. Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução? **Química Nova**, n. 25, 684-688, 2002.
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981, cap. IB e IC.
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Quantitativa**, 6ª ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002, cap. 4 a 10.