

## Componente de Química

### 2.2 Águas minerais e de abastecimento público:

#### acidez e basicidade das águas

A água destinada ao consumo humano, à qual a legislação chama água potável, deve obedecer a determinados requisitos de qualidade.

A legislação, **Decreto-Lei 243/2001**, define **qualidade da água para consumo humano** como a característica conferida por um conjunto de valores de parâmetros microbiológicos e físico-químicos. Essa característica garante que a água não contém microorganismos, parasitas, nem quaisquer substâncias em quantidade ou concentrações que constituam um perigo potencial para a saúde humana.

#### Águas minerais e de abastecimento público

As águas para consumo humano são quase sempre de origem natural, podendo ser purificadas/depuradas, o que explica que contenham substâncias dissolvidas e mesmo microorganismos, sendo a maior parte dessa água disponibilizada pelas redes municipais de abastecimento público.

As águas fornecidas pelos sistemas de abastecimento público são sujeitas a análises com o fito de controlar a sua qualidade, das quais são disponibilizados os resultados pelas:

- ⇒ Câmaras Municipais
- ⇒ Juntas de Freguesia
- ⇒ Centros de Saúde

As águas engarrafadas são as bebidas engarrafadas mais consumidas e representam uma importante fatia da água potável podendo ser de dois tipos:

- ⇒ Águas de nascente – podem ser consumidas diariamente sem limitações para suprir as necessidades do organismo;
- ⇒ Águas minerais naturais – possuem certos constituintes dissolvidos em quantidades diferentes do normal, o que as pode tornar aconselháveis para determinados fins terapêuticos, ou propriedades favoráveis para a saúde, mas podem conter alguns constituintes em concentrações que podem representar risco para a saúde caso sejam consumidas frequentemente. Estas águas não são obrigadas a cumprir todas as

normas de qualidade da água para consumo humano, podendo conter algumas substâncias em teores acima dos limites definidos.

As águas podem estar **sobressaturadas** em dióxido de carbono dissolvido, que se liberta quando a garrafa é aberta,  $CO_2(aq) \rightarrow CO_2(g)$ , o que sucede quando o dióxido de carbono é dissolvido na água a pressão elevada. Assim, estas águas podem ser:

- ⇒ **Gasosas** – O  $CO_2$  existe na água à saída da nascente, podendo ser necessário reincorporá-lo para manter o teor original.
- ⇒ **Gasocarbónicas** – Água gasosa com um teor de  $CO_2$  superior a  $250 \text{ mg L}^{-1}$ , i.e., 250 ppm.
- ⇒ **Gaseificadas** – O  $CO_2$  adicionado à água tem outra origem que não a nascente.
- ⇒ **Reforçadas** – O  $CO_2$  já existente na água é reforçado com  $CO_2$  proveniente da própria nascente, para ficar com teor superior ao original.

A sobressaturação em  $CO_2$  nas águas naturais pode dever-se a processos de:

- ⇒ Decomposição de matéria orgânica
- ⇒ Decomposição do carbonato de cálcio, por aquecimento geotérmico

### Parâmetros importantes na caracterização de águas

Parâmetro de qualidade	Valores paramétricos relativos a águas destinadas à produção de água para consumo humano (Decreto-Lei 236/98)		Valores paramétricos relativos a água destinada a consumo humano (Decreto-Lei 243/2001)
	VMR / $\text{mg dm}^{-3}$	VMA / $\text{mg dm}^{-3}$	$\text{mg dm}^{-3}$
Sódio <sup>1</sup> , $Na^+$	20	150	200
Ferro, $Fe$	0,1	0,3	0,2
Fluoretos <sup>2</sup> , $F^-$	0,7 – 1,0	1,5	1,5
Nitratos <sup>3</sup> , $NO_3^-$	25	50	50
Cloretos, $Cl^-$	200	-	250
Sulfatos, $SO_4^{2-}$	150	250	250

Quadro 1 – Valores paramétricos relativos a águas de consumo humano

<sup>1</sup> Normalmente as águas potáveis têm valores inferiores a 20 mg / L, i.e., 20 ppm. O valor paramétrico do sódio em águas destinadas a consumo humano é de 200 mg / L, estando a definição deste valor relacionada com o paladar. No entanto, uma água com um teor elevado em sódio é desaconselhada a pessoas que sofram de hipertensão arterial.

<sup>2</sup> As águas com teores próximos de 0,5 mg / L são benéficas para a formação dos ossos e dentes e previnem a cárie dentária, sendo por isso que se adiciona flúor às águas das redes públicas de abastecimento. No entanto, a ingestão frequente, e durante muito tempo, de água com teor de flúor superior a 1,0 mg / L pode resultar em doenças nos ossos e dentes, especialmente em bebés e crianças. Por isso, o valor paramétrico definido nas águas para consumo humano é 1,5 mg / L.

<sup>3</sup> Podem transformar-se em nitritos, os quais levam a uma diminuição da normal oxigenação do organismo, especialmente gravoso em bebés ( doença azul – deficiente oxigenação das células ) e em grávidas. No estômago, os nitritos podem transformar-se em nitrosaminas e nitrosamidas, substâncias cancerígenas. Para crianças e grávidas, o teor em nitratos não deve ultrapassar os 10 a 15 mg / L, se bem que a legislação permita 50 mg / L em águas para consumo humano.

Os nitratos existentes na água, que provêm essencialmente da agricultura ( adubos ), através da lixiviação dos terrenos agrícolas, são nutrientes das plantas e desencadeiam a **eutrofização** ( fenómeno de crescimento anárquico de algas e outras plantas, provocado pelo excesso de nutrientes na água ). Isto leva à produção de matéria orgânica, que se vai acumulando, e entrando em decomposição, consumindo a maior parte do oxigénio dissolvido na água, o que impede a sobrevivência das outras espécies aquáticas.

Consideramos também o **pH** e os **sólidos dissolvidos totais**.

	Águas para consumo humano		Águas engarrafadas sem gás	
pH	mínimo	máximo	mínimo	máximo
		6,5	9,0	4,5

Quadro 2 – Valores de referência para o pH para águas de consumo humano

A diferença de valores mínimos de pH para estas águas diz respeito ao facto de águas mais ácidas poderem danificar as condutas metálicas que transportam a água de

abastecimento público potenciando eventuais contaminações, o que não acontece com as águas engarrafadas, em embalagens de plástico ou vidro.

Águas de pH superior a 11 podem causar irritações nos olhos e danificar a pele podendo levar ao aparecimento de doenças de pele.

Tipos de águas	SDT / mg L <sup>-1</sup>
Água destilada	< 10
Água potável	500 a 1500
Água do mar	3000 a 37000

**Quadro 3 – Valores de sólidos dissolvidos totais, com resíduo seco ou mineralização, para várias águas**

Os sólidos dissolvidos totais são medidos através da massa obtida quando se evapora a totalidade da água à temperatura de 180 °C, permanecendo um resíduo que corresponde às substâncias não voláteis (inorgânicas e orgânicas) que estavam dissolvidas na água.

O parâmetro SDT pode dar indicações importantes acerca do paladar da água.

- ⇒ Uma água com < 60 mg / L é boa, se bem que para valores muito baixos possa ser considerada insípida.
- ⇒ Uma água com > 1200 mg / L é desagradável.

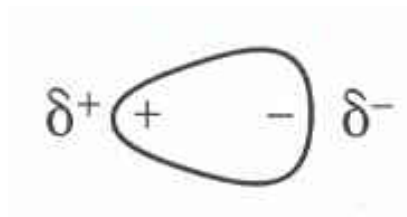
### Dissociação e ionização

O mecanismo do aparecimento de iões em solução aquosa para hidróxidos e sais é diferente do mecanismo para ácidos e para algumas bases.

Substâncias como os **sais** e os **hidróxidos**, que são **substâncias iónicas**, são formadas por **iões positivos** e **negativos**, dispostos ordenadamente numa rede cristalina.

Substâncias como os **ácidos**, a **água**, o **amoníaco**, são formadas por **moléculas polares**, nas quais **a nuvem electrónica não é globalmente simétrica**, i.e., existem **zonas onde**

a densidade electrónica é maior ( **pólo negativo** ) e zonas onde a densidade electrónica é menor ( **pólo positivo** ). Pode representar-se uma molécula polar por:

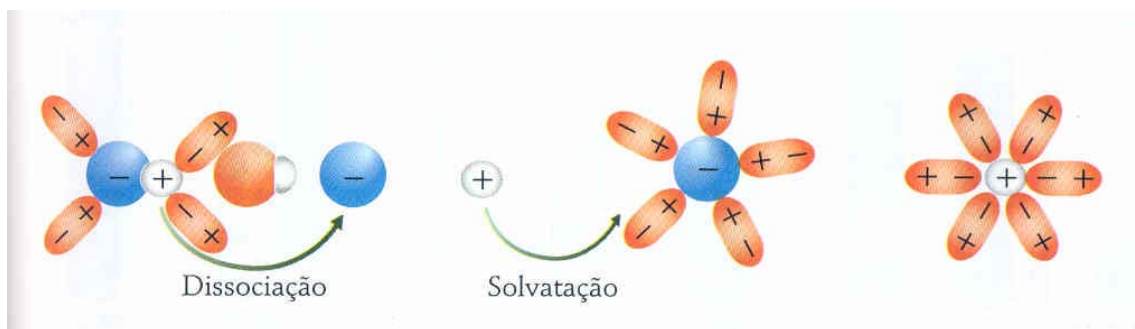


### Dissociação

Quando um sólido iónico é dissolvido em água, ou noutro solvente, é rodeado por moléculas polares do solvente, umas orientadas com a sua parte positiva para os iões negativos, outras orientadas com a sua parte negativa para os iões positivos.

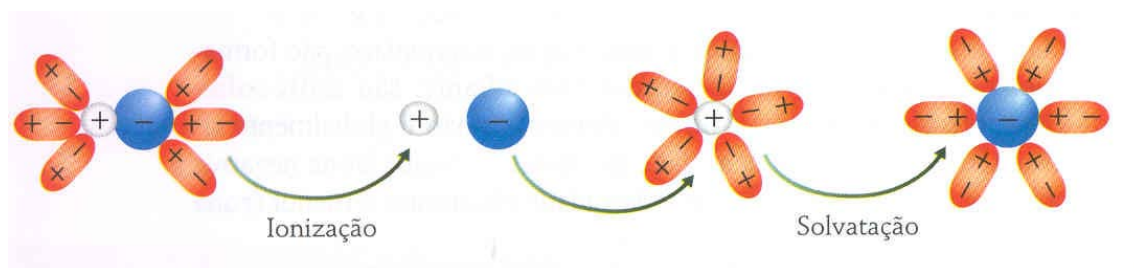
As moléculas do solvente atraem os iões do cristal iónico, soluto, fazendo com que se separem. Assim, **dissociação** é a separação dos iões do soluto iónico por acção das moléculas polares do solvente.

Estes iões ficam envolvidos por moléculas do solvente e a essa união entre os iões do soluto e as moléculas polares do solvente damos o nome de **solvatação**. Os iões do soluto pelo facto de se encontrarem rodeados pelas moléculas polares do solvente tomam o nome de **iões solvatados**. Quando o solvente é a água os iões solvatados assumem o nome particular de iões hidratados.



## Ionização

Quando se dissolve um composto polar num solvente polar, como é o caso da água, as moléculas do soluto ficam rodeadas por moléculas do solvente, cuja zona positiva fica orientada para a zona negativa da molécula do soluto e a zona negativa orientada para a zona positiva da molécula do soluto. Por acção do solvente vão formar-se iões do soluto, os quais a seguir se separam e solvatam. Assim, **ionização** consiste na formação dos iões do soluto a partir das respectivas moléculas polares por acção de um solvente polar.



## Grau de ionização e grau de dissociação

Dá-se o nome de **grau de ionização**,  $\alpha$ , de um **ácido** ou de uma **base**, em solução aquosa, ao quociente entre o número de moléculas (ou moles) ionizadas e o número de moléculas (ou moles) dissolvidas, tal que:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_d}$$

em que

$n_i$  é o número de moléculas (ou moles) ionizadas

$n_d$  é o número de moléculas (ou moles) dissolvidas

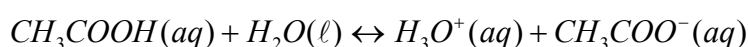
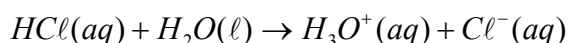
O **grau de ionização** varia entre **0**, **ausência de moléculas ionizadas**, e **1**, **quando a totalidade das moléculas dissolvidas se encontra ionizada**, tal que  $0 \leq \alpha \leq 1$ , ou seja, entre 0 e 100%.

Para **compostos iónicos**  $\alpha$  representa o **grau de dissociação**.

## Ionização de ácidos e bases

Se considerarmos duas soluções de igual concentração, à mesma temperatura, de ácido clorídrico,  $HCl$ , e de ácido acético,  $CH_3COOH$ , e se intercalarmos estas soluções em dois circuitos eléctricos, um amperímetro mediria maior intensidade de corrente eléctrica no circuito no qual estava intercalado a solução de ácido clorídrico. **Porquê?**

Existe um maior número de iões na solução de ácido clorídrico do que na solução de ácido acético.



A ionização do  $HCl$  é mais extensa (ela é praticamente completa,  $\alpha \approx 1$ ) do que a ionização do  $CH_3COOH$  ( $\alpha \ll 1$ ) e assim:

**o ácido clorídrico é um ácido forte;**

**o ácido acético é um ácido fraco.**

Para ácidos de concentração semelhante, quanto maior é o  $\alpha$  mais forte é o ácido.

Assim, genericamente, para  $H_2O + HA \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$ :

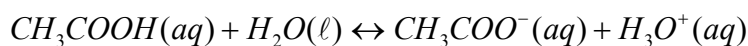


Analogamente, para bases de concentração semelhante, quanto mais elevado é o valor de  $\alpha$  mais forte é a base.

## Constantes de acidez e basicidade

Para os casos dos ácidos fracos e bases fracas, em que as reacções com a água são incompletas, uma vez que possuem um baixo grau de ionização, aplicamos os conceitos subjacentes aos princípios do equilíbrio químico.

Assim, para a **ionização do ácido acético**, um ácido fraco, temos:



com a **constante de equilíbrio** igual a:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e \cdot [\text{H}_2\text{O}]_e}$$

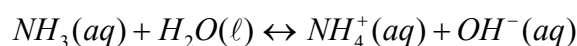
Como a **concentração da água**, numa solução diluída, é **praticamente constante**, podemos considerar  $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]_e = \text{cte.}$

A esta constante damos o nome de **constante de protólise do ácido** ou **constante de acidez**, e representamos por  $K_a$ , tal que:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e}$$

**Por convenção, todas as concentrações que se mantêm constantes englobam-se no valor da constante de equilíbrio.**

Assim, para o caso do **amoníaco**, uma base fraca, temos:



com a **constante de equilíbrio** igual a:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e \cdot [\text{H}_2\text{O}]_e}$$

Como a **concentração da água**, numa solução diluída, é **praticamente constante**, podemos considerar  $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]_e = \text{cte.}$

A esta constante damos o nome de **constante de basicidade**, e representamos por  $K_b$ , tal que:

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

Como qualquer constante de equilíbrio,  $K_a$  e  $K_b$ , só dependem da natureza do ácido ou da base e, obviamente, da temperatura, não variando com a diluição da solução.

No caso das espécies químicas, ácidos ou bases, mas que são iões, a sua reacção com a água designa-se por **hidrólise** e a respectiva constante de acidez ou basicidade pode também chamar-se de **constante de hidrólise**.

Concluimos, assim que **a constante de acidez**, ou **a constante de basicidade**, é uma medida quantitativa da **força de um ácido**, ou da **força de uma base**. Logo:

- ⇒ quanto **maior** for o  $K_a$ , **mais extensa é a reacção**, no sentido directo, e **mais forte é o ácido**;
- ⇒ quanto **maior** for o  $K_b$ , **mais extensa é a reacção**, no sentido directo, e **mais forte é a base**.

Logo, um **ácido é tanto mais forte** quanto **maior for a sua capacidade de ceder protões** e uma **base é tanto mais forte** quanto **maior for a sua capacidade em aceitar protões**.

Os quadros seguintes apresentam alguns ácidos fortes e algumas bases fortes, bem como alguns valores para as constantes de acidez e de basicidade de alguns ácidos e bases.

ácidos		bases	
$HCl$	Ácido clorídrico	$LiOH$	Hidróxido de lítio
$HNO_3$	Ácido nítrico	$NaOH$	Hidróxido de sódio
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico	$KOH$	Hidróxido de potássio
$HClO_4$	Ácido perclórico	$Ba(OH)_2$	Hidróxido de bário
$HBr$	Ácido bromídrico	$CsOH$	Hidróxido de céσιο
$HI$	Ácido iodídrico	$(CH_3)_4NOH$	Hidróxido de tetrametilamónio

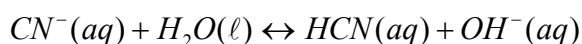
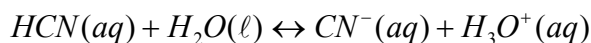
Quadro 4 – Alguns ácidos, e algumas bases, fortes

ácidos	$K_a$	bases	$K_b$
Ácido clorídrico, $HCl$	$10^7$	Metilamina, $CH_3NH_2$	$5,5 \times 10^{-4}$
Ácido nítrico, $HNO_3$	$10^3$	Dimetilamina, $(CH_3)_2NH$	$5,9 \times 10^{-4}$
Ácido iódico, $HIO_3$	$1,58 \times 10^{-1}$	Trimetilamina, $(CH_3)_3N$	$6,3 \times 10^{-5}$
Ácido oxálico, $H_2C_2O_4$	$6,2 \times 10^{-2}$	Amoníaco, $NH_3$	$1,8 \times 10^{-5}$
Ácido sulfuroso, $H_2SO_3$	$1,7 \times 10^{-2}$	Hidrazina, $N_2H_2$	$8,5 \times 10^{-7}$
Ácido fosfórico, $H_3PO_4$	$7,1 \times 10^{-3}$	Hidroxilamina, $NH_2OH$	$6,6 \times 10^{-9}$
Ácido fluorídrico, $HF$	$6,8 \times 10^{-4}$	Piridina, $C_5H_5N$	$1,5 \times 10^{-9}$
Ácido nitroso, $HNO_2$	$5,1 \times 10^{-4}$	Anilina, $C_6H_5NH_2$	$4,2 \times 10^{-10}$
Ácido fórmico, $HCOOH$	$1,8 \times 10^{-4}$		
Ácido benzóico, $C_6H_5COOH$	$6,3 \times 10^{-5}$		
Ácido acético, $CH_3COOH$	$1,8 \times 10^{-5}$		
Ácido sulfídrico, $H_2S$	$9,8 \times 10^{-8}$		
Ácido hipocloroso, $HClO$	$3,0 \times 10^{-8}$		
Ácido carbónico, $H_2CO_3$	$4,5 \times 10^{-7}$		
Ácido cianídrico, $HCN$	$6,2 \times 10^{-10}$		

Quadro 5 – Valores de algumas constantes de acidez e basicidade, a 25 °C

### Relação entre $K_a$ e $K_b$ de um par ácido-base conjugado

Consideremos o par ácido-base conjugado  $HCN/CN^-$  e as respectivas ionizações em água, tal que:



As respectivas constantes de acidez e basicidade, correspondentes aos dois equilíbrios, são:

$$K_a = \frac{[CN^-]_e \cdot [H_3O^+]_e}{[HCN]_e}$$

$$K_b = \frac{[HCN]_e \cdot [OH^-]_e}{[CN^-]_e}$$

Calculando o produto destas duas constantes obtemos:

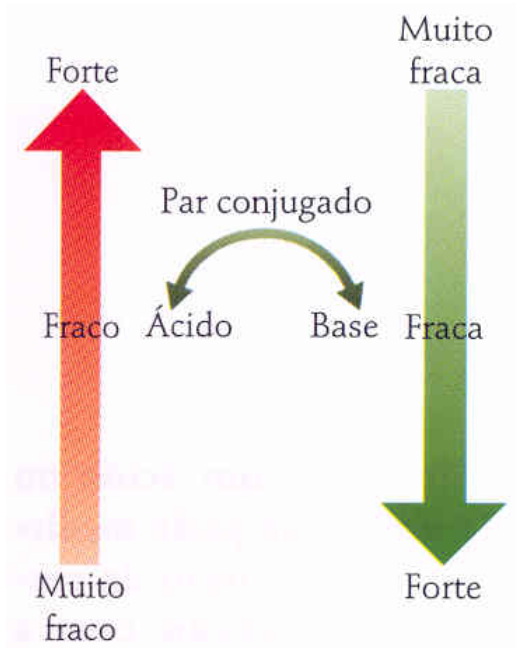
$$K_a \cdot K_b = \frac{[CN^-]_e \cdot [H_3O^+]_e}{[HCN]_e} \cdot \frac{[HCN]_e \cdot [OH^-]_e}{[CN^-]_e} \Leftrightarrow K_a \cdot K_b = [H_3O^+]_e \cdot [OH^-]_e \Leftrightarrow K_a \cdot K_b = K_w$$

Em conclusão, podemos afirmar que:

- ⇒  **$K_a$  muito elevado (ácido forte) →  $K_b$  muito baixo (base muito fraca)**
- ⇒  **$K_a$  baixo (ácido fraco) →  $K_b$  baixo (base fraca)**
- ⇒  **$K_b$  muito elevado (base forte) →  $K_a$  muito baixo (ácido muito fraco)**
- ⇒  **$K_b$  baixo (base fraca) →  $K_a$  baixo (ácido fraco)**

Assim:

- ⇒ a um ácido forte corresponde uma base conjugada muito fraca;
- ⇒ a uma base forte corresponde um ácido conjugado muito fraco;
- ⇒ a um ácido fraco corresponde uma base conjugada fraca;
- ⇒ a uma base fraca corresponde um ácido conjugado fraco.



Logo:

- ⇒ uma base muito fraca (conjugada de um ácido forte) praticamente não tem capacidade de aceitar protões da água;
- ⇒ um ácido muito fraco (conjugado de uma base forte) praticamente não tem capacidade de ceder protões à água.

O quadro seguinte mostra as forças relativas para alguns pares ácido-base conjugados.

Ácido	Base conjugada
HClO <sub>4</sub> – ácido perclórico	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – ião perclorato
HI – ácido iodídrico	I <sup>-</sup> – ião iodeto
HBr – ácido bromídrico	Br <sup>-</sup> – ião brometo
HCl – ácido clorídrico	Cl <sup>-</sup> – ião cloreto
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – ácido sulfúrico	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> – ião hidrogenossulfato
HNO <sub>3</sub> – ácido nítrico	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – ião nitrato
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> – hidrogenião</b>	<b>H<sub>2</sub>O – água</b>
HSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – ião hidrogenossulfato	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – ião sulfato
HF – ácido fluorídrico	F <sup>-</sup> – ião fluoreto
HNO <sub>2</sub> – ácido nitroso	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> – ião nitrito
HCOOH – ácido fórmico	HCOO <sup>-</sup> – ião formato
CH <sub>3</sub> COOH – ácido acético	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> – ião acetato
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> – ião amónio	NH <sub>3</sub> – amoníaco
HCN – ácido cianídrico	CN <sup>-</sup> – ião cianeto
<b>H<sub>2</sub>O – água</b>	<b>OH<sup>-</sup> – ião hidróxido</b>
NH <sub>3</sub> – amoníaco	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> – ião amida

Quadro 6 – Forças relativas de alguns pares ácido-base conjugados

### Ácidos polipróticos ou poliácidos – ionização escalonada ou protólise escalonada

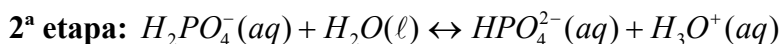
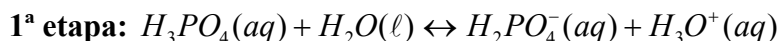
Nos ácidos em que existe mais do que um átomo de hidrogénio por molécula, **ácidos polipróticos**, pode ser cedido mais do que um protão, originando sucessivas ionizações escalonadas. (Os ácidos com um átomo de hidrogénio por molécula são **ácidos monopróticos**).

Vamos considerar os ácidos sulfúrico, um ácido diprótico, e o ácido fosfórico, um ácido triprótico.

### Ácido sulfúrico



### Ácido fosfórico



A 1ª ionização é **sempre mais extensa** que a 2ª e esta mais extensa que a 3ª, quando a houver, o que implica que:



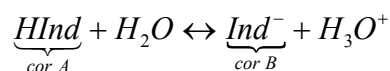
### Bases polipróticas

As **bases monopróticas**, como o amoníaco,  $NH_3$ , são aquelas em que as suas moléculas só conseguem aceitar um protão.

As bases constituídas por moléculas que possuem a capacidade de, escalonadamente, aceitar mais do que um protão são designadas de **bases polipróticas**.

### Indicadores ácido-base

Os indicadores ácido-base, também conhecidos como indicadores de pH, são ácidos fracos, ou bases fracas, normalmente de natureza orgânica, como extractos de pigmentos de plantas, cuja cor da forma ácida é diferente da cor da forma básica conjugada, ou seja:



Por **adição a uma solução ácida**, pela **Lei de Le Chatelier**, aumentamos a concentração de iões  $H_3O^+$  em solução e, conseqüentemente, o equilíbrio é deslocado

no sentido de consumir parcialmente essa espécie, i.e., o equilíbrio é deslocado no sentido da reacção inversa, favorecendo o **aparecimento da cor A**.

Através da **adição a uma solução básica**, a concentração dos iões  $H_3O^+$  vai diminuir e o equilíbrio é deslocado no sentido de aumentar parcialmente a concentração dessa espécie, i.e., o equilíbrio vai deslocar-se no sentido directo, favorecendo o **aparecimento da cor B**.

Ao **intervalo de pH no qual coexistem as cores A e B**, ou seja, as cores das formas **ácida e básica**, dá-se o nome de **zona de viragem** do indicador.

### Cálculos de pH de soluções aquosas

As situações seguintes consideram soluções aquosas a 25 °C.

#### pH de uma solução de ácido forte

Um ácido forte,  $HX$ , sofre praticamente uma ionização completa pelo que, sabendo a concentração do ácido, podemos inferir que a concentração em iões  $H_3O^+$  seja igual.

Logo,  $pH = -\log[H_3O^+]_e$ , com  $[H_3O^+]_e = [HX]_i$ .

#### pH de uma solução de base forte

Uma base forte,  $XOH$ , sofre praticamente uma ionização completa pelo que, sabendo a concentração da base, podemos inferir que a concentração em iões  $OH^-$  seja igual.

Logo,  $pOH = -\log[OH^-]_e$ , com  $[OH^-]_e = [XOH]_i$ .

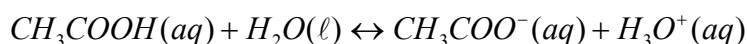
Como  $pH + pOH = 14$ , temos que  $pH = 14 - pOH$ .

#### pH de uma solução de um ácido fraco

Aqui é preciso ter cuidado. O grau de ionização do ácido é inferior a 1, i.e., o ácido não sofre uma ionização completa e  $[H_3O^+]_e < [ácido]_i$ .

Consideremos a ionização do ácido acético,  $CH_3COOH$ , 0,10 mol dm<sup>-3</sup>, com  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ .

O equilíbrio da ionização, e a expressão da constante de acidez, são, respectivamente:



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

Então, para cada mole de moléculas de  $CH_3COOH$  existente só algumas moléculas são ionizadas, originando igual número de iões  $H_3O^+$ . Assim:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,10 - x} \Leftrightarrow x^2 + 1,8 \times 10^{-5} x - 1,8 \times 10^{-6} = 0 \Leftrightarrow x = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

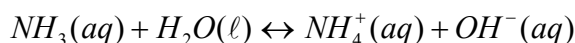
Assim,  $[H_3O^+]_e = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  e  $pH = -\log(1,3 \times 10^{-3})$ , ou seja,  $pH \approx 2,9$ .

### pH de uma solução de base fraca

Continuamos a necessitar de atenção. O grau de ionização da base é inferior a 1, i.e., a base não sofre uma ionização completa e  $[OH^-]_e \ll [base]_e$ .

Consideremos a ionização do amoníaco,  $NH_3$ ,  $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ , com  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ .

O equilíbrio da ionização, e a expressão da constante de basicidade, são, respectivamente:



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

Então, para cada mole de moléculas de  $NH_3$  existente só algumas moléculas são ionizadas, originando igual número de iões  $OH^-$ . Assim:

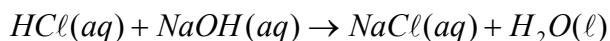
$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,010 - x} \Leftrightarrow x^2 + 1,8 \times 10^{-5} x - 1,8 \times 10^{-7} = 0 \Leftrightarrow x = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Assim,  $[OH^-]_e = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  e  $pOH = -\log(4,2 \times 10^{-4})$ , ou seja,  $pOH \approx 3,3$ , o que leva a que  $pH = 14 - 3,3 = 10,7$ .

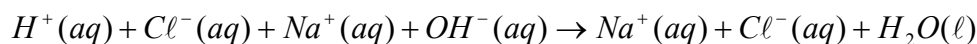
## Neutralização ácido-base

Em primeiro lugar convém dizer que o termo neutralização não significa que a solução resultante seja neutra, apesar de uma reacção de neutralização ser uma reacção entre um ácido e uma base cujo resultado é um sal e água.

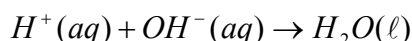
Assim, se considerarmos a reacção entre o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, cujo resultado é cloreto de sódio e água:



tendo em atenção que tanto o ácido como a base são electrólitos, originando iões em solução aquosa, a equação iónica é:

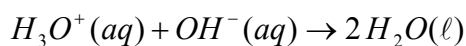
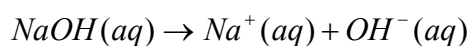
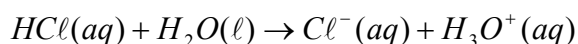


Então, eliminando os iões espectadores, vem que:



o que quer dizer que cada ião  $H^+$  resultante do ácido neutraliza um ião  $OH^-$  resultante da base originando uma espécie neutra,  $H_2O$ .

Segundo a teoria de Brønsted-Lowry temos:



## Volumetria ácido-base

A **titulação** é uma das mais importantes técnicas de Química Analítica. Esta técnica permite determinar a concentração ou **título** de uma solução através da **reacção completa** com outra solução de concentração conhecida.



A titulação realiza-se pela adição de uma solução contida numa bureta, o **titulante**, a uma solução contida num balão erlenmeyer, o **titolado**, até que se atinja o ponto de equivalência.

Numa **titulação ácido-base** determina-se a concentração de um ácido fazendo-o reagir com uma base de concentração conhecida, ou a concentração de uma base fazendo-a reagir com um ácido de concentração conhecida.

O **ponto de equivalência** é o instante da titulação em que o titulado reagiu completamente com o titulante.

O ponto de equivalência atinge-se quando **as quantidades de ácido e de base estão nas proporções estequiométricas da reacção**, as quais são mostradas pela equação química.

Quando se está a adicionar o titulante ao titulado, **o pH da solução está a sofrer alteração** e, **perto da ponto de equivalência sofre uma variação brusca**, o que permite a detecção com recurso a um indicador ácido-base apropriado.

Quando o indicador ácido-base muda de cor dizemos que foi atingido o **ponto final da titulação, ponto termo**.

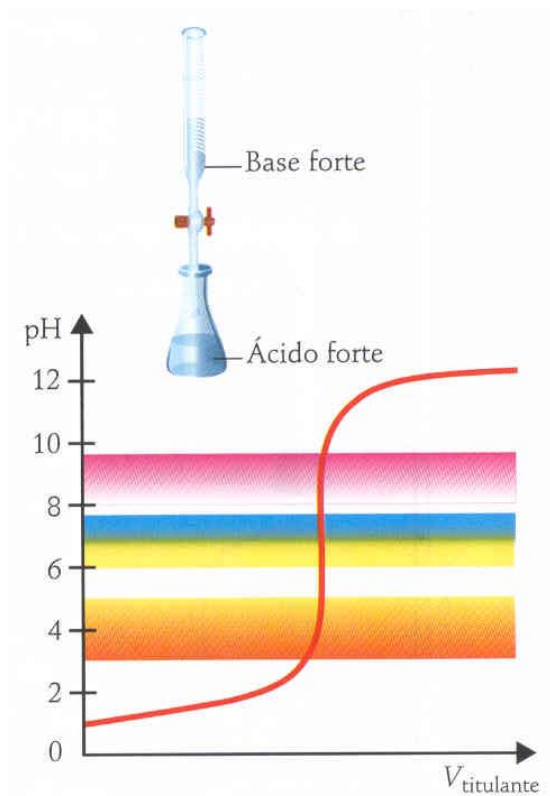
Se o indicador for o adequado, o ponto final da titulação estará muito próximo do ponto de equivalência.

Para conhecer o indicador mais adequado para uma dada titulação ácido-base é necessário conhecer o ponto de equivalência, o que é conseguido através de uma curva

de titulação, um gráfico que traduz a variação do pH da solução titulada em função do volume de solução titulante.

## Curvas de titulação

### ácido forte – base forte



Titulação de 50,00 mL de solução  $HCl$   $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  com uma solução de  $NaOH$   $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Inicialmente o pH da solução de ácido era de 1,0. À medida que se adiciona a solução de hidróxido de sódio o pH vai aumentando, ao princípio lentamente, depois, próximo do ponto de equivalência, bruscamente, passando de 3,0 para 10,0.

Nesta parte abrupta da curva, a zona de inflexão corresponde ao ponto de equivalência, 7 a 25 °C.

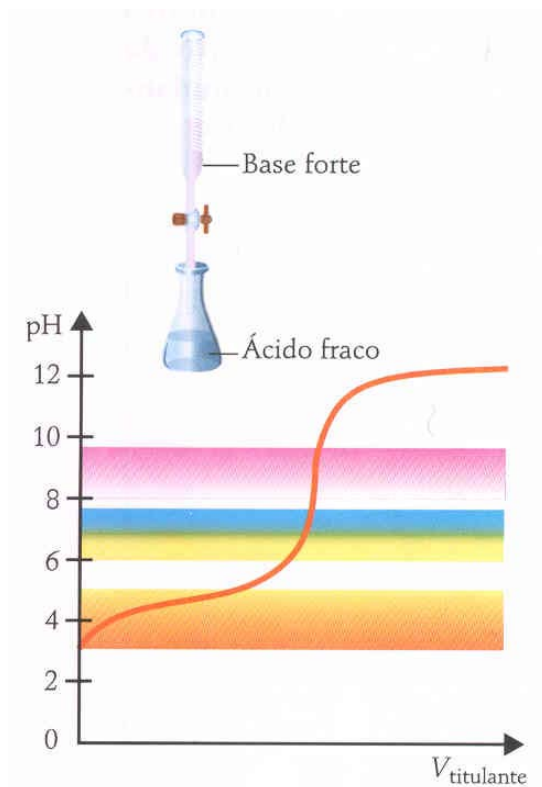
O indicador **adequado será aquele cuja zona de viragem contenha o ponto de equivalência** ou qualquer indicador cuja zona de viragem esteja contida no salto de pH da titulação.

O indicador adequado poderia ser qualquer que tivesse uma zona de viragem entre 3 e 10, ou seja:

- ⇒ Fenolftaleína – zona de viragem entre 8,2 e 10,0
- ⇒ Azul de bromotimol – zona de viragem entre 2,8 e 4,6
- ⇒ Alaranjado de metilo – zona de viragem entre 3,2 e 4,2

O ponto de equivalência é 7 uma vez que os iões do sal formado não se hidrolisam.

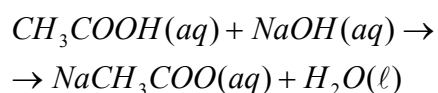
### ácido fraco – base forte



Na titulação de um ácido fraco por uma base forte, como é o caso da titulação de uma solução de ácido acético,  $CH_3COOH$ , por uma solução de hidróxido de sódio,  $NaOH$ , o pH no ponto de equivalência é superior a 7, caso a reacção seja completa.

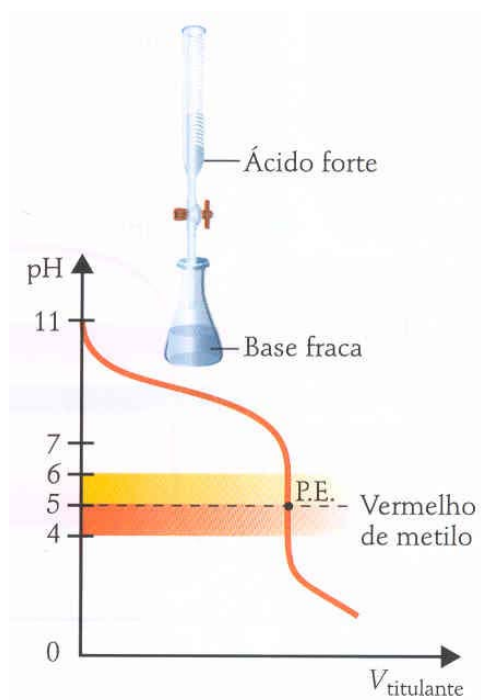
#### Porquê?

Porque, como:



o sal formado é uma base e a solução resultante é básica, uma vez que o ião acetato,  $CH_3COO^-$ , se hidrolisa.

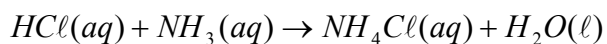
### base fraca – ácido forte



Na titulação de uma base fraca, como a amoníaco,  $NH_3$ , por um ácido forte, como o ácido clorídrico,  $HCl$ , caso a reacção seja completa, o pH no ponto de equivalência é inferior a 7.

#### Porquê?

Porque, como:



O sal formado é um ácido e a solução resultante é ácida, uma vez que o ião amónio,  $NH_4^+$ , se hidrolisa.