

PROPOSTA DE RESOLUÇÃO DA FICHA DE TRABALHO SOBRE SOLUÇÕES TAMPÃO,
HIDRÓLISE DE SAIS E TITULAÇÕES DE SOLUÇÕES ÁCIDAS E BÁSICAS

1. pH = ? a 25°C

1.1. [KCN] = 0,049 mol/L

$$K_a(\text{HCN}) = 4,9 \times 10^{-10}$$

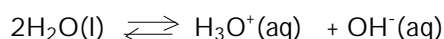
KCN é um sal muito solúvel, logo $\text{KCN}(\text{aq}) \longrightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$

$\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ não ocorre reacção pois o catião potássio é muito estável (configuração de gás nobre)

CN^- vai sofrer hidrólise alcalina

$$[\text{CN}^-] = [\text{KCN}] = 0,049 \text{ mol/L}$$

Ocorrem os seguintes equilíbrios:



	$\text{CN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
$c_1/\text{mol dm}^{-3}$	0,049 -- 0 ≈ 0
$c_2/\text{mol dm}^{-3}$	0,049-x -- x $\approx x$

$K_b(\text{CN}^-) = ?$

$$K_w = K_a(\text{HCN}) \cdot K_b(\text{CN}^-) \quad K_b(\text{CN}^-) = 1,0 \times 10^{-14} / 4,9 \times 10^{-10} = 2,04 \times 10^{-5} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

$$K_b = \frac{[\text{HCN}]_e \times [\text{OH}^-]_e}{[\text{CN}^-]_e} \Leftrightarrow 2,04 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{\underbrace{0,049 - x}_*} \Leftrightarrow x = [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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

$$\text{pOH} = 3,00$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\underline{\text{pH} = 11}$$

* Como o valor da constante de equilíbrio é baixo, a reacção directa é pouco extensa. Assim, para efeitos de cálculo pode considerar-se que $0,049 - x \approx 0,049$

Sendo:

$$\alpha = (1,00 \times 10^{-3} / 0,049) \times 100 = 2,0\% (< \text{a } 5\%), \text{ podemos considerar a aproximação como válida.}$$

Nota: Sempre que na resolução da ficha aparecer um * deve ser feita uma justificação equivalente a esta para cada aproximação realizada.

1.2. [NaClO] = 0,067 mol/L

$$K_a(\text{HClO}) = 3,1 \times 10^{-8}$$

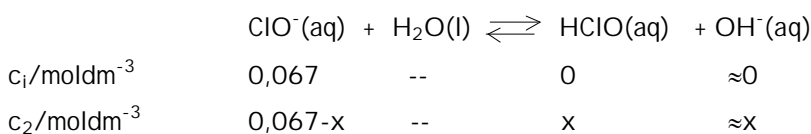
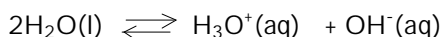
NaClO é um sal muito solúvel, logo $\text{NaClO}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$

$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ não ocorre reacção pois o catião sódio é muito estável (configuração de gás nobre)

ClO^- vai sofrer hidrólise alcalina

$$[\text{ClO}^-] = [\text{NaClO}] = 0,067 \text{ mol/L}$$

Ocorrem os seguintes equilíbrios:



$K_b(\text{ClO}^-) = ?$

$$K_w = K_a(\text{HClO}) \cdot K_b(\text{ClO}^-) \quad K_b(\text{ClO}^-) = 1,0 \times 10^{-14} / 3,1 \times 10^{-8} = 3,23 \times 10^{-7} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

$$K_b = \frac{[\text{HClO}]_e \times [\text{OH}^-]_e}{[\text{ClO}^-]_e} \Leftrightarrow 3,23 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{\underbrace{0,067 - x}_*} \Leftrightarrow x = [\text{OH}^-] = 1,47 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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

$$\text{pOH} = 3,83 \approx 4$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\underline{\text{pH} = 10}$$

* Como o valor da constante de equilíbrio é baixo, a reacção directa é pouco extensa. Assim, para efeitos de cálculo pode considerar-se que $0,067 - x \approx 0,067$

Sendo:

$\alpha = (1,47 \times 10^{-4} / 0,067) \times 100 = 2,2\% (< \text{a } 5\%),$ podemos considerar a aproximação como válida.

1.3. $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,090 \text{ mol/L}$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

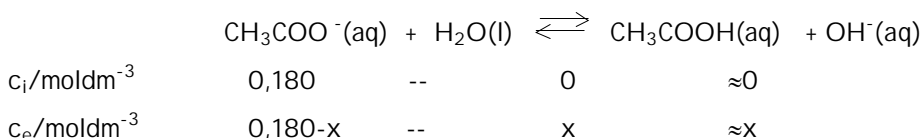
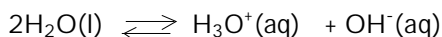
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ é um sal muito solúvel, logo $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ não ocorre reacção pois o catião magnésio é muito estável (configuração de gás nobre)

CH_3COO^- vai sofrer hidrólise alcalina

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2 \times [\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,180 \text{ mol/L}$$

Ocorrem os seguintes equilíbrios:



$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = ?$

$$K_w = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \times K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,0 \times 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5} = 5,5 \times 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]_e \times [OH^-]_e}{[CH_3COO^-]_e} \Leftrightarrow 5,5 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{\underbrace{0,180 - x}_*} \Leftrightarrow x = [OH^-] = 9,99 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = 5,00$$

$$pH + pOH = pK_w$$

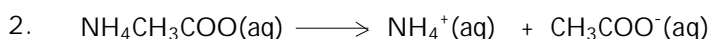
$$\text{a } 25^\circ\text{C } pH + pOH = 14$$

$$\underline{pH = 9,0}$$

* Como o valor da constante de equilíbrio é baixo, a reacção directa é pouco extensa. Assim, para efeitos de cálculo pode considerar-se que $0,180 - x \approx 0,180$

Sendo:

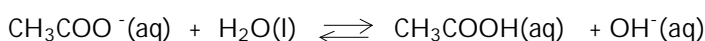
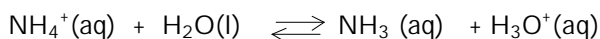
$\alpha = (9,99 \times 10^{-6} / 0,180) \times 100 = 5,55 \times 10^{-3}\%$ (< a 5%), podemos considerar a aproximação como válida.



sal muito solúvel

NH_4^+ - ácido conjugado do NH_3 (base fraca), logo sofre hidrólise ácida.

CH_3COO^- - Base conjugada do ácido acético (fraco), logo sofre uma hidrólise alcalina.

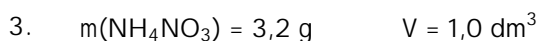


a 25°C

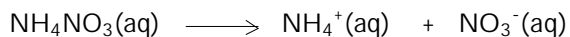
$$K_w = K_a(CH_3COOH) \cdot K_b(CH_3COO^-) \quad K_b(CH_3COO^-) = 1,0 \times 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5} = 5,5 \times 10^{-10}$$

$$K_w = K_a(NH_4^+) \cdot K_b(NH_3) \quad K_a(NH_4^+) = 1,0 \times 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5} = 5,5 \times 10^{-10}$$

Como $(n_{NH_4^+})_{in} = (n_{CH_3COO^-})_{in}$ e as respectivas constantes de ionização são iguais, podemos concluir que $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$, logo a solução tem carácter químico neutro.



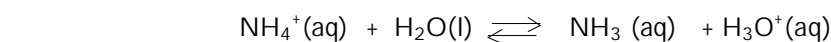
$$3.1. \quad c(NH_4NO_3) = \frac{\frac{m}{3,2}}{V} = \frac{80}{1,0} = 0,040 \text{ mol dm}^{-3}$$



$$0,040 \text{ mol/L} \quad 0,040 \text{ mol/L} \quad 0,040 \text{ mol/L}$$

NH_4^+ - ácido conjugado do NH_3 (base fraca), logo sofre hidrólise ácida.

NO_3^- - Base conjugada do ácido nítrico (muito forte), logo não vai reagir.



$$c_i / \text{mol dm}^{-3} \quad 0,040 \quad -- \quad 0 \quad \approx 0$$

$$c_e / \text{mol dm}^{-3} \quad 0,040 - x \quad -- \quad x \quad \approx x$$

$$K_w = K_a(NH_4^+) \cdot K_b(NH_3) \quad K_a(NH_4^+) = 1,0 \times 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5} = 5,5 \times 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{[NH_3]_e \times [H_3O^+]_e}{[NH_4^+]_e} \Leftrightarrow 5,5 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{\underbrace{0,040 - x}_*} \Leftrightarrow x = [H_3O^+] = 4,71 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,71 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{NO}_3^-] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

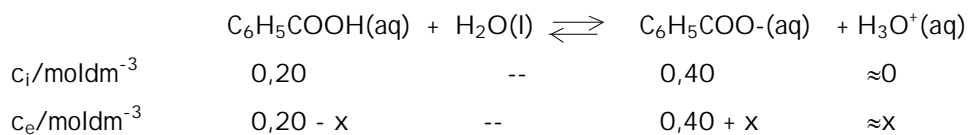
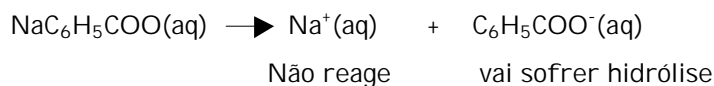
$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,12 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

3.2. pH = ?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,3$$

4. 0,20 mol de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ + 0,40 mol de $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{COO}$
 ácido fraco + sal da base conjugada = Solução tampão

$$V_t = 1,0 \text{ dm}^3$$



$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_e \times [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_e} \Leftrightarrow 6,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times (0,40 + x)}{0,20 - x} \Leftrightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

* (under the denominator)

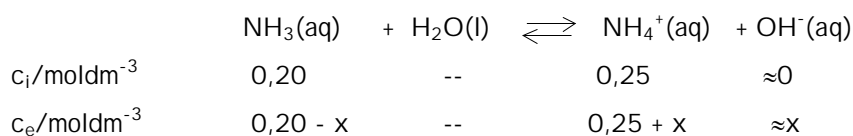
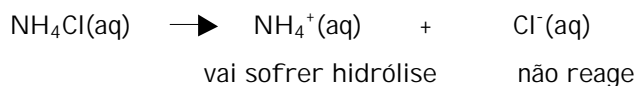
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5$$

ou

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \Leftrightarrow \text{pH} = -\log(6,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,40}{0,20} = 4,5$$

5. 0,20 mol de NH_3 + 0,25 mol de NH_4Cl
 base fraca + sal do ácido conjugado = Solução tampão

$$V_t = 1,0 \text{ dm}^3$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \times [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e} \Leftrightarrow 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times (0,25 + x)}{0,20 - x} \Leftrightarrow x = [\text{OH}^-] = 1,44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

* (under the denominator)

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 4,84$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 9,2$$

ou

$$pOH = pK_b + \log \frac{[sal]}{[base]} \Leftrightarrow pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,25}{0,20} = 4,84$$

$$pH = 9,2$$

6. Reacção de neutralização:



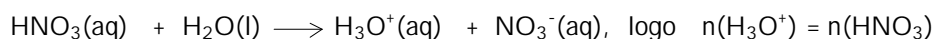
No ponto de equivalência: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$

Cálculo de $n(\text{OH}^-)$:



$$n(\text{OH}^-) = c \times V = 0,020 \times 15 \times 10^{-3} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



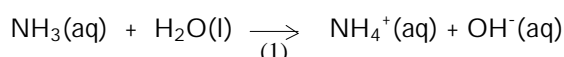
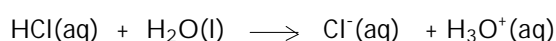
$$c(\text{HNO}_3) = n/V = 3,0 \times 10^{-4} / 45 \times 10^{-3} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Depois da neutralização (que foi completa) resulta os iões K^+ e NO_3^- em solução aquosa. Como são dois iões muito estáveis não vão sofrer hidrólise. Resulta que o pH da solução se deve unicamente à auto-ionização da água, sendo que a 25°C :

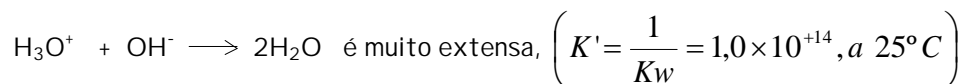
$$pH = \sqrt{K_w} = 7,0$$

7. titulou-se 75 mL de NH_3 $c = 0,10 \text{ mol/dm}^{-3}$

com 25 mL de HCl $c = 0,30 \text{ mol/dm}^{-3}$

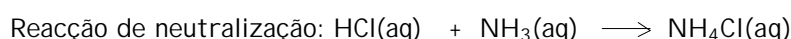


(1) À medida que se formam os iões OH^- , resultantes da ionização do NH_3 , vão sendo consumidos pelos iões H_3O^+ , pois a reacção:

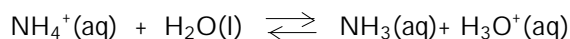


Como tal o equilíbrio de ionização do NH_3 , vai deslocar-se no sentido directo, de modo que a reacção seja completa.

Todos os iões OH^- são neutralizados pelos iões H_3O^+ .

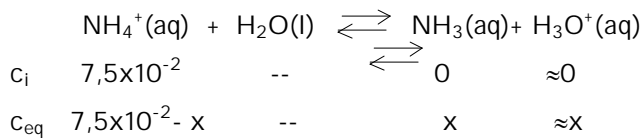


O sal formado NH_4Cl é muito solúvel e dissocia-se nos iões NH_4^+ e Cl^- . O Cl^- sendo uma espécie muito estável não sai sofrer hidrólise ao contrario do ião amónio:



$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times V = 0,30 \times 25 \times 10^{-3} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{NH}_4^+) = 7,5 \times 10^{-3} / 0,100 = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

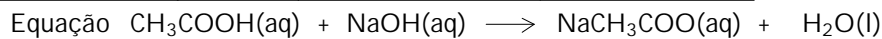
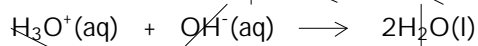
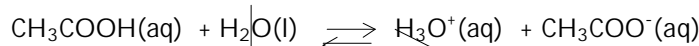
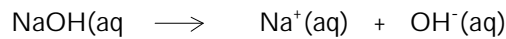


$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_e \times [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{NH}_4^+]_e} \Leftrightarrow 5,5 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,075 - x} \Leftrightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{pH} = 5,2$ *

8.

8.1. Reacções parciais:



Global

8.2. $c(\text{NaOH}) = ?$

No ponto de equivalência: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c \times V = 0,10 \times 35 \times 10^{-3} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{OH}^-) = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{NaOH}) = n/V = 3,5 \times 10^{-3} / 25 \times 10^{-3} = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$$

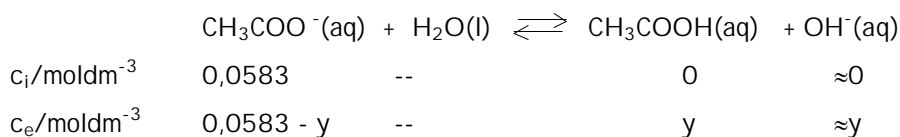
8.3. $\text{pH}_e = ?$

Do sal formado, o ião Na^+ não sofre hidrólise. Mas o ião acetato sim.

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_w/K_a = 5,5 \times 10^{-10}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)_i = 3,5 \times 10^{-3} / 60 \times 10^{-3} = 0,0583 \text{ mol dm}^{-3}$$



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e \times [\text{OH}^-]_e}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e} \Leftrightarrow 5,5 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{0,0583 - y} \Leftrightarrow y = [\text{OH}^-] = 5,69 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 5,24$ *

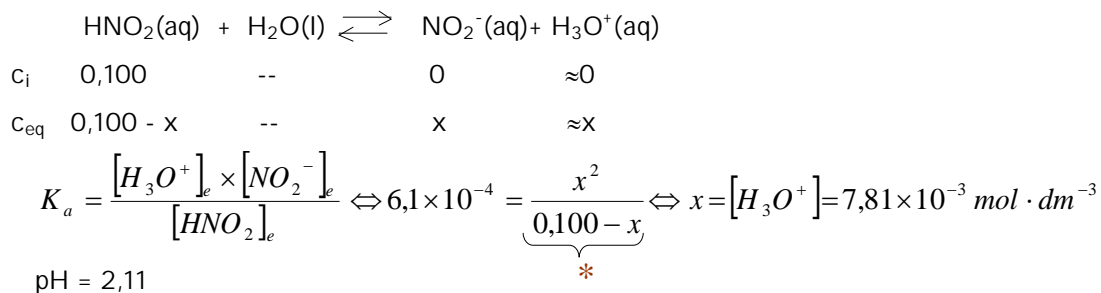
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pKW} \Leftrightarrow \text{pH} = 8,8$$

9.

- 9.1. Opção C, sendo o pH do ponto de equivalência superior a 7, só pode ser a titulação de um ácido fraco/ base forte.
- 9.2. Consultar tabela de indicadores (página 406 do segundo volume do manual do Prof. Carlos Corrêa). Poderá ser a fenolftaleína pois possui um intervalo de viragem entre os valores 8,3 a 10,0 de pH.

10.

10.1. $\text{pH}_{\text{in}} = ?$



10.2 . (Exercício de dificuldade acrescida)

Reacção de neutralização:



$$n(\text{NaOH}) = 0,080 \times 0,100 = 0,0080 \text{ mol}$$

$$n(\text{HNO}_2) = 0,100 \times 0,100 = 0,010 \text{ mol}$$

$$n(\text{HNO}_2)_{\text{excesso}} = 0,0100 - 0,0080 = 0,0020 \text{ mol}$$

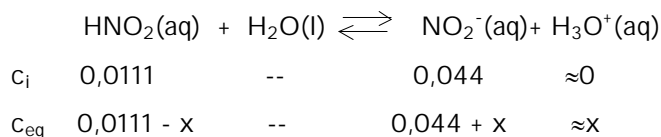
$$c(\text{HNO}_2)_{\text{excesso}} = 0,0020 / 0,180 = 0,0111 \text{ mol dm}^{-3}$$

O HNO_2 que não foi neutralizado vai ser ionizado, mas desta vez não havendo base a ionização não vai ser completa.

Neste equilíbrio vai existir NO_2^- , que resulta da dissociação do sal formado NaNO_2 .

$$n(\text{NaNO}_2) = n(\text{NaOH}) = 0,0080 \text{ mol}$$

$$c(\text{NaNO}_2) = 0,0080 / 0,180 = 0,0444 \text{ mol dm}^{-3}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_e \times [\text{NO}_2^-]_e}{[\text{HNO}_2]_e} \Leftrightarrow 6,1 \times 10^{-4} = \frac{(0,044 + x) \times x}{\underbrace{0,0111 - x}_*} \Leftrightarrow x = 1,525 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

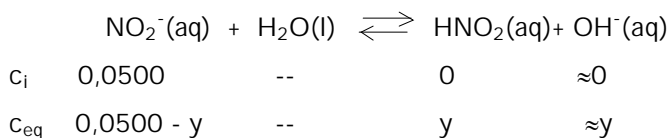
$$\text{pH} = -\log(1,525 \times 10^{-4}) = \underline{3,8}$$

10.3. No ponto de equivalência todo o ácido neutralizou a base, logo o valor do pH deve-se à hidrólise básica do ião nitrito.

$$n(\text{NaNO}_2) = n(\text{NaOH}) = n(\text{HNO}_2) = 0,100 \times 0,100 = 0,0100 \text{ mol}$$

Como o ião Na^+ é muito estável só o anião nitrito é que sofre hidrólise:

$$c(\text{NO}_2^-) = 0,0100/0,200 = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$$



$$K_b = K_w/K_a = 1,0 \times 10^{-14} / 6,1 \times 10^{-4} = 1,64 \times 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]_e \times [\text{HNO}_2]_e}{[\text{NO}_2^-]_e} \Leftrightarrow 1,64 \times 10^{-11} = \frac{y^2}{\underbrace{0,0500 - y}_*} \Leftrightarrow y = 9,05 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = 6,04$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C: pH} = 14 - 6,04 = \underline{7,96}$$

10.4. $n(\text{NaOH}) = 0,100 \times 0,105 = 0,0105 \text{ mol}$

$$n(\text{NaOH})_{\text{excesso}} = 0,0105 - 0,0100 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c(\text{OH}^-)_{\text{excesso}} = 5,0 \times 10^{-4} / 0,205 = 2,44 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,61$$

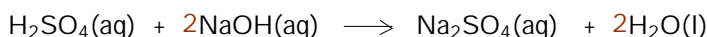
$$\underline{\text{pH} = 11,4}$$

Nota:

Está a desprezar-se a contribuição dos iões OH^- que resultam da hidrólise do sal formado, pois a sua quantidade é muito inferior à que resulta do NaOH em excesso

11. 80 mL de H_2SO_4 $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ e 20 mL de NaOH $0,35 \text{ mol dm}^{-3}$

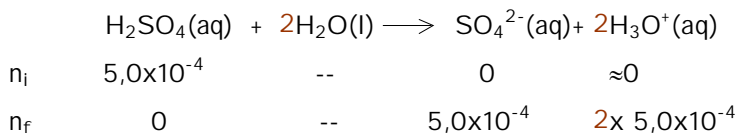
11.1. Reacção de neutralização:



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,050 \times 0,080 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow n/1 = 4,0 \times 10^{-3}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,35 \times 0,020 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow n/2 = 3,5 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{É o reagente limitante}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{excesso}} = 4,0 \times 10^{-3} - 3,5 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-3} / 0,100 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,0$$

11.2. Ao juntar 80 mL do ácido com 20 mL da base chega-se ao ponto de equivalência. Como os iões resultam do sal formado não sofrem hidrólise, o pH da solução resulta da auto-ionização da água, ou seja 7,0. O indicador mais apropriado será o vermelho de fenol.