

AULA 6

Equilíbrio Ácido – Base

Soluções Tampão

Objetivos

- ✓ Definir e reconhecer uma solução tampão.
- ✓ Calcular o pH de soluções tampão ácidos e básicos.
- ✓ Reconhecer a eficiência de uma solução tampão.

Introdução

São soluções que resistem às modificações de pH quando a elas é adicionada uma pequena quantidade de um ácido forte ou de uma base forte ou ainda quando sofrem uma diluição.

As variações de pH ocorridas nas soluções tamponadas são insignificantes quando comparadas às variações nas soluções não tamponadas. Por este motivo, estas soluções são utilizadas para manter constante o pH de um sistema e para preparar soluções de pH definido.

1. Constituição

Uma solução tampão pode ser constituída por:

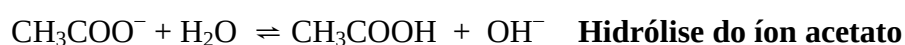
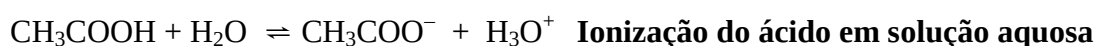
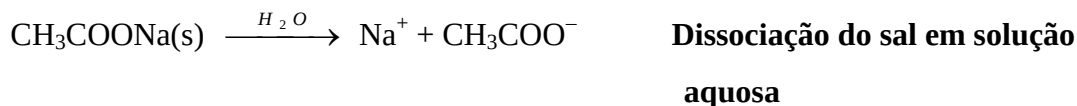
- Uma solução moderadamente concentrada de ácido forte ou de base forte, isto é, soluções de ácidos e bases fortes com pH nas extremidades da escala de pH, respectivamente;

Soluções de ácidos fortes cujo pH varia de 0 a 2 e soluções de bases fortes cujo pH varia de 12 a 14 são exemplos dessas solução tampão.

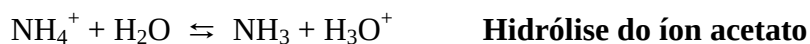
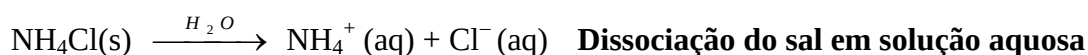
- Uma solução contendo um par ácido-base conjugado derivado de ácidos monopróticos ou bases monoácidas, em concentrações adequadas. É necessário que existam quantidades apreciáveis desses pares conjugados.

Vamos a alguns exemplos:

1. Uma mistura de solução de ácido acético, CH_3COOH , e acetato de sódio, CH_3COONa . Devemos lembrar que o acetato de sódio é um sal e, portanto, se dissocia totalmente em água, gerando íons sódio e íons acetato, que é a base conjugado do ácido acético.



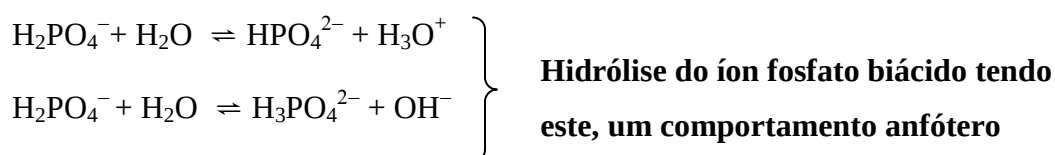
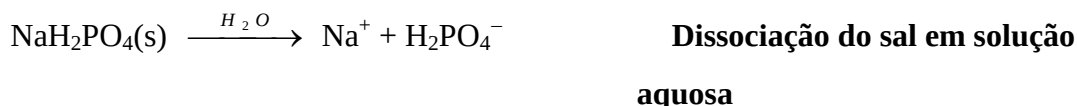
2. Uma mistura de solução de amônia, NH_3 , e cloreto de amônio, NH_4Cl . Devemos lembrar que o cloreto de amônio é um sal e, portanto, se dissocia totalmente em água, gerando íons cloreto e íons amônio, que é o ácido conjugado da amônia.



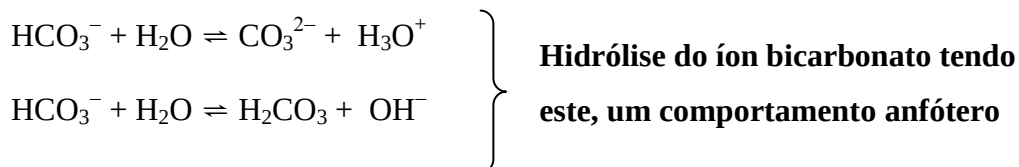
- Uma solução contendo um par ácido-base conjugado, derivado de ácidos polipróticos ou bases poliácidas, em concentrações adequadas.

Vamos a alguns exemplos:

1. Uma mistura de solução de ácido fosfórico, H_3PO_4 , e fosfatobiácido de sódio, NaH_2PO_4 . Devemos lembrar que o fosfatobiácido de sódio é um sal e, portanto, se dissocia totalmente em água, gerando íons sódio e íons bifosfato, que é a base conjugado do ácido fosfórico.



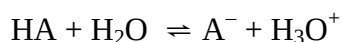
2. Uma mistura de carbonato de sódio, Na_2CO_3 , e bicarbonato de sódio, NaHCO_3 . Devemos lembrar que o carbonato de sódio e o bicarbonato de sódio são sais e, portanto, se dissociam totalmente em água.



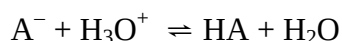
2. Mecanismo de funcionamento

Por que uma solução tampão resiste às mudanças de pH?

Numa solução tampão constituída do par ácido/base conjugada, temos o seguinte equilíbrio:



Se adicionarmos a esse tampão, um ácido forte, os íons H_3O^+ por ele liberados são quase que totalmente consumidos pela base conjugada.



A modificação no pH será insignificante desde que a quantidade de matéria do ácido forte adicionada seja bem menor que a quantidade de matéria da base conjugada do tampão.

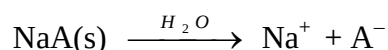
Por outro lado, se adicionarmos uma base forte ao tampão, essa consome os íons H_3O^+ do meio, originados pela ionização do ácido fraco do tampão, provocando uma posterior ionização do ácido fraco para restabelecer o equilíbrio. Se a quantidade de matéria da base forte for bem menor que a quantidade de matéria do ácido fraco, a variação do pH será insignificante.

3. pH das soluções tampão

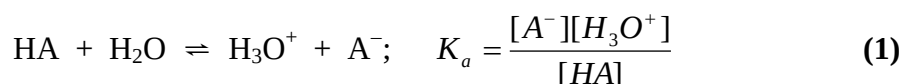
O comportamento do tampão é compreendido de forma melhor em termos dos equilíbrios originados do par conjugado ácido/base.

Consideremos uma mistura de um ácido fraco, HA, de concentração analítica C_a mol L⁻¹ com sua base conjugada, A⁻, de concentração analítica C_b mol L⁻¹ sob a forma de seu sal, NaA.

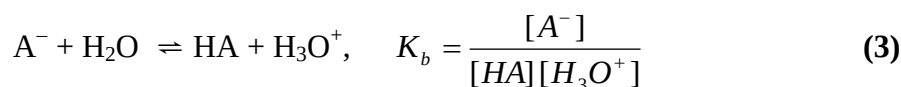
- Dissociação do sal:



- Ionização do ácido e da água:



- Hidrólise da base:



Deste modo, podemos escrever as seguintes equações:

- Balanço de massa

Sabendo que a espécie Na⁺ é proveniente apenas da dissociação do sal temos:

$$[\text{Na}^+] = C_b \quad (4)$$

As espécies HA e A⁻ são provenientes da dissociação do sal e da hidrólise de A⁻ e da ionização de HA, logo temos:

$$C_a + C_b = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (5)$$

- Balanço de carga

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Substituindo a expressão (4) na expressão (6) e rearranjando, temos

$$[\text{A}^-] = C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (7)$$

Substituindo (7) em (5):

$$C_a + C_b = [\text{HA}] + C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

Rearranjando,

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \quad (8)$$

Substituindo (7) e (8) em (1):

$$K_a = \frac{[H_3O^+](C_b + [H_3O^+] - [OH^-])}{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}$$

Reagrupando:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad \text{(9) Equação geral para qualquer}$$

tampão ácido

Substituindo $[OH^-]$ por $K_w/[H_3O^+]$ e rearranjando a expressão (8) temos:

$[H_3O^+]^3 + (C_b + K_a) [H_3O^+]^2 - (K_w + K_a C_a) [H_3O^+] - K_w K_a = 0$, que é uma equação de 3º grau.

Algumas simplificações podem ser feitas, desde que conheçamos algumas características do sistema.

1) Se $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, a concentração de $[OH^-] \sim 0$. Logo, a equação (9) torna-se:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+])}{C_b + [H_3O^+]} \quad \text{(10)}$$

$$[H_3O^+]^2 + (C_b + K_a) [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

Esta simplificação reduz a equação de 3º grau para uma equação de 2º grau, mas só é aceitável se o erro que ela introduz for $< 3\%$.

2) Se $C_a \gg [H_3O^+]$ e $C_b \gg [H_3O^+]$

$$C_a - [H_3O^+] \approx C_a$$

$$C_b + [H_3O^+] \approx C_b$$

Assim a equação (10) se reduz a:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} \quad \text{(11) Equação simplificada do sistema tampão}$$

Esta simplificação só é aceitável se o erro que ela introduz na concentração de $[H_3O^+]$ for $< 3\%$.

Notem que o erro que cometemos ao considerarmos as simplificações 1 e 2 é igual a soma dos erros. Portanto, a equação 11 só deverá ser utilizada se a soma destes erros for menor que 3 %.

A equação 11 pode ser expressa na forma logarítmica:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{C_a}{C_b} \right) \text{ logo,}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log(C_a/C_b) \quad \text{Equação de Henderson Hasselbach}$$

Analogamente podemos chegar a uma equação semelhante a equação (9) para calcular o pOH das soluções tampão básicas e as generalizações semelhantes podem ser feitas. Se na expressão (9) substituirmos OH^- por H_3O^+ , C_a por C_b e vice-versa e K_a por K_b teremos a expressão geral para um tampão básico em termos da $[OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{K_b (C_b - [OH^-] + [H_3O^+])}{C_a + [OH^-] - [H_3O^+]} \quad (12) \quad \text{Equação geral para}$$

qualquer tampão em função da concentração de íons OH^-

Substituindo $[H_3O^+]$ por $K_w/[OH^-]$ na expressão (11) temos:

$[OH^-]^3 + (C_a + K_b) [OH^-]^2 - (K_w + K_b C_b) [OH^-] - K_w K_b = 0$, que é uma equação de 3º grau.

Para obtermos a expressão (12) podemos fazer o tratamento sistemático para o sistema tampão. Que tal exercitar?

Vamos lá:

1. escreva as equações químicas que descrevem o sistema em equilíbrio, com suas respectivas expressões de constante de equilíbrio;
2. escreva as expressões de balanços de massa e carga para o sistema.
3. rearranje essas expressões de modo a obter a equação 12.

Simplificações semelhantes às anteriores podem ser feitas, desde que conheçamos algumas características do sistema.

1) Se $[OH^-] \gg [H_3O^+]$, a concentração de $[H_3O^+] \sim 0$. Logo, a equação (11) torna-se:

$$[OH^-] = \frac{K_b (C_b - [OH^-])}{C_a + [OH^-]} \quad (13)$$

$$[OH^-]^2 + (C_a + K_b) [OH^-] - K_b C_b = 0$$

Esta simplificação só é aceitável se o erro que ela introduz for $< 3 \%$.

2) Se $C_b \gg [OH^-]$ e $C_a \gg [OH^-]$

$$C_b - [OH^-] \approx C_b$$

$$C_a + [OH^-] \approx C_a$$

Assim a equação (12) se reduz a:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_a} \quad (14) \quad \text{Equação simplificada do sistema tampão básico}$$

Esta simplificação só é aceitável se o erro que ela introduz na concentração de $[OH^-]$ for $< 3 \%$.

Notem que o erro que cometemos ao considerarmos as simplificações 1 e 2 é igual a soma dos erros. Portanto, a equação 14 só deverá ser utilizada se a soma destes erros for menor que 3% .

A equação 14 pode ser expressa na forma logarítmica:

$$-\log [OH^-] = -\log K_b - \log \left(\frac{C_b}{C_a} \right) \quad \text{logo,}$$

$$pOH = pK_b - \log(C_b/C_a) \quad \text{Equação de Henderson Hasselbach}$$

Exemplos:

1. Calcular o pH de uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em acetato de sódio e $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido acético. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Considerando que $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ e $C_a \gg [H_3O^+]$ e $C_b \gg [H_3O^+]$, temos:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

$$[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5} \frac{0,010}{0,10} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pH = 5,74$$

$$[OH^-] = 5,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Testando as simplificações

Se $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

Cálculo do erro:

$$1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$5,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 0,3 \%$$

Se $C_a \gg [H_3O^+]$ e $C_b \gg [H_3O^+]$

Cálculo do erro:

$C_a \gg [H_3O^+]$

$$0,010 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 0,02 \%$$

$C_b \gg [H_3O^+]$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 0,002 \%$$

$$\text{Erro} = 0,02 + 0,002 \Rightarrow \text{Erro} = 0,022 \%$$

O erro que comentemos ao fazermos as simplificações 1 e 2, isto é, no cálculo da no cálculo da concentração de íons H_3O^+ é:

$$\text{Erro} = 0,3 + 0,02 + 0,002 \Rightarrow \text{Erro} = 0,322 \%$$

Portanto, como todas as aproximações levaram a um erro menor do que 3 %, todas as simplificações são válidas e o pH dessa solução tampão é 5,74.

2. Calcular o pH de uma solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em ácido benzóico e em benzoato de sódio. $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$

Considerando que $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ e $C_a \gg [H_3O^+]$ e $C_b \gg [H_3O^+]$, temos:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

$$[H_3O^+] = 6,3 \times 10^{-5} \frac{1 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,20$$

$$[OH^-] = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Os erros introduzidos pela simplificação 1 e pela simplificação 2 foram, respectivamente $2,5 \times 10^{-4} \%$ e 630% para C_a e 630% para C_b . Vamos comprovar esses erros?

Portanto, a simplificação 2 não é válida e a equação (10) precisa ser resolvida:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+])}{C_b + [H_3O^+]} \quad (10)$$

$$[H_3O^+]^2 + (C_b + K_a) [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

$$[H_3O^+] = 7,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,1$$

O erro que comentemos é só devido a primeira simplificação e, portanto, igual a $2,5 \times 10^{-4} \%$.

3. Calcular o pH de uma solução $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ em cloreto de amônio, NH_4Cl , e $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ em amônia, NH_3 . $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_a}$$

$$[OH^-] = 1,8 \times 10^{-5} \frac{0,05}{0,20} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 2,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 8,65$$

Calculamos o erro na simplificação 1 encontrando como resultado o valor de $0,05 \%$, enquanto para a simplificação 2, o erro foi de $9 \times 10^{-3} \%$ para C_b e $2 \times 10^{-3} \%$. Vamos comprovar?

Logo, todas as simplificações são válidas e, conseqüentemente, o pH da solução tampão é $8,65$ e o erro devido à essas duas simplificações é $0,05 \% + 9 \times 10^{-3} \% + 2 \times 10^{-3} \%$ e igual a $0,061 \%$.

4. Calcular o pH da solução resultante da mistura de 200 mL de solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, CH_3COOH , com 150 mL de solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, $NaOH$. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Inicialmente, vamos lembrar como se calcula a quantidade de matéria.

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})}$$

$$n(\text{mol}) = \frac{m(\text{g})}{MM(\text{g mol}^{-1})}$$

Ou

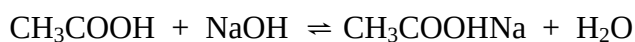
$$n(\text{mol}) = C(\text{mol L}^{-1}) \times V(\text{L})$$

Ou

$$n(\text{mmol}) = C(\text{mmol mL}^{-1}) \times V(\text{mL})$$

Neste caso ocorre uma reação entre o ácido acético e o hidróxido de sódio, formando a base conjugada do ácido, o íon acetato e a água.

Observamos que a reação é 1:1, isto é, 1 mol de ácido acético reage com 1 mol de hidróxido de sódio, que é representada por:



Assim teremos uma solução tampão constituída de ácido acético e acetato de sódio.

Note que apenas 15 mmol de ácido acético reagem com o hidróxido de sódio e, conseqüentemente, temos no equilíbrio 5 mmol de ácido acético e 15 mmol de íons acetato, CH_3COO^- .

	CH_3COOH	+	OH^-	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_2O
Início	$200 \times 0,10 = 20 \text{ mmol}$		$150 \times 0,10 = 15 \text{ mmol}$		—		
Reagiu	15 mmol		15 mmol				
Equilíbrio	$(20 - 15) = 5 \text{ mmol}$		—		15 mmol		

$$C_a = \frac{5 \text{ mmol}}{350 \text{ mL}} = 0,014 \text{ mmol mL}^{-1} = 0,014 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_b = \frac{15}{350} = 0,043 \text{ mmol mL}^{-1} = 0,043 \text{ mol L}^{-1}$$

O volume total da solução é 150 mL + 200 mL

$V_t = 350 \text{ mL}$

Então,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

$$[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5} \frac{0,014}{0,043} = 5,86 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,23$$

$$[OH^-] = 1,71 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Os erros para a simplificação 1 e 2 são respectivamente, 0,03 % e 0,04% para C_a e 0,013 para C_b . Vamos confirmar?

O erro que comentemos ao fazermos as simplificações 1 e 2, isto é, no cálculo da concentração de íons H_3O^+ é:

$$\text{Erro} = 0,03 + 0,04 + 0,013 \Rightarrow \text{Erro} = 0,083 \%$$

Portanto, como todas as aproximações levaram a um erro menor do que 3 %, todas as simplificações são válidas e o pH dessa solução tampão é 5,23.

Como todas as simplificações são válidas, o pH da solução tampão é 5,23.

4. Efeito da diluição de um tampão

Se a solução tampão não for muito diluída, o pH só dependerá da relação C_a/C_b e de K_a . Em outras palavras, o pH não se altera significativamente por diluição desse tampão em água.

Porém, se a solução for muito diluída, uma posterior diluição alterará ligeiramente o pH ao se tornarem consideráveis os valores de $C_a - [H_3O^+]$ e $C_b + [H_3O^+]$, introduzindo elevado erro no cálculo do pH. Assim, devemos utilizar a equação (10) para calcular o pH da solução diluída.

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+])}{C_b + [H_3O^+]} \quad (10)$$

$$[H_3O^+]^2 + (C_b + K_a) [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

Por outro lado, se a solução for muito concentrada, uma diluição provocará uma variação no pH porque variará a força iônica do meio o que altera o valor de K_a .

5. Capacidade freadora e eficiência de um tampão

A **capacidade freadora ou capacidade reguladora ou capacidade tamponante** de uma solução tampão é definida como a quantidade de matéria de base forte ou ácido

forte que deve ser adicionada a um litro de solução tampão para provocar a variação de uma unidade de pH.

A quantidade de ácido forte ou de base forte que deve ser adicionada a uma solução tampão para provocar a variação no pH depende não somente da relação das concentrações de seus componentes, mas também das concentrações efetivas desses componentes.

Quanto maiores forem as concentrações do ácido fraco e da base conjugada maior será a quantidade do ácido forte ou da base forte que deverá ser adicionada para provocar uma dada variação no pH, ou seja, quanto maiores forem as concentrações dos componentes do tampão tanto menor será a variação do pH quando a ele se adiciona uma certa quantidade de um ácido ou de uma base forte.

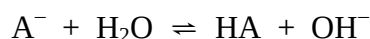
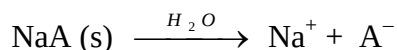
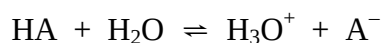
A eficiência de um tampão é definida como a resistência à variação de pH quando a ele é adicionado um ácido forte ou uma base forte.

Quanto menor for a variação de pH após a adição de ácido forte ou de base forte mais eficiente será a solução tampão.

6. Efeito da adição de ácidos e base fortes a um tampão

Para verificar a ação freadora e a eficiência de uma solução tampão, vamos estudar o efeito da adição de um ácido forte e de uma base forte no pH da solução.

Em uma solução tampão formada por um par ácido-base conjugado, HA/NaA, os seguintes equilíbrios estão envolvidos:



Podemos observar que a adição de uma determinada quantidade de matéria de ácido forte a esta solução tampão acarretará uma diminuição na concentração da base conjugada A^- e um aumento da concentração de HA na mesma quantidade, isto é, o ácido forte reagirá com os íons A^- e, conseqüentemente, levará a esse aumento na concentração de HA. Se essas variações não forem muito grandes, a relação C_a/C_b permanecerá praticamente a mesma, o que implica numa pequena variação do pH.

A mesma variação insignificante no pH ocorrerá após a adição de uma determinada quantidade de matéria de uma base forte que levará a um consumo idêntico em quantidade de matéria do ácido HA e a aumento de A^- na mesma quantidade, porém a relação C_a/C_b também não se altera significativamente.

Vamos comprovar essas afirmativas?

Consideremos 1 litro de cada uma das soluções formadas por ácido acético, CH_3COOH e acetato de sódio, CH_3COONa , em diferentes concentrações. Calcule o pH de cada uma dessas soluções. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

I) Ácido acético 0,01 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,0001 mol L⁻¹

Para essa solução, só podemos usar a primeira simplificação, isto é, $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, portanto,

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+])}{C_b + [H_3O^+]} \quad (9)$$

$$[H_3O^+]^2 + (C_b + K_a) [H_3O^+] - K_a C_a = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = 3,68 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 3,43.$$

II) Ácido acético 0,01 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹

Podemos usar as duas simplificações estudadas no item 3, portanto o **pH = 4,74**.

III) Ácido acético 0,001 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹

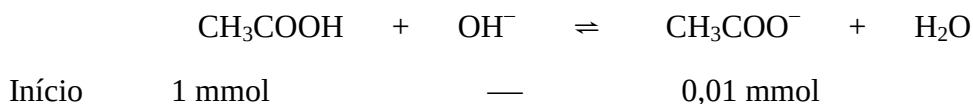
Analogamente podemos usar as duas simplificações, portanto o **pH = 5,74**.

Agora, calcule a variação de pH após a adição de 0,5 mL de solução de hidróxido de sódio, NaOH 0,01 mol L⁻¹ a 100 mL de cada uma das três soluções:

I) Ácido acético 0,01 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,0001 mol L⁻¹ ⇒ pH = 3,43

Lembrando que a reação entre o ácido acético, CH_3COOH e o hidróxido de sódio, NaOH é 1:1, temos que:

Vamos transformar as unidades de concentração para mmol mL⁻¹?



Reagiu 0,005 mmol 0,005 mmol

Equilíbrio (1 - 0,005) mmol — (0,01 + 0,005) mmol

Só podemos usar a primeira simplificação, isto é, $[H_3O^+] \gg [OH^-]$, portanto,

$$[H_3O^+]^2 + (C_b + K_a) [H_3O^+] - K_a C_a = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = 3,47 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 3,46$$

$$\text{onde } C_a = \frac{1 \text{ mmol} - 0,005 \text{ mmol}}{100,5 \text{ mL}} = 9,90 \times 10^{-3} \text{ mmol mL}^{-1} = 9,90 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ e}$$

$$C_b = \frac{0,01 \text{ mmol} + 0,005 \text{ mmol}}{100,5 \text{ mL}} = 1,49 \times 10^{-4} \text{ mmol mL}^{-1} = 1,49 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Delta \text{pH} = 3,46 - 3,43 = 0,03$$

$$\% \text{ de variação no pH} = \frac{0,03}{3,43} \times 100 = 0,87 \%$$

II) Ácido acético 0,01 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹ $\Rightarrow$ pH = 4,74

Usando o mesmo raciocínio anterior, temos:

	CH_3COOH	+	OH^-	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_2O
Início	1 mmol		—		1 mmol		
Reagiu	0,005 mmol		0,005 mmol				
Equilíbrio	(1 - 0,005) mmol		—		(0,1 + 0,005) mmol		

$$[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5} \frac{0,995 \text{ mmol}}{1,005 \text{ mmol}}$$

$$[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mmol mL}^{-1} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,74$$

$$\Delta \text{pH} = 4,74 - 4,74 = 0$$

$$\% \text{ de variação no pH} = 0 \%$$

III) Ácido acético 0,001 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹ $\Rightarrow$ pH = 5,74

Usando o mesmo raciocínio, temos:

	CH_3COOH	+	OH^-	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_2O
Início	0,1 mmol		—		1 mmol		
Reagiu	0,005 mmol		0,005 mmol				
Equilíbrio	(0,1 - 0,005) mmol		—		(1 + 0,005) mmol		

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \frac{0,095 \text{ mmol}}{1,005 \text{ mmol}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,70 \times 10^{-6} \text{ mmol mL}^{-1} = 1,70 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,76$$

$$\Delta \text{pH} = 5,76 - 5,74 = 0,02$$

$$\% \text{ de variação no pH} = \frac{0,02}{5,74} \times 100 = 0,35 \%$$

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que a solução tampão (II) é a mais eficiente, ou seja, apresenta maior resistência à variação de pH quando a ela é adicionado um ácido forte ou uma base forte.

Essa solução tem a relação das concentrações de seus dois componentes (C_a/C_b) igual à unidade o que lhe confere essa maior eficiência.

Comparando a solução I e III que apresentam a relação das concentrações de seus dois componentes diferentes da unidade, notamos que a solução III tem maior eficiência.

A eficiência e capacidade freadora dependem também das concentrações efetivas dos componentes da solução, isto é, soluções mais concentradas preservam melhor o seu pH após a adição de ácidos ou bases fortes.

Podemos concluir que a eficiência de um dado tampão em resistir à variação de pH é maior quando a relação das concentrações de seus dois componentes (C_a/C_b) for igual à unidade e quando as concentrações dos pares ácido e bases conjugados forem mais elevadas.

RESUMINDO:

- A alta capacidade freadora está associada a altas concentrações dos componentes do tampão;
- A maior capacidade freadora ocorre quando $C_a = C_b$, circunstância na qual o $\text{pH} = \text{p}K_a$;
- Em geral, a eficiência da ação tamponante se mantém satisfatória dentro de uma faixa definida pelos limites $0,1 \leq C_a/C_b \leq 10$, ou seja, $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$.

Assim, para prepararmos um tampão eficiente, devemos:

- Escolher um ácido ou uma base fraca que tenha um pK_a ou um pK_b tão próximo quanto possível do pH desejado;
- Usar concentrações adequadas do ácido e da base conjugada;
- Verificar a faixa de pH coberta por essa solução.

7. Tampões de ácidos polipróticos e bases poliácidas

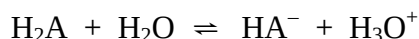
A partir de um ácido fraco H_2A e seus sais $NaHA$ e Na_2A é possível preparar dois sistemas tampão:

a) $H_2A / NaHA$, sendo que a concentração de íons hidrônios será calculada segundo a seguinte expressão:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}(C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

Essa expressão foi obtida de maneira análoga a expressão (8) e as mesmas simplificações são válidas para esse sistema tampão.

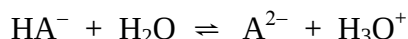
Note que utilizaremos a primeira constante de dissociação desse ácido, pois esse sistema tampão envolve a ionização do primeiro próton do ácido H_2A .



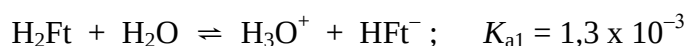
b) $NaHA / Na_2A$, sendo a concentração de íons hidrônios calculada segundo a seguinte expressão:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}(C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

Note que utilizaremos a segunda constante de ionização desse ácido, pois esse sistema tampão envolve a dissociação do segundo próton do ácido H_2A .

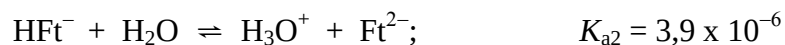


Exemplo 1 - Calcular o pH de uma solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido ftálico (H_2Ft) e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em hidrogenoftalato de potássio ($KHFt$)



$$[H_3O^+] = K_{a1} \frac{C_a}{C_b} = 1,3 \times 10^{-3} \frac{0,1}{0,2} = 6,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 3,19$$

Exemplo 2 - Calcular o pH de uma solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KHFt e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em K_2Ft .



$$[H_3O^+] = K_{a2} \frac{C_a}{C_b} = 3,9 \times 10^{-6} \frac{0,1}{0,2} = 1,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,71$$

Em ambos os exemplos, todas as simplificações foram válidas.

AUTO AVALIAÇÃO

1. Calcule o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido fórmico e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em formiato de sódio.
2. Calcule o pH de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em amônia e cloreto de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
3. Calcule o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em carbonato de sódio e bicarbonato de sódio.