

# Experimento 11 - Equilíbrio químico e sistema tampão

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. EQUILÍBRIO QUÍMICO

As reações estudadas em química não resultam de uma conversão completa de reagentes em produtos, pois todas elas tendem a alcançar um equilíbrio, mesmo que isto nem sempre seja evidente. No estado de equilíbrio químico a razão entre a concentração de reagentes e produtos é constante. O que significa dizer que a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa e, por isso, não são mais observadas modificações macroscópicas do sistema em estudo. Diz-se que o equilíbrio químico é dinâmico, pois as reações direta e inversa continuam a ocorrer, com velocidades iguais, porém opostas. As concentrações das substâncias em equilíbrio, numa determinada temperatura, guardam entre si uma relação definida que é expressa pela equação genérica da constante de equilíbrio químico, K.



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

A relação da concentração no equilíbrio químico, ou seja, a posição do equilíbrio é independente da forma como este equilíbrio foi alcançado. Entretanto, esta posição é alterada pela aplicação de forças externas, que podem ser mudanças de temperatura, de pressão (se houver reagentes ou produtos gasosos) de volume ou na concentração total de um reagente ou produto.

O Princípio de Le Chatelier estabelece que a posição do equilíbrio sempre mudará na direção que contrabalanceie ou minimize a ação de uma força externa aplicada ao Sistema. Isto significa que se houver aumento da temperatura de um sistema reacional, provoca-se a reação química que contribui para resfriar o sistema (consumindo energia térmica). Ou ainda, se houver o aumento proposital de um dado reagente ou produto, o equilíbrio favorecerá a reação de consumo desta substância em excesso até que seja retomado um novo estado de equilíbrio. Entretanto, ressalta-se que o excesso de reagente ou produto adicionado ao sistema, nunca é completamente consumido, para que a constante de equilíbrio (K) permaneça constante, desde que a temperatura não mude. Da mesma forma, quando um componente é removido do sistema em equilíbrio, ocorrerá um deslocamento para repor este componente, sendo que esta reposição nunca é total para que K permaneça constante.

### 1.2. EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE E SISTEMA TAMPÃO

#### 1.2.1 Teoria ácido-base de Bronsted e Lowry

Dentre as diversas teorias sobre os aspectos químicos de ácidos e bases, a que é mais adequada para o estudo de sistema tampão é a **teoria de Brønsted e Lowry** (B&L). Esta teoria estabelece que um ácido é um doador de próton, e uma base é um receptor de próton. *Exemplos:*



$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 1,8 \times 10^{-5} \quad (4b)$$

### 1.2.2. Sistema Tampão

Em geral, um sistema tampão consiste de um ácido fraco e sua base conjugada ou de uma base fraca e seu ácido conjugado, por exemplo ácido acético (ácido fraco) e íon acetato (base conjugada) ou amônia (base fraca) e íon amônio (ácido fraco). Isto é o mesmo que dizer que o tampão é constituído de: ácido acético e o sal acetato de sódio ou amônia e seu sal cloreto de amônio.

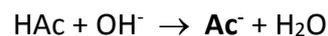
#### Tampão $CH_3COOH/CH_3COO^-$ (HAc/Ac<sup>-</sup>)

Como normalmente se obtém o tampão HAc/Ac<sup>-</sup>?

Para simplificar utilizaremos  $CH_3COOH = HAc$



Inicialmente, ocorre a reação do ácido acético, HAc com a base  $OH^-$  produzindo íon acetato  $Ac^-$ , uma base fraca.



E então acrescenta-se um excesso de **HAc** para obter o par base fraca (**Ac<sup>-</sup>**) e ácido fraco (HAc), pH ~5.



Ao se adicionar um ácido  $H^+$ , este é consumido pela alta concentração da base fraca (**Ac<sup>-</sup>**), formando **HAc** um ácido fraco, desta forma  $[H^+]$  varia muito pouco e o pH não abaixa significativamente.

Por outro lado ao se adicionar uma base  $OH^-$ , este é consumido pela alta concentração do ácido fraco (**HAc**), formando **Ac<sup>-</sup>**, uma base fraca, desta forma  $[OH^-]$  varia muito pouco e o pH não aumenta significativamente.

#### Cálculo de pH do tampão HAc/Ac<sup>-</sup>

A ionização do ácido acético é dada pela equação:  $HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+$

E a constante de ionização:  $K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5}$

Uma solução tampão é formada pelo ácido fraco HAc e pela base fraca  $Ac^-$

Portanto  $[H^+] = K_a \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$   $-\log[H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$

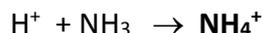
É a equação conhecida como Henderson Hasselbach:  $pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$

O sistema é considerado tampão se  $pH = pKa \pm 1$

### Tampão $NH_3/NH_4^+$

Como se forma o tampão  $NH_3/NH_4^+$ ? Vimos no experimento anterior um exemplo de formação deste tampão.

Inicialmente, ocorre a reação do íon  $H^+$  do HCl com a base  $NH_3$  produzindo íon amônio.



E então acrescenta-se um excesso de amônia para obter o par base fraca ( $NH_3$ ) e ácido fraco ( $NH_4^+$ ), pH 9.



Ao se adicionar um ácido  $H^+$ , este é consumido pela alta concentração da base fraca ( $NH_3$ ), formando  $NH_4^+$  um ácido fraco, desta forma  $[H^+]$  varia muito pouco e o pH não abaixa significativamente.

Por outro lado ao se adicionar uma base  $OH^-$ , este é consumido pela alta concentração do ácido fraco ( $NH_4^+$ ), formando  $NH_3$ , uma base fraca, desta forma  $[OH^-]$  varia muito pouco e o pH não aumenta significativamente.

### Cálculo de pH do tampão $NH_3/NH_4^+$

A ionização da amônia é dada pela equação:  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

E a constante de ionização:  $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$

Uma solução tampão é formada pela base fraca  $NH_3$  e pelo ácido fraco  $NH_4^+$

Portanto  $[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$   $-\log[OH^-] = -\log K_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

É a equação conhecida como Henderson Hasselbach:  $pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$

O sistema é considerado tampão se  $pOH = pK_b \pm 1$

$K_w = [H^+][OH^-]$   $-\log K_w = -\log [H^+] + -\log [OH^-]$

$pK_w = pH + pOH$   $pK_w = 14$   $pH = pK_w - pOH$

## 2. PRÉ-EXERCÍCIOS DE LABORATÓRIO (PEL)

1. Leia com atenção o roteiro e faça um fluxograma dos experimentos, preparando-se para explicá-los oralmente.
2. Escreva a equação iônica que representa a reação entre o cloreto de ferro III e o tiocianato de amônio. Será utilizado HCl para acidificar o meio. Explique porque a solução de cloreto de ferro III deve estar ácida, antes de reagir com o tiocianato de amônio. Quais as espécies presentes (íons ou moléculas) após a reação **no tubo 1**?
3. A equação  $A + B \rightleftharpoons C + D$  representa um sistema em equilíbrio. O que ocorre com as concentrações de C e D quando a concentração de A ou de B:
  - A) Diminui?
  - B) Aumenta?

4. Calcule a relação da concentração do ácido acético e acetato de sódio em uma solução para que seu pH seja 4,44. A constante de ionização do ácido acético é  $1,8 \times 10^{-5}$ .
5. Pesquise a faixa de pH de viragem e as respectivas cores dos indicadores: alaranjado de metila e vermelho de cresol.

### 3. OBJETIVOS

Compreender os fatores que afetam o equilíbrio químico, sistema tampão, capacidade tampão e pH de tampão.

## 4. EXPERIMENTOS SOBRE FATORES QUE INTERFEREM NO EQUILÍBRIO QUÍMICO

### 4.1. MATERIAIS E REAGENTES

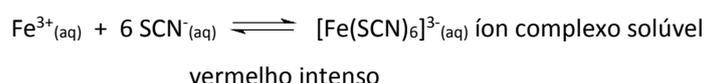
- ✓ Estante com tubos de ensaio;
- ✓ Solução de tiocianato de amônio 1,0 mol/L;
- ✓ Solução de cloreto de ferro III 0,5 mol/L;
- ✓ Tiocianato de amônio, cloreto de amônio e cloreto de ferro III sólidos;
- ✓ Solução de hidróxido de sódio 6,0 mol/L;
- ✓ Solução de ácido clorídrico 6,0 mol/L;

### 4.2. PROCEDIMENTO

ESTADO DE EQUILÍBRIO E DESLOCAMENTO DE EQUILÍBRIO ALTERANDO A CONCENTRAÇÃO.

- Coloque em um tubo de ensaio 2 mL de água destilada, 10 gotas da solução de cloreto de ferro III 0,5 mol L<sup>-1</sup>, 5 gotas de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e 5 gotas da solução de tiocianato de amônio 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Observe o que ocorre (Ver PEL 2).

A reação entre essas duas substâncias é representada pela equação iônica:



- Divida o conteúdo do tubo de ensaio em outros quatro tubos (cerca de 12 gotas) para obter cinco tubos com volumes aproximadamente iguais e numere-os. O **tubo 1** será a referência.

Observe o que ocorre em cada um dos tubos a seguir e, comparando-os com o **tubo 1**, anote a observação na **tabela 1**. Interprete os resultados.

- No **tubo 2**, acrescente alguns cristais de **tiocianato de amônio**.
- Coloque alguns cristais de **cloreto de ferro III** no **tubo 3**.
- Adicione alguns cristais de **cloreto de amônio** no **tubo 4**.
- Ao **tubo 5** adicione: **a)** de 4 a 5 gotas da solução de **hidróxido de sódio** 6 mol L<sup>-1</sup>, após anotar o resultado, continue no mesmo **tubo 5** e **b)** adicione mais 5 gotas de **HCl** 6 mol L<sup>-1</sup>.

Tabela 1: Resultados das observações

TUBO	REAGENTE ADICIONADO	Relate o que observou	Interprete o resultado
2	NH <sub>4</sub> SCN		
3	FeCl <sub>3</sub>		
4	NH <sub>4</sub> Cl		
5	a) NaOH	a)	a)
	b) HCl	b)	b)

#### 4.3 QUESTÕES

1. Que alteração permitiu identificar que ocorreu uma reação química ao misturar as soluções de tiocianato de amônio e cloreto de ferro III?
2. Sabendo que o conteúdo inicial dos cinco tubos de ensaio era o mesmo, que íons ou moléculas estavam presentes nos mesmos (Ver PEL 2)?
3. Comparando o tubo 1 aos tubos 2, 3 e 4, após a adição dos reagentes, explique baseando-se no princípio de Le Chatelier os resultados obtidos.
4. No tubo 5, com qual íon presente o hidróxido de sódio reage? Escreva a equação na forma iônica.
5. De que maneira a adição de hidróxido de sódio interfere na concentração do íon  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , responsável pela coloração vermelha da solução? Por quê?
6. Com qual espécie química existente no **tubo 5 a)** o ácido clorídrico reage? Escreva a equação da reação.
7. Comente como a adição de ácido clorídrico interfere na concentração do íon  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , Por quê?

### 5. SISTEMAS TAMPÃO

#### 5.1. MATERIAIS REAGENTES

- ✓ Pipeta volumétrica de 25,00 mL
- ✓ Balão volumétrico de 100mL
- ✓ 5 béqueres de 100 mL
- ✓ 1 proveta de 50 mL
- ✓ 3 pipetas Pasteur
- ✓ Solução de NaOH 1,0 mol/L – 25 mL
- ✓ Solução de ácido acético 1,0 mol/L – 75 mL
- ✓ Solução de HCl 0,1 mol/L – 30 gotas
- ✓ Solução de NaOH 0,1 mol/L – 30 gotas
- ✓ Alaranjado de metila
- ✓ Vermelho de cresol

#### 5.2. PROCEDIMENTO

1. Preparar 100 mL de uma solução tampão: Transferir com o auxílio de uma pipeta volumétrica 25,00 mL de uma solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> para um balão volumétrico de 100,0 mL. Complete o volume com uma solução de ácido acético 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

2. Transferir com o auxílio de uma proveta 50 mL da solução tampão para um béquer de 100 mL e 50 mL de água destilada para um segundo béquer. Medir o pH da solução tampão e da água pura, utilizando um pHmetro (solicite auxílio do monitor ou técnico). Adicionar em cada béquer duas gotas do indicador alaranjado de metila, que vira do vermelho (pH 3,1) a alaranjado (pH 4,4)
3. Colocar uma gota de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> em cada um dos béqueres e anotar o que observou na solução tampão e na água pura.
4. Continuar a adição da solução de HCl gota a gota em cada béquer até um total de 10 gotas.
5. Repetir as operações 2 a 4, em dois outros béqueres com água e com o tampão (não é necessário repetir a medida de pH), substituindo HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> por NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> e o indicador com uma faixa de viragem situada na região alcalina, no caso o vermelho de cresol, que vira do amarelo (pH 7,2) a vermelho (pH 8,8).

Tabela 2: Preencher a durante o experimento e interpretar os resultados

	Cor Alaranjado de metila	Cor Vermelho de cresol	pH
Tampão			
Água pura			
Tampão + HCl			
Água pura + HCl			
Tampão + NaOH			
Água pura + NaOH			

### 5.3. QUESTÕES

1. Escrever as reações que ocorreram na formação do tampão em 1. Calcular as concentrações de todas as espécies presentes na solução tampão preparada.
2. Discutir os fatores que influenciam o pH e a capacidade tamponante de uma solução tampão.

### Bibliografia

- CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. *Fundamentos de Química Experimental*. Capítulo 6. São Paulo: EDUSP, 2004.