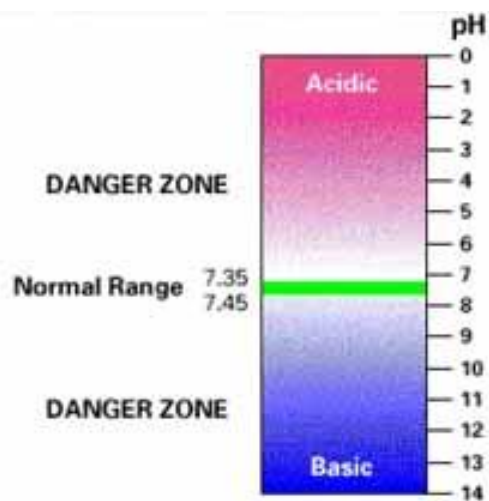
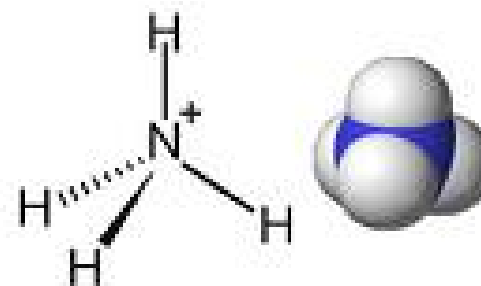


Ana Maria da Costa Ferreira

Aula 5 – Teorias Ácido-Base Equilíbrios Simultâneos.



Níveis de pH no sangue



Muitas das substâncias que manuseamos quotidianamente têm propriedades ácidas ou básicas.



A classificação das substâncias em **Ácidas** e **Básicas** foi sofrendo ampliações, baseadas em novas definições, ao longo do tempo.

Teorias Ácido - Base

Substâncias ácidas



Material	Ácido
vinagre	ácido acético
aspirina	ácido acetilsalicílico
azeite	ácido oleico
maçã	ácido málico
laranja e limão	ácido cítrico
uvas	ácido tartárico
refrigerantes	ácido carbônico
leite	ácido láctico
vitamina C	ácido ascórbico

Substâncias básicas



Material	Base
desinfetante	hipoclorito, NaOH
detergente	NaOH
desengordurante	amônia
pasta de dente	carbonato

ACIDIC OCEAN HITS PACIFIC NORTHWEST

Changes in ocean chemistry threaten Washington state's Makah tribe as well as the region's shellfish industry.

Makah tribe, a group of native americans has been fishing and harvesting in the area for the last 2,000 years.

Negative impact has been monitored in collected barnacles and mussels.

A **variety of sources** contribute to the **acidification of marine waters**: **CO₂**, **NO_x**, **SO_x** emissions



Conteúdo da aula:

Ácidos e bases – definições segundo diferentes teorias.

Equilíbrios envolvendo ácidos e bases.

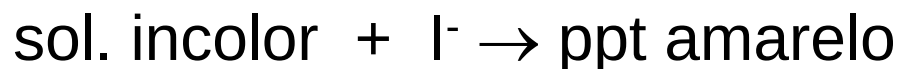
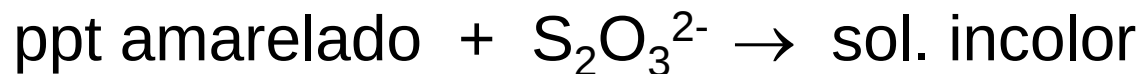
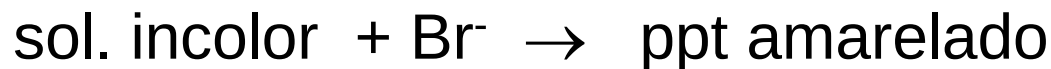
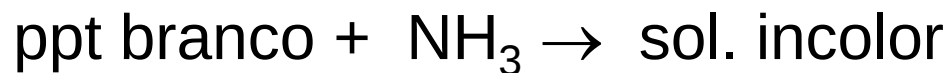
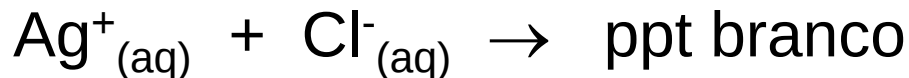
Constantes de dissociação ácida.

Conceito de pH. Indicadores ácido-base.

Soluções-tampão . Controle do pH.

Hidrólise de sais.

Experimento Demonstrativo:



$$K_{\text{ps}} = 6,3 \times 10^{-30}$$

Tabela 5 - CONSTANTES DE EQUILÍBRIO ENVOLVENDO ESPÉCIES POUCO SOLÚVEIS

Substância	K_{ps}	Substância	K_{ps}
AgBr	$5,0 \times 10^{-15}$	Fe(OH) ₂	$8,0 \times 10^{-16}$
AgCN	$1,2 \times 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	4×10^{-38}
AgOH	$2,0 \times 10^{-8}$	FeS	$6,3 \times 10^{-18}$
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \times 10^{-18}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \times 10^{-12}$	Hg ₂ S	$1,0 \times 10^{-47}$
AgI	$8,3 \times 10^{-17}$	HgS	4×10^{-53}
Ag ₂ S	$6,3 \times 10^{-50}$	K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	$2,2 \times 10^{-11}$
Ag ₂ CO ₃	$8,1 \times 10^{-12}$	KClO ₄	$1,05 \times 10^{-2}$
Al(OH) ₃	$1,3 \times 10^{-33}$	Li ₂ CO ₃	$8,15 \times 10^{-4}$
BaCO ₃	$5,1 \times 10^{-9}$	MgCO ₃	$3,5 \times 10^{-8}$
Ba(OH) ₂	5×10^{-3}	MgF ₂	$6,5 \times 10^{-9}$
BaCrO ₄	$2,0 \times 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$1,8 \times 10^{-11}$
BaF ₂	$1,84 \times 10^{-7}$	MnCO ₃	$1,8 \times 10^{-11}$
Ba(IO ₃) ₂	$4,01 \times 10^{-9}$	MnS	$5,1 \times 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,07 \times 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \times 10^{-5}$
CaCO ₃	$2,8 \times 10^{-9}$	PbI ₂	$7,1 \times 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	4×10^{-9}	PbCO ₃	$7,4 \times 10^{-14}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \times 10^{-6}$	Pb(OH) ₂	$1,2 \times 10^{-15}$
CdS	8×10^{-27}	PbS	$8,0 \times 10^{-28}$
Co(OH) ₃	$1,6 \times 10^{-44}$	PbSO ₄	$1,6 \times 10^{-8}$

Tabela 6 - CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS

Equilíbrio	K_f
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$	$2,5 \times 10^5$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{AgBr}_2]^-$	$1,3 \times 10^7$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$5,6 \times 10^{18}$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^+$	$2,9 \times 10^{13}$
$\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,1 \times 10^{33}$
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CdCl}_4]^{2-}$	$6,3 \times 10^2$
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$6,0 \times 10^{18}$
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,3 \times 10^5$
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2,0 \times 10^{35}$
$\text{Co}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^3$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \times 10^{13}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,7 \times 10^{36}$
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \times 10^{42}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$8,9 \times 10^2$
$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$	$7,8 \times 10^2$
$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^{31}$
$\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5,6 \times 10^8$

Teorias Ácido - Base



ARRHENIUS

liberadores de H^+ ou OH^-



Ionização ou dissociação



LOWRY



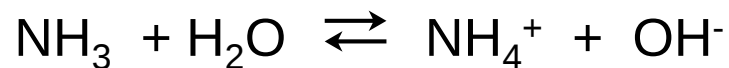
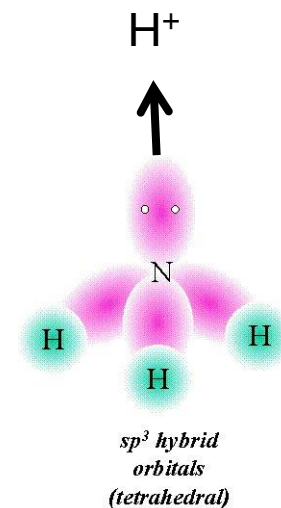
BRÖNSTED



Funciona como **ácido**, isto é, **doa** os protons



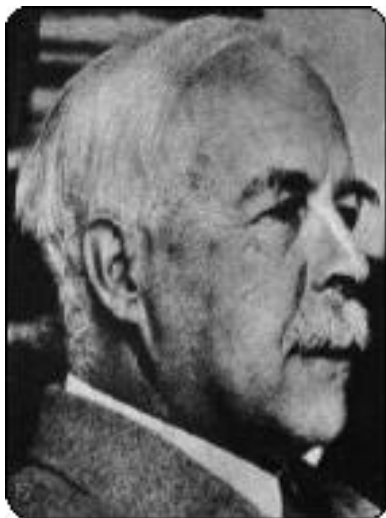
Funciona como **base**, isto é, **recebe** os protons



base **ácido** **ácido** **base**



Transferência de protons: **doadores e receptores de H⁺**

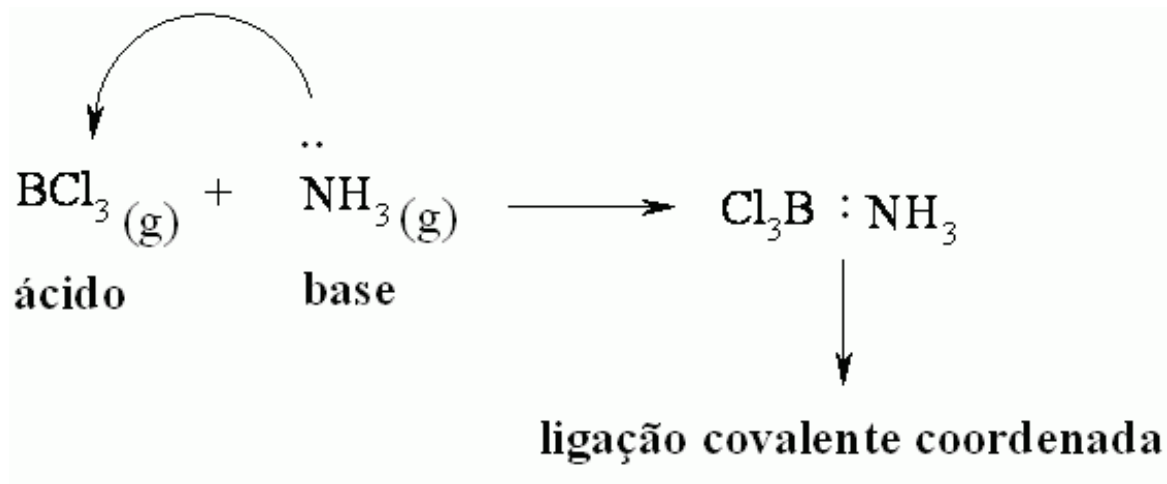


LEWIS

Teoria mais abrangente:

Compartilhamento de eletrons

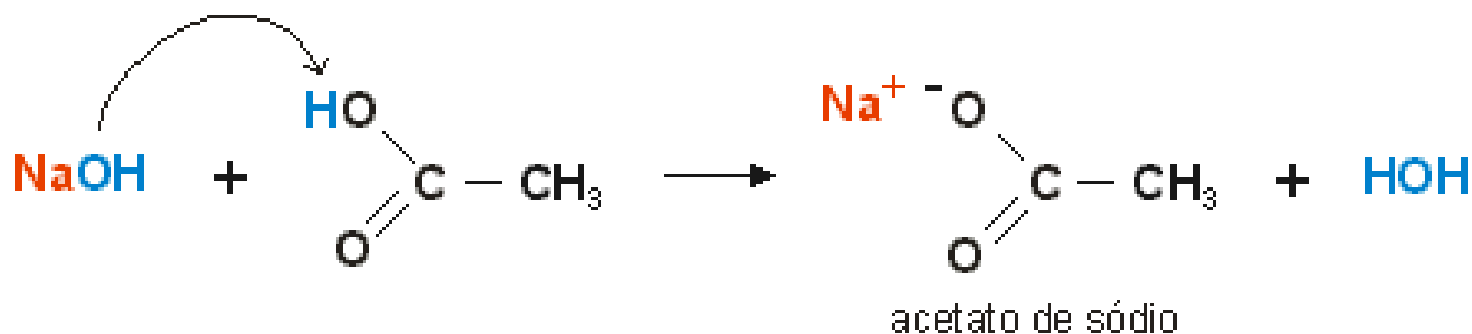
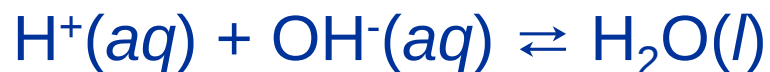
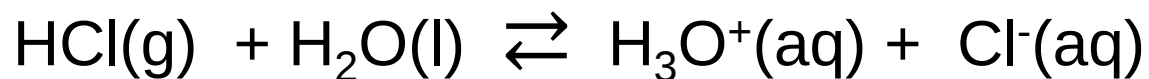
Doadores e receptores de pares de eletrons



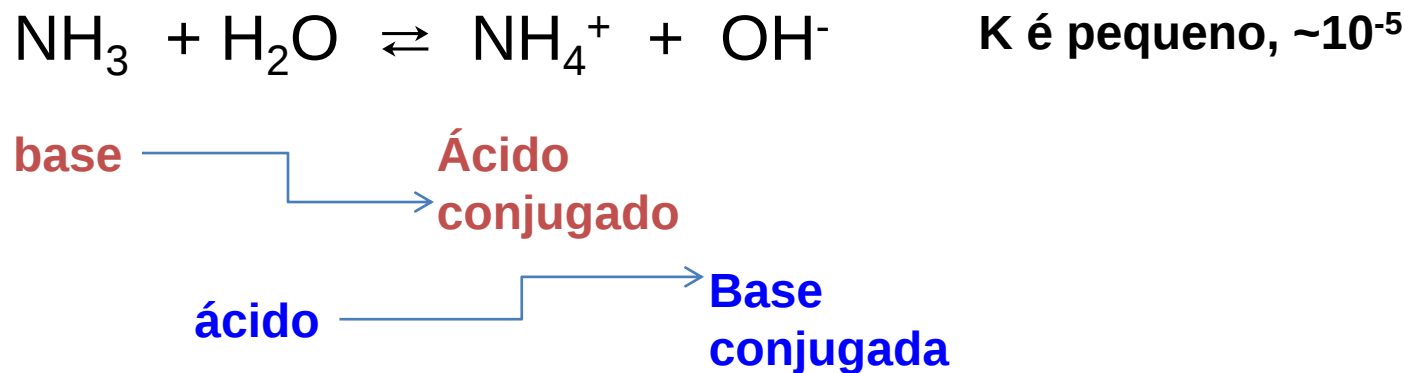
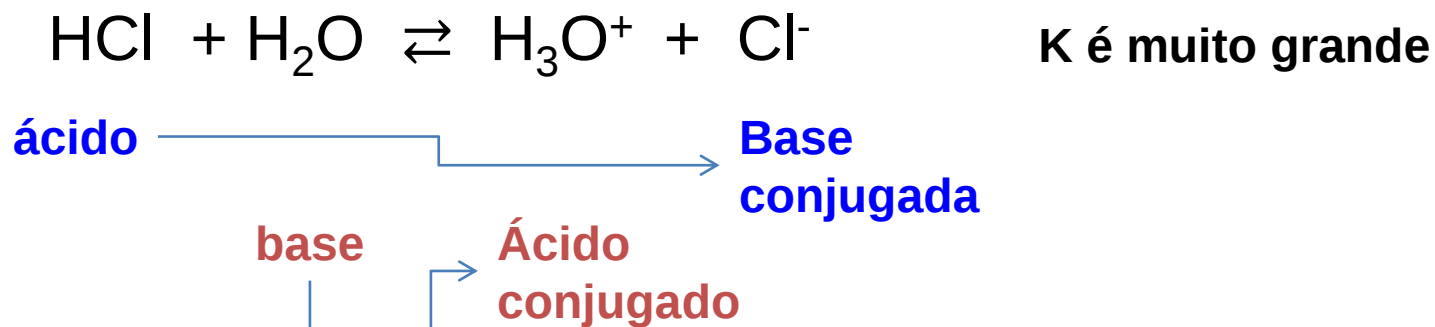
Ácido de Lewis = receptor de pares de eletrons

Base de Lewis = doador de pares de eletrons

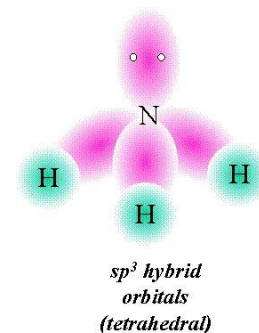
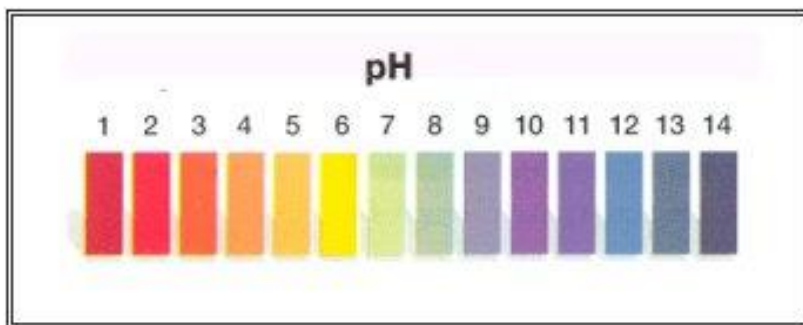
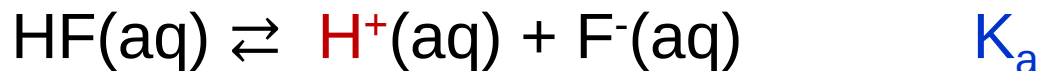
Equilíbrios envolvendo ácidos e bases



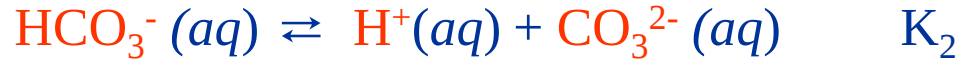
Em solução aquosa: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$



Equilíbrios Ácido-Base

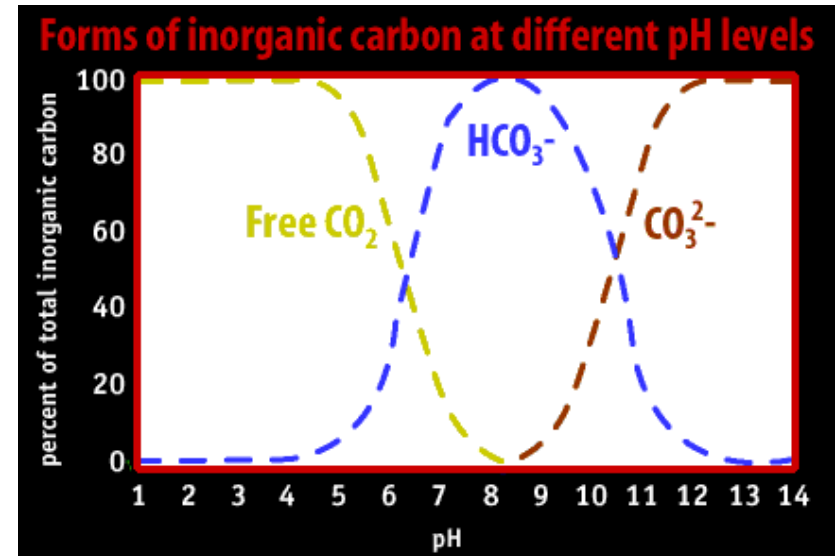


$$K_b = K_w \cdot 1/K_a$$



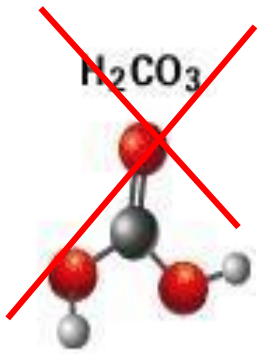
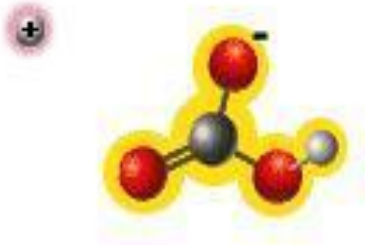
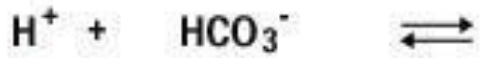
Curvas de distribuição das
várias espécies em solução, em
função do pH:

CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}

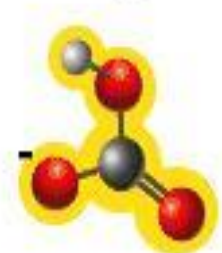
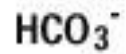
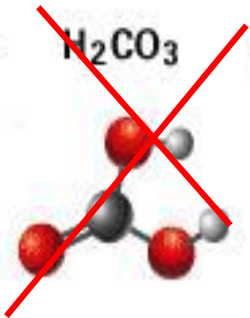
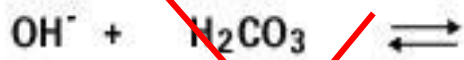
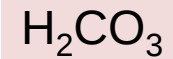


$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

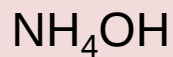
Dependendo do pH, tem-se uma ou mais espécies predominantemente presente em solução.

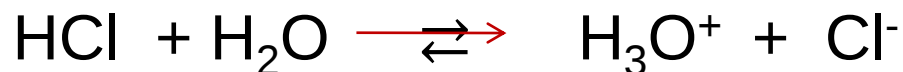


Esta espécie não existe em solução
(ácido carbônico)



A espécie também não existe em solução
(hidróxido de amônio)





Ácido clorídrico é um ácido forte, 100% dissociado em sol. aquosa



Ao contrário, apenas uma parte do ácido acético está dissociado em sol. aquosa, e pode ser calculada pela constante de dissociação ácida, K_a , correspondente.

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

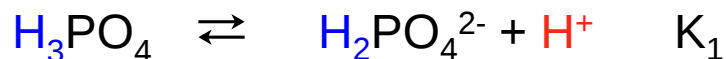
A concentração do solvente não entra na expressão
 $[\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ M}$ (corresponde a 1000g/18g por L)

Num refrigerante:



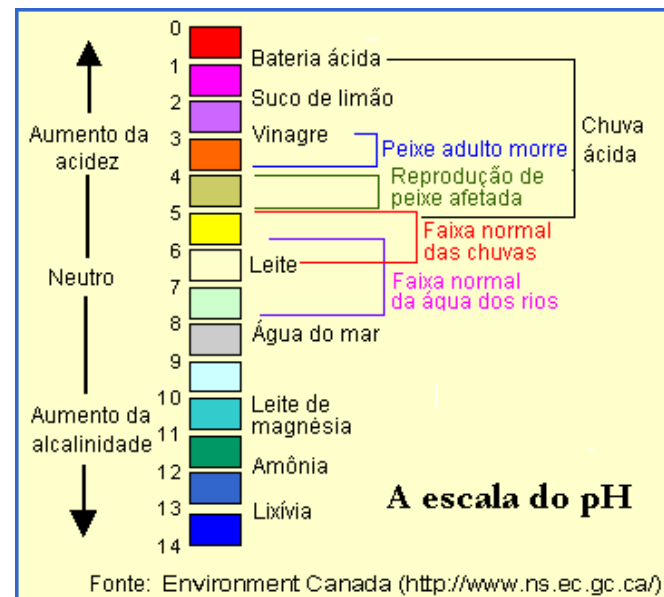
$$K = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$$

Ácido fosfórico



Para monitorar reações ácido-base é bastante útil e conveniente medir o pH da solução.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$



Ácidos polipróticos

apresentam mais de um
hidrogênio ionizável

Ácido carbônico



Em geral: $K_2 < K_1$

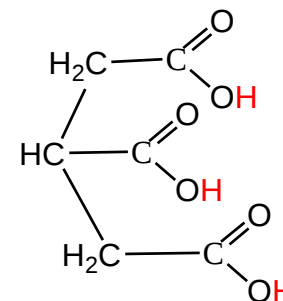
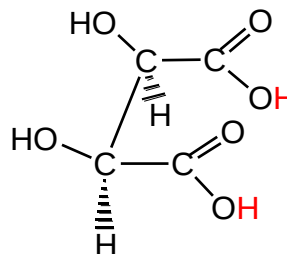
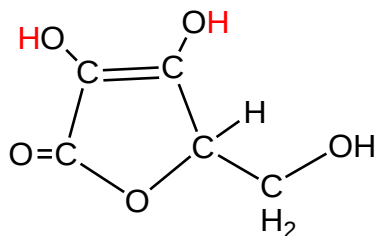
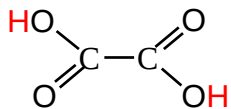
Ácido fosfórico



$K_3 \ll K_2 < K_1$

Valores de Ka (constantes de dissociação de ácidos)

Ácido	Ka	Ácido	Ka
carbônico	$4,3 \times 10^{-7}$ $5,6 \times 10^{-11}$	ascórbico	$8,0 \times 10^{-5}$ $1,6 \times 10^{-12}$
oxálico	$5,9 \times 10^{-2}$ $6,4 \times 10^{-5}$	tartárico	$1,0 \times 10^{-3}$ $4,6 \times 10^{-5}$
sulfúrico	Grande (forte) $1,2 \times 10^{-2}$	sulfuroso	$1,7 \times 10^{-2}$ $6,4 \times 10^{-8}$
fosfórico	$7,5 \times 10^{-3}$ $6,2 \times 10^{-8}$ $4,2 \times 10^{-13}$	cítrico	$7,4 \times 10^{-4}$ $1,7 \times 10^{-5}$ $4,0 \times 10^{-7}$



Analogamente,



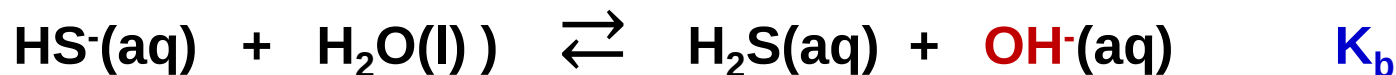
Base forte totalmente dissociada em íons



Base fraca parcialmente dissociada em íons

$$K_b = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = 1,8 \times 10^{-5}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

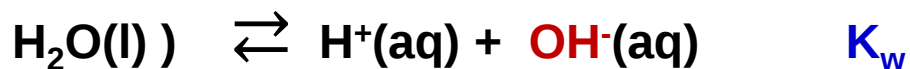
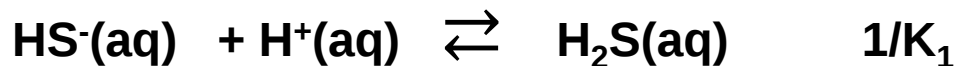
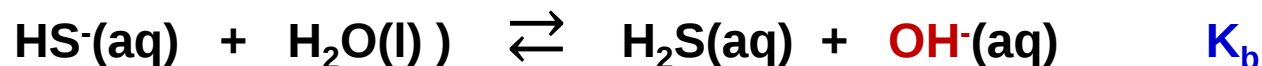
Sais de bases ou ácidos fracos sofrem **hidrólise**



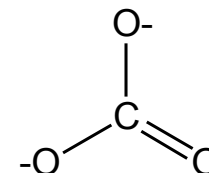
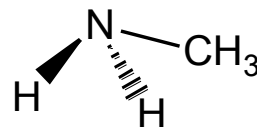
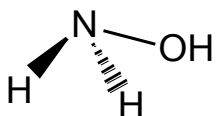
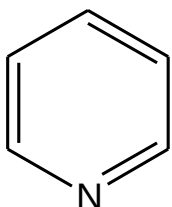
$$K_b = [\text{H}_2\text{S}] [\text{OH}^-] / [\text{HS}^-]$$

Valores de Kb (constantes de equilíbrio de bases fracas)

Base	Kb	Base	Kb
piridina	$1,7 \times 10^{-9}$	HS ⁻	$1,8 \times 10^{-7}$
NH ₂ OH	$1,1 \times 10^{-8}$	CO ₃ ²⁻	$1,8 \times 10^{-4}$
NH ₂ CH ₃	$4,4 \times 10^{-4}$	ClO ⁻	$3,3 \times 10^{-7}$



$$K_b = K_w \cdot 1/K_1$$



Pode-se monitorar facilmente uma reação ácido/base pelo valor de **pH** :

pH é definido como $-\log [H^+]$



$$K = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

Como, na dissociação da água, para cada íon **H⁺** se forma um ânion **OH⁻**,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Em solução aquosa, compara-se a força do ácido à da água.



Ácido forte $\longrightarrow$ dissociado em íons

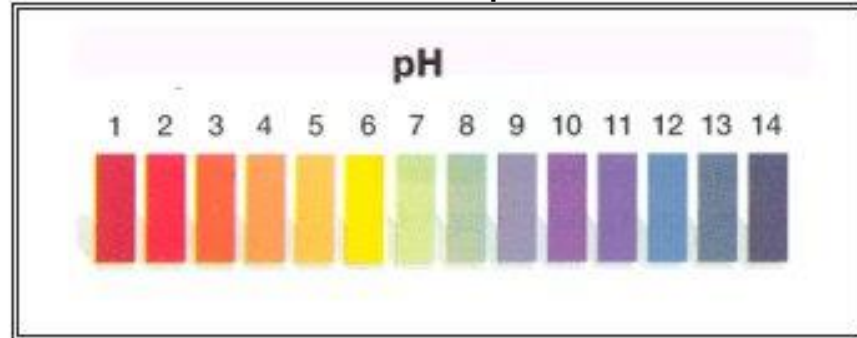
Ácido fraco $\longrightarrow$ a dissociação é apenas parcial

Estimativa de faixas de pH

Pode-se monitorar reações em que há variação na concentração $[H^+]$ através de medidas de pH.

Soluções de indicadores
Ácido-base

Escala de pH



Fitas de pH

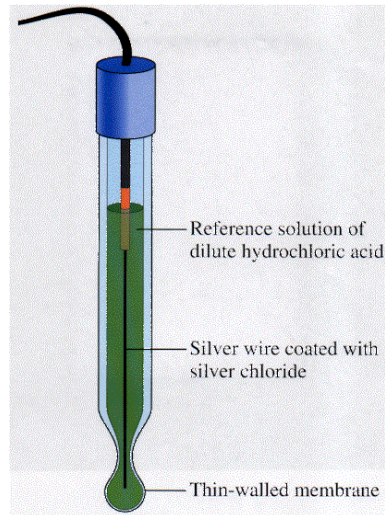


Papel de Tornasol



Medidas de pH

com pHmetro e eletrodo de vidro



O eletrodo de vidro é constituído de uma membrana de vidro permeável a íons H^+ e indica o **pH na solução**, comparando-o ao do eletrodo padrão

Relação entre o pH e a constante de dissociação ácida



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

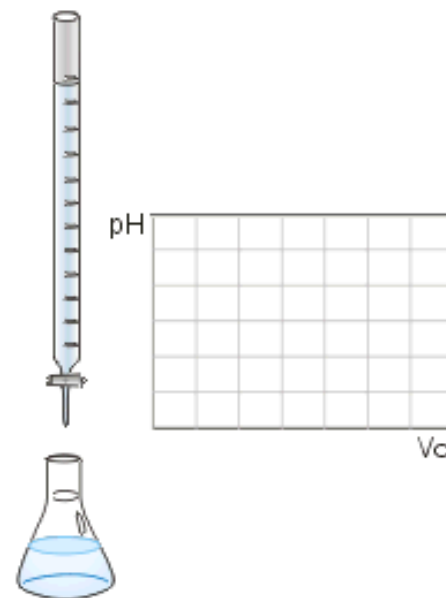
$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

equação de Henderson-Hasselbalch.



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$





$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

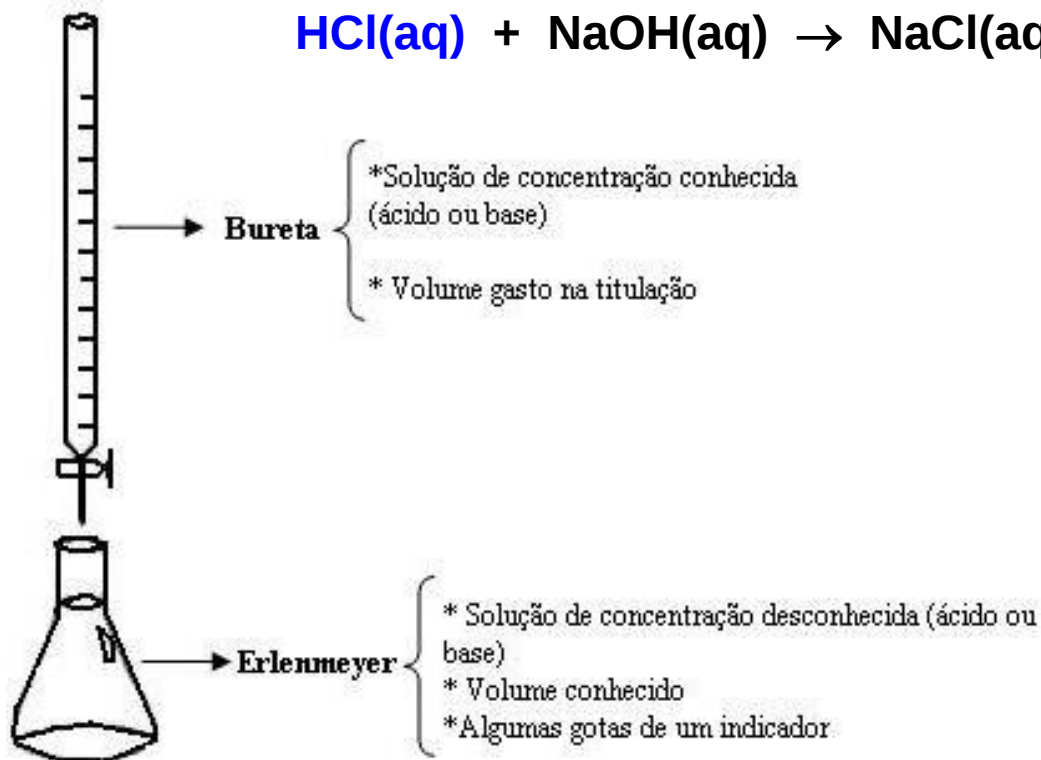
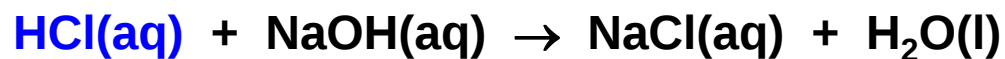
$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

equação de Henderson-
Hasselbalch

Titulação

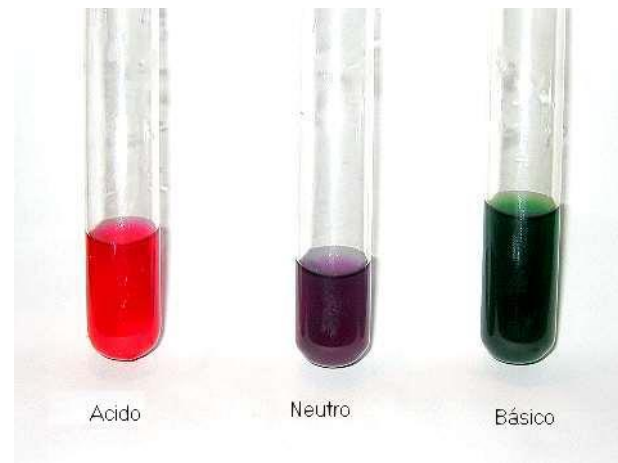
Indicador	Meio Ácido	Meio Básico
Tornassol	róseo	azul
Fenolftaleína	incolor	vermelho
Alaranjado de metila	vermelho	amarelo
Azul de bromotimol	amarelo	azul



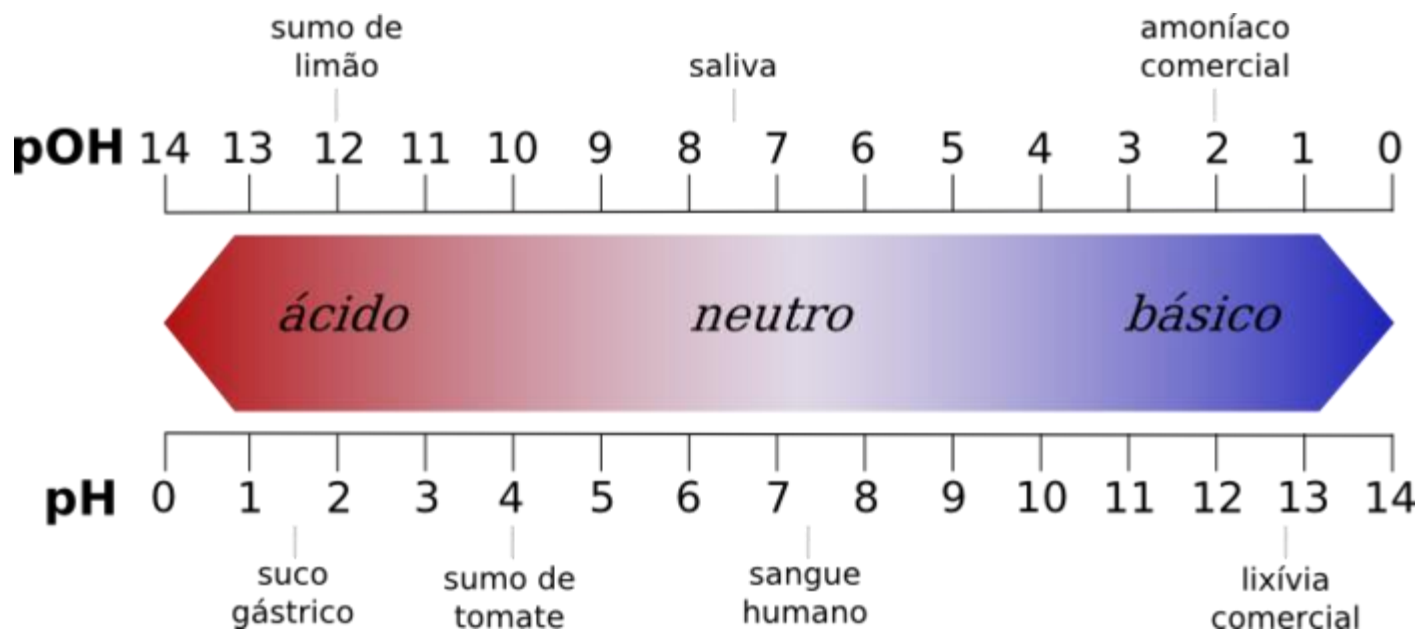
Indicadores

São substâncias (em geral ácidos e bases fracos) que apresentam diferentes colorações, conforme o pH do meio.

Permitem acompanhar **reações de neutralização** (ácido/base).



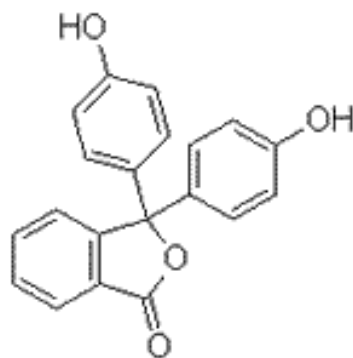
Extrato de plantas



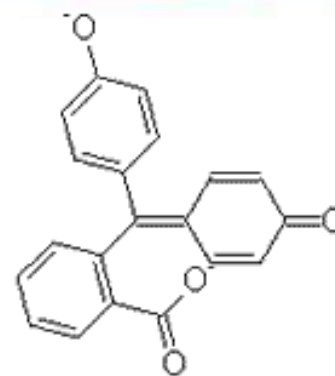
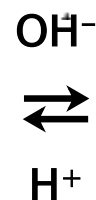
Alguns indicadores ácido-base



fenolftaleína



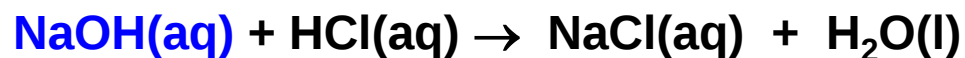
Incolor em meio ácido



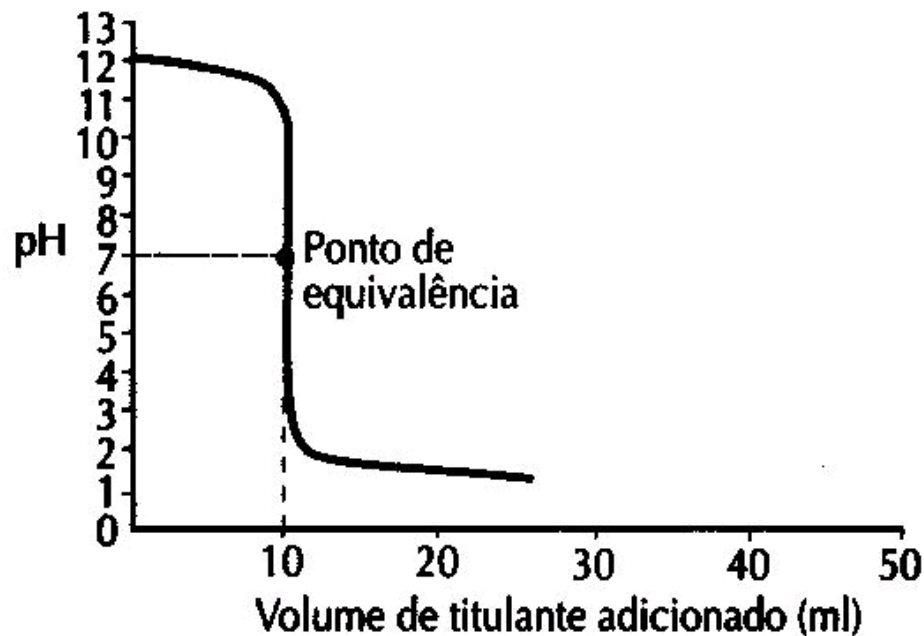
vermelha em meio básico

Tabela 3 - Indicadores Ácido-Base Usuais

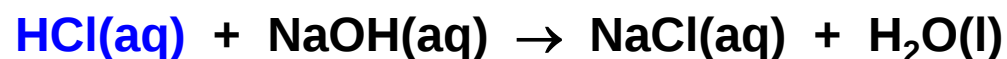
Nome	Faixa de pH	Variação de cor
Cristal violeta	0 – 1,8	amarelo → azul
Vermelho de cresol	1 – 2 e 7 – 8,8	vermelho → amarelo amarelo → vermelho
Azul de timol	1,2 – 2,8 e 8 – 9,3	vermelho → amarelo amarelo → verde
2,4-dinitrofenol	2,7 - 4	incolor → amarelo
Alaranjado de metila	3,2 – 4,5	vermelho → amarelo
Verde de bromocresol	3,7 – 5,5	amarelo → azul
Vermelho de metila	4,2 – 6,2	vermelho → amarelo
Bromocresol púrpura	5,2 – 6,6	amarelo → púrpura (roxo)
Alizarina	5,6 – 7,4 e 11 – 12,5	amarelo → vermelho vermelho → azul
Vermelho de fenol	6,8 – 8,2	amarelo → vermelho
<i>m</i> -nitrofenol	6,7 – 8,6	incolor → amarelo
Fenolftaleína	8,2 – 9,8	incolor → vermelho (rosa)
Timolftaleína	9,5 – 10,6	incolor → azul



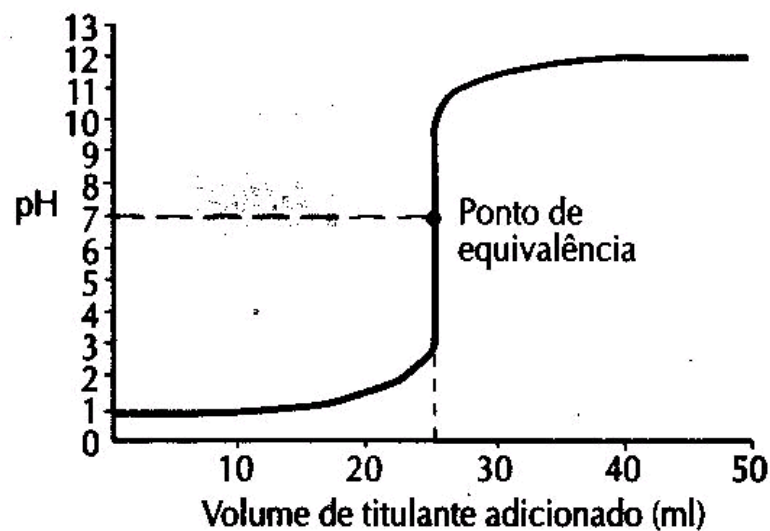
base titulada com ácido



B

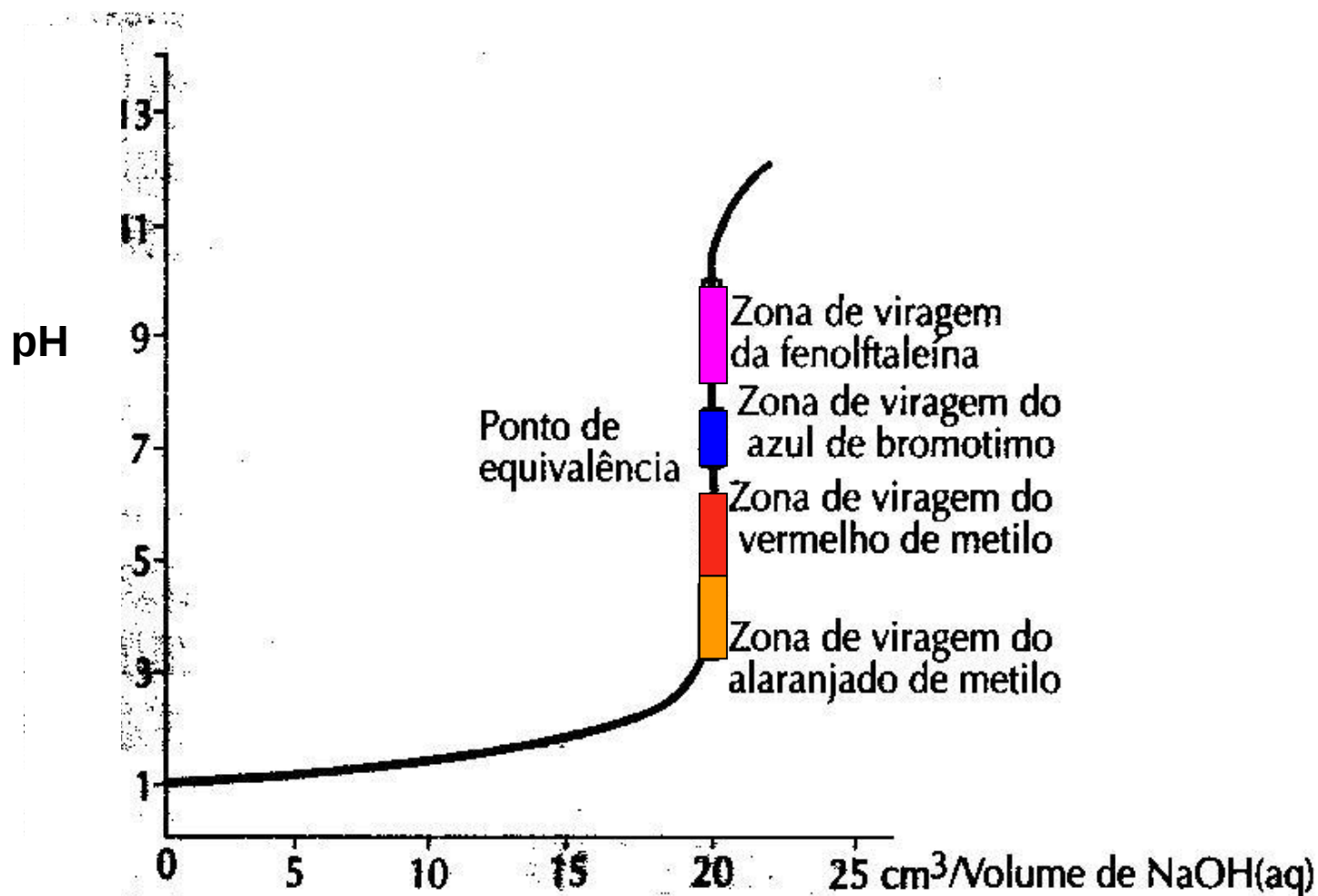


ácido titulado com base

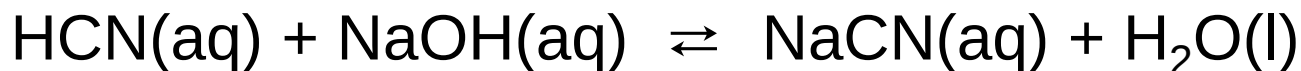
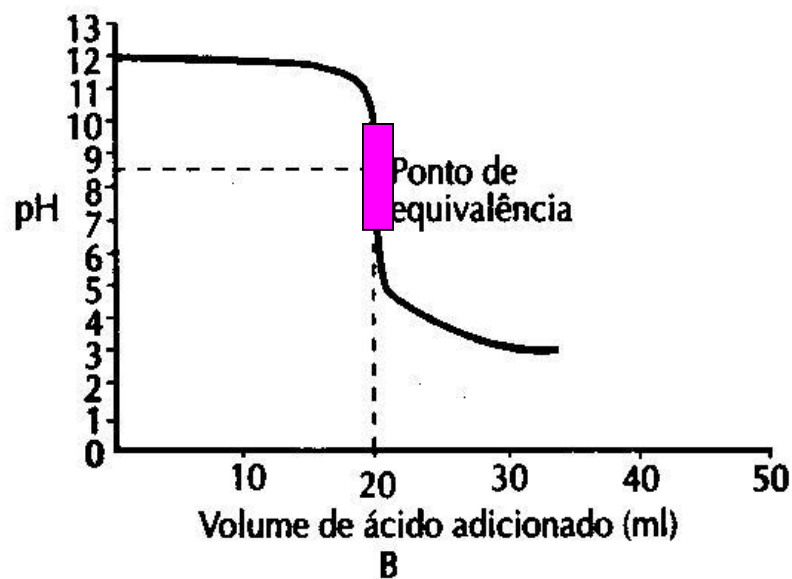
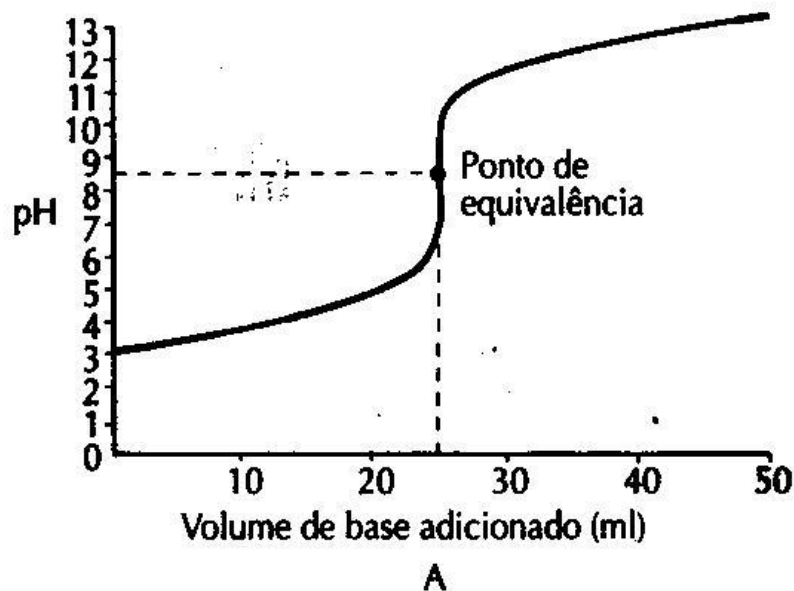


A

Para ácidos e bases fortes, **diversos indicadores** podem servir, para indicar o ponto final da titulação.



Titulação de um ácido fraco ou uma base fraca



Para ácidos e bases fracos é preciso escolher o indicador apropriado.

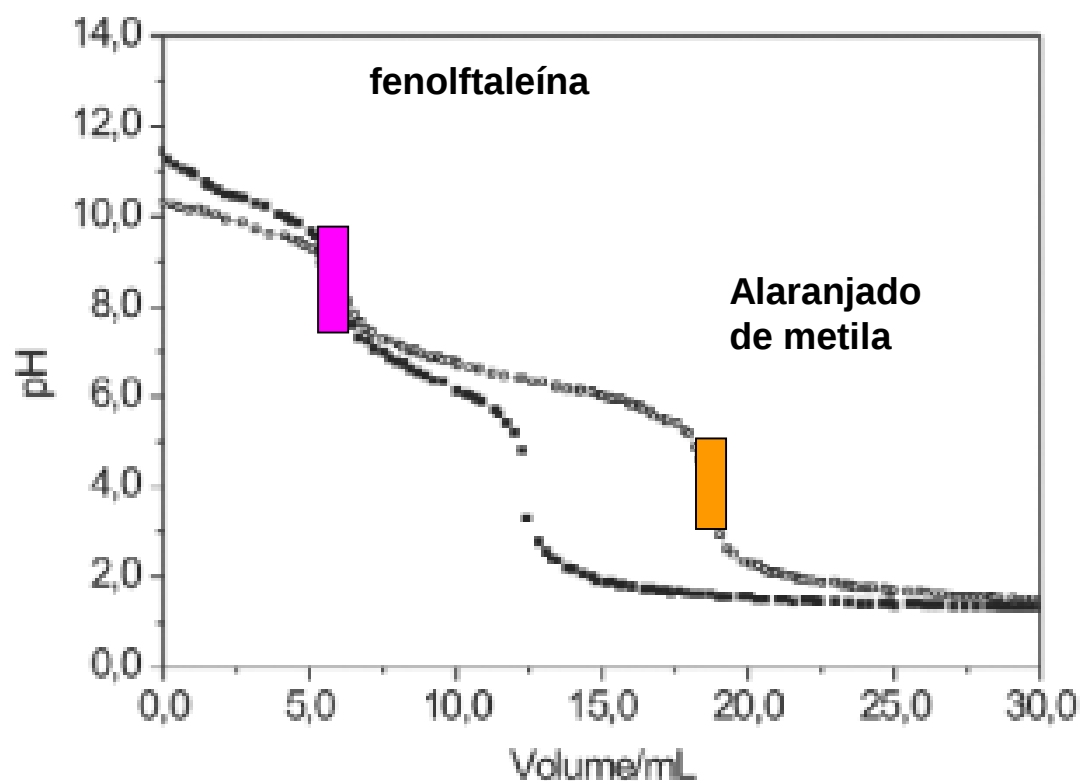


Figura 6. Comparação entre a titulação de carbonato 0,05 mol/L (■) e da mistura carbonato e bicarbonato (0,05 mol/L cada) (□), com ácido forte 0,20 mol/L

CONSTANTES DE EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE, A 25°C



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Lembrar que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$,
ou seja,
 $K = 10^{-\Delta G^\circ/2,3RT}$

**Tabela 1- Constantes de Ionização de
Ácidos Fracos, a 25°C**

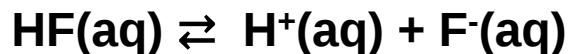
Ácido	Equação de ionização	Ka
acético	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \times 10^{-5}$
benzóico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$	$6,3 \times 10^{-5}$
carbônico	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 4,2 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \times 10^{-11}$
cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + \text{H}^+$	$K_1 = 7,4 \times 10^{-3}$ $K_2 = 1,7 \times 10^{-5}$ $K_3 = 4,0 \times 10^{-7}$
ciânico	$\text{HOCN} \rightleftharpoons \text{OCN}^- + \text{H}^+$	$3,5 \times 10^{-4}$
cianídrico	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$4,0 \times 10^{-10}$
fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	$1,3 \times 10^{-10}$
fórmico	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$	$1,8 \times 10^{-4}$
fluorídrico	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$7,2 \times 10^{-4}$
fosforoso	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 1,6 \times 10^{-2}$ $K_2 = 7,0 \times 10^{-7}$
fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$ $K_3 = 3,6 \times 10^{-13}$
H_2O_2	$\text{HOOH} \rightleftharpoons \text{HOO}^- + \text{H}^+$	$2,4 \times 10^{-12}$
hipocloroso	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$3,5 \times 10^{-8}$
nitroso	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$4,5 \times 10^{-4}$
oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 5,9 \times 10^{-2}$ $K_2 = 6,4 \times 10^{-5}$
sulfídrico	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 1 \times 10^{-7}$ $K_2 = 1 \times 10^{-19}$
sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = \text{muito grande}$ $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$
sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_1 = 1,7 \times 10^{-2}$ $K_2 = 6,4 \times 10^{-8}$

Tabela 2 - Constantes de Ionização de Bases Fracas, a 25°C.

Base	Equação de ionização	K_b
amônia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{HO}^-$	$4,0 \times 10^{-10}$
dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{HO}^-$	$7,4 \times 10^{-4}$
etilenodiamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{HO}^-$	$K_1 = 8,5 \times 10^{-5}$
	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^{2+} + \text{HO}^-$	$K_2 = 2,7 \times 10^{-8}$
hidrazina	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{HO}^-$	$K_1 = 8,5 \times 10^{-7}$
	$\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{HO}^-$	$K_2 = 8,9 \times 10^{-16}$
hidroxilamina	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{HO}^-$	$6,6 \times 10^{-9}$
metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{HO}^-$	$5,0 \times 10^{-4}$
piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{HO}^-$	$1,5 \times 10^{-9}$
trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{HO}^-$	$7,4 \times 10^{-5}$
uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+ + \text{HO}^-$	$1,3 \times 10^{-14}$

Exercícios:

Sabendo que $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$ para a reação:



Qual o pH da solução, no equilíbrio?

$$K_a = 6,8 \times 10^{-4}$$

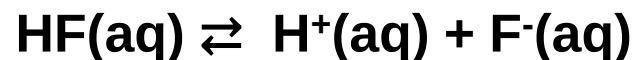
$$K_a = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] = 6,8 \times 10^{-4}$$

Às vezes pode-se simplificar:

Se $x \ll 1$:

$$x^2 = 6,8 \times 10^{-4}$$

Portanto, $x = 2,61 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$



$$1-x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_a = x \cdot x / (1-x) = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$x^2 / (1-x) = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 6,8 \times 10^{-4} - 6,8 \times 10^{-4} x$$

$$x = [\text{H}^+] = 5,22 \times 10^{-2} / 2 = 2,61 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Portanto, pH = 1,58

Exercícios:

Para a reação em solução:



pH da solução no equilíbrio é 2,01.

Calcule a **constante global** de equilíbrio.

Se pH = 2,01

pH = $-\log [\text{H}^+]$

Portanto, $[\text{H}^+] = 9,81 \times 10^{-3}$

$$9,81 \times 10^{-3} \ll 1$$



1-x

2x

x

Para cada 2 H^+ formados, tem-se 1 íon oxalato

$$K = [\text{H}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

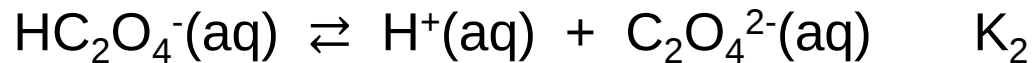
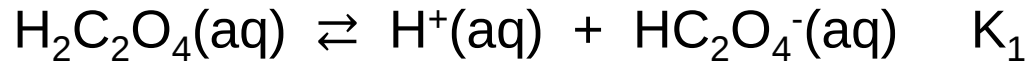
$$K = (2x)^2 x / (1-x)$$

$$K = (2 \times 9,81 \times 10^{-3})^2 (9,81 \times 10^{-3}) / (1 - 9,81 \times 10^{-3})$$

$$K = 3,78 \times 10^{-6}$$

$$K = K_1 \cdot K_2 = 5,9 \times 10^{-2} \times 6,4 \times 10^{-5} = 3,78 \times 10^{-6}$$

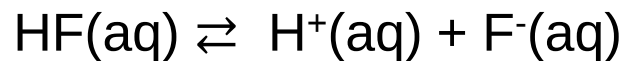
Equilíbrios Simultâneos



Ácido oxálico

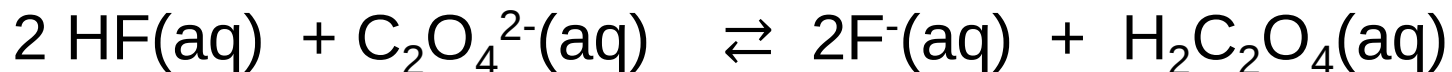


sendo $K = K_1 K_2 = 3,78 \times 10^{-6}$



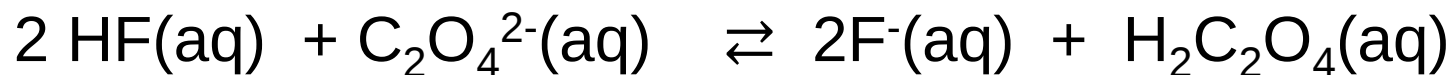
$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

Ácido fluorídrico

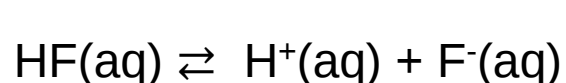


Qual o valor de K para esta reação?

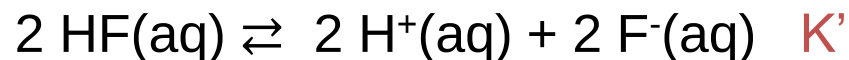
Exercícios:



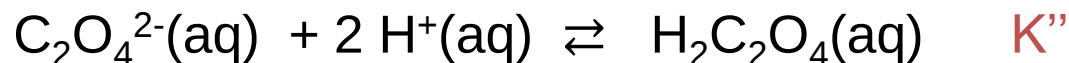
Qual o valor de K para esta reação?



$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

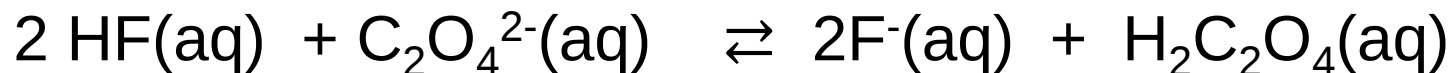


$$K' = (6,8 \times 10^{-4})^2 = (6,8 \times 10^{-4})^2 = 4,6 \times 10^{-7}$$



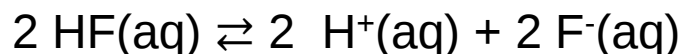
$$K'' = 1/K = 1/ 3,78 \times 10^{-6} = 2,6 \times 10^5$$

Para a reação:

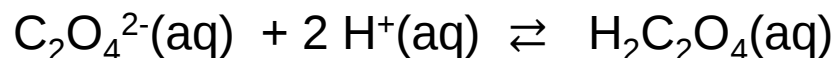


$$K = K' \times K'' = (4,6 \times 10^{-7}) \times (2,6 \times 10^5) = 0,12$$

Constantes Globais

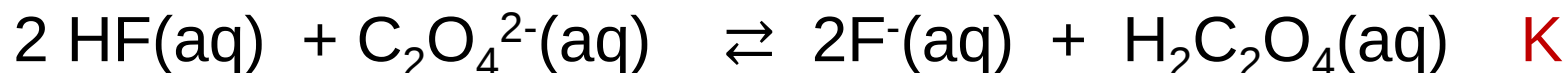


$$K' = [\text{H}^{\text{+}}]^2 [\text{F}^{-}]^2 / [\text{HF}]^2 = 4,6 \times 10^{-7}$$



$$K'' = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] / [\text{H}^{\text{+}}]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4,6 \times 10^{-7}$$

Para a reação abaixo, que corresponde à soma dos equilíbrios acima:



$$K = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] [\text{F}^{-}]^2 / [\text{HF}]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] [\text{F}^{-}]^2 [\text{H}^{\text{+}}]^2 / [\text{HF}]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}^{\text{+}}]^2$$

$$K = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] [\text{F}^{-}]^2 [\text{H}^{\text{+}}]^2 / [\text{HF}]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}^{\text{+}}]^2$$

$$K = K' K''$$

Portanto, a **constante de equilíbrio global** corresponde ao produto das respectivas constantes para cada etapa.

Efeito do íon comum

Considerando este equilíbrio:



$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

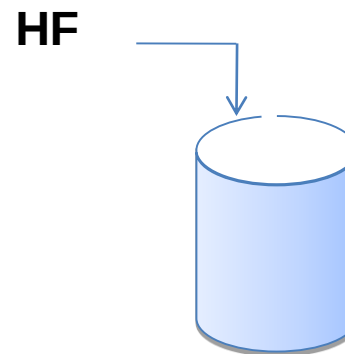
t = 0	1	0	0 mol/L
t (eq)	1-x	x	x mol/L

$$K = 6,8 \times 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}]$$

$$K = x \cdot x / (1-x) = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$x = 2,61 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$



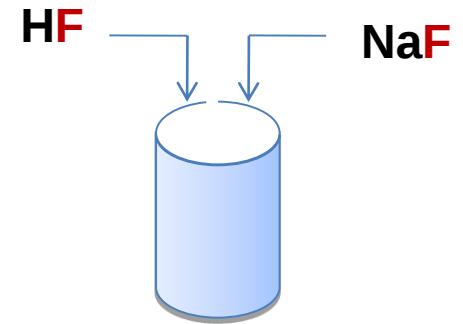
o que acontece se eu tiver excesso de fluoreto ?



t = 0	1	0	z mol/L
t (eq)	1-y	y	(z + y) mol/L

$$K = 6,8 \times 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}]$$

$$K = y (z+y) / (1-y) = 6,8 \times 10^{-4}$$



$$\text{Se } z = 0,05 \text{ mol/L, } y (0,05 + y)/(1-y) = 6,8 \times 10^{-4}$$

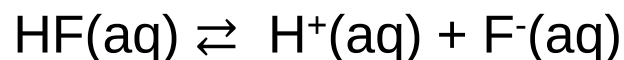
$$Y = 1,15 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Os íons de fluoreto em excesso inibem a dissociação do ácido HF

$$x = 2,61 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$y < x$$

No caso de **reações ácido-base**, ocorrem efeitos semelhantes. O equilíbrio pode ser deslocado para a direita ou a esquerda, com adição de excesso de um dos reagentes:



$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$K = 6,8 \times 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}]$$

$$K = x \cdot x / (1 - x) = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2,61 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 1,6$$

Porém, se houver **excesso de fluoreto** presente em solução:

$$K = 6,8 \times 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}]$$

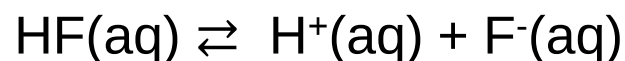
$$K = x (0,3 \text{ mol/L}) / (1 - x) = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = x = 2,27 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2,6$$

Também se pode deslocar o equilíbrio, retirando-se uma das espécies envolvidas no equilíbrio. Por exemplo, **ajustando-se o pH**, isto é, adicionando mais $[H^+]$ ou retirando $[H^+]$.

Numa solução 1,00 mol/L de HF:



$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = [F^-] = x = 2,61 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 1,6$$

$$K = 6,8 \times 10^{-4} = [H^+] [F^-] / [HF]$$

a) **Se o pH for ajustado em 3,0**, $[H^+] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$6,8 \times 10^{-4} = [H^+] [F^-] / [HF]$$

$$6,8 \times 10^{-4} = 1,00 \times 10^{-3} [F^-] / (1,00 - x)$$

$$x = [F^-] = 6,8 \times 10^{-4} / 1,68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$x = [F^-] = 0,405 \text{ mol/L}$$

b) **Se o pH for ajustado em 8,0**, $[H^+] = 1,00 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$:

$$6,8 \times 10^{-4} = [H^+] [F^-] / [HF]$$

$$6,8 \times 10^{-4} = 1,00 \times 10^{-8} [F^-] / (1,00 - y)$$

$$6,8 \times 10^{-4} = (1,0 \times 10^{-8} + 6,8 \times 10^{-4}) [F^-]$$

$$y = [F^-] = 6,8 \times 10^{-4} / 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$y = [F^-] \cong 1 \text{ mol/L}$$

Exercícios:

Calcule o pH das soluções:

a) 0,10 mol/L de amônia; b) 0,050 mol/L de piridina



$$K_b = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = 1,8 \times 10^{-5}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5} = X \cdot X / (0,10 - X) = X^2 / (0,10 - X)$$

$$X^2 = 0,10 \times 1,8 \times 10^{-5} - 1,8 \times 10^{-5} \times X$$

$$X^2 + 1,8 \times 10^{-5} X - 1,8 \times 10^{-6} = 0$$

$$X = [(-1,8 \times 10^{-5}) + \sqrt{(1,8 \times 10^{-5})^2 - 4(-1,8 \times 10^{-6})}] / 2$$

$$X = 4,23 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14} \quad \text{Portanto, } [\text{H}^+] = 2,36 \times 10^{-12}; \text{ pH} = 11,6$$



$$K_b = 1,7 \times 10^{-9} = [\text{pyH}^+] [\text{OH}^-] / [\text{py}]$$

$$K_b = y^2 / (0,050 - y) = 1,7 \times 10^{-9}$$

$$Y^2 + 1,7 \times 10^{-9} y - 8,50 \times 10^{-11} = 0$$

$$Y = 9,22 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{Como } [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

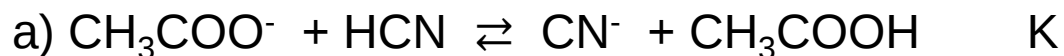
$$[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14} / 9,22 \times 10^{-6} = 1,08 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 8,96$$

Quem é a base mais forte: amônia (NH_3) ou piridina (NC_5H_5)?

Exercícios:

Calcule as constantes globais para as reações abaixo, verificando para quais delas a etapa direta predomina sobre a etapa inversa:



$$K_a (\text{ác. acético}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

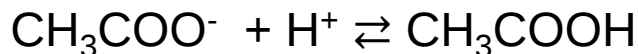
$$K_a (\text{ác. cianídrico}) = 4,9 \times 10^{-10}$$



$$K_2 (\text{ác. fosfórico}) = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$K_b (\text{amônia}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

Estratégia: escrever cada uma das etapas de reação.



Exercícios:

O pH de uma solução de ácido fluorídrico HF é 6,20. Calcule a razão [base conjugada] / [ácido] para esta solução.



$$K = 6,8 \times 10^{-4} = [\text{H}^+] [\text{F}^-] / [\text{HF}]$$

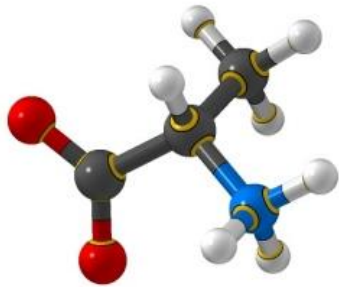
Se pH = 6,20, $[\text{H}^+] = 6,31 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

Então,

$$[\text{F}^-] / [\text{HF}] = 6,8 \times 10^{-4} / 6,31 \times 10^{-7} = 1,08 \times 10^3$$

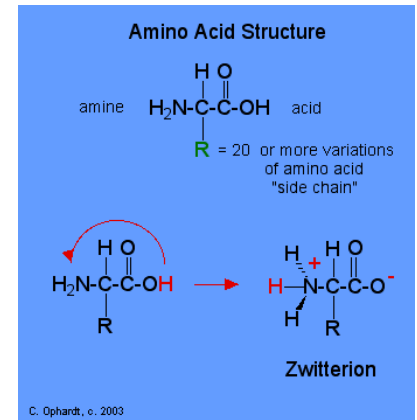
A base conjugada é o fluoreto e o ácido é HF

Portanto, nesta solução, a concentração de fluoreto é $\cong 1000$ vezes maior que a de HF.

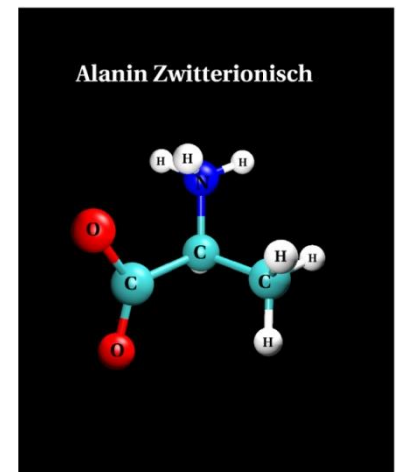
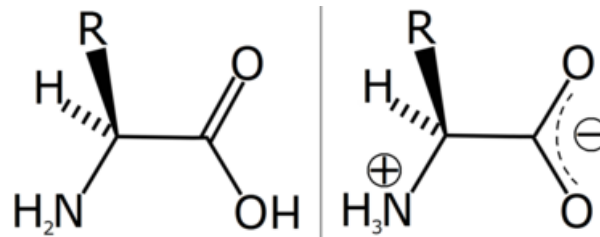
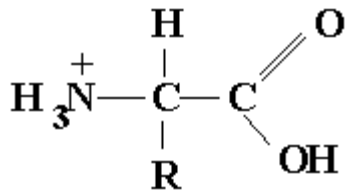


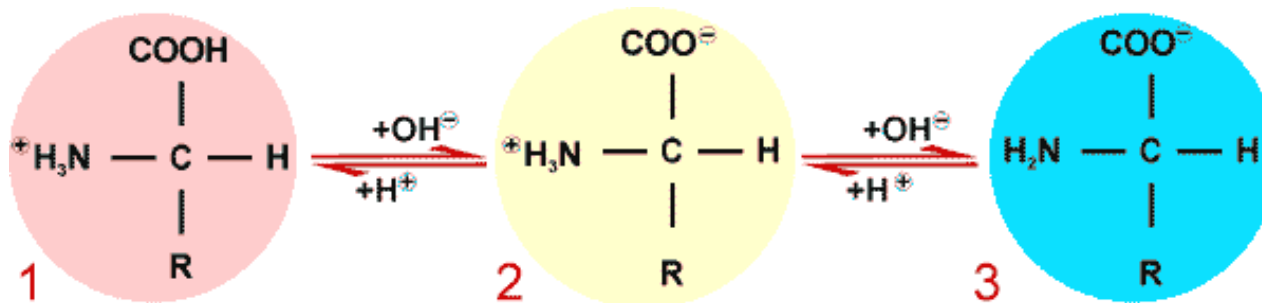
alanina

Aminoácidos

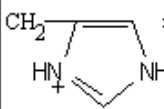
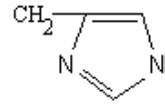
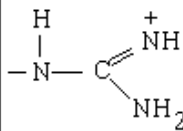
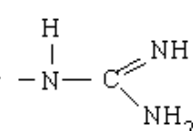


Como o grupo carboxílico **-COOH** tem caráter ácido, com K_a da ordem de **pKa** = - log Ka = **2,5**, e o grupo amina **-NH₂** tem caráter básico, com K_b da ordem de **pKb** = - log Kb = **9,0**, em geral os aminoácidos apresentam-se como **"zwitterion"**

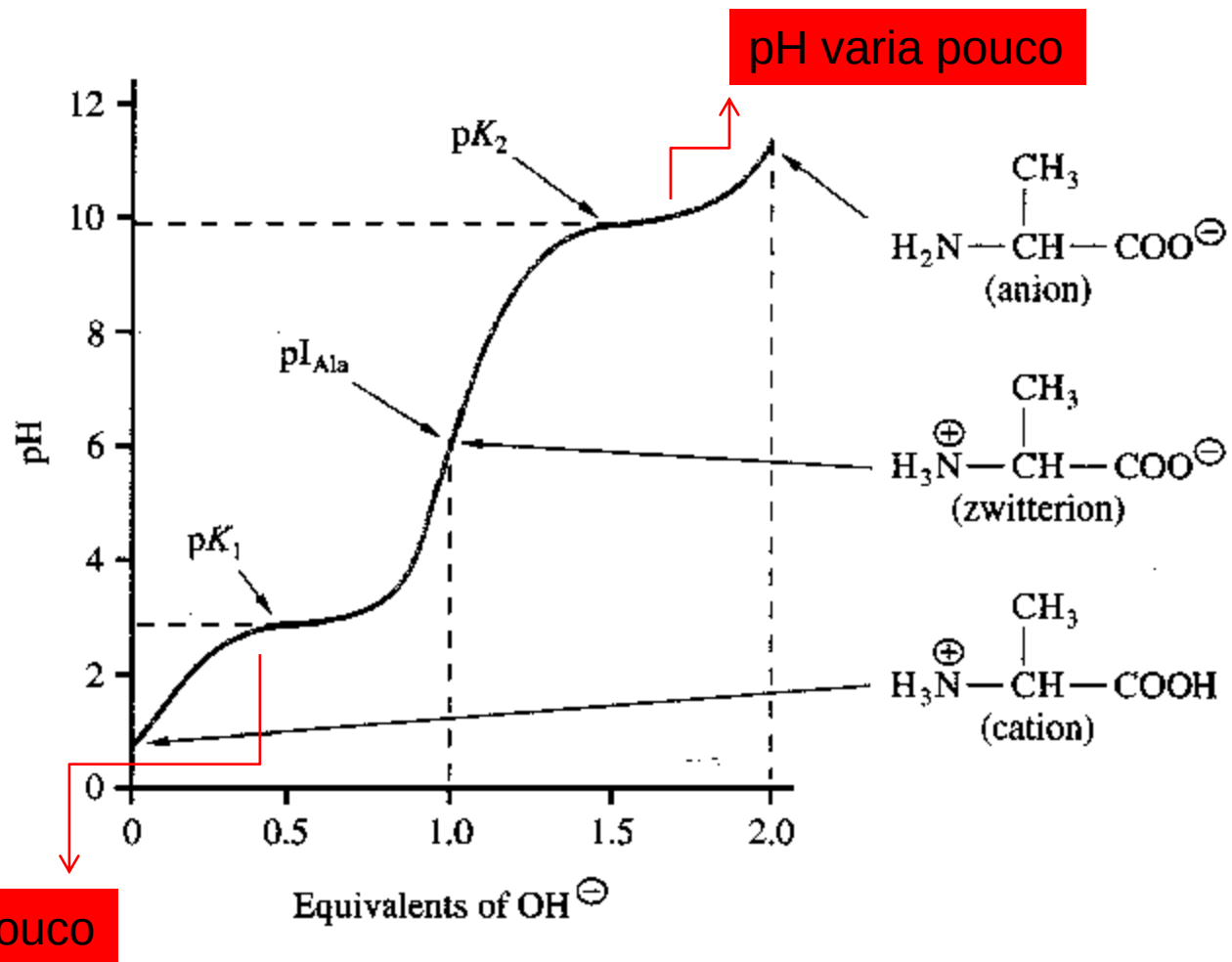




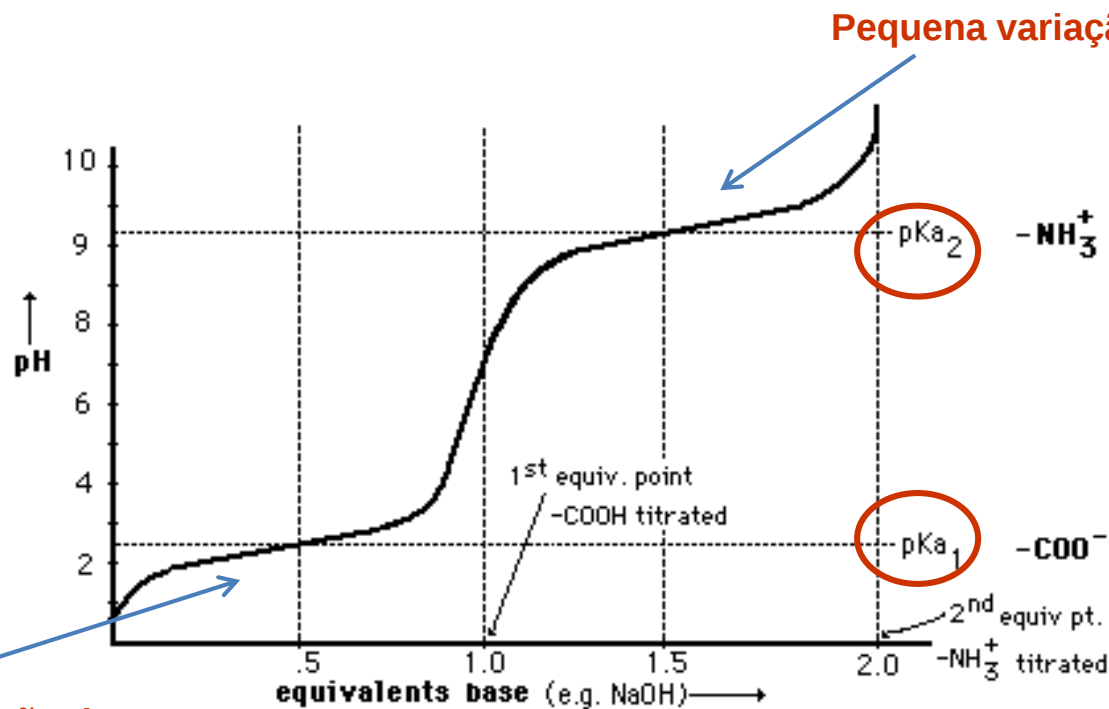
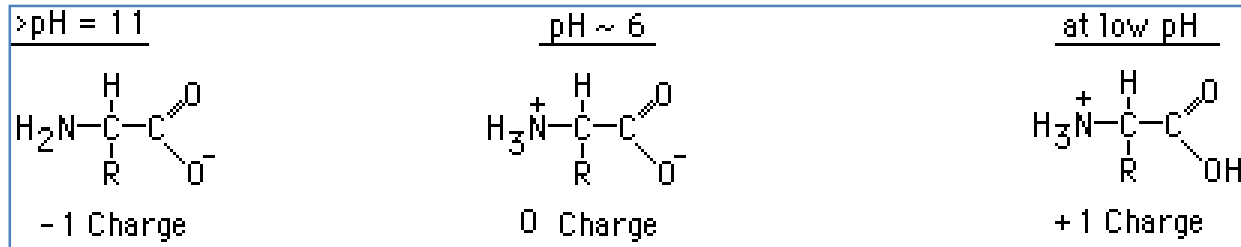
Os valores da **Ka** dos vários **grupos laterais** nos aminoácidos podem variar bastante.

Group	Acid $\rightleftharpoons$ Base + H^+	pKa value
Aspartic/glutamic acid	$\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COO}^- + \text{H}^+$	4.4
Histidine	CH_2  $\rightleftharpoons$  $+ \text{H}^+$	6.0
Cysteine	$-\text{SH} \rightleftharpoons \text{S}^- + \text{H}^+$	8.5
Tyrosine	 $\rightleftharpoons$  $+ \text{H}^+$	10.0
Lysine	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}^+$	10.0
Arginine	 $\rightleftharpoons$  $+ \text{H}^+$	12.0

Curva de Titulação de um aminoácido: alanina



Efeito Tampão





$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

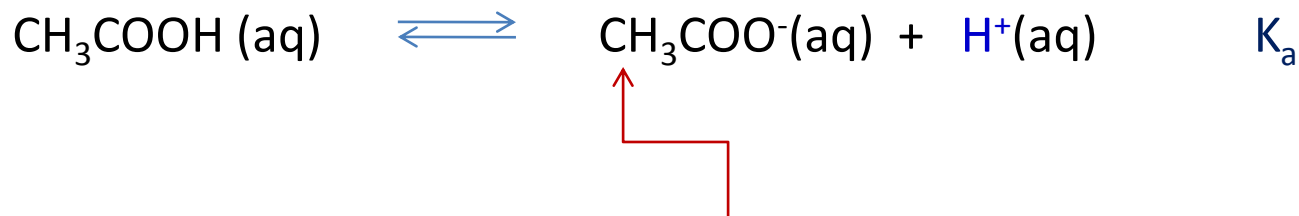
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

equação de Henderson-Hasselbalch

Quando as concentrações $[\text{HA}]$ e $[\text{A}^-]$ são da mesma ordem de grandeza, o quociente entre elas se torna $\cong 1$ e **pH $\cong$ pK_a**

Tabela 4 - Soluções-Tampão usualmente utilizadas

Ácido fraco	Base conjugada	K _a do ácido	Faixa útil de pH
ácido ftálico, C ₆ H ₄ (COOH) ₂	íon hidrogenoftalato C ₆ H ₄ (COOH)(COO) ⁻	1,3 x 10 ⁻³	1,9 – 3,9
ácido acético, CH ₃ COOH	íon acetato, CH ₃ COO ⁻	1,8 x 10 ⁻⁵	3,7 – 5,8
íon di-hidrogenofosfato, H ₂ PO ₄ ⁻	íon hidrogenofosfato, HPO ₄ ²⁻	6,2 x 10 ⁻⁸	6,2 – 8,2
íon hidrogenofosfato, HPO ₄ ²⁻	íon fosfato, PO ₄ ³⁻	3,6 x 10 ⁻¹³	11,3 – 13,3
ácido bórico, B(OH) ₃ (H ₂ O)	íon borato, B(OH) ₄ ⁻	7,2 x 10 ⁻¹⁰	8,0 – 10,2
ácido carbônico, H ₂ O + CO ₂	íon bicarbonato, HCO ₃ ⁻	4,2 x 10 ⁻⁷	5,4 – 7,2
íon bicarbonato, HCO ₃ ⁻	íon carbonato, CO ₃ ²⁻	4,8 x 10 ⁻¹¹	9,2 – 11,3
TRIS = tris(hidroximetil) aminometano	(H ₂ N)C(CH ₂ OH) ₃	7,9 x 10 ⁻⁹	7,2 – 9,0
HEPES = ácido N-2- hidroxiethylpiperazina-N'-2- etanossulfônico	R-SO ₃ ⁻	2,5 x 10 ⁻⁸	6,9 – 8,3



Se adicionarmos **NaAc** o que acontece com o equilíbrio?

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = x^2 / (1-x)$$

$$x = [\text{H}^+] = (K_a)^{1/2} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L, no equilíbrio}$$

$$\text{pH} = 2,4$$

Em presença de **excesso** de acetato de sódio (0,02 mol/L):

$$1,8 \times 10^{-5} = x (0,02) / (1-x)$$

$$x = [\text{H}^+] = 9,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L ; pH} = 3,0$$

Portanto, o equilíbrio se desloca para a esquerda.

Efeito Tampão

Para a mesma reação de equilíbrio:



Qual será o pH se tivermos $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = 0,1 \text{ mol/L}$?

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = (0,1 \cancel{+x}) x / (0,1 \cancel{-x}) \quad ; x \ll 0,1$$

$$x = 0,1 \times 1,8 \times 10^{-5} / 0,1$$

$$x = [\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{Ac}^-]/[\text{HAc}] \text{ ou}$$

$$\text{pH} = 4,7$$

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log [\text{HAc}]/[\text{Ac}^-]$$

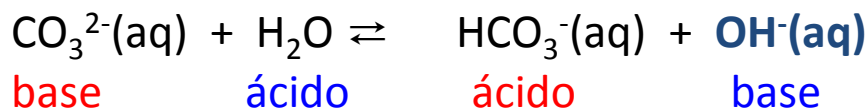
equação de Henderson-Hasselbalch

Esta é uma **solução tampão**, isto é, resiste à mudança de pH ao se adicionar ácido ou base.

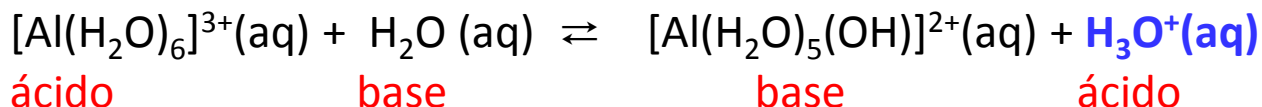
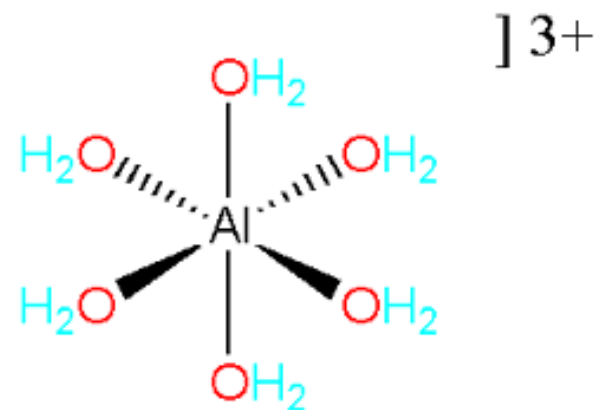
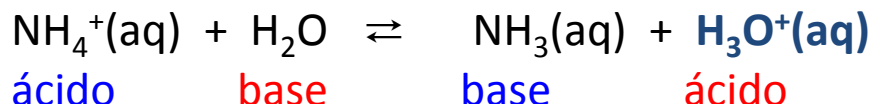
Hidrólise de Ânions e de Cátions

Sais de cátions ou ânions que formam ácidos fracos ou bases fracas sofrem hidrólise, em solução aquosa.

1) *Hidrólise de ânions*: gera íons OH^- em solução

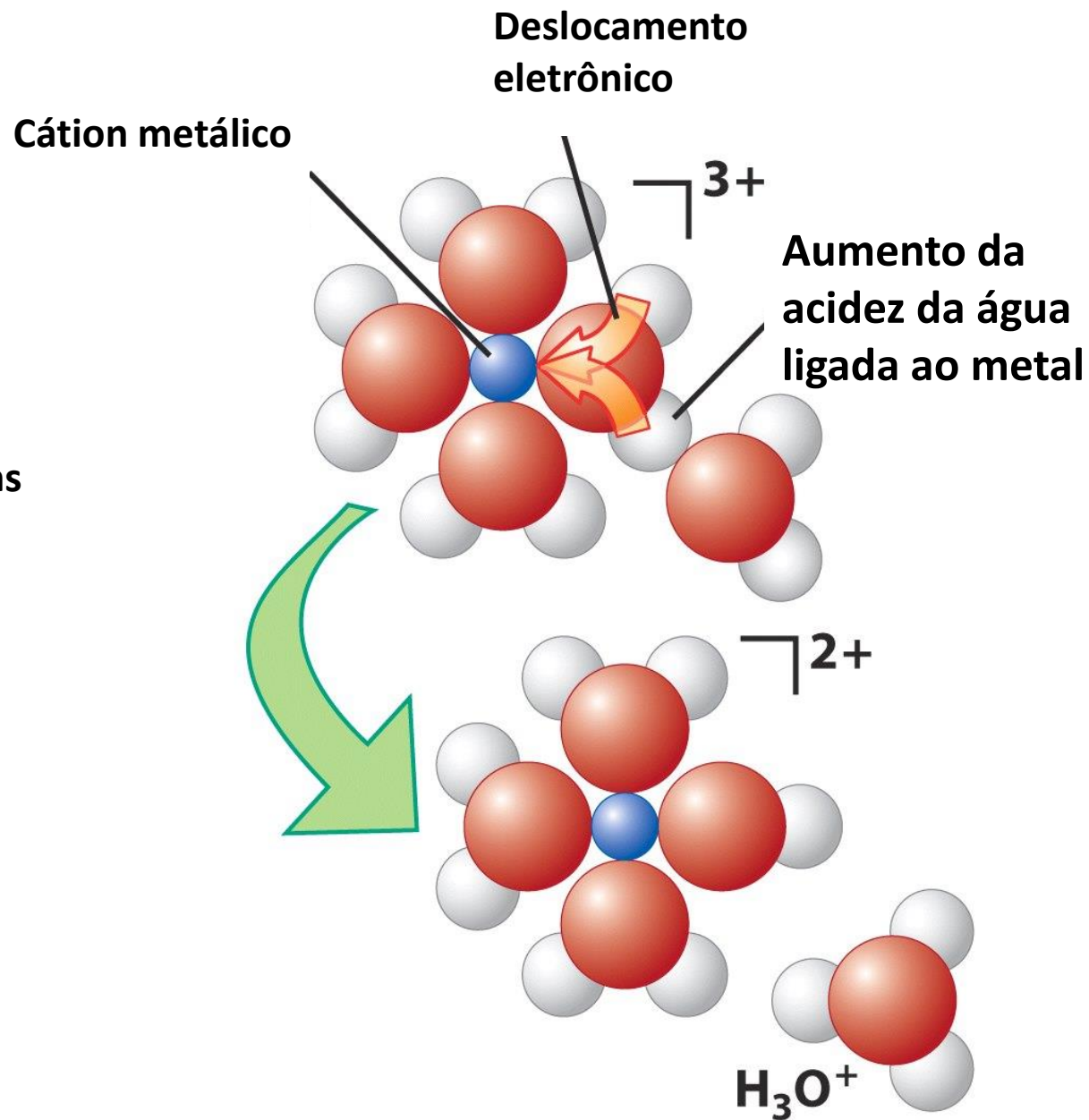


2) *Hidrólise de cátions*: gera íons H^+ em solução

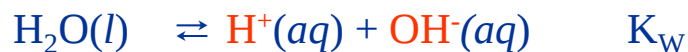


Hidrólise de cátions metálicos:

Favorecida quando íons possuem alta carga e pequeno raio iônico

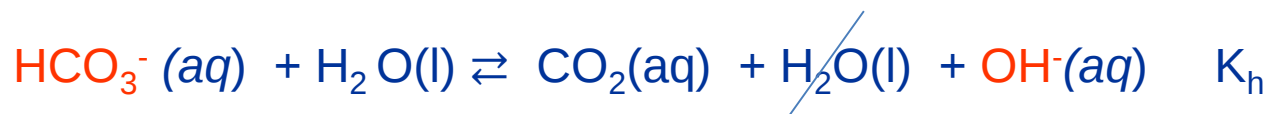


Devido à **hidrólise**, o pH das soluções aquosas de certos sais é diferente do pH da água pura. Estes sais apresentam **ânions de ácidos fracos** (ex.: fluoreto, carbonato, oxalato, hipoclorito) ou **cátions de bases fracas** (ex.: amônio, piridínio, hidrazínio)



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

pH da água pura = 7,0

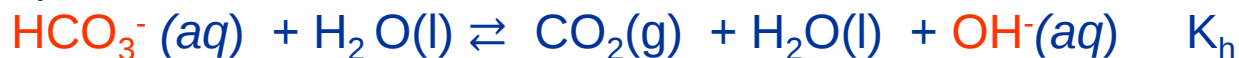


Como calcular a **constante de hidrólise** de sais?

Exercícios:

Qual será o pH de uma solução 0,1 mol/L dos seguintes sais:

a) Bicarbonato de sódio



b) Cianeto de potássio



c) Cloreto de amônio

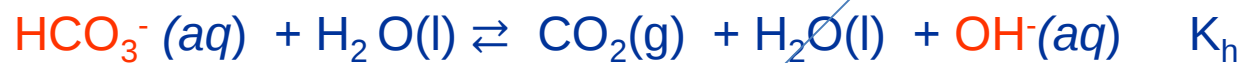


d) Hipoclorito de sódio



Qual será o pH de uma solução 0,1 mol/L dos seguintes sais:

a) Bicarbonato de sódio



$$K_h = [\text{CO}_2] [\text{OH}^-] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$K_h = [\text{CO}_2] [\text{OH}^-] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]$$

$$K_h = K_w / K_a(\text{HCO}_3^-) = 1,00 \times 10^{-14} / 5,6 \times 10^{-11}$$

$$K_h = 1,8 \times 10^{-4}$$

$$1,8 \times 10^{-4} = [\text{CO}_2] [\text{OH}^-] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$1,8 \times 10^{-4} = x \cdot x / (0,1 - x)$$

$$x = [\text{OH}^-] = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log (1,00 \times 10^{-14} / 4,2 \times 10^{-3}) = 11,6$$

b) Cianeto de potássio



$$K_h = [\text{HCN}] [\text{OH}^-] / [\text{CN}^-]$$

$$K_h = [\text{HCN}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+] / [\text{CN}^-] [\text{H}^+]$$

$$K_h = K_w / K_a(\text{HCN}) = 1,00 \times 10^{-14} / 4,9 \times 10^{-10}$$

$$K_h = 2,0 \times 10^{-5}$$

$$2,0 \times 10^{-5} = [\text{HCN}] [\text{OH}^-] / [\text{CN}^-]$$

$$2,0 \times 10^{-5} = x \cdot x / (0,1 - x)$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log (1,00 \times 10^{-14} / 1,4 \times 10^{-3}) = -\log 7,1 \times 10^{-12} = 11,1$$

c) Cloreto de amônio



$$K_h = [\text{NH}_3] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+]$$

$$K_h = [\text{NH}_3] [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_h = K_w / K_b(\text{NH}_3) = 1,00 \times 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_h = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = [\text{NH}_3] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+]$$

$$5,6 \times 10^{-10} = x \cdot x / (0,1 - x)$$

$$x = [\text{H}^+] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 7,5 \times 10^{-6} = 5,1$$

d) Hipoclorito de sódio



$$K_h = [\text{HClO}] [\text{OH}^-] / [\text{ClO}^-]$$

$$K_h = [\text{HClO}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+] / [\text{ClO}^-] [\text{H}^+]$$

$$K_h = K_w / K_a(\text{HClO}) = 1,00 \times 10^{-14} / 3,0 \times 10^{-8}$$

$$K_h = 3,3 \times 10^{-7}$$

$$3,3 \times 10^{-7} = [\text{HClO}] [\text{OH}^-] / [\text{ClO}^-]$$

$$3,3 \times 10^{-7} = x \cdot x / (0,1 - x)$$

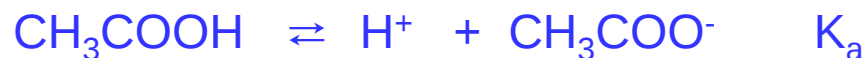
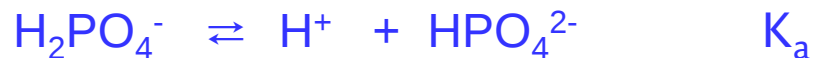
$$x = [\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log (1,00 \times 10^{-14} / 1,8 \times 10^{-4}) = -\log 5,6 \times 10^{-11} = 10,3$$

Exercícios:

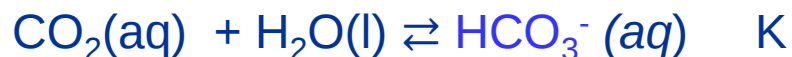
Quais das soluções abaixo correspondem a uma **solução tampão**? Por que?

- a) Hidrogenofosfato de sódio 0,25 mol/L e di-hidrogenofosfato de potássio 0,24 mol/L
- b) Acetato de sódio 0,12 mol/L e ácido acético 0,12 mol/L
- c) Cloreto de piridínio 0,095 mol/L e piridina 0,10 mol/L
- d) Carbonato de sódio 0,025 mol/L e bicarbonato de sódio 0,025 mol/L



Exercícios:

Mostre que uma solução de 0,050 mol/L de dióxido de carbono dissolvido e 0,050 mol/L de bicarbonato de sódio é uma solução tampão. Qual o pH deste tampão?



$$K = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{CO}_2] = 1/K_a \text{ (ác. carbônico)}$$

$$K = 1/4,3 \times 10^{-7}$$

$$K = 2,3 \times 10^6 = (0,050 + x) [\text{H}^+] / (0,050 - x)$$

$$[\text{H}^+] = 2,3 \times 10^{-6}$$

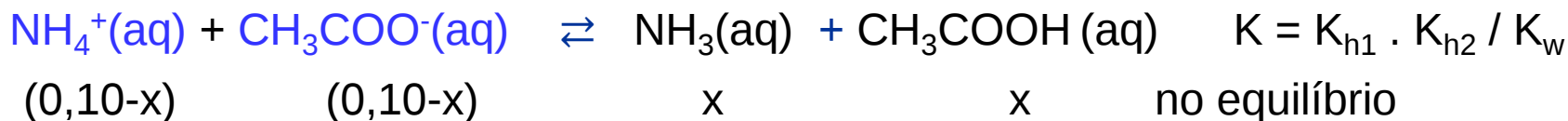
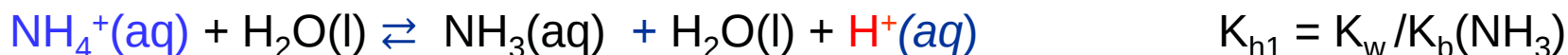
$$\text{pH} = 6,4$$

$$\text{pK}_a = -\log 4,3 \times 10^{-7} = 6,37$$

Exercícios:

O sal acetato de amônio, $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$, apresenta hidrólise em solução aquosa tanto do cátion como do ânion.

Qual o pH de uma solução 0,10 mol deste sal?



$$K = [\text{NH}_3] [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{NH}_4^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] =$$

$$K = [\text{NH}_3] [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+] [\text{OH}^-] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]$$

$$K = K_b(\text{acetato}) \cdot K_w / K_b(\text{amônia}) \cdot 1/K_w = K_w \cdot K_w / K_a(\text{HAc}) \cdot K_b(\text{amônia})$$

$$K = x^2 / (0,10-x)^2 = K_w / (1,8 \times 10^{-5})^2 ; x = 5,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = [\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$\text{pH} \cong 7,0 \text{ porque } [\text{H}^+] \cong [\text{OH}^-] \cong 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Referências:

1. T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten e J.R. Burdge, [Química – uma ciência central](#), Pearson-Prentice Hall, São Paulo, 2005, 9a. ed., cap. 16 – Equilíbrios ácido-base; cap. 17 – Aspectos adicionais de equilíbrios químicos.
2. Shriver & Atkins – [Química Inorgânica](#), Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), cap. 4 – Ácidos e Bases.
3. R. Chang, [Química Geral: conceitos essenciais](#), McGrawHill, 4ª. Ed., 2007, cap.16 – Ácidos e Bases; cap. 17 – Equilíbrios ácido-base e outros equilíbrios.
4. [Handbook of Chemistry and Physics](#), 76th edition, CRC Press, 1995-1996, Acid-Base Indicators, p. 8-17; Solubility Product Constants, p. 8-58.



Mineração do cobre

Experimento

4

CICLO DO COBRE

OBJETIVOS Recordar os diferentes tipos de reações inorgânicas.
Equacionar corretamente as reações químicas envolvidas.
Recordar cálculos estequiométricos. Analisar as variáveis que afetam o rendimento e a pureza de uma preparação.





Cobre nativo

O cobre nativo aparece em manchas isoladas em algumas partes do mundo. Grandes minas nos Estados Unidos da América, Chile, Canadá, Zâmbia, Congo (ex-Zaire) e Peru extraem minérios contendo sulfetos, óxidos e carbonatos.



Azurita 55%, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Há vários **minérios de cobre**, cujos teores no metal variam de 0,5% a 3,5%. Nos **minerais de cobre** essa % é maior. Cobre forma ligas com zinco (**latão**, Cu/Zn) e com estanho (**bronze**, Cu/Sn).



Malaquita 58%, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$



Calcopirita (35%), CuFeS_2



Cuprita, Cu_2O

No BRASIL:



Localização e Cava da **Mina Caraíba** de cobre, no município de Jaguarari, BA

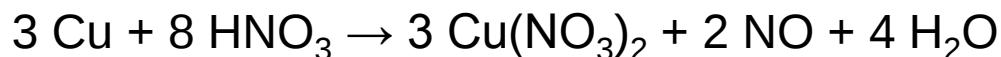
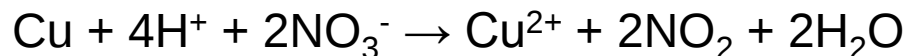
Na **Mina do Sossego**, dois corpos minerais denominados Sossego e Sequeirinho, formam reservas de cerca de **240 milhões de toneladas de minério de cobre**.

Em 2008, a produção de cobre somou 122 mil toneladas métricas (kt).

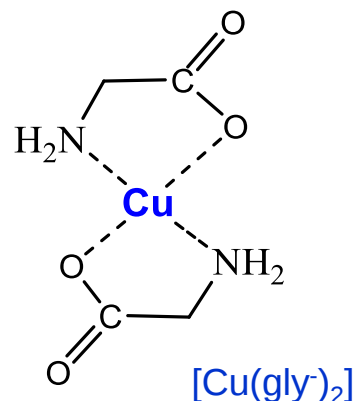


<http://www.vale.com/>

Reações do Cobre



Cobre é um metal relativamente nobre, sendo oxidado apenas por ácido nítrico concentrado.



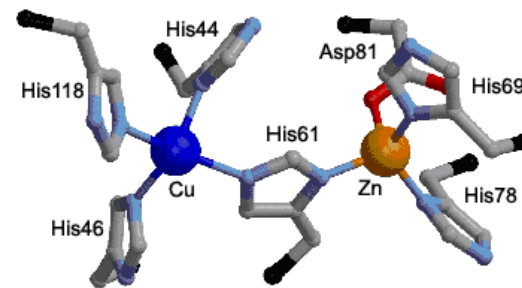
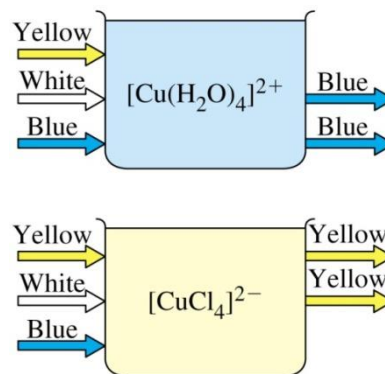
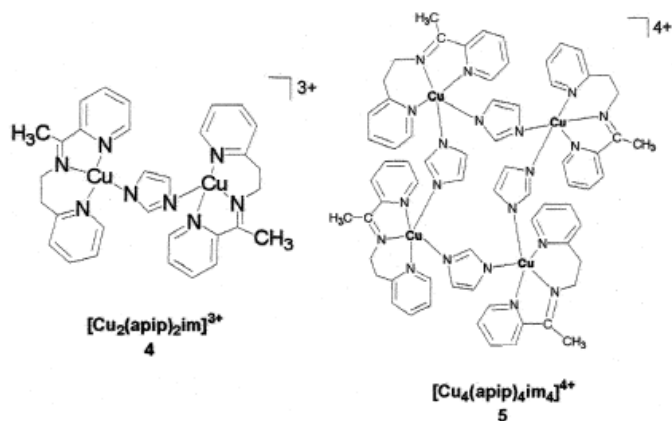
Em **solução aquosa** forma complexos com inúmeros ligantes, especialmente aqueles que se coordenam através de átomos de N.

Química do Cobre

Cu(I)

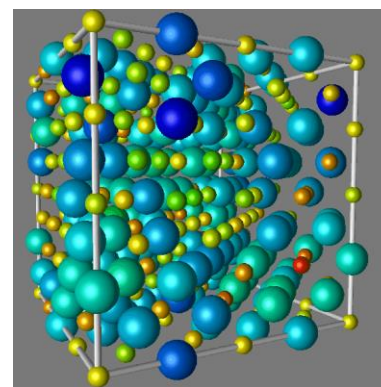
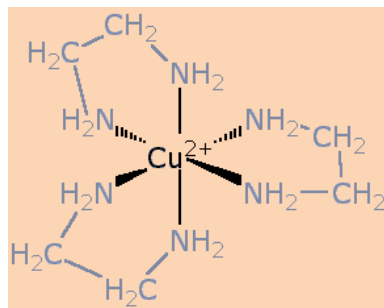
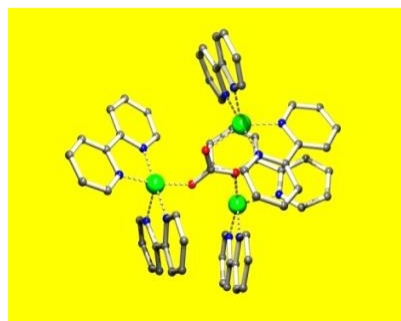
com características diferentes

Cu(II)

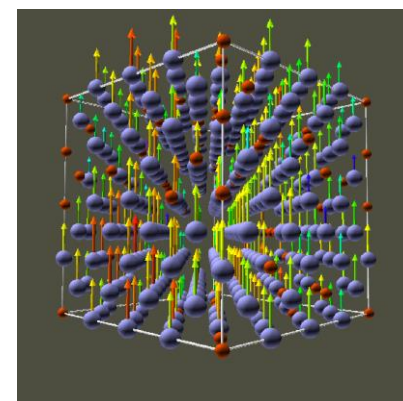


Sítio ativo da proteína SOD

Diferentes complexos



Liga CuZn



Liga CuNi



+

ácido nítrico 1:1

0,3 g de raspas de cobre



hidróxido de sódio



ácido clorídrico



hidróxido de amônio



ácido sulfúrico



zinco em pó



ácido clorídrico



Sólido final