



$$K_b = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}}{[NH_4OH]_{eq}}$$



$$K_b = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+].[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Considerando que a base foi diluída em água pura e que o grau de ionização é muito pequeno,  $[NH_4OH]_{\text{equilíbrio}} \approx [NH_4OH]_{\text{original}}$  sempre que:  $C_{\text{base}}/K_b \geq 10^4$

$$[NH_4^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = [OH^-]_{eq}^2$$

$$[OH^-]_{eq}^2 = K_b \cdot [NH_4OH]_{eq}$$

$$[OH^-]_{eq} = \sqrt{K_b \cdot [NH_4OH]_{eq}}$$

$$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = \sqrt{K_b \cdot [NH_4OH]_{eq}}$$

$$-\log$$

$$+\log[H_3O^+] = \log k_w + \sqrt{K_b \cdot [NH_4OH]} \quad (\text{multiplicando esta equação por } -1)$$

$$pH = -\log k_w - \left[ \left( \frac{1}{2} \log K_b \right) - \left( \frac{1}{2} \log [NH_4OH] \right) \right]$$

$$pH = pK_w - \left( \frac{1}{2} \right) pK_b + \frac{1}{2} \log [NH_4OH]_{eq}$$

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$  na presença de um sal de amônio  $\Rightarrow$  Tampão

$$K_b = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+].[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Quando a base está na presença do sal, sistema tampão devemos considerar que:

$[NH_4^+]$  é diferente de  $[OH^-]$   $\Rightarrow$  Efeito do íon comum ao equilíbrio

A  $[NH_4^+]$  fornecida pelo sal é maior do que a  $[NH_4^+]$  que vem da ionização da base!!! Sendo assim:

$$[OH^-] = \frac{K_b \times [NH_4OH]}{[NH_4^+] \rightarrow C_{sal}}$$

$$pOH = pK_b - \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+] \rightarrow C_{sal}} \Rightarrow \text{Equação de Handerson - Hasselbach}$$

$$pH + pOH = 14 \text{ e}$$

$$pH = 14 - pOH$$

# Propriedades das Soluções Tampão

## □ Capacidade tamponante

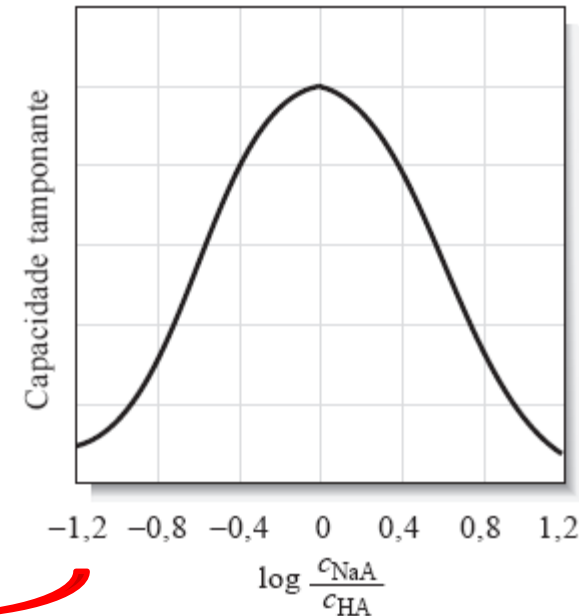
É dada pelo número de mols do ácido forte ou da base forte que 1 L de tampão pode absorver sem variar o pH de mais de 1 unidade.

- ✓ A capacidade de um tampão de prevenir variações significativas de pH está relacionada com a **concentração das espécies tamponantes** e com a **razão entre as suas concentrações**.

$$\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$$

máxima capacidade do tampão

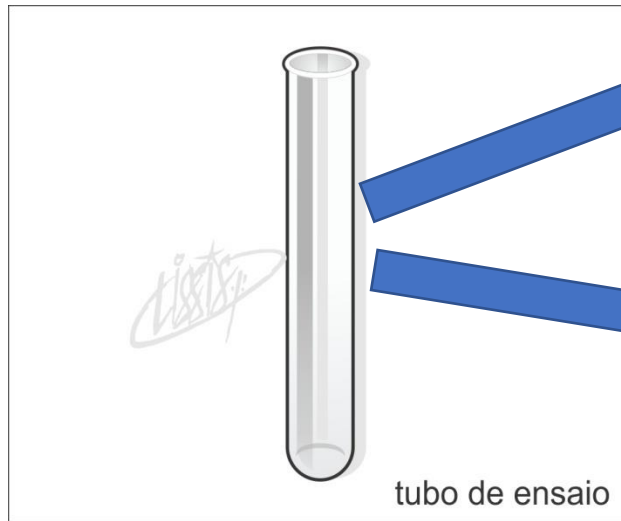
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}$$



Sempre que for preciso calcular o pH de uma solução tampão seja de um ácido fraco /sal de ácido fraco ou base fraca /sal de base fraca, **o primeiro passo é calcular as concentrações de ácido ou base e do sal em solução.**

**O segundo passo é escrever o equilíbrio de ionização do ácido ou da base!!!!**

**O terceiro passo, é lembrar que a concentração de ácido (ou base) ionizado(a) depende da concentração do sal em Solução!!!!**



20 gotas de Solução de HCl 1 mol/L  
(em água)

20 gotas de Solução de NaCl 1 mol/L

$H^+$  +  $Cl^-$  Ânion de ácido forte, não há  
hidrólise

$Na^+$  +  $Cl^-$  Cátion de Base forte, não há  
hidrólise

**Ácidos (BASES) Monopróticos: 1 próton ou 1 OH<sup>-</sup>**

**Ácidos (BASES) Polipróticos: + de 1 próton ou de 1 OH<sup>-</sup>**

**Em ácidos polipróticos todos os prótons são ionizáveis e tituláveis?  
Nem sempre...**

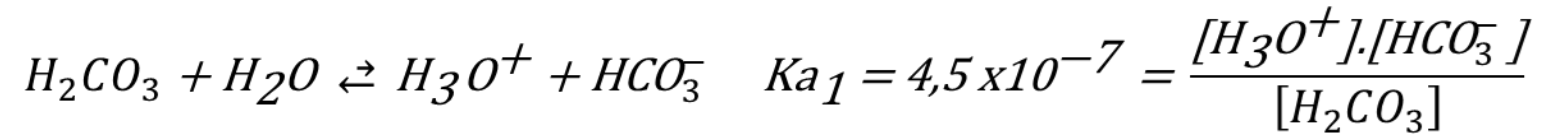
# Ácidos Polipróticos – Tratamento Avançado

Sempre, para qualquer ácido que não esteja totalmente ionizado em solução, poderemos ter em equilíbrio, um percentual de ácido não ionizado, um percentual de ácido ionizado e para ácidos polipróticos, as respectivas bases conjugadas provenientes das etapas de ionização!!!!

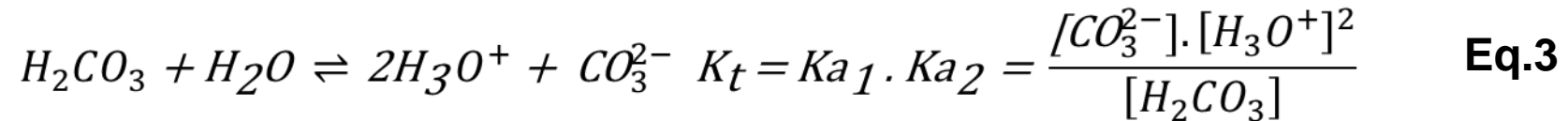
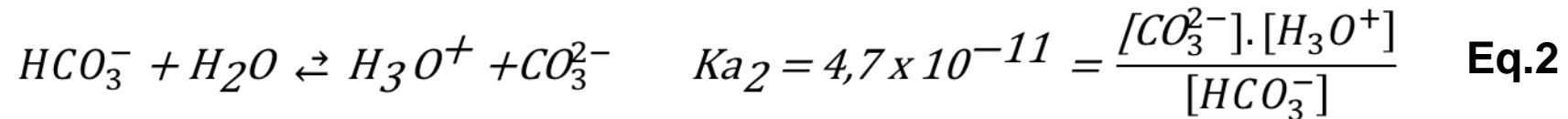
Tudo se parece a uma orquestra onde vários instrumentos são tocados simultaneamente e, neste caso, **o Maestro é o pH!!!!**



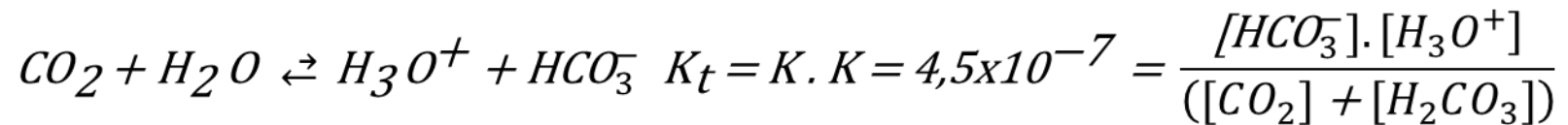
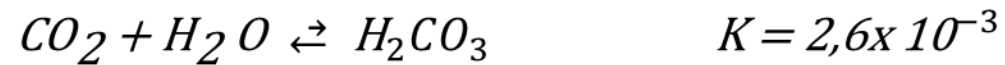
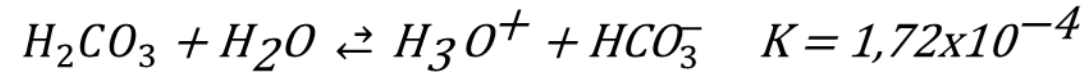
# Ácido Carbônico



**Eq. 1**



Na realidade deve-se considerar que:



**Assim, fica fácil de observar, que é necessário considerar, que dependendo do pH teremos diversas porcentagens de cada espécie em equilíbrio!!!!!!**

**Sendo assim, denominemos a concentração,  $C_A$ , como a concentração analítica do ácido e a soma de todas as espécies tem de ser igual à concentração analítica,  $C_A$**

$$C_A = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3]^{2-} \text{ Eq. 4}$$

*Escrever a Equação 4 como função da  $[CO_3]^{2-}$ :*

*Da Eq. 2 tem-se:*

$$[HCO_3^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot [CO_3]^{2-}}{K_2} \text{ Eq.5}$$

*Da Eq.3 tem-se:*

$$[H_2CO_3] = \frac{[CO_3]^{2-} \cdot [H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \text{ Eq.6}$$

Substituindo-se as *Equações* (5) e (6) na *Equação* (4) e considerando que a fração de  $[CO_3^{2-}]$  em solução ( $\alpha$ ) é dada por:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{C_A} \text{ Eq. 7, tem-se:}$$

$$[CO_3^{2-}] = C_A \cdot \frac{[K_1 \cdot K_2]}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1 \cdot K_2} \text{ Eq.8}$$

Considerando – se o mesmo raciocínio, pode-se escrever a *Equação* 4 em função da  $[HCO_3^-]$  ou da concentração  $[H_2CO_3]$  e tem-se:

$$\frac{[HCO_3^-]}{C_A} = \alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_1 \cdot [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + k_1 \cdot [H_3O^+] + K_1 \cdot k_2} \text{ e,}$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{C_A} = \alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + k_1 \cdot [H_3O^+] + K_1 \cdot k_2}$$

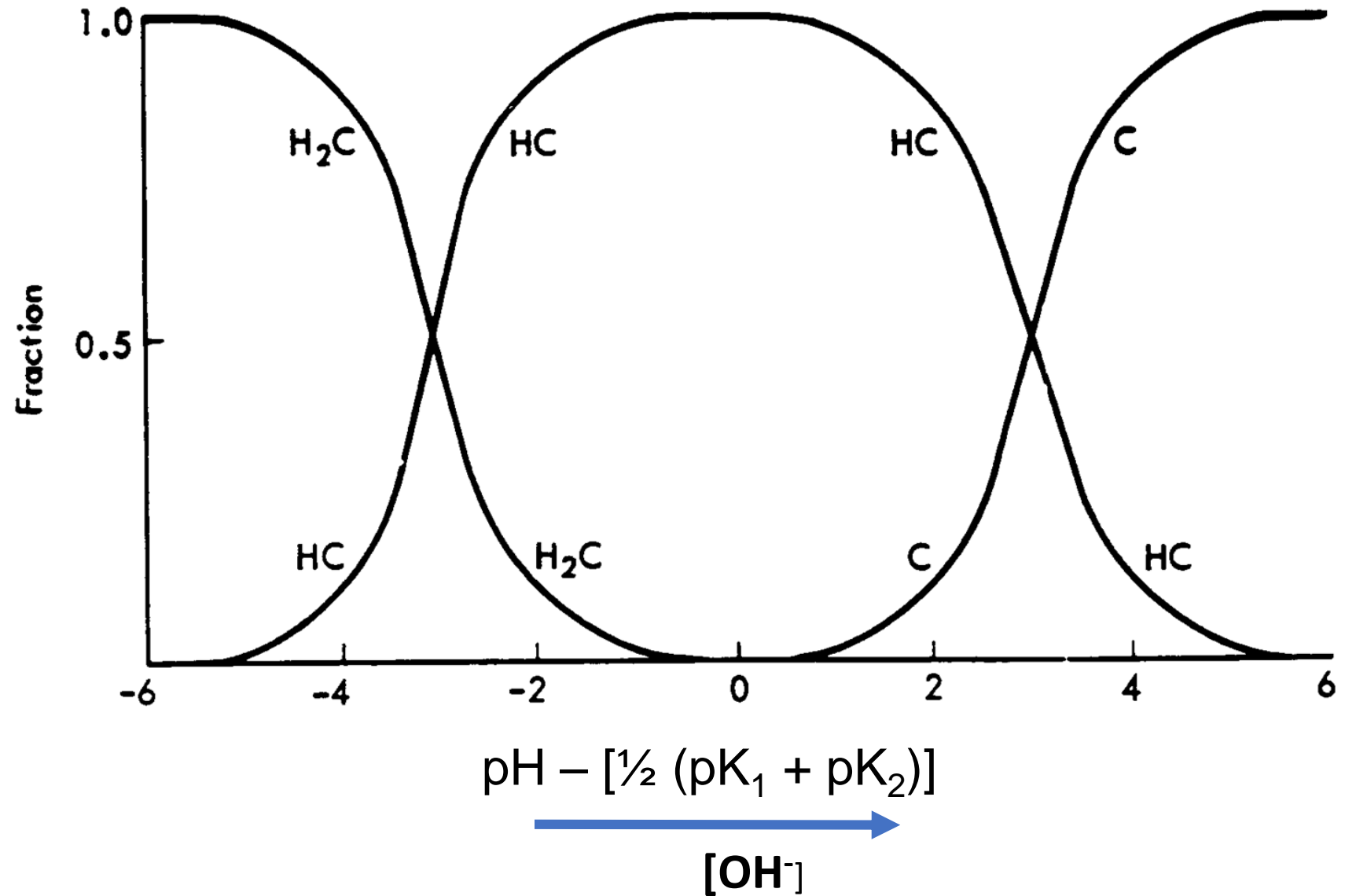
Variando-se o pH do meio é possível construir a curva de distribuição das espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  como função do pH

# Diagrama de Distribuição das espécies para um ácido diprótico

$$pK_1 = 6,3$$

$$pK_2 = 10,3$$

$$\frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = 8,3$$

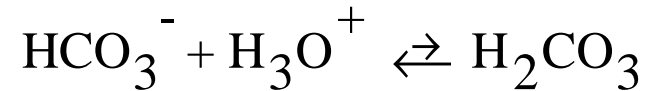
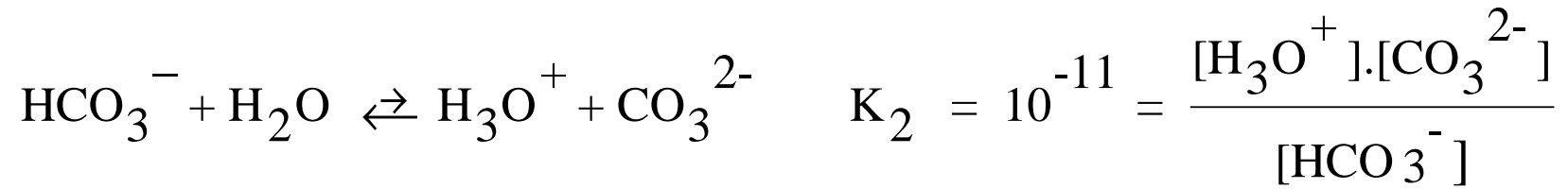


Em uma mistura de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ , o cálculo de pH é simples, assim como é simples o cálculo de pH em uma mistura  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ .

A questão é como calcular o pH em uma solução contendo apenas  $\text{NaHCO}_3$  e entender porque o pH independe da concentração de bicarbonato!!!!

Para tanto, tem-se de considerar o equilíbrio de ionização do  $\text{HCO}_3^-$ , e a hidrólise do  $\text{HCO}_3^-$  para formar  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , como descrito abaixo:

**Solução  
de Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub>**



$$\frac{1}{k_1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

*o pH é dado pela [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] no equilíbrio final :*

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq final}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{produzida}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{consumida}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq final}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3]$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq final}} = \frac{K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{k_1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_2 \times [\text{HCO}_3^-] + K_w}{1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}}}$$

Para  $[\text{HCO}_3^-] = 0,01 \text{ mol/L}$ , por exemplo:

$$K_2 \times [\text{HCO}_3^-] = 4,7 \times 10^{-13} \approx 47 \times > K_w$$

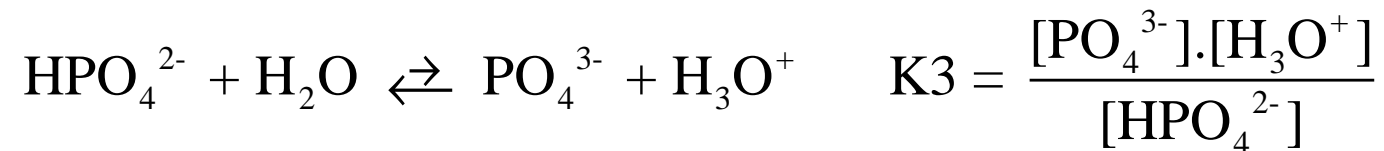
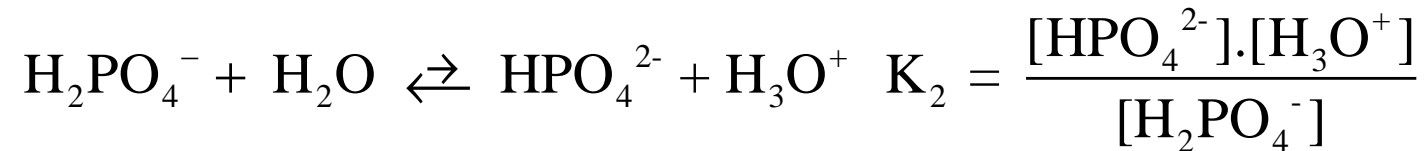
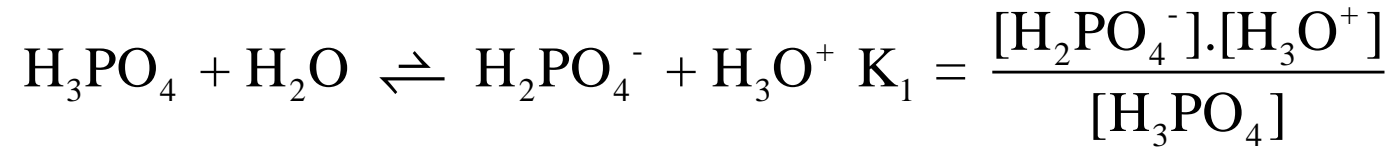
$\therefore$  pode-se desprezar  $K_w$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1} \gg 1 \therefore \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}\right) \approx \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_2 x [\text{HCO}_3^-]}{\frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}} = \sqrt{K_1 x K_2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

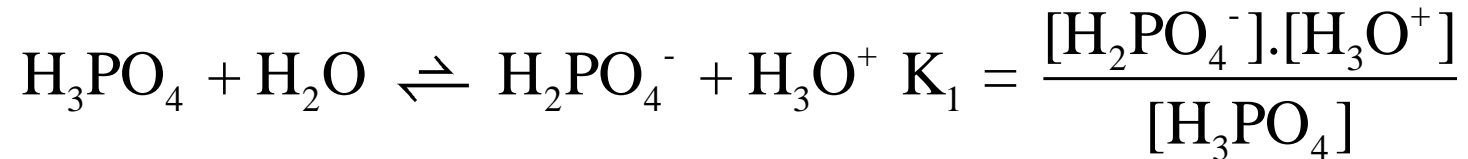
**Ácido Fosfórico**



$$K_1 = 7,1 \times 10^{-3}; K_2 = 6,3 \times 10^{-8} \text{ e } K_3 = 4,5 \times 10^{-13}$$

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

Titulando-se o primeiro hidrogênio do ácido fosfórico, **tem-se,**  
**antes de neutralizar totalmente o primeiro hidrogênio,** um sistema  
tampão:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fraco) +  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  (sal de ácido fraco):



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_1 \times [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

→ Ácido fraco

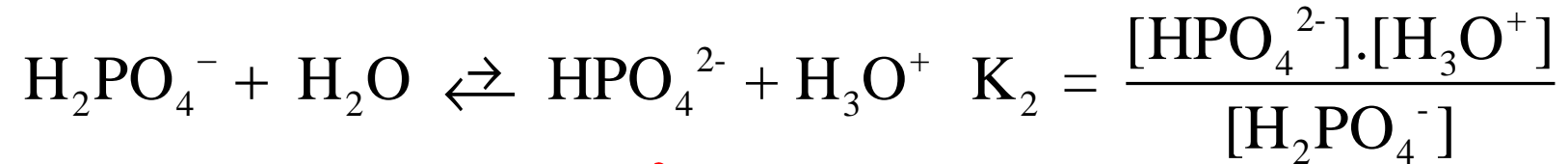
→ Sal de ácido fraco

**Calcular**

**No primeiro ponto estequiométrico**, o primeiro próton foi totalmente neutralizado:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK1} + \text{pK2}}{2}$$

$$\text{pH} = \frac{2,1 + 7,2}{2} = 4,7$$



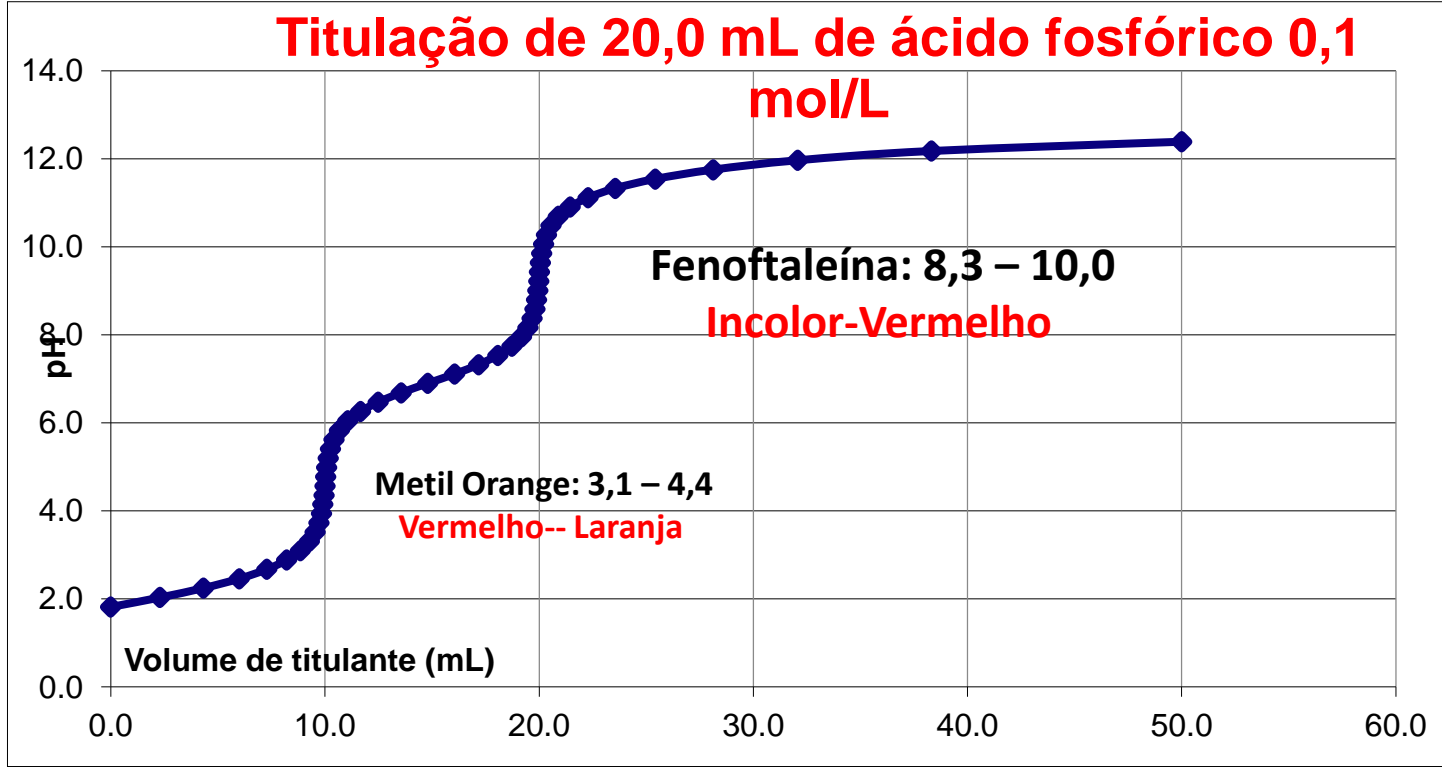
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

→ Ácido fraco
→ Sal de ácido fraco

No segundo ponto estequiométrico, o segundo próton foi totalmente neutralizado e:

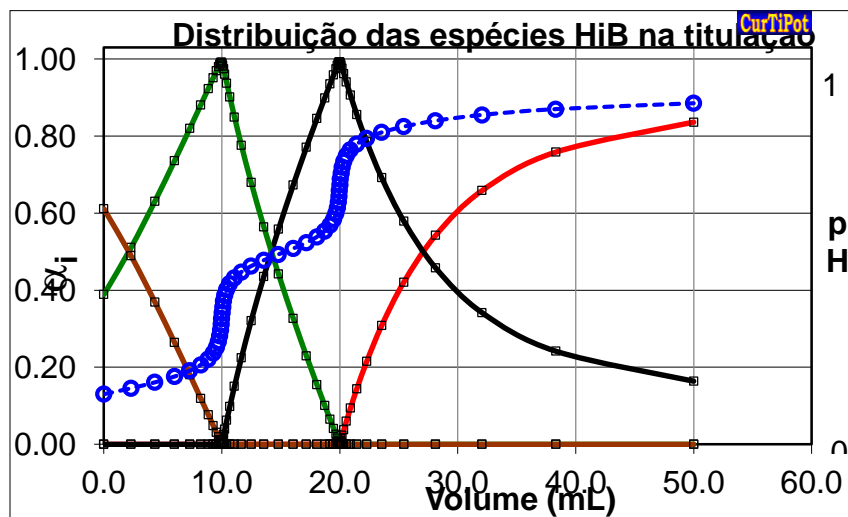
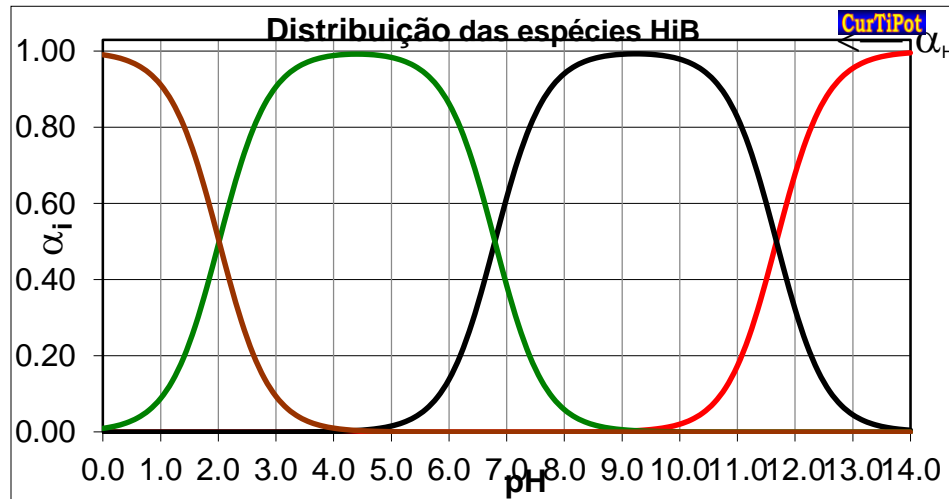
$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2} = \frac{7,2 + 12,2}{2} = 9,7$$

**Programa Curtpot para simulação de curvas de neutralização de ácidos e bases**





# Programa CurtiPot - Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz

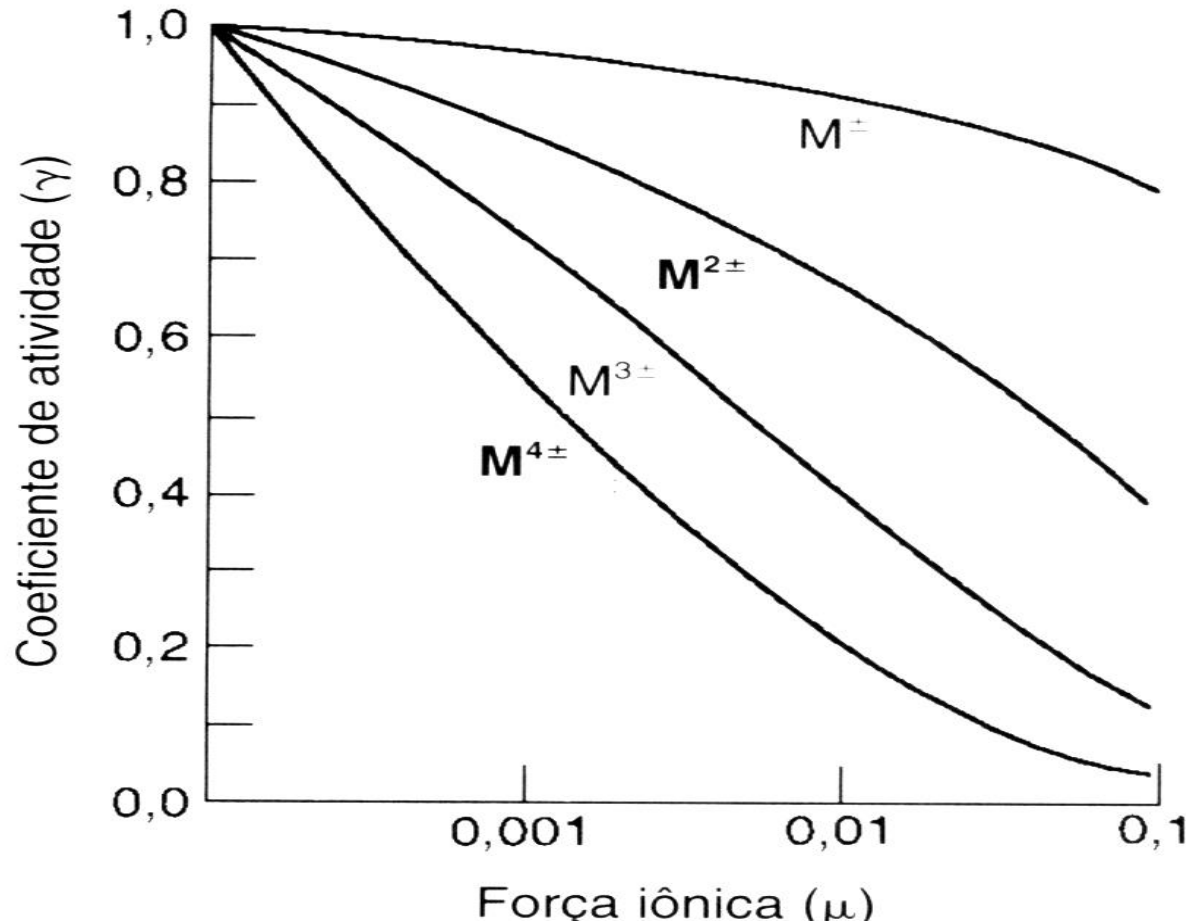


Espécie	Cor da curva
$\alpha B$	Red
$\alpha HB$	Black
$\alpha H_2B$	Green
$\alpha H_3B$	Brown
$\alpha H_4B$	Blue
$\alpha H_5B$	Magenta
$\alpha H_6B$	Teal

## Força iônica e atividade

Os coeficientes de atividade dos íons podem ser estimados por equações, mas não determinados com exatidão.

$$a_i = c_i \times \gamma_i$$



Coeficientes de atividade

Dependem da carga dos íons e da força iônica  $\mu$  (ou  $I$ ) da solução:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

## INDICADORES ÁCIDO-BASE

Nome	Intervalo de viragem	Cor
Azul de timol	1,2 – 2,8	Vermelho-Amarelo
	8,9 – 9,6	Amarelo-Azul
Amarelo de metila	2,9 – 4,0	Vermelho- Amarelo
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	Vermelho-Laranja
Bromocresol	3,8 – 5,4	Amarelo-Azul
Vermelho de metila	4,2 – 6,3	Vermelho-Amarelo
Roxo de bromocresol	5,2 – 6,8	Amarelo-Roxo
Azul de bromotimol	6,2 – 7,6	Amarelo-Azul
Vermelho fenol	6,8 – 8,4	Amarelo-Vermelho
Roxo cresol	7,6 – 9,2	Amarelo-Roxo
Fenofaleina	8,3 – 10,0	Incolor-Vermelho
Timolftaleina	9,3 – 10,5	Incolor-Azul
Amarelo de Alizarina	10-12	Incolor-Amarelo

## LAB 4: TITULAÇÃO DE AMOSTRA DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A amostra de ácido sulfúrico será recebida no balão volumétrico previamente numerado e aferido. Complete o volume com água destilada até o menisco e homogeneíze o conteúdo. Com sua pipeta volumétrica aferida transfira quantitativamente o volume de amostra para um erlenmeyer de 125 mL limpo, adicione algumas gotas de indicador vermelho de metila e proceda a titulação com a solução padronizada de NaOH até observar a mudança de cor de vermelho para amarelo indicando o ponto final da titulação. Repita o procedimento até obter resultados concordantes (3:1000). Calcule a concentração da amostra de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em g L<sup>-1</sup> e apresente o resultado.

## INDICADORES ÁCIDO-BASE

Nome	Intervalo de viragem	Cor
Azul de timol	1,2 – 2,8	Vermelho-Amarelo
	8,9 – 9,6	Amarelo-Azul
Amarelo de metila	2,9 – 4,0	Vermelho- Amarelo
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	Vermelho-Laranja
Bromocresol	3,8 – 5,4	Amarelo-Azul
Vermelho de metila	4,2 – 6,3	Vermelho-Amarelo
Roxo de bromocresol	5,2 – 6,8	Amarelo-Roxo
Azul de bromotimol	6,2 – 7,6	Amarelo-Azul
Vermelho fenol	6,8 – 8,4	Amarelo-Vermelho
Roxo cresol	7,6 – 9,2	Amarelo-Roxo
Fenofaleina	8,3 – 10,0	Incolor-Vermelho
Timolftaleina	9,3 – 10,5	Incolor-Azul
Amarelo de Alizarina	10-12	Incolor-Amarelo

## Lab 6



Solução padronizada de NaOH:  
irá titular o que sobrou de ácido

Excesso de ácido com  
concentração conhecida  
(padronizado)

Indicador

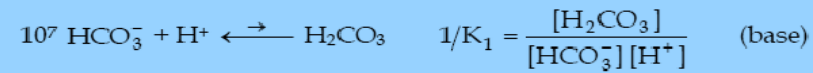
Analito  
(Titulado, amostra sólida de  
mineral, quanto tem?)

## Titulação de Retorno



Parte do ácido: dissolve  
amostra

Parte do ácido: fica em  
excesso, que é titulado



O pH é dado pela  $[\text{H}^+]$  no equilíbrio final.

$$[\text{H}^+]_{\text{equilíbrio final}} = [\text{H}^+]_{\text{produzida}} - [\text{H}^+]_{\text{consumida}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{equilíbrio}} = \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} [\text{CO}_3^{2-}] \\ \downarrow \\ \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \\ \text{ionização do} \\ \text{HCO}_3^- \end{array} & + & \begin{array}{c} [\text{OH}^-] \\ \downarrow \\ \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \\ \text{ionização do H}_2\text{O} \end{array} & - & \begin{array}{c} [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ \downarrow \\ \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} \\ \text{hidrólise do HCO}_3^- \end{array} \end{array}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 [\text{HCO}_3^-] + K_w}{1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}}}$$

Simplificações:

NUMERADOR  $\rightarrow$  se  $[\text{HCO}_3^-] = 0,01 \text{ M}$  (ou  $>$ )

$$K_2 \times [\text{HCO}_3^-] = 4,7 \times 10^{-13} \approx 47 \times > K_w$$

$$\therefore (K_2 \times [\text{HCO}_3^-] + K_w) \rightarrow \cong \boxed{K_2 [\text{HCO}_3^-]}$$

DENOMINADOR  $\rightarrow$  se  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1} \gg \gg 1$ , então  $1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1} \cong \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}$