



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



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

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

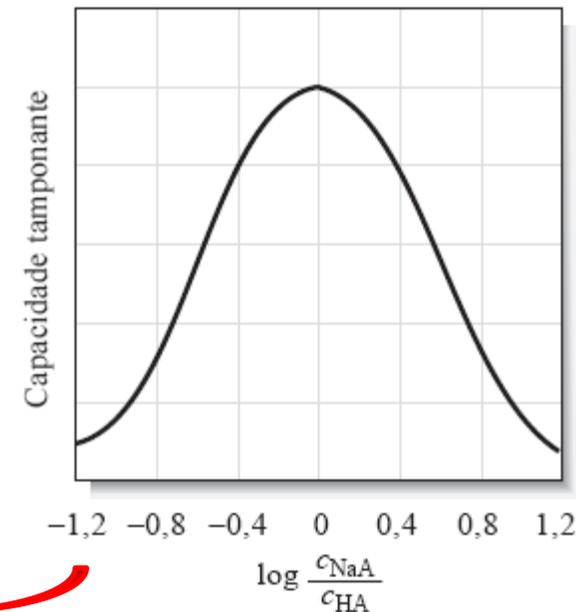
É dada pelo número de mols do ácido forte ou da base forte que 1 L de tampão pode absorver sem variar o pH de mais de 1 unidade.

- ✓ 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

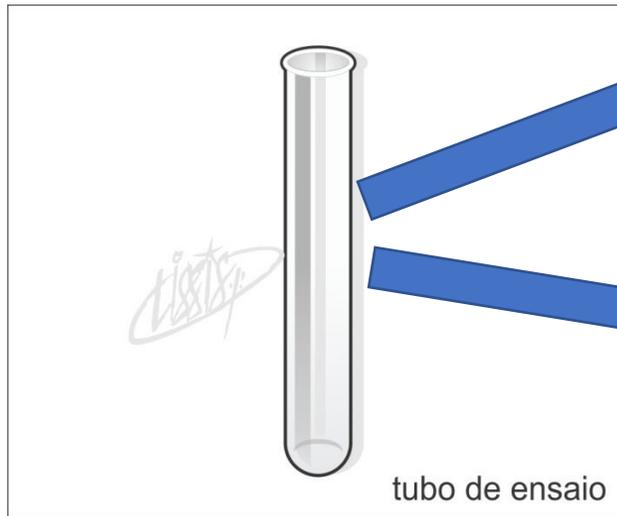
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}$$



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⁻

Ácidos (BASES) Polipróticos: + de 1 próton ou de 1 OH⁻

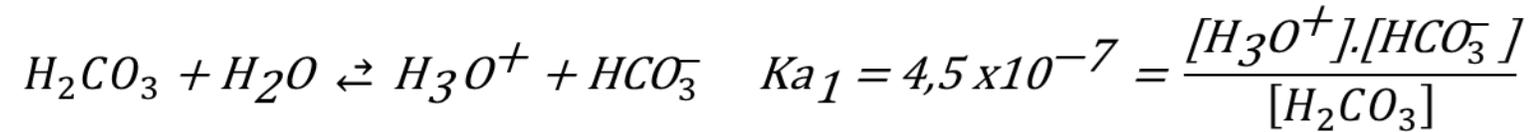
**Em ácidos polipróticos todos os prótons são ionizáveis e tituláveis?
Nem sempre...**

Ácidos Polipróticos – Tratamento Avançado

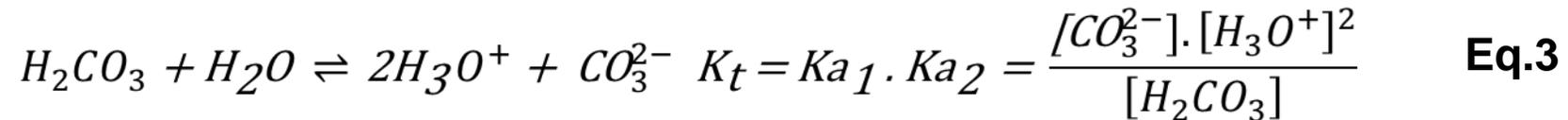
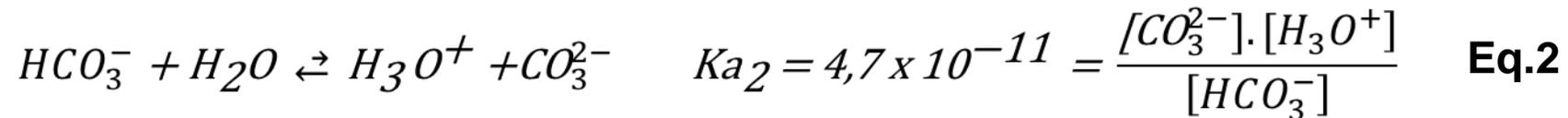
Sempre, para qualquer ácido que não esteja totalmente ionizado em solução, poderemos ter em equilíbrio, um percentual de ácido não ionizado, um percentual de ácido ionizado e para ácidos polipróticos, as respectivas bases conjugadas provenientes das etapas de ionização!!!!

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

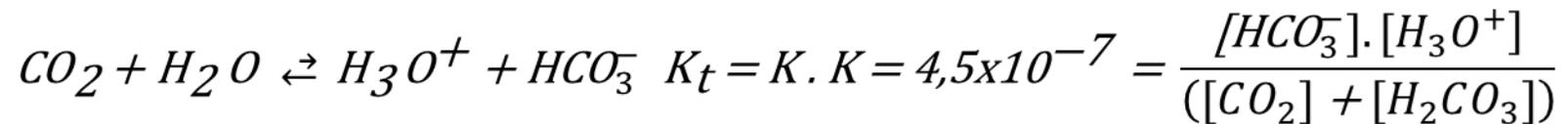
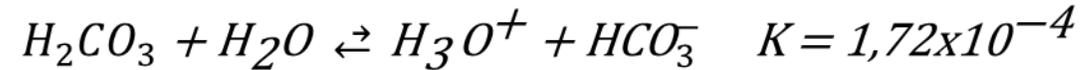
Ácido Carbônico



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:

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

Da Eq.3 tem-se:

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

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

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

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

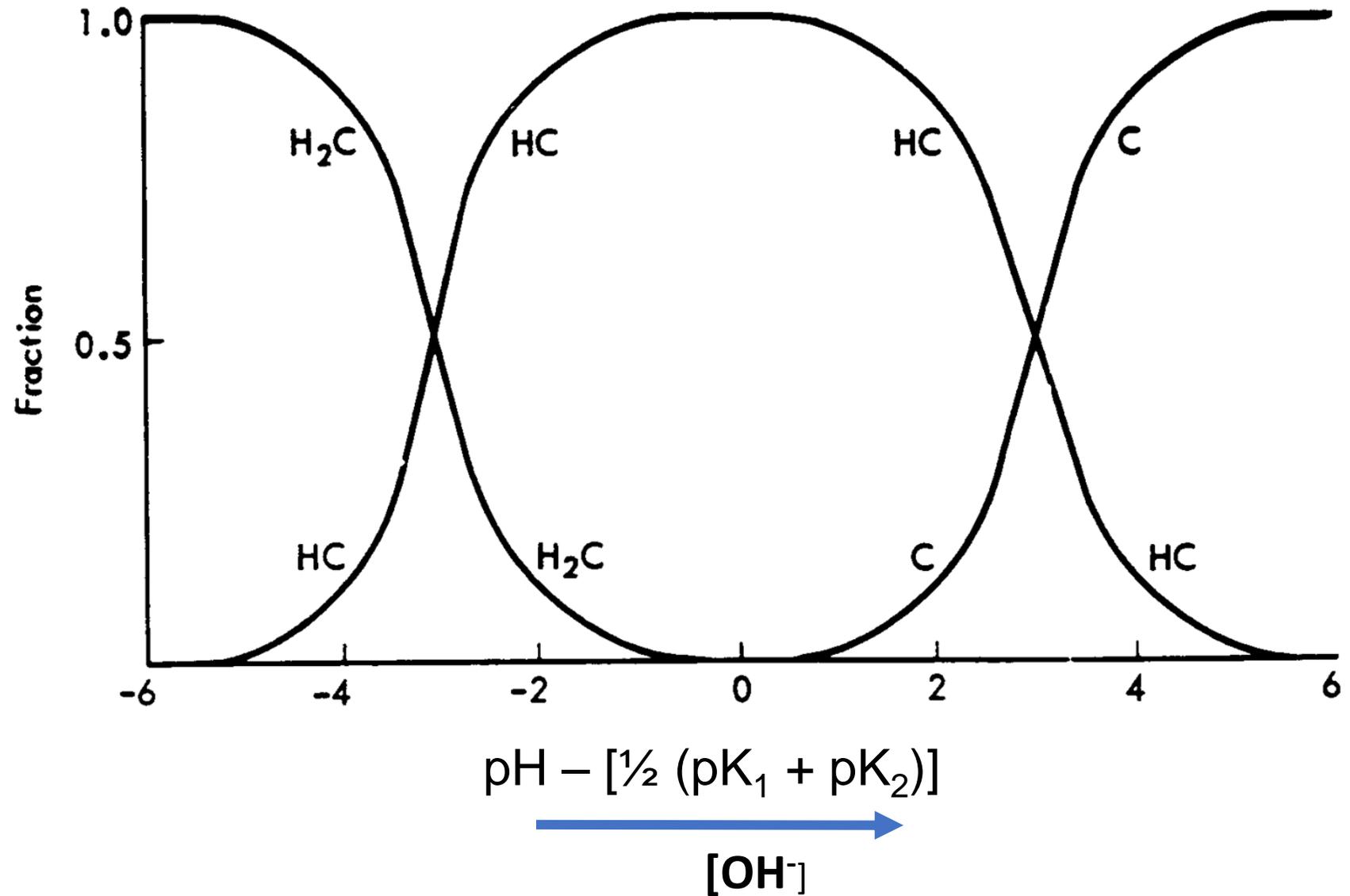
Variando-se o pH do meio é possível construir a curva de distribuição das espécies H_2CO_3 ; HCO_3^- e CO_3^{2-} como função do pH

Diagrama de Distribuição das espécies para um ácido diprótico

$$pK_1 = 6,3$$

$$pK_2 = 10,3$$

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

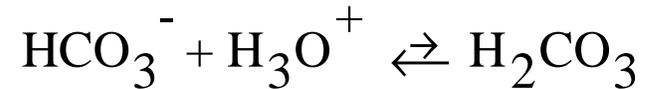
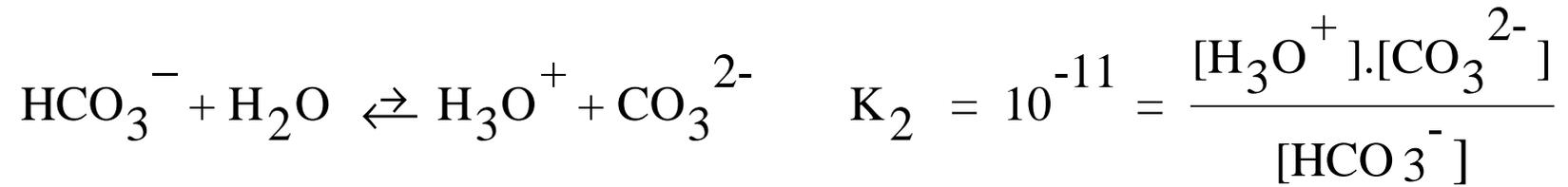


Em uma mistura de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, o cálculo de pH é simples, assim como é simples o cálculo de pH em uma mistura $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$.

A questão é como calcular o pH em uma solução contendo apenas NaHCO_3 e entender porque o pH independe da concentração de bicarbonato!!!!

Para tanto, tem-se de considerar o equilíbrio de ionização do HCO_3^- , e a hidrólise do HCO_3^- para formar H_2CO_3 , como descrito abaixo:

**Solução
de Na₂HCO₃**



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

o pH é dado pela [H₃O⁺] 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:

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

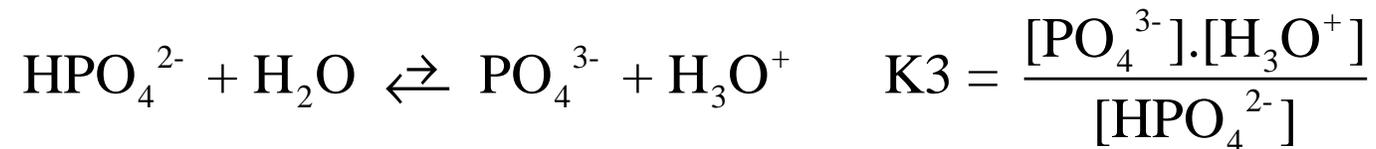
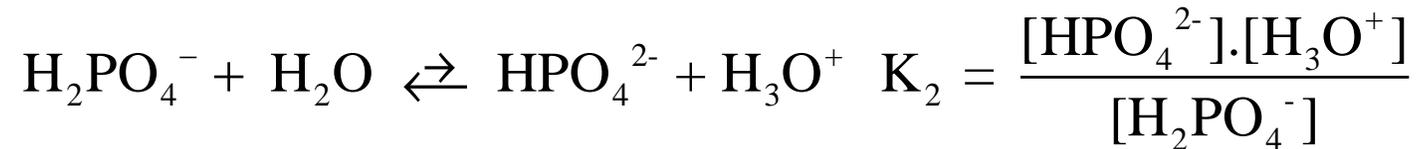
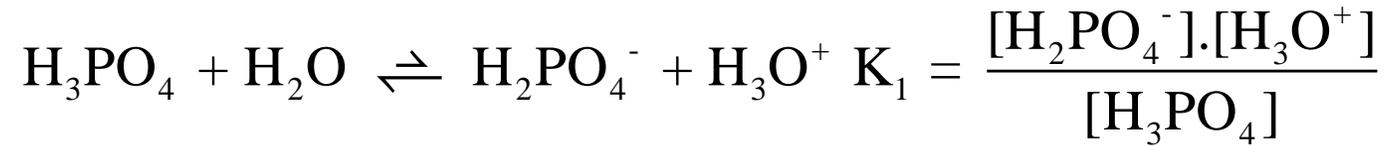
\therefore pode-se desprezar K_w

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

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

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

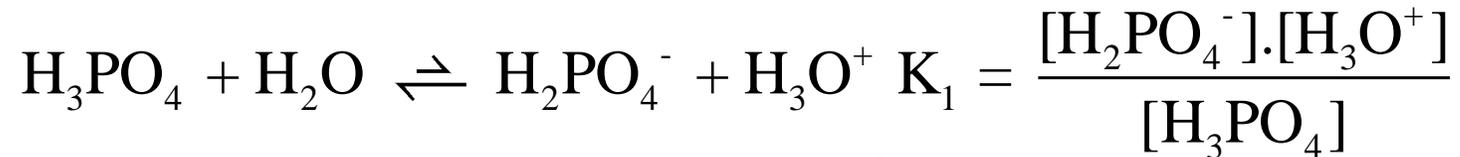
Ácido Fosfórico



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

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

Titulando-se o primeiro hidrogênio do ácido fosfórico, **tem-se,**
antes de neutralizar totalmente o primeiro hidrogênio, um sistema
tampão: H_3PO_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

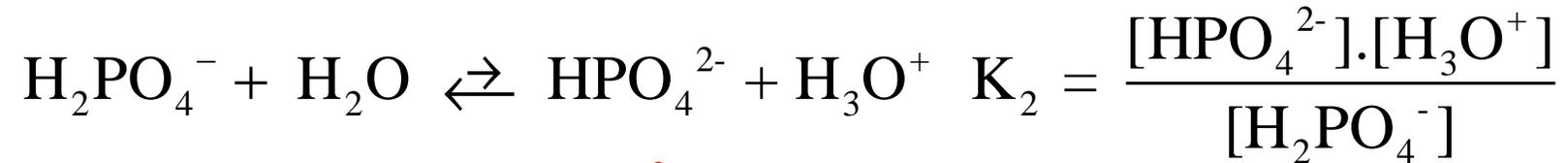
→ Sal de ácido fraco

Calcular

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

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

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



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

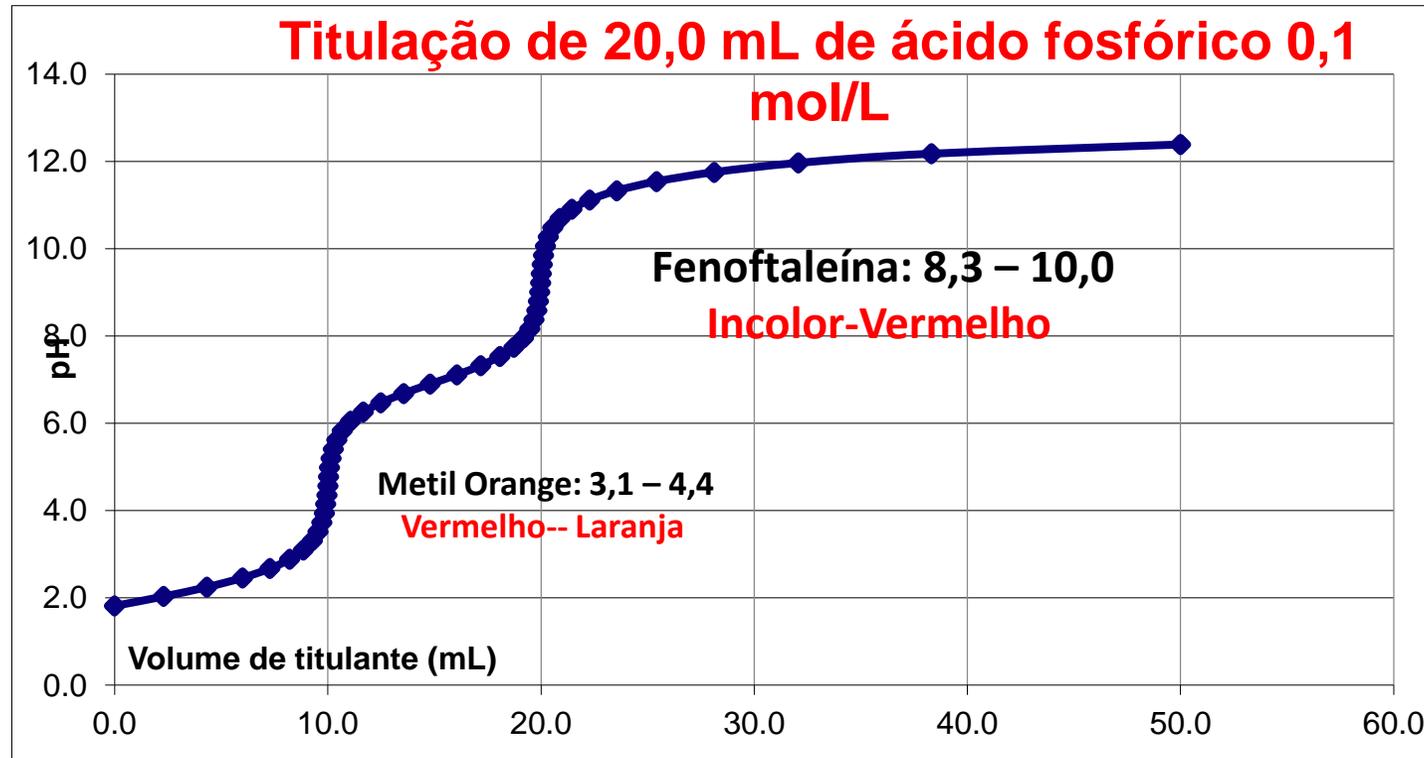
→ Ácido fraco

→ Sal de ácido fraco

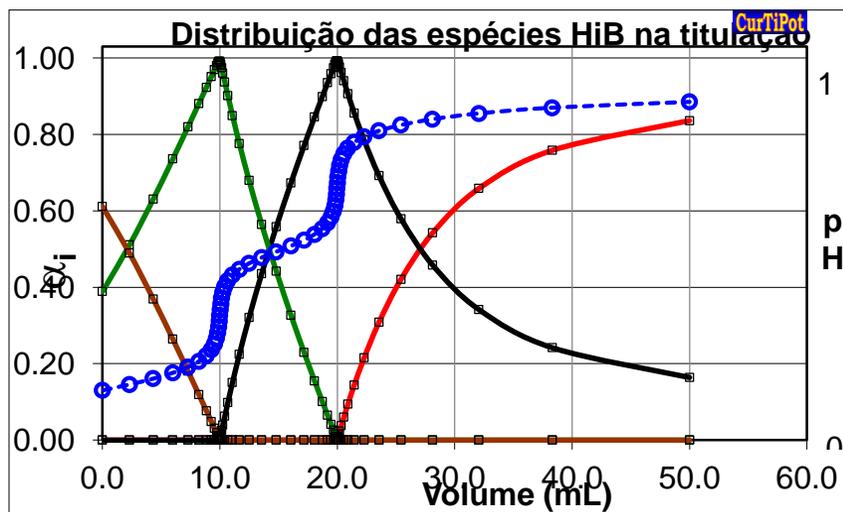
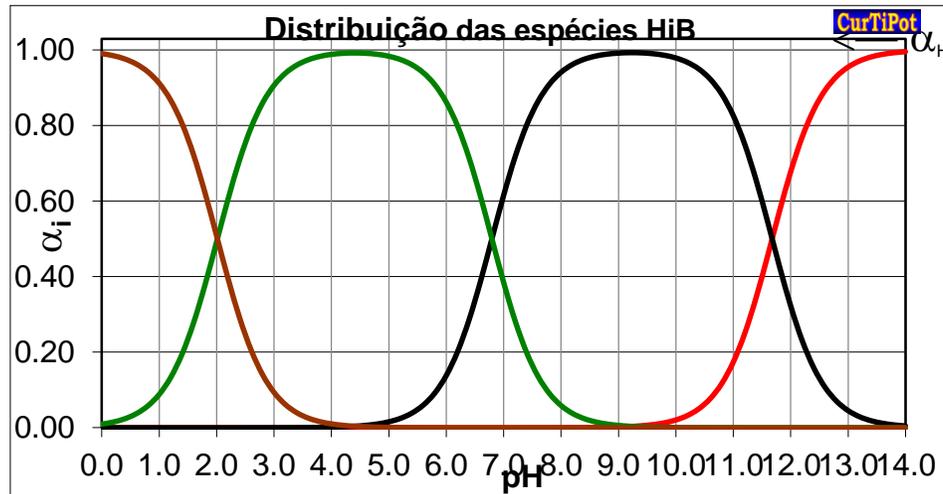
No segundo ponto estequiométrico, o segundo próton foi totalmente neutralizado e:

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

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



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

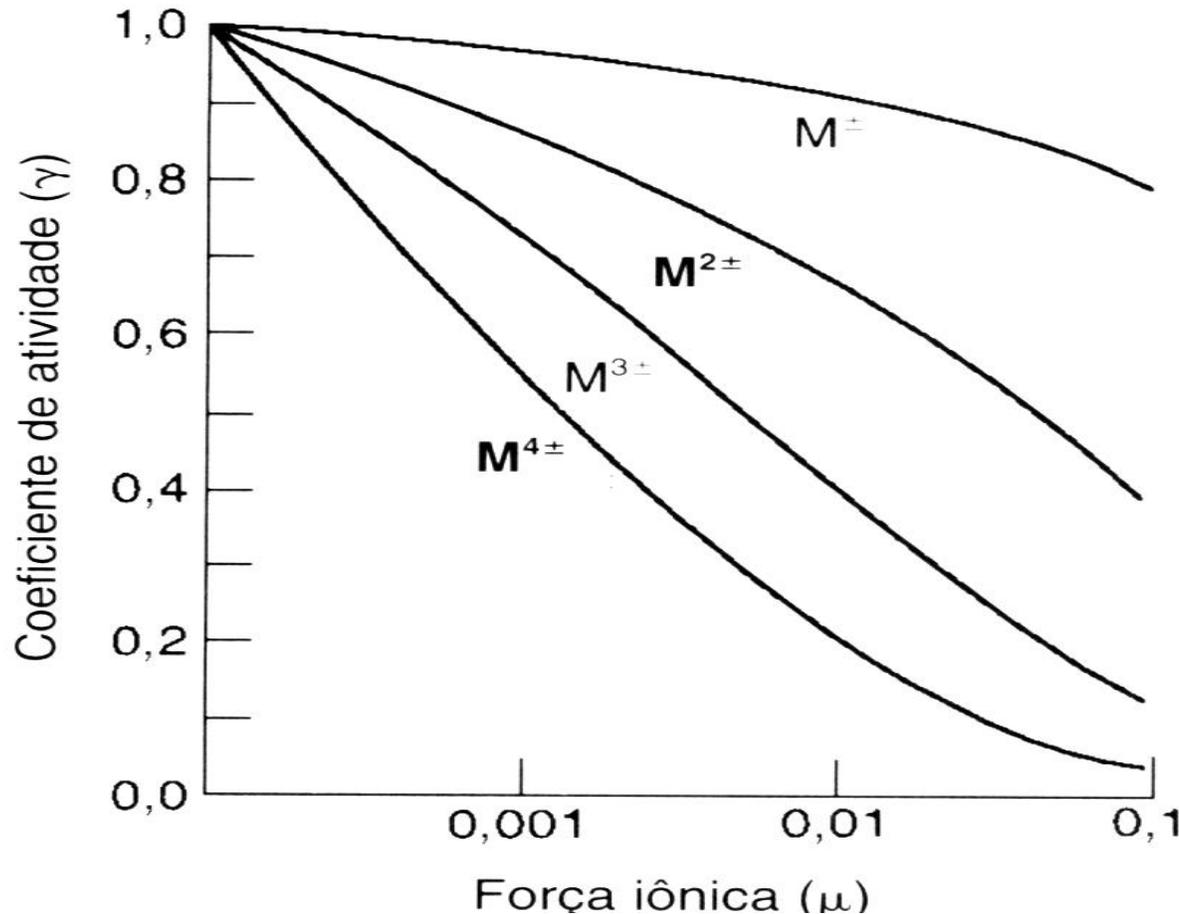


| Espécie | Cor da curva |
|---------------|--------------|
| αB | Red |
| αHB | Black |
| αH_2B | Green |
| αH_3B | Brown |
| αH_4B | Blue |
| αH_5B | Magenta |
| αH_6B | Teal |

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 μ (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 H₂SO₄

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 H₂SO₄ em g L⁻¹ 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



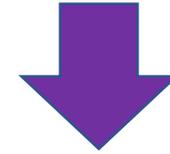
Solução padronizada de NaOH:
irá titular o que sobrou de ácido

Excesso de ácido com
concentração conhecida
(padronizado)

Indicador

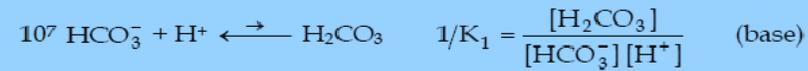
Analito
(Titulado, amostra sólida de
mineral, quanto tem?)

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 $1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1} \cong \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_1}$