

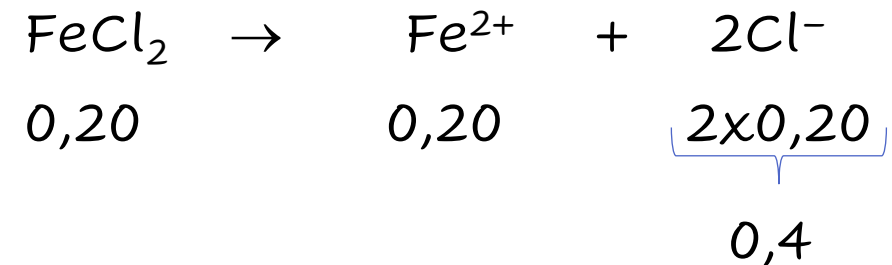
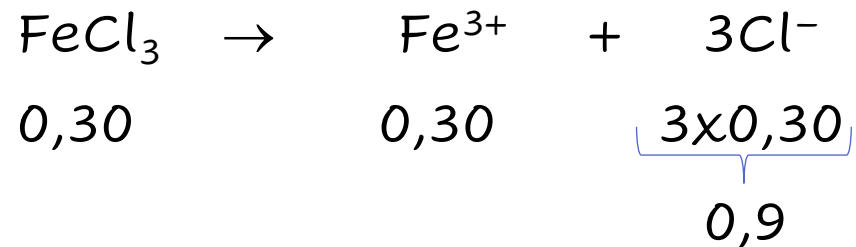


Química Analítica Avançada: aula 2

DQ-FFCLRP-USP
Profa. Márcia Veiga

Calcule a força iônica da solução abaixo, considerando uma dissociação completa:

0,30 Mol/L de FeCl_3 e 0,20 Mol/L de FeCl_2



$$\mu = \frac{1}{2} \left\{ \overbrace{(c_1 z_1^2) + (c_2 z_2^2)}^{\text{FeCl}_3} + \overbrace{(c_3 z_3^2) + (c_4 z_4^2)}^{\text{FeCl}_2} \right\}$$

$\downarrow \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \downarrow$
 $\text{Fe}^{3+} \qquad \text{Cl}^- \qquad \qquad \text{Fe}^{2+} \qquad \text{Cl}^-$

$$\mu = \frac{1}{2} \left\{ (0,3 \times (+3^2)) + (0,9 \times (-1^2)) + (0,2 \times (+2^2)) + (0,4 \times (-1^2)) \right\}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (4,8) = 2,4$$

Calcule o coeficiente de atividade para SO_4^{2-} a $\mu = 0,030 \text{ M}$ usando a equação de Debye-Hückel e a interpolação linear

Debye-Hückel
$$\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,51(z^2)\sqrt{\mu}}{1 + (\alpha \sqrt{\mu}/305)}$$

$$\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,51(-2^2)\sqrt{0,03}}{1 + (400 \sqrt{0,03}/305)}$$

$$\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,3533}{1,227} = -0,2879$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,2879} = 0,5153 = 0,51_5$$

Interpolação linear

μ	γ
0,01	0,660
0,03	x
0,05	0,445

$$\frac{\gamma_{0,445} - \gamma_x}{\gamma_{0,445} - \gamma_{0,660}} = \frac{\mu_{0,05} - \mu_{0,03}}{\mu_{0,05} - \mu_{0,01}}$$

$$\frac{0,445 - x}{0,445 - 0,660} = \frac{0,05 - 0,03}{0,05 - 0,01}$$

$$0,04x = 0,0221$$

$$x = 0,5525 = 0,55_3$$



Equilíbrio ácido-base

Ionização da água



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Convenção termodinâmica: a atividade de um solvente em solução diluída é ~igual à unidade.

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{OH}^-}$$



Constante de autoionização ou de autoprotólise

$$K_w = [H_3O^+] \gamma_{H_3O^+} \times [OH^-] \gamma_{OH^-}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \times \gamma_{OH^-} \gamma_{H_3O^+}$$

$$K_w = K'_w \times \gamma_{OH^-} \gamma_{H_3O^+}$$

Em água pura os coeficientes de atividade são praticamente iguais a unidade e, portanto, K'_w é $\sim K_w$.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{produto iônico da água}$$

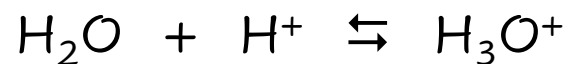
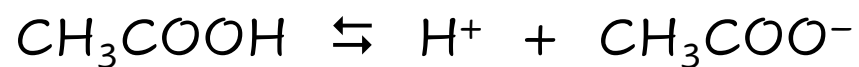
Em água pura, a 25°C (baseado em medidas de condutividade):

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1,01 \times 10^{-7} \quad K_w = (1,01 \times 10^{-7})^2 = 1,008 \times 10^{-14}$$

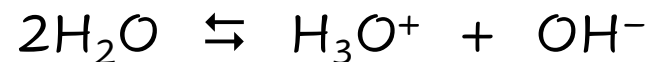
A ionização da água é um processo endotérmico, cuja extensão, por conseguinte, aumenta com a elevação da temperatura.

Ácidos e Bases: mecanismos

Brönsted-Lowry (1923)



Transferência H^+ do
ácido $\rightarrow$ solvente



Transferência H^+ do
solvente $\rightarrow$ soluto

Força de ácidos e bases

HCl: ionização completa

CH₃COOH: ionização em menor extensão

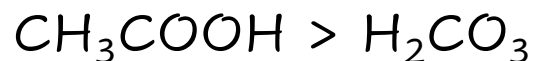


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

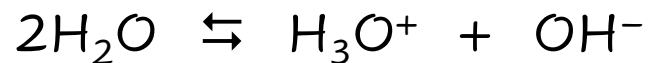


$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,6 \times 10^{-7}$$

Quanto maior o valor numérico de K_a , maior a tendência do ácido para ceder prótons, ou seja, maior a força do ácido.



Escala de pH



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Aplicando $-\log$:

$$-\log K_w = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, K_w = 1,008 \times 10^{-14} (13,997) \therefore \text{p}K_w = 14$$

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

Ácidos e Bases fortes

Qual o pH de uma solução HCl 0,005 mol/L?

Ionização completa!!

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(5,0 \times 10^{-3}) = 2,32$$

E para soluções de ácido muito diluídas?

Qual o pH de uma solução de HCl $2,0 \times 10^{-8}$ mol/L?

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} = C_a + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Qual o pH de uma solução de KCl 0,10 mol/L a 25°C?

$$K_w = a_{H_3O^+} \times a_{OH^-}$$

$$K_w = [H_3O^+] \gamma_{H_3O^+} \times [OH^-] \gamma_{OH^-}$$

$$1,00 \times 10^{-14} = (x)(0,83)(x)(0,76)$$

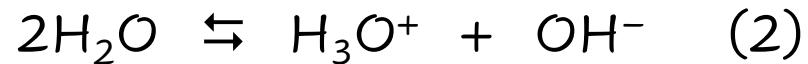
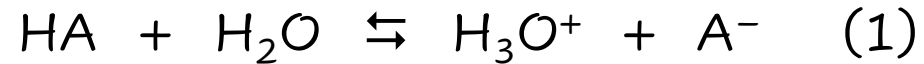
$$x = 1,26 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log([H_3O^+] \gamma_{[H_3O^+]})$$

$$pH = -\log(1,26 \times 10^{-7} \times 0,83) = -\log(1,05 \times 10^{-7})$$

$$pH = 6,98$$

Desenvolvendo uma expressão para um ácido fraco



As constantes de equilíbrio envolvidos são:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (4)$$

Balanço de cargas:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Balanço de massas:

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (6)$$

A soma de todas as espécies em solução, originadas do HA, devem ser iguais a C_a .

Isolando $[A^-]$ em (5) e substituindo em (6):

$$C_a = [HA] + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (7)$$

Isolando: $[HA]$ em (7) e $[A^-]$ em (6); e substituindo em (3):

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

Considerando que $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{C_a - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}$$

Rearranjando:

$$[H_3O^+]^3 - K_a[H_3O^+]^2 - (K_w + K_a C_a)[H_3O^+] - K_a K_w = 0 \quad (11)$$

Adotando como 5% o limite superior para excluir $[OH^-]$ quando comparado com $[H_3O^+]$, isto é, se $K_w/[H_3O^+] < 5\%$ de $[H_3O^+]$, a expressão

$$[H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

No numerador e no denominador reduz-se a $[H_3O^+]$:

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

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

Se $[H_3O^+] < 5\%$ de C_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_a C_a$$

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