



Instituto de Química de São Carlos

Química Geral

(7500012)

Tópico III – Equilíbrio Químico

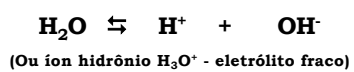
1

Equilíbrios Homogêneos em Meio Aquoso

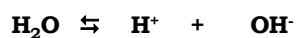
2

Dissociação da Água

- Reação de auto-ionização $\rightarrow K_w$
- Água pura: mau condutor de eletricidade
- Constituída por moléculas de H_2O
- Eletrólito fraco: parcialmente ionizada
- Em soluções diluídas: $a_X \approx [X]$ (a_X = atividade)



3



Aplicando a Lei da ação das massas:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Valor constante a 25°C = $1,0 \times 10^{-14} = K_w$

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

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

4

Conceito pH e pOH

Sorensen (1909) → Introduziu trabalhos com logaritmos:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ \text{C}$$

$$\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = \log 10^{-14}$$

$$\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = -14 \quad (-1)$$

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14$$

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

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

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ (antilog)}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \text{ (antilog)}$$

5

ESCALA DE pH (a 25°C) de 0 a 14

solução ácida **pH < 7**

solução neutra **pH = pOH = 7**

solução básica **pH > 7**

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$$

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

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$$



6

Indicadores ácido - base

Ácidos ou bases orgânicas (fracos) → colorações diferentes, dependendo da forma com que se encontram em solução (forma ácida ou básica):



7

Como “medir” o pH?

	Faixa de pH para a variação de cor											
	0	2	4	6	8	10	12	14				
Violeta de metila	Amarelo											
Azul de timol		Vermelho			Amarelo							
Alaranjado de metila			Vermelho			Amarelo						
Vermelho de metila				Vermelho			Amarelo					
Azul de bromotimol					Amarelo			Azul				
Fenolftaleína							Incolor		Rosa			
Amarelo de alizarina R								Amarelo			Vermelho	

White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

8

pH...

	[H ⁺] (mol/L)	pH	pOH	[OH ⁻] (mol/L)
Mais ácido ↑	1 (1×10 ⁻⁰)	0,0	14,0	1×10 ⁻¹⁴
Suco gástrico	1×10 ⁻¹	1,0	13,0	1×10 ⁻¹³
Suco de limão	1×10 ⁻²	2,0	12,0	1×10 ⁻¹²
Refrigerante do tipo cola, vinagre	1×10 ⁻³	3,0	11,0	1×10 ⁻¹¹
Vinho	1×10 ⁻⁴	4,0	10,0	1×10 ⁻¹⁰
Tomates	1×10 ⁻⁵	5,0	9,0	1×10 ⁻⁹
Banana	1×10 ⁻⁶	6,0	8,0	1×10 ⁻⁸
Café	1×10 ⁻⁷	7,0	7,0	1×10 ⁻⁷
Chuva	1×10 ⁻⁸	8,0	6,0	1×10 ⁻⁶
Saliva	1×10 ⁻⁹	9,0	5,0	1×10 ⁻⁵
Sangue humano, lágrimas	1×10 ⁻¹⁰	10,0	4,0	1×10 ⁻⁴
Clara de ovos, água do mar	1×10 ⁻¹¹	11,0	3,0	1×10 ⁻³
Bicarbonato de sódio	1×10 ⁻¹²	12,0	2,0	1×10 ⁻²
Borax	1×10 ⁻¹³	13,0	1,0	1×10 ⁻¹
Leite de magnésia	1×10 ⁻¹⁴	14,0	0,0	1 (1×10 ⁻⁰)
Água de cal				
Amônia doméstica				
Alvejante doméstico				
NaOH, 0,1 mol/L				
Mais básico ↓				

White, D. P.; Química - A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

9

Força dos ácidos e bases

1. A força dos ácidos depende da sua capacidade em doar prótons.
2. A força das bases depende da sua capacidade em receber prótons.
3. A força dos ácidos e bases também pode ser determinada pela constante do equilíbrio de ionização.

10

- **Ácidos Fortes:** Dissociam-se completamente em solução aquosa.
- **Ácidos Fracos:** Dissociam-se parcialmente em solução aquosa. Identificam-se pelo K_a
- **Bases Fortes:** Dissociam-se completamente em solução aquosa
- **Bases Fracas:** Dissociam-se parcialmente em solução aquosa. Identificam-se pelo K_b

11

Ácidos Fortes

Dissociam-se completamente em solução aquosa.



Cálculo do pH → $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
 $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

12

Exercícios: Ácidos Fortes

Calcular o pH das seguintes soluções:

a) 0,05 M HCl

b) 0,05 M H₂SO₄c) 0,15 M HNO₃

R: 1,3

R: 1,0

R: 0,82

Calcular a concentração molar das seguintes soluções:

a) HCl pH = 3,0

b) H₂SO₄ pH = 2,0

R: 0,001 mol/L

R: 0,005 mol/L

13

Exercícios: Ácidos Fortes

Calcular o pH das seguintes soluções:

a) 0,05 M HCl

b) 0,05 M H₂SO₄c) 0,15 M HNO₃

a) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
 $\text{pH} = -\log [0,05]$
 $\text{pH} = 1,3$

b) $\text{pH} = -\log 2[\text{H}^+]$
 $\text{pH} = -\log [0,10]$
 $\text{pH} = 1,0$

c) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
 $\text{pH} = -\log [0,15]$
 $\text{pH} = 0,82$

Calcular a concentração molar das seguintes soluções:

a) HCl pH = 3,0

b) H₂SO₄ pH = 2,0

a) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
 $3,0 = -\log [\text{H}^+]$
 $[\text{H}^+] = 10^{-3,0}$
 $[\text{H}^+] = 0,001 \text{ mol/L}$

b) $\text{pH} = -\log 2[\text{H}^+]$
 $2,0 = -\log 2[\text{H}^+]$
 $2[\text{H}^+] = 10^{-2,0}$
 $[\text{H}^+] = 0,01 : 2 = 0,005 \text{ mol/L}$

14

Ácidos Fracos

Dissociam-se parcialmente em solução aquosa. Identificam-se pelo K_a (Constante de ionização dos ácidos fracos). Sendo:

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

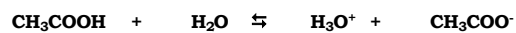
Cálculo do pH – depende de K_a e α (grau de ionização)

Ácido Monoprótico:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot M} \rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = M \cdot \alpha^2$$

15

Ácido acético

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

Parcialmente ionizado

16

Etapas da ionização:	HA	$\xrightleftharpoons{K_a}$	H ⁺	+	A ⁻
Início	M		-		-
Reação:	M.α		M.α		M.α
Equilíbrio:	M - M.α		M.α		M.α

Onde: $\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles dissociados}}{\text{n}^\circ \text{ inicial de moles}} = \frac{[\text{H}^+]}{M \text{ inicial}}$

Aplicando-se a Lei da Ação das Massas: produto/ reagente e substituindo pela reação do equilíbrio temos:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \rightarrow K_a = \frac{(M\alpha)(M\alpha)}{(M-M\alpha)} \rightarrow K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow K_a = M\alpha^2$$

Do rearranjo matemático da equação do equilíbrio temos:

$$K_a = M\alpha^2 \quad \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{M \text{ inicial}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a M}$$

Assim, o cálculo do pH de soluções de ácidos fracos depende do K_a do ácido e seu grau de ionização.

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

17

Exercícios: Ácidos Fracos

Calcular o pH das seguintes soluções:

a) 0,10 M ácido fórmico $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ (R: 2,4)

b) 0,10 M ácido acético $K_a = 1,80 \times 10^{-5}$ (R: 2,9)

18

Exercícios: Ácidos Fracos

Calcular o pH das seguintes soluções:

- a) 0,10 M ácido fórmico $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ (R: 2,4)
 b) 0,10 M ácido acético $K_a = 1,80 \times 10^{-5}$ (R: 2,9)

a) $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot M}$

$\rightarrow pH = -\log [H^+]$

$[H^+] = \sqrt{1,77 \times 10^{-4} \cdot 0,10}$

$[H^+] = 4,2 \times 10^{-3}$

$pH = -\log [4,2 \times 10^{-3}]$

$pH = 2,4$

b) $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot M}$

$\rightarrow pH = -\log [H^+]$

$[H^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \cdot 0,10}$

$[H^+] = 1,3 \times 10^{-3}$

$pH = -\log [1,3 \times 10^{-3}]$

$pH = 2,9$

19

Calcular a concentração molar das seguintes soluções:

- a) ácido fórmico $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ e pH 3,0 (R: $5,65 \times 10^{-3}$ mol/L)
 b) ácido acético $K_a = 1,80 \times 10^{-5}$ e pH 2,5 (R: 0,53 mol/L)

20

Calcular a concentração molar das seguintes soluções:

- a) ácido fórmico $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ e pH 3,0 (R: $5,65 \times 10^{-3}$ mol/L)
 b) ácido acético $K_a = 1,80 \times 10^{-5}$ e pH 2,5 (R: 0,53 mol/L)

a) $pH = 3,0$

$pH = -\log[H^+]$

$[H^+] = 10^{-pH} \rightarrow 1,0 \times 10^{-3}$

$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot M}$

$[1,0 \times 10^{-3}] = \sqrt{1,77 \times 10^{-4} \cdot M}$

$[1,0 \times 10^{-3}]^2 = 1,77 \times 10^{-4} \cdot M$

$M = 5,65 \cdot 10^{-3}$ mol/L

b) $pH = 2,5$

$pH = -\log[H^+]$

$[H^+] = 10^{-pH} \rightarrow 3,1 \times 10^{-3}$

$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot M}$

$[3,1 \times 10^{-3}] = \sqrt{1,80 \times 10^{-5} \cdot M}$

$[3,1 \times 10^{-3}]^2 = 1,80 \times 10^{-5} \cdot M$

$M = 0,53$ mol/L

21

Bases Fortes

Dissociam-se completamente em solução aquosa.



Cálculo do pH: a partir do pOH

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

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

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

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Hidróxidos de metais alcalinos (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e Ba^{+2})

→ podem ser considerados bases fortes embora sejam menos solúveis

22

Exercícios: Bases Fortes

Calcular o pH das seguintes soluções:

a) 0,05 M de NaOH

b) 0,10 M de KOH

R: 12,7

R: 13,0

Calcular concentração molar da solução de NaOH pH= 11,0

R: 0,001 mol/L

23

Exercícios: Bases Fortes

Calcular o pH das seguintes soluções:

a) 0,05 M de NaOH

b) 0,10 M de KOH

a) $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$
 $\text{pOH} = -\log [0,05]$

$\text{pOH} = 1,3$ e $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$
 $\text{pH} = 12,7$

b) $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$
 $\text{pOH} = -\log [0,10]$

$\text{pOH} = 1,0$ e $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$
 $\text{pH} = 13,0$

Calcular concentração molar da solução de NaOH pH= 11,0

$\text{pH} = 11,0 \rightarrow \text{pOH} = 3,0$

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

$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$

$[\text{OH}^-] = 10^{-3,0} \rightarrow [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

24

Bases Fracas

Dissociam-se parcialmente em solução aquosa.
Identificam-se pelo $K_b \rightarrow$ Sendo $pK_b = -\log K_b$

Cálculo do pH – depende de K_b e α (grau de ionização)

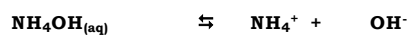
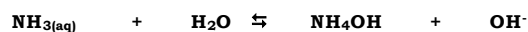
$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot M} \rightarrow pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

25

Hidróxido de Amônio

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

26

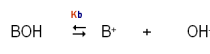
K_b = Constante de ionização
dos ácidos fracos

Etapas da ionização:

Início

Reação:

Equilíbrio:



M

$M \cdot \alpha$

$M \cdot M \cdot \alpha$

-

$M \cdot \alpha$

$M \cdot \alpha$

-

$M \cdot \alpha$

$M \cdot \alpha$

Onde: $\alpha = \frac{n^\circ \text{ de moles dissociados}}{n^\circ \text{ inicial de moles}} = \frac{[OH^-]}{M \text{ inicial}}$

Aplicando-se a Lei da Ação das Massas: produto/ reagente e substituindo pela reação do equilíbrio temos:

$$K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow K_b = \frac{(M \cdot \alpha)(M \cdot \alpha)}{(M - M \cdot \alpha)} \rightarrow K_b = \frac{M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \rightarrow K_b = M \cdot \alpha^2$$

Do rearranjo matemático da equação do equilíbrio temos:

$$K_b = M \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{M \text{ inicial}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot M}$$

Assim, o cálculo do pH de soluções de ácidos fracos depende do K_b da base e seu grau de ionização.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$

27

Exercícios: Bases Fracas

Calcular o pH de solução 0,15 M de etilamina. $pK_b = 3,25$

R: 11,9

28

Exercícios: Bases Fracas

Calcular o pH de solução 0,15 M de etilamina. $pK_b = 3,25$

Sendo: $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot M}$
 $\rightarrow pOH = -\log [OH^-]$

E $pK_b = -\log k_b \rightarrow$
então $K_b = 5,6 \times 10^{-4}$



$$[OH^-] = \sqrt{5,6 \times 10^{-4} \cdot 0,15}$$

$$[OH^-] = 9,1 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log [9,1 \times 10^{-3}]$$

$$pOH = 2,04$$

$$pH = 14 - pOH \rightarrow pH = 11,9$$

29

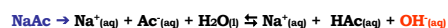
Reações de Hidrólise

30

Reações de Hidrólise

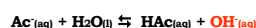
Os sais derivados de ácidos fracos ou bases fracas (eletrólitos fracos) tendem a reagir com a água em uma reação denominada reação de hidrólise.

Acetato de Sódio



31

Equilíbrio de Hidrólise:



$$K = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

Constante de Hidrólise



$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$$

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h [\text{Ac}^-]} = \sqrt{K_h [\text{NaAc}]}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

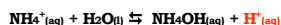
32

Reações de Hidrólise

Cloreto de Amônio



33

Equilíbrio de Hidrólise:

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Constante de Hidrólise



$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$$

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h[\text{NH}_4^+]} = \sqrt{K_h[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

34

Exercícios:

1) Um analista de laboratório preparou três soluções:

- HOCl 0,05 M (pK= 7,5);
- NaCN 0,15 M (pK= 9,2); e
- NH₄OH 0,005 M.

Calcule o valor de pH esperado para essas soluções.

Apresente as equações químicas (dissociação e/ou hidrólise) envolvidas para cada caso.

2) Calcule o pH de uma solução de NaNO₂ 0,05 M. Indique a equação química balanceada (dissociação e/ou hidrólise) envolvida.

3) Calcule o pH de uma solução de NH₄Cl 0,12 M. Indique a equação química balanceada (dissociação e/ou hidrólise) envolvida (pK= 4,74).

4) Calcule o pH de uma solução de HNO₂ 0,075 M 9pK=3,4). Indique a equação química balanceada (dissociação e/ou hidrólise) envolvida.

35

Exercícios:

5) Um laboratório necessita de 0,500 L de solução de NaCN com pH 8,30. Calcule a concentração molar da solução de NaCN necessária para obter esse valor de pH. Indique a equação iônica balanceada da dissociação ou hidrólise do NaCN.

6) Um laboratório necessita de 0,250 L de solução de NH₄Cl com pH 5,80. Calcule a concentração molar da solução de NH₄Cl necessária para obter esse valor de pH. Indique a equação iônica balanceada da dissociação ou hidrólise do NH₄Cl.

36