

Universidade de São Paulo
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos
Curso de Engenharia de Alimentos

ZAB-1007
Química Geral
Sistema Tampão

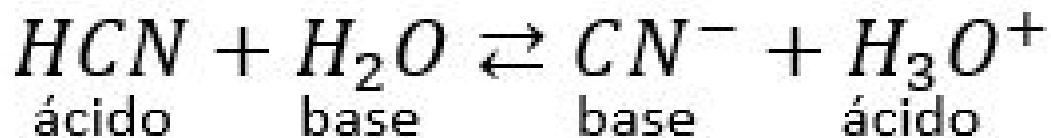
Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

Solução tampão

- ✓ Uma solução tampão tem a propriedade de **manter o seu pH aproximadamente inalterado** mesmo quando se adicionam a ela determinadas quantidade de ácidos ou bases.
- ✓ Um tampão ácido é uma solução de um ácido fraco e sua base conjugada (ambos em concentrações parecidas)
- ✓ Um tampão básico é uma solução de base fraca e seu ácido conjugado (ambos em concentrações parecidas)

Ácido fraco	Base conjugada forte	K _a do ácido
Ácido acético, CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	1,3 x 10 ⁻⁵
Íon dihidrogenofosfato H ₂ PO ₄ ⁻	Íon hidrogenofosfato HPO ₄ ²⁻	6,2 x 10 ⁻⁸
Íon hidrogenofosfato HPO ₄ ²⁻	Íon fosfato PO ₄ ³⁻	3,6 x 10 ⁻¹³
Ácido carbônico H ₂ CO ₃	Íon hidrogenocarbonato HCO ₃ ⁻	6,2 x 10 ⁻⁸

Solução tampão: par ácido-base conjugado



par conjugado

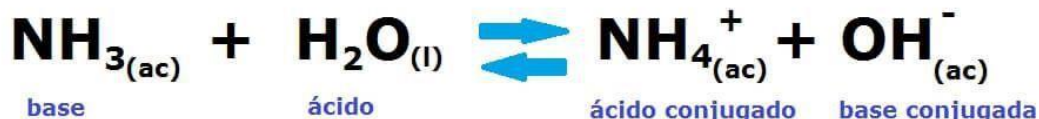
par conjugado

K_a

Necessariamente, um sistema tampão tem par ácido-base conjugado e equilíbrio químico

PAR CONJUGADO

acepta un H^+ y se convierte en



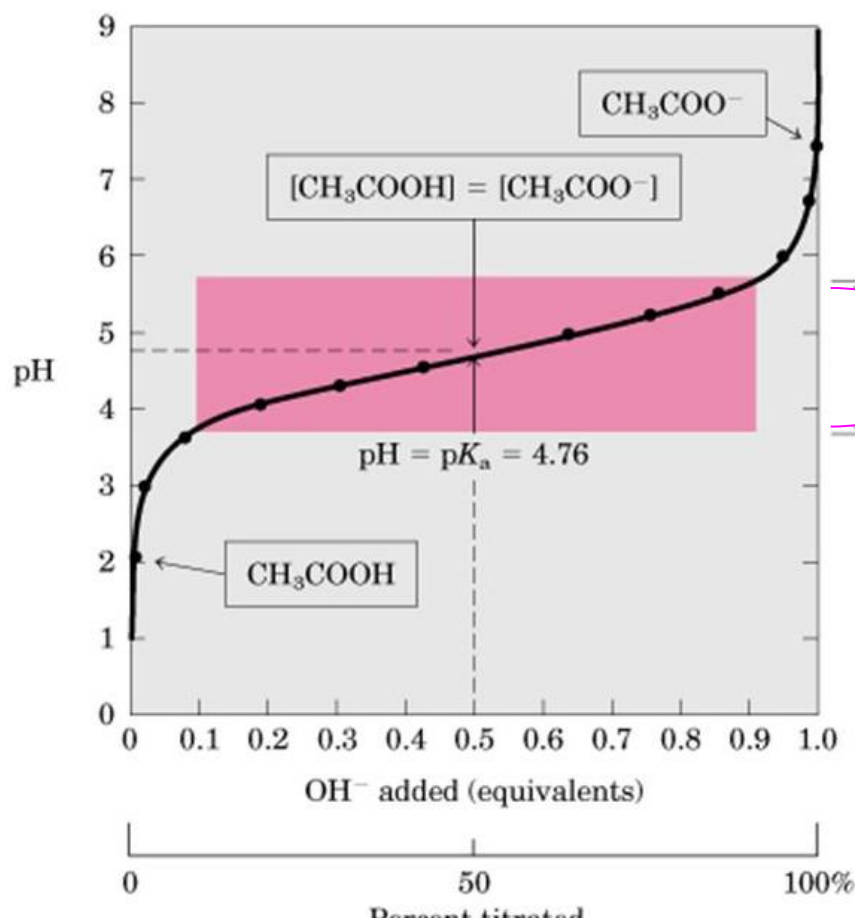
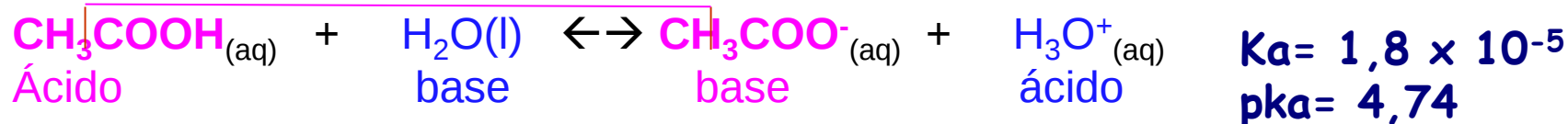
cede un H^+ y se convierte en
PAR CONJUGADO



Nota: el comportamiento ácido del agua se manifiesta en este caso por la presencia de NH_3

K_b

Solução tampão: região de tamponamento

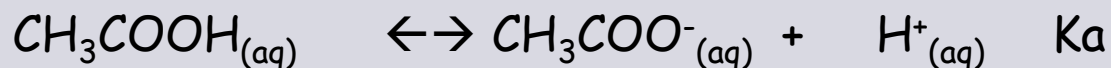


Região tamponante,
pH próximo ao $\text{p}K_a = 4,74 \pm 1$ (3,74 a 5,74)

Melhor tamponamento se dá quando

- $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]$,
- $\text{pH} = \text{p}K_a$
- $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

Equação de Henderson-Hasselbalch

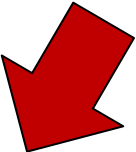


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$-\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log}K_a - \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

ou

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$


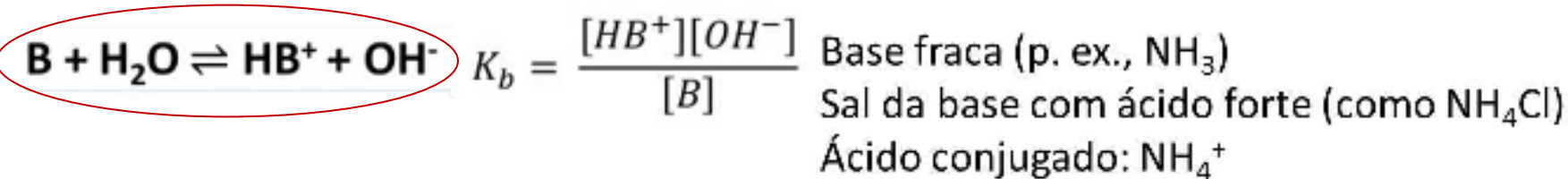
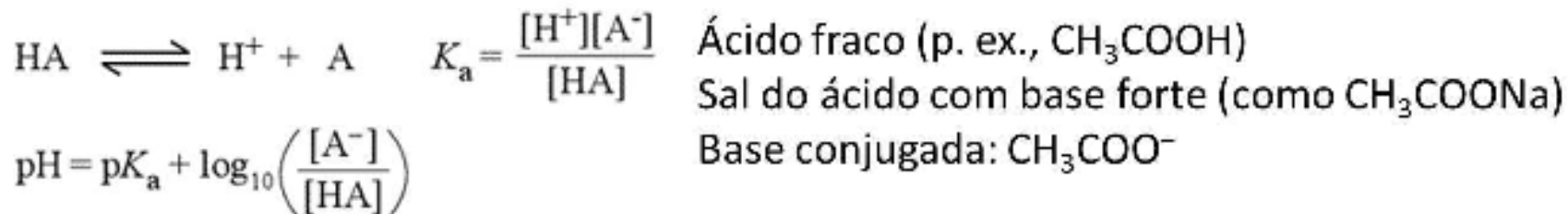
Generalizando:

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

ou

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

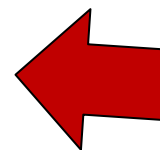
Equação de Henderson-Hasselbalch



$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]} \quad -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}K_b - \text{Log} \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \text{Log} \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{Log} \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]}$$



$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = k_a \cdot k_b$$



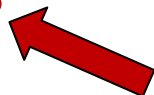
Relação entre as concentrações do par ácido-base conjugado na composição do tampão

$$pH = pKa - \text{Log} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$pH = pKa - \text{Log} \frac{[HA]}{[A^-]}$$

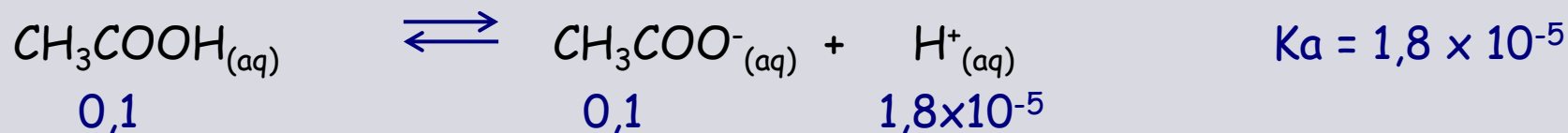
Região de tamponamento:

- $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ ou $[HA] = [A^-]$
- $pH = pKa$
- $[CH_3COOH]$ maior em até 10x $[CH_3COO^-]$ ou $[HA] \geq 10x[A^-]$
- $[CH_3COO^-]$ maior em até 10x $[CH_3COOH]$ ou $[A^-] \geq 10x[HA]$
- $pH = pKa \pm 1,0$



Características do sistema Tampão

➤ Tampão Ácido acético/acetato 0,20 mol/L, pH = 4,74



$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$4,74 = \underbrace{4,74}_{-\text{LogKa}} + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \begin{array}{l} \text{zero} \\ \nearrow \end{array}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Total}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

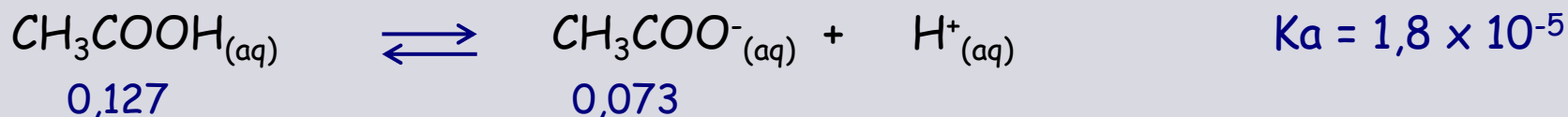
$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$$

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,74} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Relação entre pH e concentração do par ácido-base conjugado

➤ Tampão Ácido acético/acetato 0,20 mol/L, pH= 4,5



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- $4,50 = 4,74 + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
- $4,50 - 4,74 = \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
- $-0,24 = \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
- $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-0,24} = 0,576$

• $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,576[\text{CH}_3\text{COOH}]$ Eq. 1

Eq. 2

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,2 \rightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,2}{1,576} = 0,127 \quad e$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,2 - 0,127 = 0,0731$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,127 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad e \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0731 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Eq. 1 em
Eq. 2

Relação entre pH e concentração do par ácido-base conjugado

- 1 Litro de tampão Ácido acético/acetato 0,20 mol/L, pH = 4,74, adicionado de HCl 0,040 mol/L

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	+	$\text{H}^+_{(aq)}$	$+\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	
Início	0,100		0,100		$1,8 \times 10^{-5}$	-	-
Adição	-		-		-	0,040	0,040
Equilíbrio	0,140		0,060		?	-	0,047

Deslocamento de equilíbrio, princípio de Le Chatelier: efeito do íon comum

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} 1,8 \cdot 10^{-5} + \text{Log} \frac{0,060}{0,140}$$

$$\text{pH} = 4,74 - 0,37 = 4,37$$

- pH da solução resultante = 4,37
- Continua sendo um Tampão, pois pH está na faixa $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1,0$

Relação entre pH e concentração do par ácido-base conjugado

- 1 Litro de tampão Ácido acético/acetato 0,20 mol/L, pH = 4,74, adicionado de HCl 0,090 mol/L

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	+	$\text{H}^+_{(aq)}$	$+\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	
Início	0,100		0,100		$1,8 \times 10^{-5}$	-	-
Adição	-	$\leftarrow$	-		-	0,090	0,090
Equilíbrio	0,190		0,010		?	-	0,097

Deslocamento de equilíbrio, princípio de Le Chatelier: efeito do íon comum

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} 1,8 \cdot 10^{-5} + \text{Log} \frac{0,010}{0,190}$$

$$\text{pH} = 4,74 - 1,28 = 3,46$$

- pH da solução resultante = 3,46
- Solução não é mais Tampão, pois pH está fora da faixa $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1,0$

Relação entre pH e concentração do par ácido-base conjugado

- 1 Litro de tampão Ácido acético/acetato 0,20 mol/L, pH = 4,74, adicionado de NaOH 0,020 mol/L

	$\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}$	+	$\text{H}^+ \text{ (aq)}$	+ $\text{HO}^- \text{ (aq)}$ + $\text{Na}^+ \text{ (aq)}$	+ $\text{H}_2\text{O (l)}$
Início	0,100		0,100		$1,8 \times 10^{-5}$	-	-
Adição	-		-		-	0,020	-
Equilíb	0,080	$\rightarrow$	0,120		?	-	0,020

Deslocamento de equilíbrio, princípio de Le Chatelier: efeito da adição de HO^- , que reage com H^+ formando água. Equilíbrio desloca para direita

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

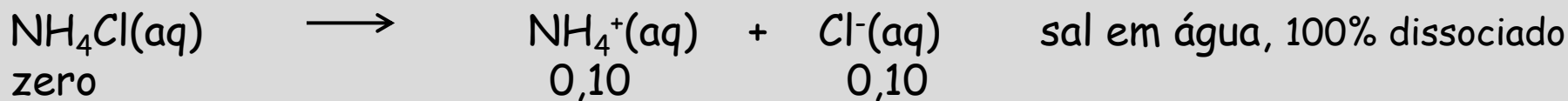
$$\text{pH} = -\text{Log} 1,8 \cdot 10^{-5} + \text{Log} \frac{0,120}{0,080}$$

$$\text{pH} = 4,74 + 0,176 = 4,92$$

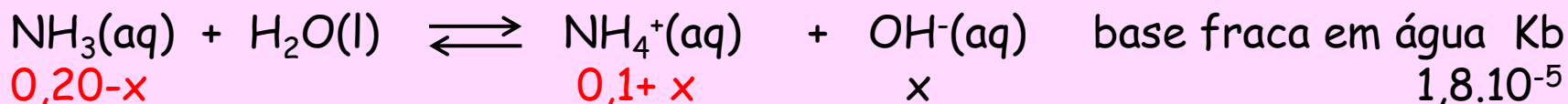
- pH da solução resultante = 4,92
- Solução continua Tampão, pois pH está na da faixa $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1,0$

- Calcular o pH da solução composta de uma mistura de solução 0,20 mol/L de NH_3 e solução 0,10 mol/L de NH_4Cl . Verificar se a solução resultante é um sistema tampão. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

- 1°. Montar as equações para ambas soluções em água



- 2°. Montar a equação resultante



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad k_b = \frac{(0,1)(x)}{0,2} \quad x = \frac{0,2}{0,1} 1,8 \cdot 10^{-5} = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log 3,6 \cdot 10^{-5} = 4,44$$

$$\text{pH} = 14 - 4,44 = 9,56$$

$C_i/K_b > 100$

- pOH da solução resultante = 4,44

- Solução é um sistema Tampão, pois pOH está na faixa $\text{pOH} = \text{p}k_b \pm 1,0$
 $\text{p}k_b = -\log 1,8 \times 10^{-5} = 4,74$

Ácido Maleio: H_2A

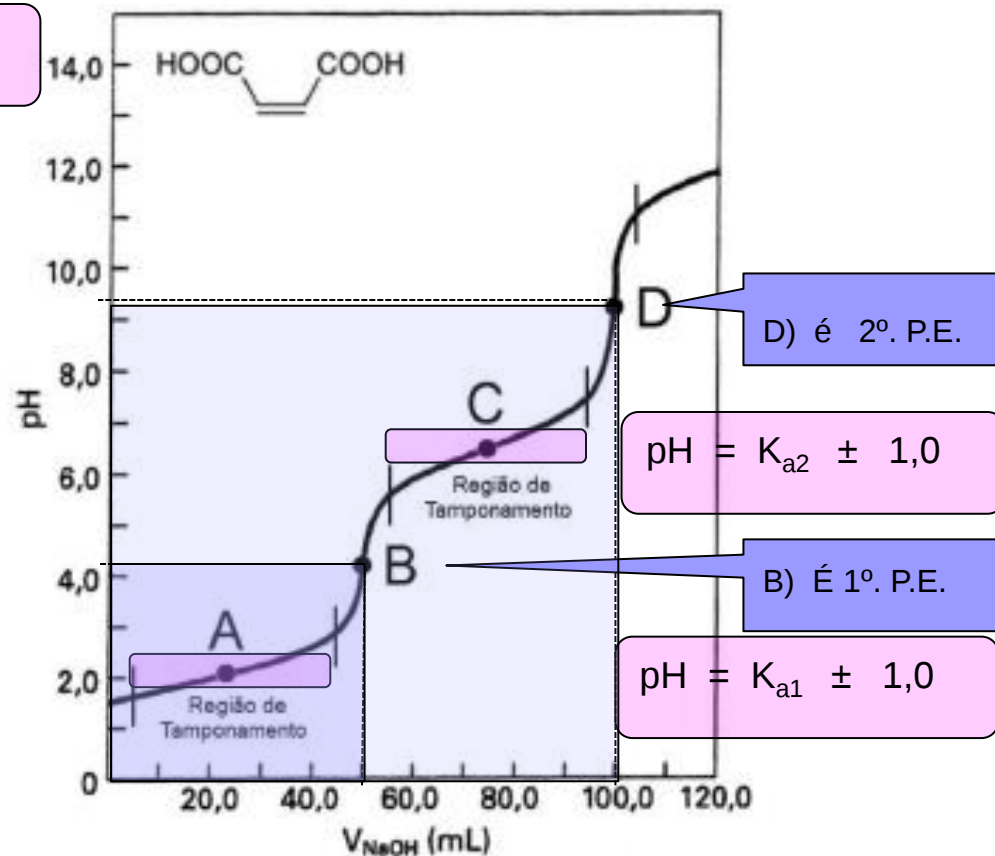
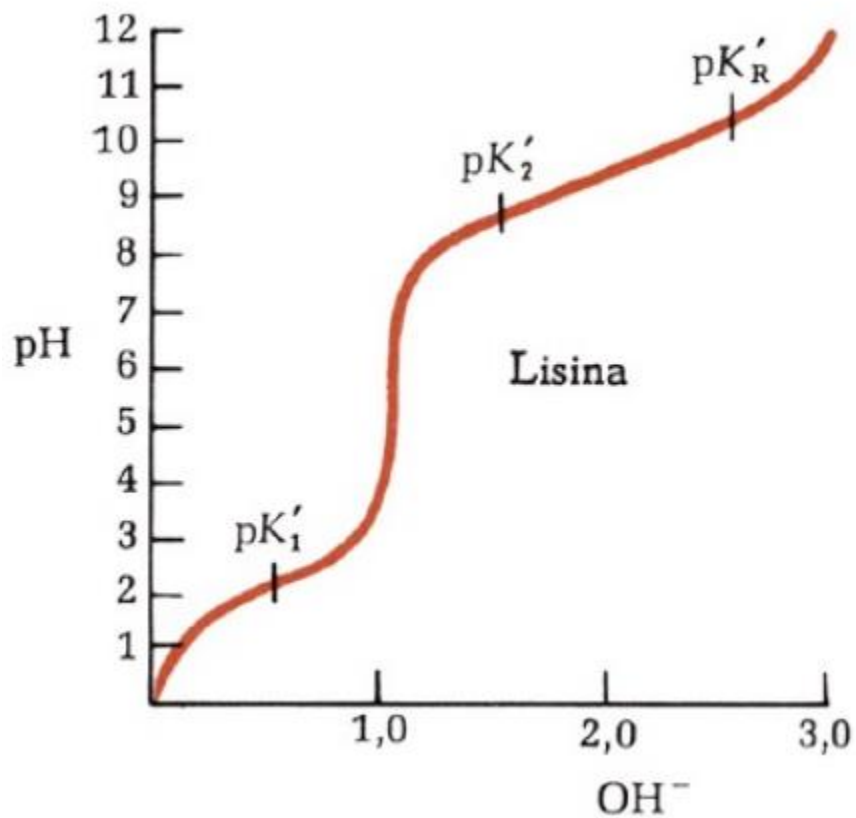


Figura 3. Curva de titulação do ácido maleico delimitando suas principais regiões de tamponamento e zonas de inflexão e mostrando a localização aproximada dos pontos de tamponamento máximo (A e C) e de equivalência (B e D) (Adaptado de Baccan, 2001)



A lisina possui 3 regiões de tamponamento pois possui 3 $K_a \rightarrow (pK_{a1}, pK_{a2} \text{ e } pK_{aR})$