

# Química Geral

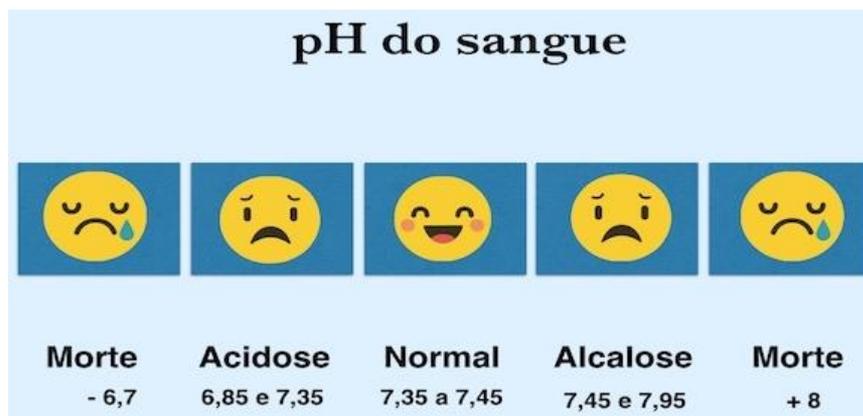
## Soluções tampão

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Uma solução tampão é uma solução de um **ácido fraco** (**base fraca**) na presença de concentrações comparáveis de **sais da sua base conjugada** (**ácido conjugado**) cujo valor de **pH não varia** com a adição de pequenas quantidades de ácido/base fortes!

Por que isso é importante? Exemplos:

- pH do sangue, 7,4, deve ser constante



## SOLUÇÃO TAMPÃO

Por que isso acontece?

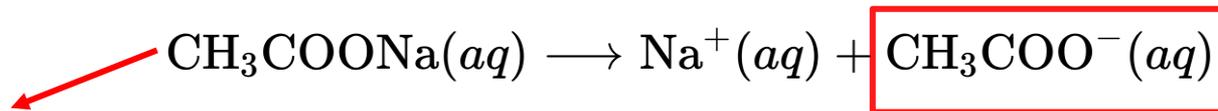
Imagine uma solução 0,08 M de ácido acético (**ácido fraco**)

← DESLOCA O EQUILÍBRIO - EFEITO DO ÍON COMUM



Como o ácido é fraco, precisamos usar a constante de equilíbrio para calcular a quantidade de íons acetato (**base conjugada**) presentes em solução e o seu pH. pH = 3.

O que aconteceria de adicionássemos 0,04 mols de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  nessa solução? O pH ficaria constante, aumentaria, ou baixaria?



←  
Eletrólito forte,  
totalmente dissociado

Portanto, devo considerar que a concentração de acetato em solução é igual ao valor adicionado de acetato de sódio

## SOLUÇÃO TAMPÃO

- O deslocamento de equilíbrio diminui a concentração de  $H^+$  proveniente da dissociação do ácido



- O próprio acetato é uma base e, como tal, reage com prótons em solução, contribuindo ainda mais para a diminuição na concentração de  $H^+$  em solução. (ATENÇÃO: essa contribuição é pequena, pois  $K_b$  é pequeno)



pH = 4,44 de uma solução de ácido acético na presença de acetato de sódio! O pH AUMENTOU!

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Fazendo as contas...calcule o pH de 1 L de uma solução 0,3M de ácido acético e 0,3M de acetato de sódio

Como o ácido é fraco, sua ionização contribui pouco para a concentração de acetato

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

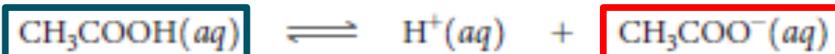
$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30 + x)}{0.30 - x}$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30)}{0.30}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = \boxed{4.74}$$

Como o acetato de sódio é um eletrólito forte, estará totalmente dissociado e será responsável pelo acetato presente em solução



Initial (M)	0.30	0	0.30
Change (M)	-x	+x	+x
Equilibrium (M)	(0.30 - x)	x	(0.30 + x)

Aproximação válida pois x é pequeno!

Expressão geral para o cálculo do pH de uma solução tampão

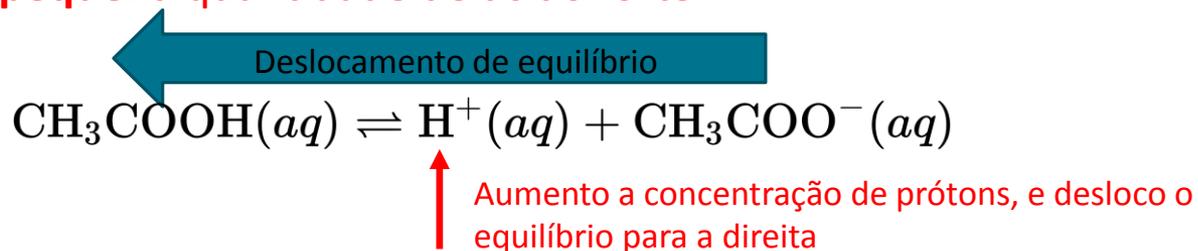
$$\boxed{[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}}$$

Se não houvesse a adição de acetato de sódio, o pH dessa solução seria 2,64

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Agora, como esse tampão funciona? Relembrando os equilíbrios envolvidos...

- Se adicionar uma **pequena** quantidade de ácido forte



Como é uma base, consumirá os prótons adicionados – A BASE CONJUGADA FUNCIONA COMO UM “RALO” DE PRÓTONS!!!

PORTANTO, OS DOIS EQUILÍBRIOS TRABALHARÃO NO SENTIDO DE DIMINUIR A QUANTIDADE DE PRÓTONS ADICIONADA, MANTENDO O **pH constante!!!!**

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Agora, como esse tampão funciona? Relembrando os equilíbrios envolvidos...

- Se adicionar uma **pequena** quantidade de base forte



PORTANTO, O EQUILÍBRIO DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO FRACO TRABALHARÁ NO SENTIDO DE DIMINUIR A QUANTIDADE DE ÍONS HIDROXILAS ADICIONADOS, MANTENDO O **pH constante!!!!**

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Uma solução tampão é uma solução de um **ácido fraco** (**base fraca**) na presença de concentrações comparáveis de **sais da sua base conjugada** (**ácido conjugado**) cujo valor de **pH não varia** com a adição de pequenas concentrações de ácido/base fortes!

- O ÁCIDO FRACO FUNCIONA COMO UMA FONTE DE PRÓTONS QUE NÃO DEIXA O pH VARIAR COM ADIÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE BASE FORTE
  - A BASE CONJUGADA FUNCIONA COMO UM RALO PARA O PRÓTONS QUE NÃO DEIXA O pH VARIAR COM ADIÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE ÁCIDO FORTE
1. TAMPÕES ÁCIDOS: soluções preparadas com ácido fraco/base conjugada que resultam em pHs < 7 (exemplo: tampão ácido acético/acetato de sódio)
  2. TAMPÕES BÁSICOS: soluções preparadas com base fraca/ácido conjugado que resultam em pHs > 7 (exemplo: tampão amônia/cloreto de amônio)

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Fazendo as contas...todas as vezes que eu usar essa expressão, preciso construir uma tabela de equilíbrio

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Como estamos habituados a trabalhar com pH e pK, e se aplicássemos -log na expressão acima?

$$-\log[\text{H}^+] = -\log\left(K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}\right) = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

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

**Nunca podem esquecer que se trata de um par ácido/base conjugados!!!**

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

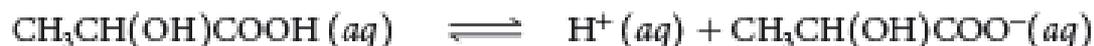
**Equação de Henderson–Hasselbalch**

Sua validade está condicionada ao fato de que podemos 'desconsiderar' a variação na concentração do ácido e da base conjugada originados nos equilíbrios ( $x$  da tabela de equilíbrio)

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Exemplos: calcule o pH de uma solução tampão 0,12 M de ácido láctico e 0,10 M de lactato de sódio ( $K_a = 1,4 \times 10^{-4}$ ).

Usando tabela de equilíbrio:



Initial (M)	0.12	0	0.10
Change (M)	-x	+x	+x
Equilibrium (M)	(0.12 - x)	x	(0.10 + x)

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = \frac{x(0.10 + x)}{0.12 - x}$$

Usando a equação de Henderson-Hasselbalch

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{x(0.10)}{0.12}$$

$$[\text{H}^+] = x = \left(\frac{0.12}{0.10}\right)(1.4 \times 10^{-4}) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.7 \times 10^{-4}) = 3.77$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]} = 3.85 + \log \left( \frac{0.10}{0.12} \right) \\ &= 3.85 + (-0.08) = 3.77 \end{aligned}$$

## FAIXA DE pH DO TAMPÃO

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

Equação de Henderson–Hasselbalch

Reparem uma coisa sobre essa equação...

Quando o tampão é feito com concentrações equimolares do ácido e de sal da base conjugada, seu pH é igual o  $\text{p}K_a$  do respectivo ácido...

FATO IMPORTANTE: quando necessitamos de um tampão para um pH específico, escolhemos o mesmo pelo valor do  $\text{p}K_a$  do ácido fraco.

REPAREM: se a concentração de um dos componentes do tampão for até 10 vezes maior que a do outro  $\rightarrow$   $[\text{base}] = 10[\text{ácido}]$  ou  $[\text{ácido}] = 10[\text{base}]$

**ESSA É CONSIDERADA A FAIXA TAMPONANTE  
SE O pH VARIAR MAIS DO QUE UMA UNIDADE, O TAMPÃO NÃO  
ESTÁ MAIS FUNCIONADO**



$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

## CAPACIDADE DO TAMPÃO

A capacidade do tampão se refere à quantidade de ácido e de base que um tampão pode neutralizar ANTES do pH começar a variar significativamente.

\*Portanto, depende da quantidade de ácido/base e sal utilizados para preparar o tampão

Exemplo:

O pH de um tampão 0,1 M ácido acético/0,1 M acetato de sódio é IGUAL ao pH de um tampão 1 M ácido acético/ 1 M acetato de sódio. Mas a **capacidade tamponante da segunda é maior!**



Há mais material disponível (ácido/ base fraca para reagir com os ácido/base forte adicionado)

## FUNCIONAMENTO DO TAMPÃO (1) – ADIÇÃO DE ÁCIDO FORTE

A adição de uma *pequena quantidade* de ácido forte ( $H^+$ ) faz duas coisa em solução tamponada:

- Desloca o equilíbrio de ionização do ácido fraco HA que compõe o tampão. Portanto, o ácido componente do tampão não contribui significativamente para a concentração de  $[H^+]$  da solução resultante. **[HA] aumenta**
- Reage com a base conjugada  $A^-$  que compõe o tampão, fazendo variar sua concentração. **[ $A^-$ ] diminui**

A sacada aqui é perceber que, enquanto o tampão está funcionando, a quantidade dos componentes do próprio tampão é maior do que a quantidade de ácido forte adicionado e, portanto, esse será **integralmente consumido na reação de neutralização** com a base do tampão! **Por isso o pH não deve variar!!!!**

Como o pH do tampão depende desses dois equilíbrios que foram deslocados, preciso recalcular as concentrações do par ácido/base conjugada

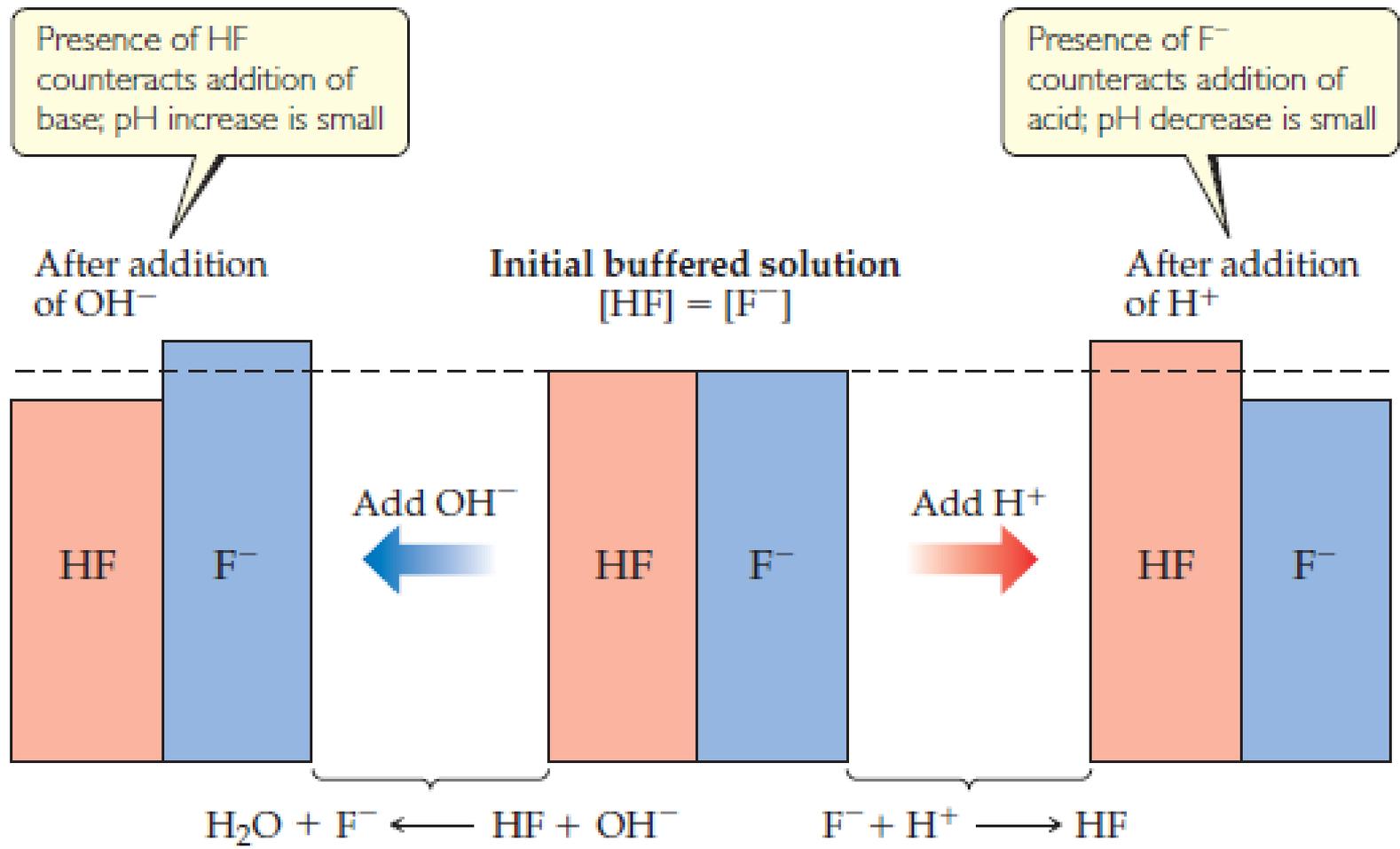
## FUNCIONAMENTO DO TAMPÃO (2) – ADIÇÃO DE BASE FORTE

A adição de uma *pequena quantidade* de base forte ( $\text{OH}^-$ ) faz duas coisa em solução tamponada:

- Desloca o equilíbrio de ionização do ácido fraco HA que compõe o tampão, pois reage com os prótons da sua dissociação. **[HA] diminui.**
- O aumento da ionização de HA gera mais  $\text{A}^-$ . **[A<sup>-</sup>] aumenta**

A sacada aqui é perceber que, enquanto o tampão está funcionando, a quantidade dos componentes do próprio tampão é maior do que a quantidade de base forte adicionada e, portanto, essa será **integralmente consumida na reação de neutralização** com o ácido do tampão! **Por isso o pH não deve variar!!!!**

Como o pH do tampão depende desses dois equilíbrios que foram deslocados, preciso recalcular as concentrações do par ácido/base conjugada



## VARIAÇÃO DO pH DO TAMPÃO COM ADIÇÃO DE BASE FORTE

Usando o mesmo tampão do slide 5...a 1 L de um tampão 0,3M de ácido acético e 0,3M de acetato de sódio (pH = 4,74) adicionou-se 5,0 mL de solução 4,0 M de NaOH. Calcule o pH da solução.

5 mL de sol. 4M  $\rightarrow$  0,020 mols de OH<sup>-</sup>; 1L de sol. 0,3M de tampão  $\rightarrow$  0,3 mols de ácido acético e acetato de sódio



Before reaction (mol)	0.300	0.020	—	0.300
Change (limiting reactant) (mol)	-0.020	-0.020	—	+0.020
After reaction (mol)	0.280	0	—	0.320

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.320 \text{ mol}/1.005 \text{ L}}{0.280 \text{ mol}/1.005 \text{ L}} = 4.80$$

$$[\text{OH}^-] = 0.020 \text{ mol}/1.005 \text{ L} = 0.020 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0.020) = +1.70$$

$$\text{pH} = 14 - (+1.70) = 12.30$$