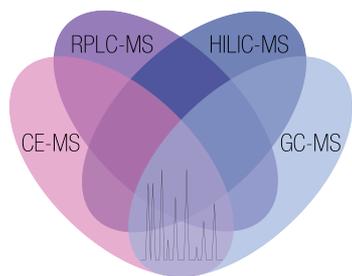

EQUILÍBRIOS QUÍMICOS EM MEIO AQUOSO I

Marina F.M.Tavares
marina.tavares@usp.br



EQUILÍBRIO QUÍMICO - *sumário*

A. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS

- ELETRÓLITOS
- ÁCIDOS & BASES
- ESPÉCIES ANFIPRÓTICAS
- AUTO-PROTÓLISE
- FORÇA DE ÁCIDOS & BASES

B. EQUILÍBRIO QUÍMICO

- CONSTANTES DE EQUILÍBRIO
- TIPOS DE EQUILÍBRIO
- PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA
- CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO ÁCIDO-BASE

EQUILÍBRIO QUÍMICO - *sumário*

C. SOLUÇÕES TAMPÃO

- CÁLCULOS DE pH
- PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES TAMPÃO
- CAPACIDADE TAMPONANTE
- PREPARO DE SOLUÇÕES TAMPÃO

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS

MÓDULO A

ELETRÓLITOS

ELETRÓLITOS são solutos que formam íons quando dissolvidos em água (ou outros solventes), produzindo soluções que conduzem eletricidade.

- **eletrólitos fortes:** ionizam *completamente* em um dado solvente
- **eletrólitos fracos:** ionizam *parcialmente* em um dado solvente

ELETRÓLITOS – *classificação*

ELETRÓLITO FORTE

- vários ácidos inorgânicos:
 H_2SO_4^* , HCl , HI , HBr , HClO_3 ,
 HBrO_3
- hidróxidos alcalinos e
alcalino-terrosos
- vários sais

ELETRÓLITO FRACO

- vários ácidos inorgânicos:
 H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_2S ,
 H_2SO_3
- diversos ácidos orgânicos
- amônia e várias bases
orgânicas
- haletos, cianetos, e
tiocianatos de Hg(II) , Zn(II) , e
 Cd(II)

*primeira dissociação a HSO_4^-

ÁCIDOS & BASES – *teoria de Arrhenius*

Svante August ARRHENIUS

(1859–1927, Estocolmo, Suécia)

químico sueco



Em **1903**,

recebe o *prêmio Nobel de Química*, em reconhecimento pelos serviços extraordinários concedidos ao avanço da Química pela sua teoria eletrolítica da dissociação.

- **ÁCIDOS de Arrhenius: *liberam H^+*** em solução aquosa
- **BASES de Arrhenius: *liberam OH^-*** em solução aquosa

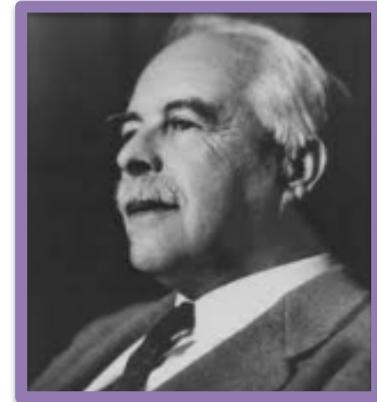
ÁCIDOS & BASES – *teoria de Lewis*

Gilbert Newton LEWIS

(1875–1946*, Weymouth, MA, EUA)

físico-químico norte-americano

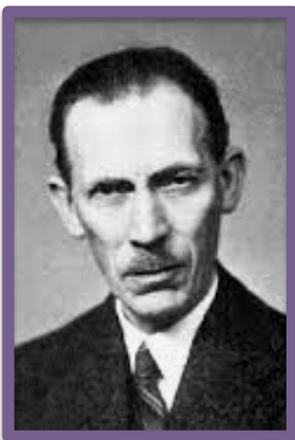
* foi encontrado morto em seu laboratório em Berkeley, onde trabalhava com cianeto...suicídio???



Em **1916**, estuda ligações químicas em compostos orgânicos e postula compartilhamento de um par de elétrons por dois átomos; desses estudos é derivado o conceito ácido-base:

- **ÁCIDOS de Lewis:** toda espécie química capaz de *receber um par de elétrons*
- **BASES de Lewis:** toda espécie química capaz de *doar um par de elétrons*

ÁCIDOS & BASES – *teoria de Brønsted-Lowry*



Johannes Nicolaus BRØNSTED

(1879-1947, Varde, Dinamarca)

físico-químico dinamarquês &

Thomas Martin LOWRY

(1874-1936, Bradford, Inglaterra)

físico-químico britânico



Em **1923**, independentemente, desenvolveram a teoria do comportamento ácido-base:

- **ÁCIDOS:** são *doadores de próton*
- **BASES:** são *receptores/aceptores de próton*

- *para uma espécie se comportar como ácido, um receptor de próton (base) precisa estar presente e vice-versa*

ÁCIDOS & BASES CONJUGADOS

Conceito importante que resulta da teoria de Brønsted-Lowry:

- a entidade produzida quando um ácido libera um próton é um aceptor de próton em potencial (*base conjugada*)



ácido₁ e **base**₁ formam um par ácido/base conjugada

- da mesma forma, cada base ao aceitar um próton produz um *ácido conjugado*:



base₂ e **ácido**₂ formam um par base/ácido conjugado

ÁCIDOS & BASES CONJUGADOS

- quando os dois processos são combinados temos uma **REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO**:

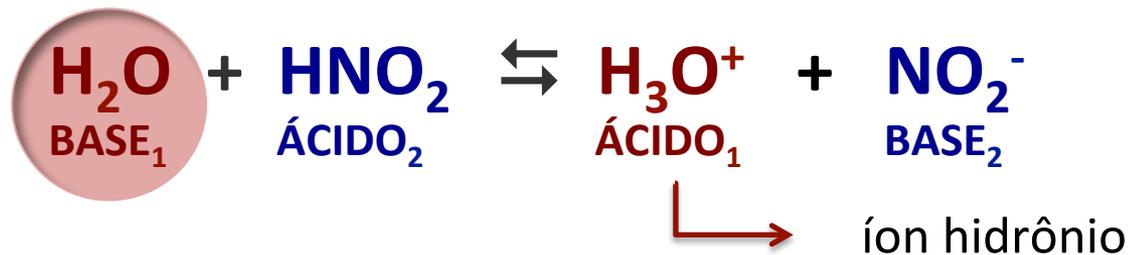


ÁCIDOS & BASES CONJUGADOS

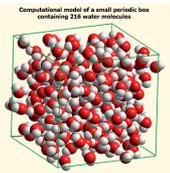
- vários *solventes* atuam como doadores ou aceptores de próton e induzem um comportamento ácido ou básico aos solutos que estão dissolvidos no meio:



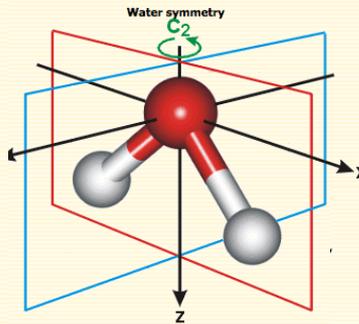
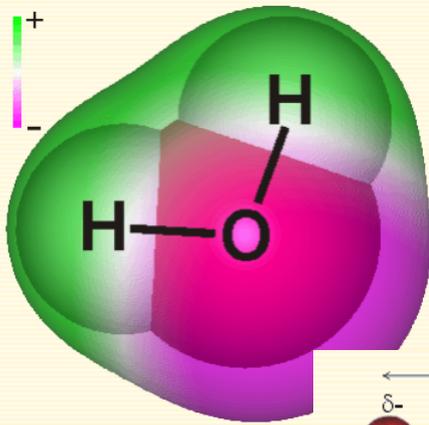
- a *água* pode também agir como acceptor de próton:



H₂O – estrutura & propriedades



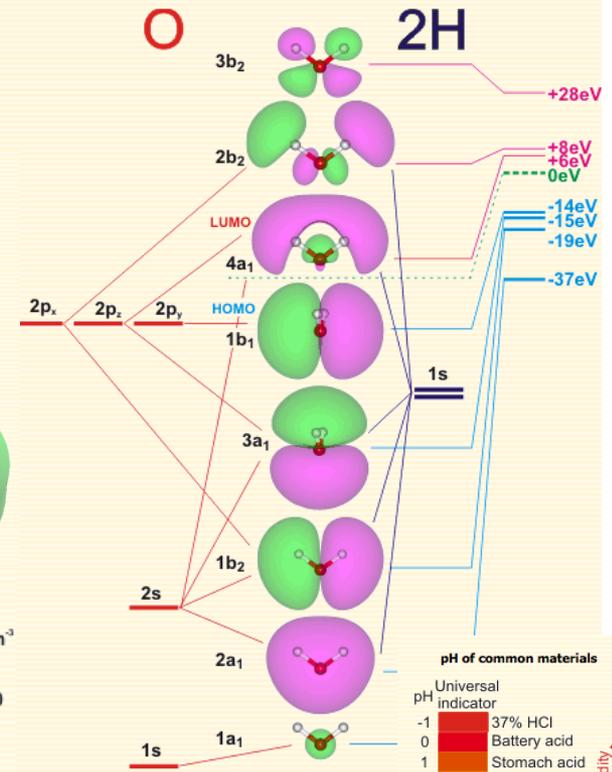
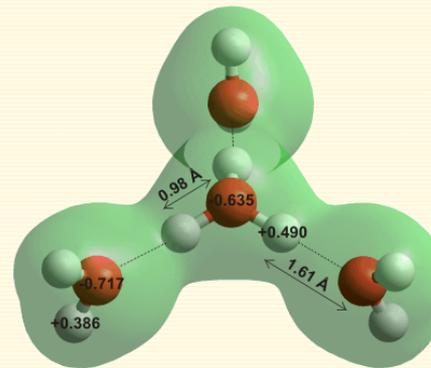
Approximate shape and charge distribution of water



Molecular Orbitals for Water (H₂O)

The five occupied and the lowest three unoccupied molecular orbitals of the isolated molecule

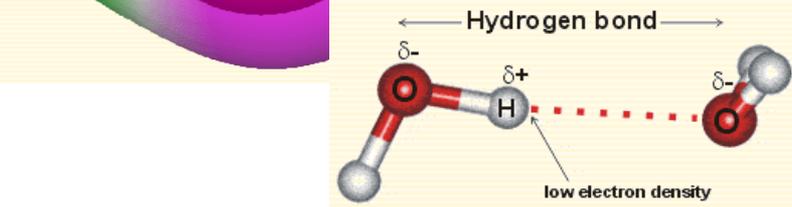
H₃O⁺·3(H₂O) hydrated oxonium ion



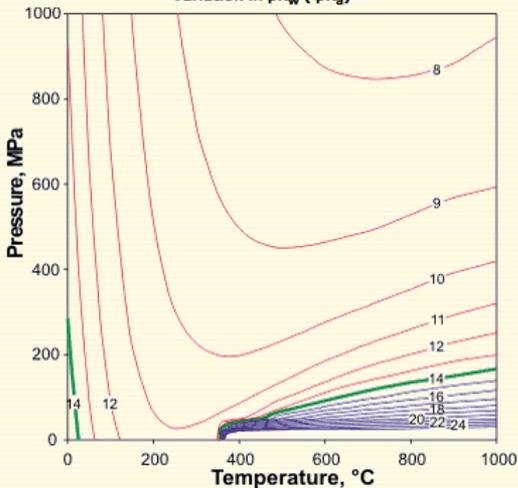
pH of common materials

Universal indicator	pH	Material
15	15	Saturated NaOH
14	14	1 M NaOH
13	13	Oven cleaner
12	12	Bleach
11	11	Ammonia
10	10	Hand soap
9	9	Baking soda
8	8	Sea water
7	7	Pure water
6	6	Saliva
5	5	Black coffee
4	4	Tomato Juice
3	3	Orange juice
2	2	Lemon juice
1	1	Stomach acid
0	0	Battery acid
-1	-1	37% HCl

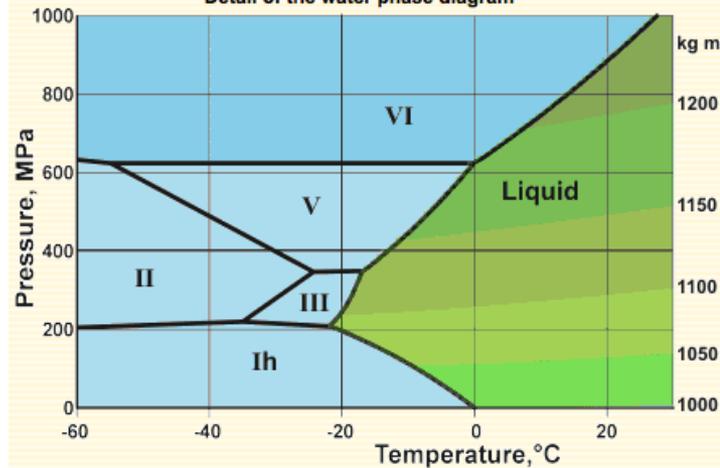
↑ Increasing acidity
↓ Decreasing acidity



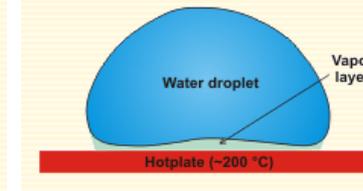
Variation in pK_w (pK_a)



Detail of the water phase diagram



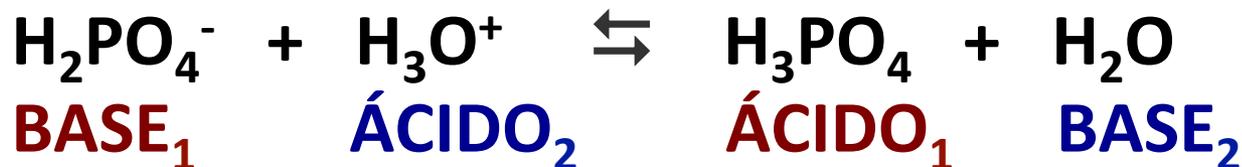
The Leidenfrost effect



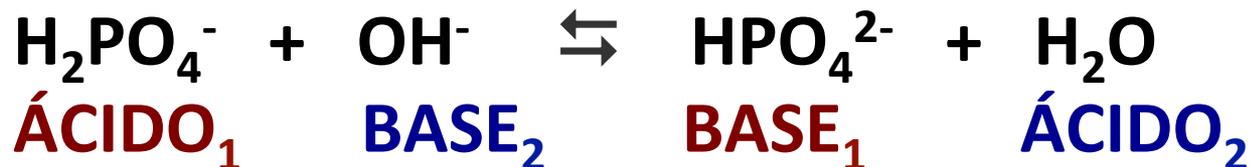
ESPÉCIES ANFIPRÓTICAS

alguns solutos apresentam propriedades ácidas e básicas simultaneamente

Exemplo: H_2PO_4^- que se comporta como **base** na presença de um doador de próton, como o H_3O^+

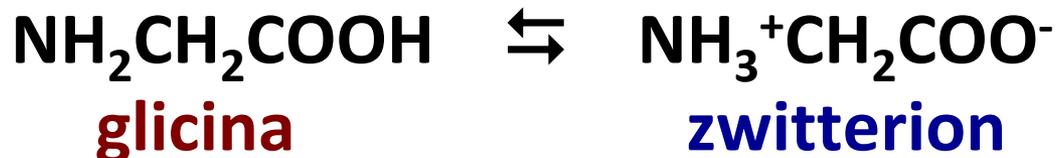


ou como **ácido** na presença de um aceptor de próton como o OH^-

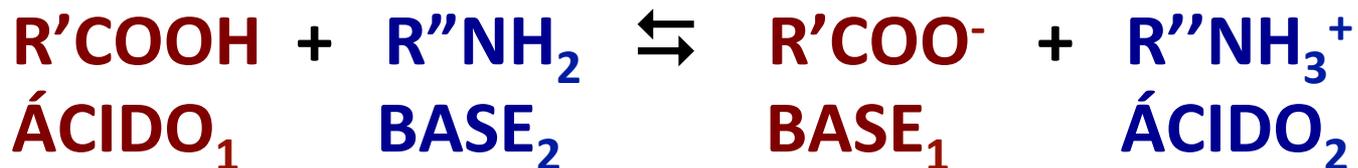


ESPÉCIES ANFIPRÓTICAS

- **aminoácidos** são uma classe importante de compostos anfipróticos, que possuem grupos funcionais com caráter de ácido fraco (terminal ácido carboxílico) e de base fraca (terminal amino) na mesma estrutura:



- a reação é análoga a de um ácido carboxílico com amina:



SOLVENTES ANFIPRÓTICOS

ÁGUA é um exemplo clássico de **solvente anfiprótico**, que pode atuar tanto como **ácido**:



quanto como **base**:



dependendo do soluto.

SOLVENTES ANFIPRÓTICOS

Outros solventes anfipróticos comuns são: **metanol**, **etanol** e **ácido acético glacial**.

Semelhante à água, temos **METANOL** atuando com ácido:

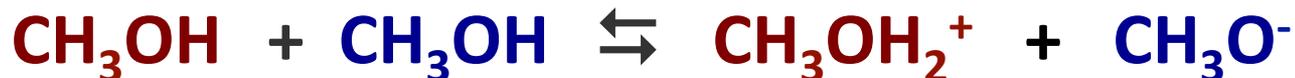


ou atuando como base:



AUTOPROTÓLISE

Solventes anfipróticos sofrem **auto-ionização** ou **autoprotólise**, formando um par de espécies iônicas:



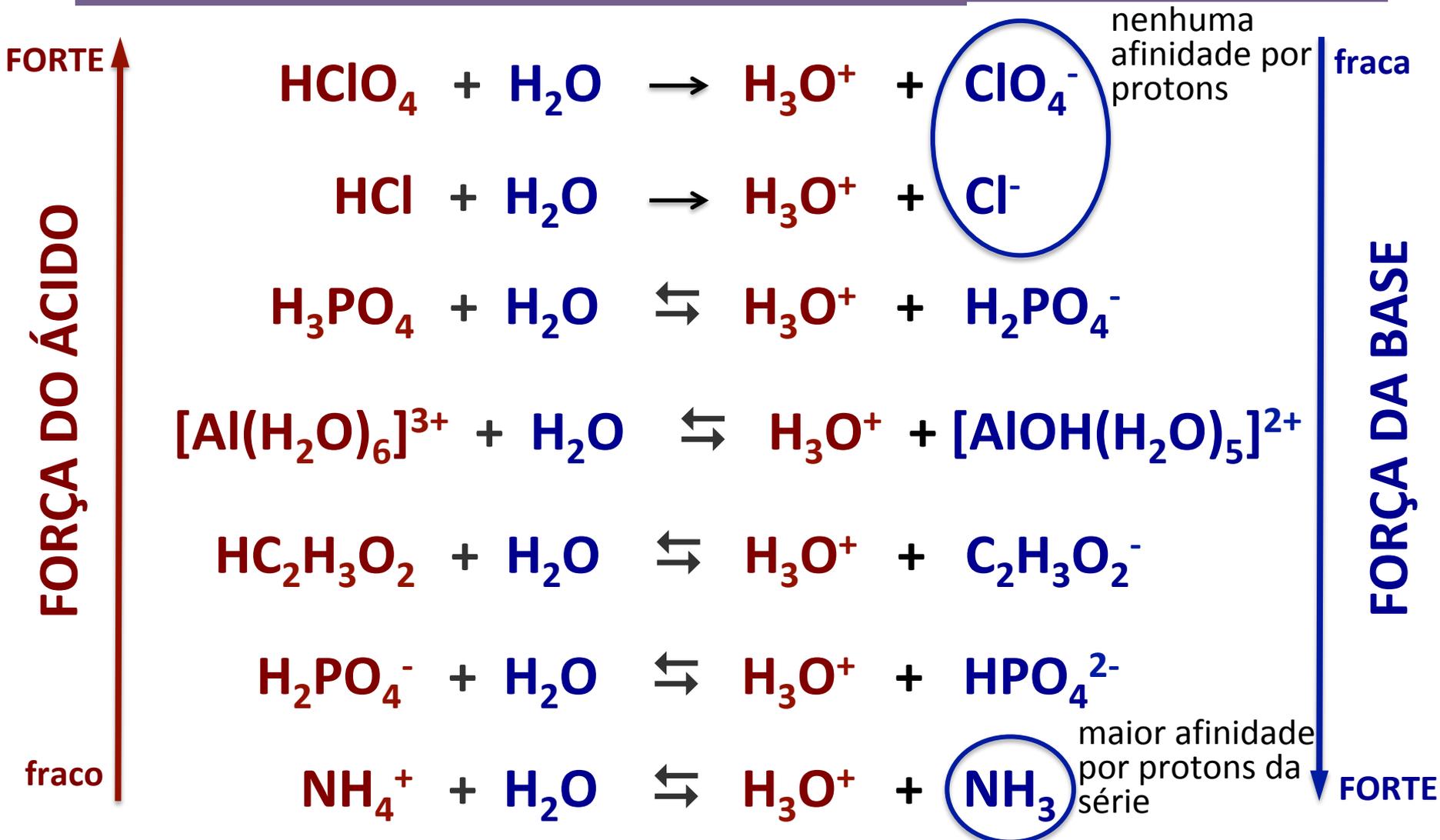
- a extensão do processo de autoprotólise da água é pequena a temperatura ambiente: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

ÁCIDOS FORTES COMUNS: HCl, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄ (1o. proton); HBr, HI, e o ácido sulfônico orgânico, RSO₃H

BASES FORTES COMUNS: NaOH, KOH, Ba(OH)₂, hidróxido de amônio quaternário, R₄NOH, onde R é um grupo alquila como CH₃ ou C₂H₅

FORÇA DE ÁCIDOS E BASES



ÁCIDO MAIS FRACO FORMA A BASE-CONJUGADA MAIS FORTE

FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

ácidos fortes: reação de dissociação com o solvente é completa



FORTE

FORÇA DO ÁCIDO

fraco

fraca

FORÇA DA BASE

FORTE

ácidos podem ser
neutros, negativos
ou positivos

FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

A tendência de um **SOLVENTE** em aceitar ou doar próton determina a **FORÇA** do soluto ácido ou básico dissolvido nele.

Exemplo:

HClO₄ e **HCl** são os ácidos mais fortes em **ÁGUA**; se **ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL** (acceptor de próton mais fraco que a água) for usado como solvente, nenhum dos ácidos sofre dissociação completa.



FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

- mas o ácido perclórico é mais forte que o ácido clorídrico em ácido acético glacial; dissociação é 5000 vezes maior
- ácido acético glacial age como **SOLVENTE DIFERENCIADOR**, revelando a acidez dos dois ácidos, enquanto que a água age como **SOLVENTE NIVELADOR**, ou seja os dois ácidos estão completamente dissociados; a água também é um solvente nivelador para o ácido nítrico
- efeito diferenciador e nivelador também existe para bases

FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

- **SOLVENTE DIFERENCIADOR:** vários ácidos dissociam em diferentes graus e, portanto, exibem diferentes forças
- **SOLVENTE NIVELADOR:** vários ácidos estão completamente dissociados e, portanto, exibem a mesma força

EQUILÍBRIO QUÍMICO

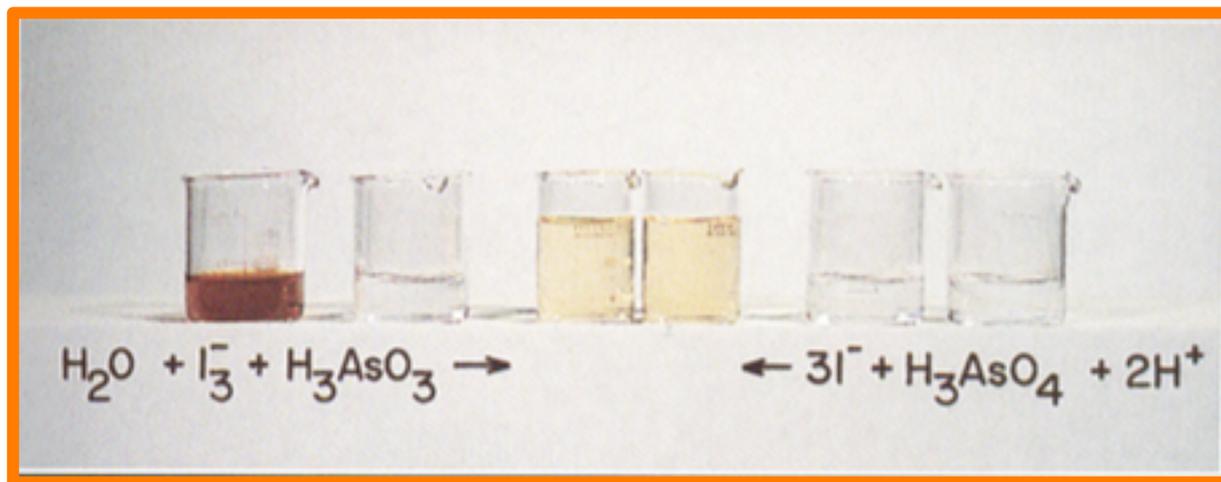
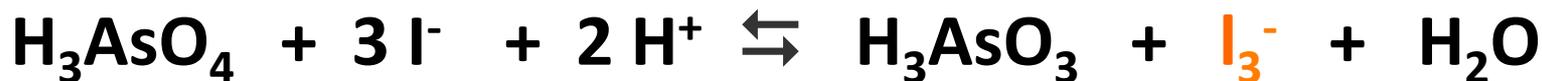
MÓDULO B

Marina F.M.Tavares

2023

EQUILÍBRIO QUÍMICO

- reações químicas nunca resultam na completa conversão dos reagentes em produtos
- elas procedem até atingir um estado de equilíbrio



EQUILÍBRIO QUÍMICO

- a posição do equilíbrio é independente da rota tomada para que o equilíbrio seja atingido
- a relação entre as concentrações no equilíbrio pode ser alterada em função de uma ***perturbação*** aplicada ao sistema
- ***perturbação***: mudanças de temperatura, pressão (gás), ou concentração total do reagente ou produto

EQUILÍBRIO QUÍMICO

PRINCÍPIO DE Le CHATELIER

- posição do equilíbrio sempre se altera no sentido de minimizar o efeito da perturbação aplicada ao sistema



EFEITO DA AÇÃO DAS MASSAS

- representa o deslocamento na posição do equilíbrio provocada pelo adição do reagente
- cor do triiodeto se intensifica na nova condição de equilíbrio
- no equilíbrio, **velocidades da reação** direta e inversa são idênticas

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO



$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x}$$

- W, X são reagentes; Y, Z são produtos
- [] representam **concentrações molares** se a espécie é um soluto dissolvido, ou **pressões parciais**, se a espécie é um gás
- se uma ou mais espécies forem um **líquido puro**, um **sólido puro** ou **solvente** em excesso, o termo é cancelado

TIPOS DE EQUILÍBRIO

TIPO DE EQUILÍBRIO	NOME & SÍMBOLO	EXEMPLO TÍPICO	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO
DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA	PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA, K_w	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
EQUILÍBRIO HETEROGÊNEO ENTRE UMA SUBS. PCO SOLÚVEL E SEUS ÍONS NUMA SOL. SATURADA	PRODUTO DE SOLUBILIDADE, K_{ps}	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$
DISSOCIAÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO OU BASE	CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO, K_a ou K_b (hidrólise)	$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$ $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$	$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$ $K_b = \frac{[\text{HAc}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$
FORMAÇÃO DE UM ÍON COMPLEXO	CONSTANTE DE FORMAÇÃO, K^f ou β (sucessiva ou global)	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{CN}^-]^4}$
EQUILÍBRIO DE OXI-REDUÇÃO	K_{redox}	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$
EQUILÍBRIO DE DISTRIBUIÇÃO DE UM SOLUTO ENTRE DOIS SOLVENTES IMISCÍVEIS	K_d ou P	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{org})$	$K_d = [\text{I}_2]_{\text{org}} / [\text{I}_2]_{\text{aq}}$

HAc, ácido acético

FUNÇÃO p

- é o logaritmo negativo (base 10) do valor a ser calculado
- usado para expressar grandezas que variam em amplas faixas de magnitude

$$p\ x = -\log x$$

Exemplos: pH, pCa, pAg, pK_a, pK_w

EXEMPLO 1 – *calcule a função p*

a) Do produto iônico da água

$$pK_w = -\log K_w = -\log (1,00 \times 10^{-14}) = 14,0$$

b) Dos íons numa solução de $2,00 \times 10^{-3}$ mol/L de NaCl contendo $5,40 \times 10^{-4}$ mol/L HCl

$$pH = -\log [H^+] = -\log (5,40 \times 10^{-4}) = 3,27$$

$$pNa = -\log [Na^+] = -\log (2,00 \times 10^{-3}) = 2,70$$

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log (2,00 \times 10^{-3} + 5,40 \times 10^{-4}) = 2,60$$

EXEMPLO 2 – *função p*

c) Calcule a concentração molar de Ag^+ em uma solução que tem um $\text{pAg} = 6,372$

$$\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+] = \text{antilog} [\text{Ag}^+] = 6,372$$

$$= \log (1/[\text{Ag}^+]) = 6,372$$

$$1/[\text{Ag}^+] = 10^{6,372}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4,25 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA – K_w



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

- a concentração da água em soluções diluídas é enorme quando comparada às concentrações de H_3O^+ e OH^-

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

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

- K_w é o produto iônico da água

TEMPERATURA, °C	K_w
0	$0,114 \times 10^{-14}$
25	$1,01 \times 10^{-14}$
50	$5,47 \times 10^{-14}$
100	49×10^{-14}

PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA – K_w

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} = 55,6 \text{ mol/L}$$

- supor adição de 0,10 mols HCl em 1 L de solução
- na água existe 10^{-7} mol/L OH^- para consumir o ácido adicionado, formando H_2O

Nova concentração de água seria:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} + 1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol OH}^-}{\text{L H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol OH}^-} \cong 55,6 \text{ mol/L}$$

PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA – K_w

A porcentagem de variação da concentração da água:

$$\frac{10^{-7} \text{ mol/L}}{55,6 \text{ mol/L}} \times 100 = 2 \times 10^{-7} \%$$

que é desprezível.

Portanto:

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K (55,6)^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA – pK_w

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$- \log K_w = (- \log [H_3O^+]) + (- \log [OH^-])$$

$$pK_w = pH + pOH$$

- a 25 °C, $pK_w = 14,0$

EXEMPLO 3

Calcule as concentração dos íons hidrônio e hidróxido na água pura a 25 °C e 100 °C.

- uma vez que os íons hidrônio e hidróxido são formados pela dissociação da água, suas concentrações são idênticas

Portanto:

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

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2$$

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

A 25 °C:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

A 100 °C:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO 4

Calcule a concentração dos íons hidrônio e hidróxido numa solução aquosa de NaOH a 0,200 mol/L, a 25 °C.

$$[\text{OH}^-] = 0,200 + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

contribuição da dissociação da água é pequena comparada à concentração analítica do NaOH

Portanto: $[\text{OH}^-] \cong 0,200 \text{ mol/L}$

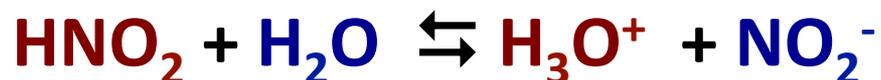
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{0,200} = 5,00 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

Observe que a aproximação é válida:

$$[\text{OH}^-] = 0,200 + 5,00 \times 10^{-14} \cong 0,200 \text{ mol/L}$$

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO ÁCIDO-BASE

Quando um ácido fraco ou uma base fraca se dissolvem em água, ocorre uma dissociação parcial:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

onde K_a é a **constante de dissociação do ácido** para o **ácido nitroso**



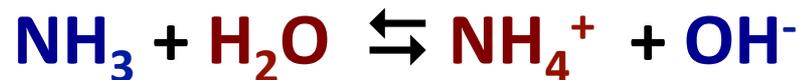
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

onde K_b é a **constante de dissociação da base** para a **amônia**

Observe que a concentração de água não aparece nas expressões de K_a e K_b ; ela está incorporada nas constantes.

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO PARA PARES ÁCIDO-BASE CONJUGADA

Considere a dissociação da base amônia e seu ácido conjugado, o íon amônio:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Se multiplicarmos:

$$K_a K_b = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

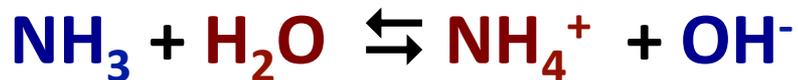
Portanto: $K_w = K_a K_b$

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO PARA PARES ÁCIDO-BASE CONJUGADA

- muitas compilações de constantes de dissociação ácido-base listam apenas o K_a ; cálculo de K_b é simples e se baseia na expressão:

$$K_w = K_a K_b$$

Para calcular o K_b da amônia, encontraremos o valor de K_a para o ácido conjugado, o íon amônio ($K_a = 5,70 \times 10^{-10}$):



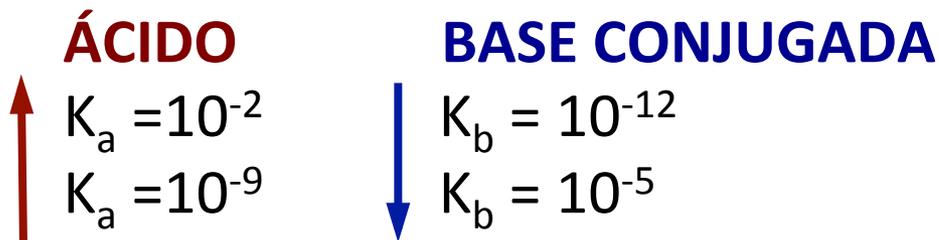
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,70 \times 10^{-10}}$$

$$K_b = 1,75 \times 10^{-5}$$

PARES ÁCIDO-BASE CONJUGADA – *forças relativas*

$$K_w = K_a K_b$$

- à medida que o ácido de um par ácido-base conjugada se torna mais fraco, sua base conjugada se torna mais forte e vice-versa

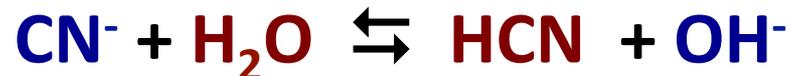


CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO PARA PARES ÁCIDO-BASE CONJUGADA

EXEMPLO

$$K_w = K_a K_b$$

Qual o valor de K_b para o equilíbrio:



- ácido cianídrico é um ácido fraco, $K_a = 6,2 \times 10^{-10}$

$$K_b = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{6,20 \times 10^{-10}}$$

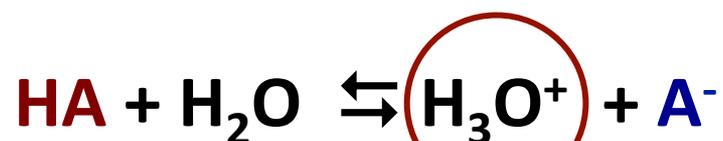
$$K_b = 1,61 \times 10^{-5}$$



SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS –

concentração de H_3O^+

Na dissolução de um ácido fraco, dois equilíbrios são estabelecidos:



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



$$K_w = [H_3O^+] [OH^-]$$

- geralmente os íons hidrônio gerados na primeira reação suprimem a dissociação da água
- a contribuição do segundo equilíbrio para a geração de íons hidrônio é desprezível

Portanto: $[A^-] \approx [H_3O^+]$

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS –

concentração de H_3O^+

A soma das **concentrações de equilíbrio** (representada por []) do ácido fraco e sua base conjugada são sempre iguais à **concentração analítica** (C) do ácido:

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

sendo $[A^-] \cong [H_3O^+]$

$$C_{HA} = [HA] + [H_3O^+]$$

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

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_{HA} = 0$$

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS – *concentração de H_3O^+*

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_{HA} = 0$$

- a solução positiva para a equação quadrática é:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4K_a C_{HA}}}{2}$$

**colocar na
lousa*

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS –

concentração de H_3O^+

- uma solução alternativa envolve uso de aproximações:

$$C_{HA} \gg [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]}$$

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

**colocar na lousa*

- a grandeza do erro introduzida por essa aproximação aumenta à medida que a **concentração molar** do ácido fraco se torna **menor** e sua **constante de dissociação** se torna **maior**

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS – erro

no cálculo de H_3O^+

Aprox.: $C_{HA} \gg [H_3O^+]$

K_a	C_{HA}	$[H_3O^+]$ com aprox.	$[H_3O^+]$ com eq. quadr.	ERRO %
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$0,92 \times 10^{-3}$	244
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$0,62 \times 10^{-2}$	61
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$	17
$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$0,62 \times 10^{-4}$	61
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$	17
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$0,95 \times 10^{-3}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	1,6
$1,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	17
	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$0,95 \times 10^{-5}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$9,95 \times 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$3,16 \times 10^{-4}$	0,0

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS – erro

no cálculo de H_3O^+

Aprox.: $C_{HA} \gg [H_3O^+]$

K_a	C_{HA}	$[H_3O^+]$ com aprox.	$[H_3O^+]$ com eq. quadr.	ERRO %
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$0,92 \times 10^{-3}$	244
	$1,00 \times 10^{-2}$			61
	$1,00 \times 10^{-1}$			17
$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$0,62 \times 10^{-4}$	61
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$	17
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$0,95 \times 10^{-3}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	1,6
$1,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	17
	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$0,95 \times 10^{-5}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$9,95 \times 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$3,16 \times 10^{-4}$	0,0

erro aumenta qdo C_{HA} diminui

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS – erro

no cálculo de H_3O^+

Aprox.: $C_{HA} \gg [H_3O^+]$

K_a	C_{HA}	$[H_3O^+]$ com aprox.	$[H_3O^+]$ com eq. quadr.	ERRO %
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$0,92 \times 10^{-3}$	244
	$1,00 \times 10^{-2}$			61
	$1,00 \times 10^{-1}$			17
$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$0,62 \times 10^{-4}$	61
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$	17
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$0,95 \times 10^{-3}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	1,6
$1,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	17
	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$0,95 \times 10^{-5}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$9,95 \times 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$3,16 \times 10^{-4}$	0,0

erro aumenta qdo K_a aumenta

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS – erro

no cálculo de H_3O^+

Aprox.: $C_{HA} \gg [H_3O^+]$

K_a	C_{HA}	$[H_3O^+]$ com aprox.	$[H_3O^+]$ com eq. quadr.	ERRO %
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$0,92 \times 10^{-3}$	244
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$0,62 \times 10^{-2}$	61
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$	17
$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$0,62 \times 10^{-4}$	61
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$	17
	$1,00 \times 10^{-2}$			
	$1,00 \times 10^{-1}$			
$1,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$			
	$1,00 \times 10^{-4}$			
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$9,95 \times 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-4}$	$3,16 \times 10^{-4}$	0,0

$[H_3O^+]$ calculada com aproximação é maior ou igual à concentração analítica (ácido fraco!!!!)

SOLUÇÕES DE ÁCIDOS FRACOS – erro

no cálculo de H_3O^+

Aprox.: $C_{HA} \gg [H_3O^+]$

K_a	C_{HA}	$[H_3O^+]$ com aprox.	$[H_3O^+]$ com eq. quadr.	ERRO %
-------	----------	--------------------------	------------------------------	--------

$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$			
	$1,00 \times 10^{-2}$			
	$1,00 \times 10^{-1}$			

$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$			
	$1,00 \times 10^{-3}$			
	$1,00 \times 10^{-2}$			
	$1,00 \times 10^{-1}$			

O QUE FAZER????? Duas possibilidades:
 1) Sempre usar a equação quadrática
 2) Se usar a aproximação

- comparar C_{HA} e $[H_3O^+]$ obtido
- se diferirem de até 2 ou 3 ordens de grandeza, o erro é aceitável

$1,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$			
	$1,00 \times 10^{-4}$			
	$1,00 \times 10^{-3}$			
	$1,00 \times 10^{-2}$			
	$1,00 \times 10^{-1}$			

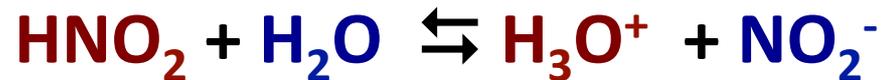
$3,16 \times 10^{-6}$
$1,00 \times 10^{-5}$
$3,16 \times 10^{-5}$
$1,00 \times 10^{-4}$
$3,16 \times 10^{-4}$

$2,70 \times 10^{-6}$
$0,95 \times 10^{-5}$
$3,11 \times 10^{-5}$
$9,95 \times 10^{-5}$
$3,16 \times 10^{-4}$

17
5,3
1,6
0,5
0,0

EXEMPLO 5

Calcule a concentração do íon hidrônio em uma solução de ácido nitroso 0,120 mol/L.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$C_{\text{HNO}_2} = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

sendo $[\text{NO}_2^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ $\left. \vphantom{[\text{NO}_2^-]} \right\} 0,120 = [\text{HNO}_2] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,120 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

EXEMPLO, continua



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,120 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Se $0,120 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$, então

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,120} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot 0,120}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$0,120 - 9,2 \times 10^{-3} \cong 0,120$; *aproximação é válida*

Resolução da equação quadrática fornece:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

erro de
3,3%

EXEMPLO 6

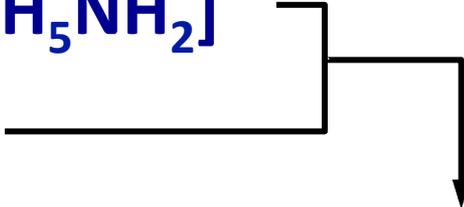
Calcule a concentração do íon hidrônio em uma solução de cloreto de anilina, $C_6H_5NH_3Cl$ a $2,00 \times 10^{-4}$ mol/L.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 2,51 \times 10^{-5}$$

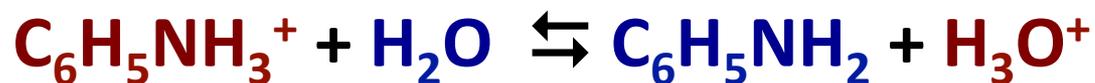
$$C_{C_6H_5NH_3^+} = [C_6H_5NH_3^+] + [C_6H_5NH_2]$$

sendo $[C_6H_5NH_2] \approx [H_3O^+]$


$$2,00 \times 10^{-4} = [C_6H_5NH_3^+] + [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{2,00 \times 10^{-4} - [H_3O^+]}$$

EXEMPLO, continua



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2,00 \times 10^{-4} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Se $2,0 \times 10^{-4} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$, então:

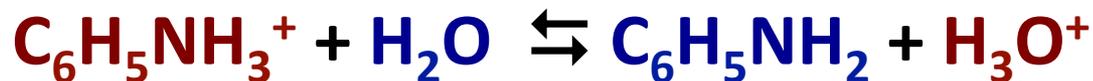
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2,00 \times 10^{-4}} = 2,51 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{2,51 \times 10^{-5} \cdot 2,00 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,09 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$2,00 \times 10^{-4} \gg 7,09 \times 10^{-5}$?; *aproximação NÃO é válida*

EXEMPLO, continua



$2,00 \times 10^{-4} \gg 7,09 \times 10^{-5}$?; *aproximação NÃO é válida; resolver equação quadrática!*

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2,00 \times 10^{-4} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,51 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2,51 \times 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] - 2,51 \times 10^{-5} 2,00 \times 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-2,51 \times 10^{-5} + \sqrt{(2,51 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 2,51 \times 10^{-5} \times 2,00 \times 10^{-4}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,94 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \checkmark$$

O MÉTODO DAS APROXIMAÇÕES

SUCCESSIVAS

- a equação quadrática também pode ser resolvida pelo método das aproximações sucessivas

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2,51 \times 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] - 2,51 \times 10^{-5} 2,00 \times 10^{-4} = 0$$

$$x^2 + 2,51 \times 10^{-5} x - 5,02 \times 10^{-9} = 0, \text{ onde } x = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$x = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} x}$$

- 1) Considere o x localizado ao lado direito igual a zero e calcule x_1

$$x_1 = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} 0} = 7,09 \times 10^{-5}$$

- 2) Substituir o zero pelo valor calculado de x_1 para obter x_2

$$x_2 = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} 7,09 \times 10^{-5}} = 5,69 \times 10^{-5}$$

O MÉTODO DAS APROXIMAÇÕES SUCESSIVAS

$$x = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} x}$$

3) Substituir o valor calculado de x_2 para obter x_3

$$x_3 = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} 5,69 \times 10^{-5}} = 5,99 \times 10^{-5}$$

E assim sucessivamente, até x constante

$$x_4 = 5,93 \times 10^{-5}$$

$$x_5 = 5,94 \times 10^{-5}$$

$$x_6 = 5,94 \times 10^{-5}$$

- após 5 **iterações**, o valor de x tornou-se constante
- o método das aproximações sucessivas é bastante útil na resolução de equações cúbicas ou polinomiais

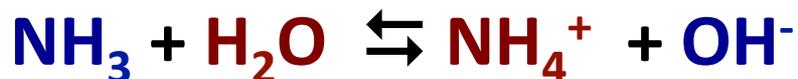
SOLUÇÕES DE BASES FRACAS –

concentração de OH^-

- mesmas considerações que foram feitas para ácidos fracos são válidas aqui no caso de bases fracas

EXEMPLO 7

Calcule as concentração de íons hidróxido em uma solução de NH_3 0,0750 mol/L.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,70 \times 10^{-10}}$$

cte de
dissociação do
íon amônio

$$K_b = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

sendo $[\text{NH}_4^+] \cong [\text{OH}^-]$

$$0,0750 = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0750 - [\text{OH}^-]}$$

EXEMPLO, continua



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0750 - [\text{OH}^-]}$$

Se $0,0750 \gg [\text{OH}^-]$, então:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0750} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,75 \times 10^{-5} \cdot 0,0750} \quad [\text{OH}^-] = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$7,50 \times 10^{-2} \gg 1,15 \times 10^{-3}$?; *aproximação pode ser aceita; resolução da equação quadrática seria recomendada*

EXEMPLO 8

Calcule as concentração de íons hidróxido em uma solução de hipoclorito de sódio 0,0100 mol/L.



$$K_b = \frac{[\text{HOCl}] [\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{3,0 \times 10^{-8}}$$

$$K_b = 3,33 \times 10^{-7}$$

cte de
dissociação do
ácido hipocloroso

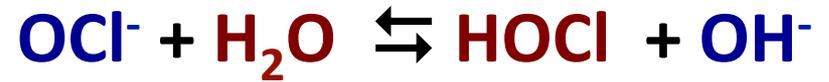
$$C_{\text{NaOCl}} = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$$

sendo $[\text{HOCl}] \approx [\text{OH}^-]$

$$0,0100 = [\text{OH}^-] + [\text{OCl}^-]$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0100 - [\text{OH}^-]}$$

EXEMPLO, continua



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0100 - [\text{OH}^-]}$$

Se $0,0100 \gg [\text{OH}^-]$, então:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0100} = 3,33 \times 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{3,33 \times 10^{-7} \cdot 0,0100}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \checkmark$$

$1,00 \times 10^{-2} \gg 5,8 \times 10^{-5} ?$; *aproximação é válida*

SOLUÇÕES TAMPÃO

MÓDULO C

SOLUÇÕES TAMPÃO

Uma solução tampão é uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada, ou uma base fraca e seu ácido conjugado, que resiste a variações de pH.

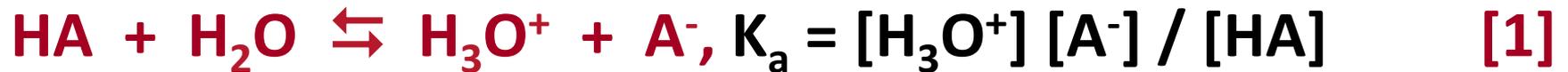
- tampões são usados em todas as áreas de química, sempre que é preciso manter o pH do meio constante

Exemplo: aspirina **tamponada** ajuda a prevenir irritações no estômago, causada pelo grupo funcional ácido carboxílico da aspirina.

SOLUÇÕES TAMPÃO

Tampões de ácido fraco/base conjugada

Uma solução contendo um ácido fraco HA e sua base conjugada A⁻ pode ser ácida, neutra ou básica, dependendo da posição do equilíbrio:



Se o primeiro equilíbrio é favorável, a solução é ácida.

Se o segundo equilíbrio é mais favorável, a solução é básica.

- a concentração relativa de H₃O⁺ e OH⁻ depende da magnitude das constantes e da razão de conc. do ácido fraco e sua base conjugada

TAMPÃO DE ÁCIDO FRACO E BASE

CONJUGADA – *cálculo de pH*

- Para calcular o pH da solução contendo o ácido **HA** e um sal **NaA** é necessário computar as concentrações de equilíbrio em função das concentrações analíticas, C_{HA} e C_{NaA} .
- A quantidade de ácido HA perdida na reação [1] é igual ao H_3O^+ formado, enquanto que a reação [2] gera uma quantidade de ácido HA igual a OH^- .

Portanto:

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

De forma semelhante:

$$[A^-] = C_{NaA} - [OH^-] + [H_3O^+]$$



TAMPÃO DE ÁCIDO FRACO E BASE

CONJUGADA – *simplificação*

$$[\text{HA}] \cong C_{\text{HA}}$$

$$[\text{A}^-] \cong C_{\text{NaA}}$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_{\text{HA}} / C_{\text{NaA}} \quad [3]$$

- se $K_a \ll 10^{-3}$, ou se a **concentração molar** do ácido ou base conjugada, ou ambos é **muito pequena**, as concentrações de H_3O^+ ou OH^- , dependendo se a solução é básica ou ácida, **devem ser retidas** no cálculo, mas sempre é possível usar a equação [3] como uma primeira aproximação
- Equação [3] mostra que a concentração hidrogeniônica depende da razão molar entre o ácido e o sal e, portanto não depende da diluição

EQUAÇÃO DE HENDERSON-HASSELBACH

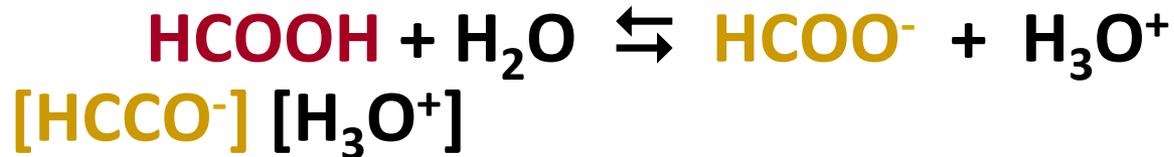
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}})$$

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

EXEMPLO 9

Qual o pH de uma solução 0,400 mol/L em ácido fórmico contendo 1,00 mol/L de formiato de sódio? ($K_a = 1,80 \times 10^{-4}$)



$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$[\text{HCOO}^-] \cong C_{\text{HCOO}^-} = 1,00$$

$$[\text{HCOOH}] \cong C_{\text{HCOOH}} = 0,400$$

$$K_a = 1,00 [\text{H}_3\text{O}^+] / 0,400 = 1,80 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,20 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) = 4,14$$

$$\text{pH} = 4,14$$

TAMPÃO DE BASE FRACA E ÁCIDO

CONJUGADO – *EXEMPLO 10*

Calcule o pH de uma solução 0,200 mol/L em NH_3 e 0,300 mol/L em NH_4Cl (K_a para o NH_4^+ é $5,70 \times 10^{-10}$).



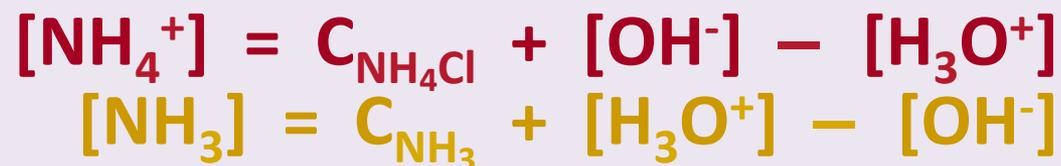
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,70 \times 10^{-10}} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

EXEMPLO, continua – *aproximações*

1a. aproximação:



- justificável com base na magnitude relativa de K_a e K_b



EXEMPLO, continua – *aproximações*

2a. aproximação:

$$[\text{OH}^-] \ll C_{\text{NH}_3}$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_3] \cong C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

$$[\text{NH}_3] \cong C_{\text{NH}_3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_a \times C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{NH}_3}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times 0,300 / 0,200 = 8,55 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO, continua

Verificar validade da 2a. aproximação

Calcular OH^- :

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 8,55 \times 10^{-10} = 1,17 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

portanto, muito menor que 0,200 mol/L;
aproximação válida.

$$\text{pH} = -\log(8,55 \times 10^{-10})$$

$$\text{pH} = 9,07$$

Obs. 1a. aproximação é válida tb; meio é alcalino!

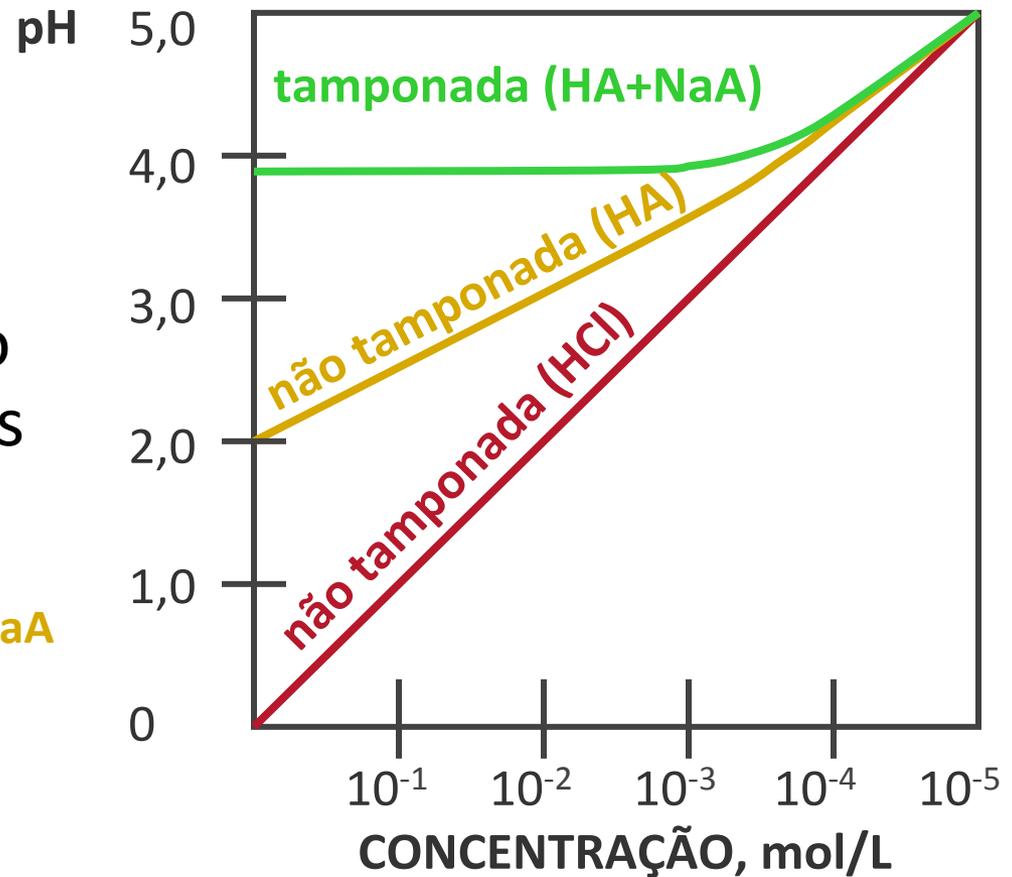
PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES TAMPÃO

– *efeito da diluição*

- o pH de uma solução tampão permanece invariável por diluição até o ponto em que as aproximações



se tornam inválidas



PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES TAMPÃO

– efeito da adição de ácidos e bases fortes

- uma solução tampão resiste à adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes, com manutenção do pH dentro de um certo intervalo praticamente constante

EXEMPLO 11

Calcular a variação de pH que ocorre quando uma alíquota de 100 mL de (a) 0,0500 mol/L NaOH ou (b) 0,0500 mol/L HCl é adicionada a 400 mL do tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ do exemplo anterior.

a) Adição de NaOH converte NH_4^+ em NH_3 :



$$C_{\text{NH}_3} = \frac{400 \text{ mL} \times 0,200 \text{ mmol/mL} + 100 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL}}{500 \text{ mL}}$$

$$= 0,170 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{400 \text{ mL} \times 0,300 \text{ mmol/mL} - 100 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL}}{500 \text{ mL}}$$

$$= 0,230 \text{ mol/L}$$

EXEMPLO, continua

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_a C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times 0,230 / 0,170 = 7,71 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,11$$

e a variação de pH é:

$$\Delta\text{pH} = 9,07 - 9,11 = -0,04$$

EXEMPLO, continua

b) Adição de HCl converte NH_3 em NH_4^+ :



$$C_{\text{NH}_3} = \frac{400 \text{ mL} \times 0,200 \text{ mmol/mL} - 100 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL}}{500 \text{ mL}}$$
$$= 0,150 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{400 \text{ mL} \times 0,300 \text{ mmol/mL} + 100 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL}}{500 \text{ mL}}$$
$$= 0,250 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times 0,250 / 0,150 = 9,50 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,02$$

e a variação de pH é: $\Delta\text{pH} = 9,07 - 9,02 = 0,05$

PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES TAMPÃO

– *efeito da adição de ácidos e bases fortes*

É interessante observar que:

- se a mesma quantidade de ácido ou base fosse adicionada a uma solução não tamponada de pH inicial igual a 9,07, a variação de pH seria de **3 unidades** (adição de **NaOH**) ou **7 unidades** (adição de **HCl**)
- tampões não mantêm rigorosamente um valor constante de pH, mas resistem a variações de pH, quando quantidades pequenas de ácido ou base são adicionadas

CAPACIDADE DO TAMPÃO

- A habilidade de um tampão em resistir a variações de pH está diretamente relacionada com a **concentração total das espécies** que constituem o tampão, assim como da **razão entre elas**.
- Se a solução do exemplo anterior fosse diluída por um **fator de 10** antes da adição de base ou ácido, o pH teria variado de **-0,4** e **+0,5** unidades em vez de **-0,04** e **+0,05** unidades.

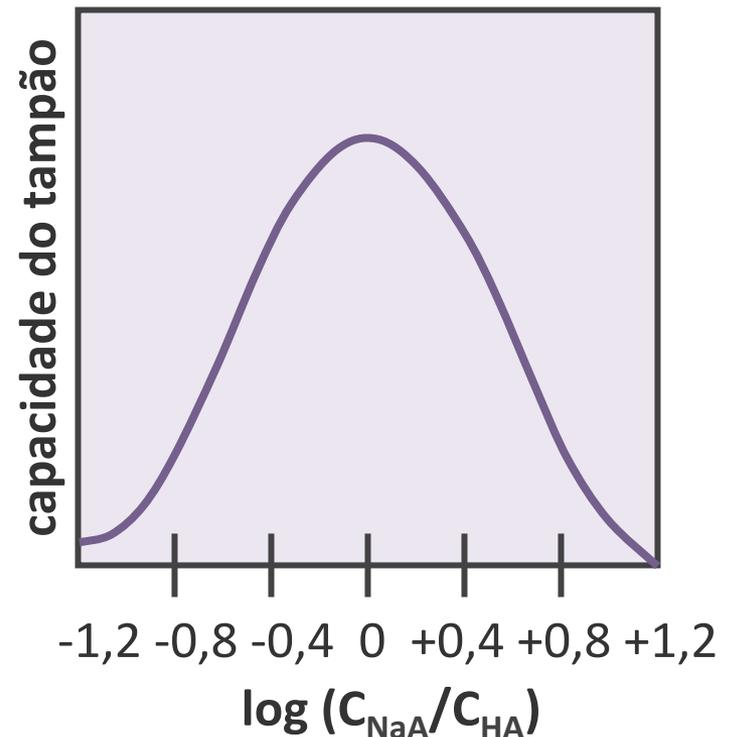
CAPACIDADE DO TAMPÃO

A capacidade do tampão é definida como o número de mols de um ácido forte ou base forte que causa uma variação de 1 unidade de pH em 1,00 L de solução tampão.

- O tampão perde sua capacidade rapidamente quando a razão entre a concentração do ácido e sua base conjugada é maior ou menor que a unidade:

$$\log (C_{\text{NaA}}/C_{\text{HA}}) = 0$$

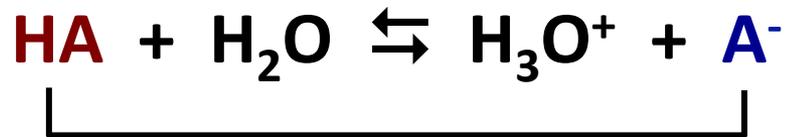
- Por esta razão, o pK_a do ácido escolhido para uma dada aplicação deve estar entre ± 1 unidade do pH desejado, para que o tampão tenha uma capacidade razoável.



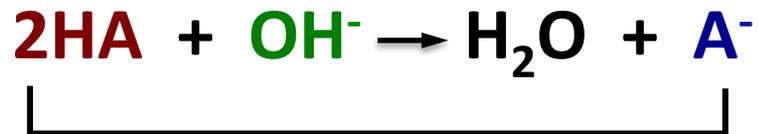
PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES TAMPÃO

Uma solução tampão de qualquer pH desejado pode ser preparada:

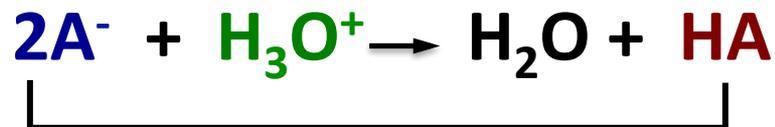
- pela combinação de quantidades calculadas de um par ácido-base conjugada (qtides equimolares são preferíveis para capacidade tamponante máxima):



- pela adição de base forte sobre o ácido fraco:



- pela adição de ácido forte sobre a base conjugada:



Obs. importante promover neutralização parcial, seja do ácido, seja da base conjugada!!!

PREPARO DE SOLUÇÕES TAMPÃO

- mistura de qtdes equimolares do ácido fraco e base conjugada resultam em um tampão de $\text{pH} = \text{pK}_a$
- uso de concentrações altas é recomendado

ambos geram tampões com maior capacidade tamponante

EXEMPLO 12

Descreva a preparação de 500,0 mL de uma solução tampão com **pH 4,5** a partir de ácido acético (HOAc) 1,0 mol/L e acetato de sódio (NaOAc).



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$
$$\frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{1,75 \times 10^{-5}}{3,16 \times 10^{-5}} = 0,5534$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,5}$$

$$= 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

EXEMPLO, continua



$$\frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{1,75 \times 10^{-5}}{3,16 \times 10^{-5}} = 0,5534$$

$$\begin{aligned} [\text{OAc}^-] &= 0,5534 [\text{HOAc}] = 0,5534 \times 1,0 \text{ mol/L} \\ &= 0,5534 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

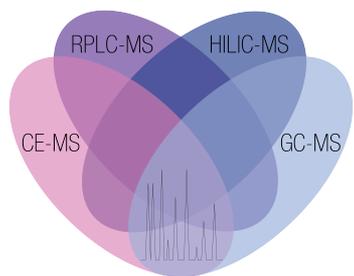
- massa de NaOAc necessária:

$$\begin{aligned} m_{\text{NaOAc}} &= \frac{0,5534 \text{ mol NaOAc}}{\text{L}} \times 0,500 \text{ L} \times \frac{82,034 \text{ g}}{\text{mol NaOAc}} \\ &= 22,7 \text{ g} \end{aligned}$$

EXEMPLO, continua

RECEITA:

- Dissolver 22,7 g de NaOAc em 500,0 mL de solução de ácido acético 1,0 mol/L.
- Verificar o pH com um pHmetro.
- Se necessário fazer pequenos ajustes de pH, por adição de ácido ou base fortes.



Centro de Estudos de
Metabolômica em Multiplataforma



Instituto de Química
Universidade de São Paulo