

Equilíbrio Químico

Aspectos gerais do equilíbrio Químico



Soluções

Soluções: o que são? Como se formam?

1) Pensando em escalas microscópicas, quais são as etapas desde a adição do sólido num solvente até sua completa solubilização. Descreva como ocorre a quebra da estrutura do sólido para se iniciar esse processo.

Soluções: o que são? Como se formam?

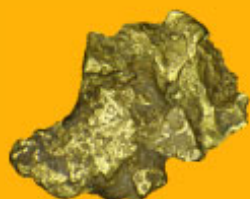
2) Vocês já devem ter visto a descrição de um sal pouco solúvel em água como um equilíbrio químico. Por exemplo: $M_xA_y(s) \rightleftharpoons M^{y+}(aq) + A^{x-}(aq)$. A constante de equilíbrio mostra para qual dos lados esse equilíbrio está deslocado. Entretanto, já pararam para pensar como esse processo ocorre em escala microscópica? Imagine uma solução aquosa de $AgNO_3$ e outra de $NaCl$, ambos os sais com solubilidade alta, sendo misturados e precipitando $AgCl(s)$. Macroscopicamente dizemos que a constante de equilíbrio muda, mas microscopicamente, o que está ocorrendo? Por que o solvente não consegue mais manter os íons separados?

Soluções: o que são? Como se formam?

3) Vocês já devem ter ouvido a diferença entre o conceito de dissolução e diluição. Dissolução é usado para um sólido em um líquido e diluição para dois líquidos / soluções. Qual a diferença em termos microscópicos?

Transformações

- Definições usuais:
- **Físicas:** mudança de estado, sem mudar a natureza dos componentes
- **Químicas:** alteração na natureza dos componentes daquele sistema.



IUPAC GOLD BOOK


 search

IUPAC > Gold Book

● structure search

● goldify

Indexes

● alphabetical

● chemistry

● math/physics

● general

● source documents

Download

● Gold Book PDF

IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book

Welcome to the interactive version of IUPAC Compendium of Chemical Terminology, informally known as the Gold Book. On these pages you will find a browsable, interactive version of this publication.

You may start:

- by browsing the [alphabetical index](#),
- by using one of the many [thematic indexes](#),
- or by using the search entry in the navigation sidebar.

To learn more about the Gold Book and this interactive version see the [about page](#).

Browsing tips:

Popup structures

Underlined linear structures display the actual structure of the molecule when you put a

Interactive link maps

Each entry contains interactive maps of its references and referees, thus making navigation through related

Ring index

All ring-containing structures in the Gold Book were split to individual rings and these were organized in a

Transformações Químicas - IUPAC

- Transformação:
 - The conversion of a [substrate](#) into a particular product, irrespective of reagents or [mechanisms](#) involved. For example, the transformation of aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) into *N*-phenylacetamide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$) may be effected by use of acetyl chloride or acetic anhydride or ketene. A transformation is distinct from a reaction, the full description of which would state or imply all the reactants and all the products.
- Reagente:
 - A substance that is consumed in the course of a chemical reaction. It is sometimes known, especially in the older literature, as a [reagent](#), but this term is better used in a more specialized sense as a test substance that is added to a system in order to bring about a reaction or to see whether a reaction occurs (e.g. an analytical [reagent](#)).
- Produto:
 - A substance that is formed during a chemical reaction.

Transformações

- Transição de fase:
 - A change in the nature of a phase or in the number of phases as a result of some variation in externally imposed conditions, such as temperature, pressure, activity of a component or a magnetic, electric or stress field.



Transformações químicas

Leis básicas e ideias por trás delas

Transformações Químicas

- Na segunda parte do curso veremos as ideias que levaram ao conhecimento do modelo atômico atual. Por enquanto, vamos relembrar as primeiras ideias sobre as transformações químicas.

As primeiras ideias sobre transformações químicas:

- Lei da Conservação das Massas - Lavoisier, 1789.
 - Em uma reação química, a matéria nunca é criada ou destruída.
 - Ex: 7,7 g de Na (s) ao reagir com 11,9 g de Cl₂ (g) formam 19,6 g de NaCl (s).

As primeiras ideias sobre transformações químicas:

- Lei da Conservação das Massas - Lavoisier, 1789.
 - Em uma reação química, a matéria nunca é criada ou destruída.
 - Ex: 7,7 g de Na (s) ao reagir com 11,9 g de Cl_2 (g) formam 19,6 g de NaCl (s).
- Lei das proporções definidas – Proust, 1797.
 - Todas as amostras de um dado composto, independente da sua fonte ou de como foram preparadas, têm as mesmas proporções dos seus elementos constituintes.
 - Exemplo: a decomposição de 18g de H_2O gera 16 g de Oxigênio e 2 g de Hidrogênio = 8:1.

As primeiras ideias sobre transformações químicas:

- Lei das Proporções múltiplas – Dalton, 1804.
 - Quando dois elementos (chamados A e B) formam dois compostos diferentes, as massas de elemento B que se combinam com 1g do elemento A podem ser expressas na forma de uma proporção entre números inteiros pequenos.
 - Exemplo:
 - **CO₂**: Massa de oxigênio que se combina com 1g de C = 2,67g
 - **CO**: Massa de Oxigênio que se combina com 1g de C= 1,33g
 - Essas observações de Dalton serviram para embasar o conceito de átomo que ele propôs.

Hoje esses conceitos são bem intuitivos e se apresentam em todos os momentos que tratamos de reações químicas:

- Ex: Qual a porcentagem em massa de Cloro na molécula de CCl_2F_2 (di-cloro-di-fluoro-metano)?
 - MM do C = 12 g/mol // MM do Cl = 35,5 g/mol // MM do F = 19 g/mol

1 mol de CCl_2F_2 tem massa = 121g

$$\frac{\text{M Cloro}}{\text{M Total}} = \frac{71\text{g}}{121\text{g}} \approx 58,7\%$$

Ou seja, as proporções são constantes!
E para as moléculas de CClF_3 ou CCl_3F ?

Hoje esses conceitos são bem intuitivos e se apresentam em todos os momentos que tratamos de reações químicas:

- Ex2: Fórmula mínima – O mercúrio forma um composto com o cloro que tem 73,9% de Hg e 26,1% de Cl em massa. Qual é esse composto?Cl2

$$(73,9 \text{ g de Hg}) \left(\frac{1 \text{ mol de Hg}}{200,6 \text{ g de Hg}} \right) = 0,368 \text{ mol de Hg}$$

$$(26,1 \text{ g de Cl}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cl}}{35,5 \text{ g de Cl}} \right) = 0,735 \text{ mol de Cl}$$

$$\frac{\text{mols de Cl}}{\text{mols de Hg}} = \frac{0,735 \text{ mols}}{0,368 \text{ mols}} = \frac{1,99}{1} \quad (2:1)$$





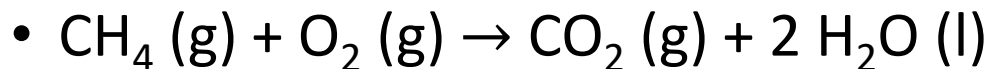
Reações químicas

Reações em fase aquosa,
componentes da reação

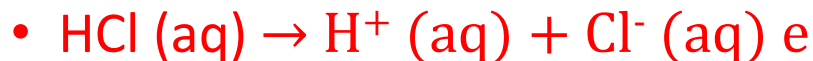
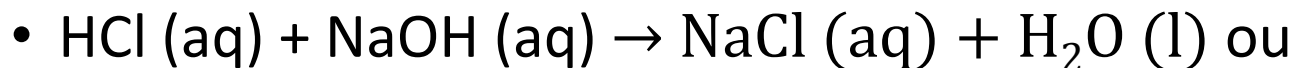
Reações que “chegam ao fim”

- Exemplos:

- Combustão:



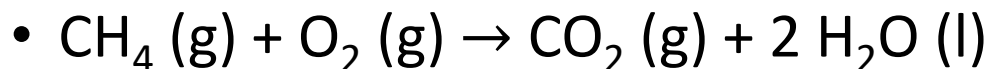
- Neutralização:



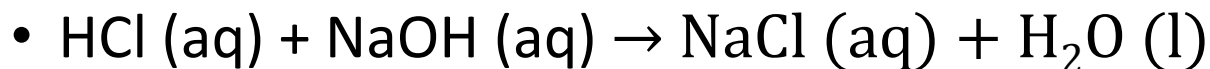
Reações que “chegam ao fim”

- Exemplos:

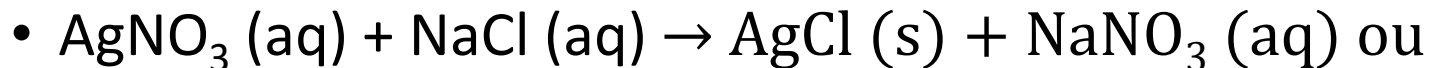
- Combustão:



- Neutralização:



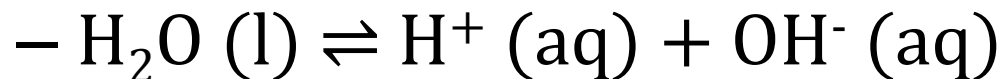
- Precipitação:



Mas muitas vezes elas não chegam ao fim...

Estado de equilíbrio químico

- Exemplos:



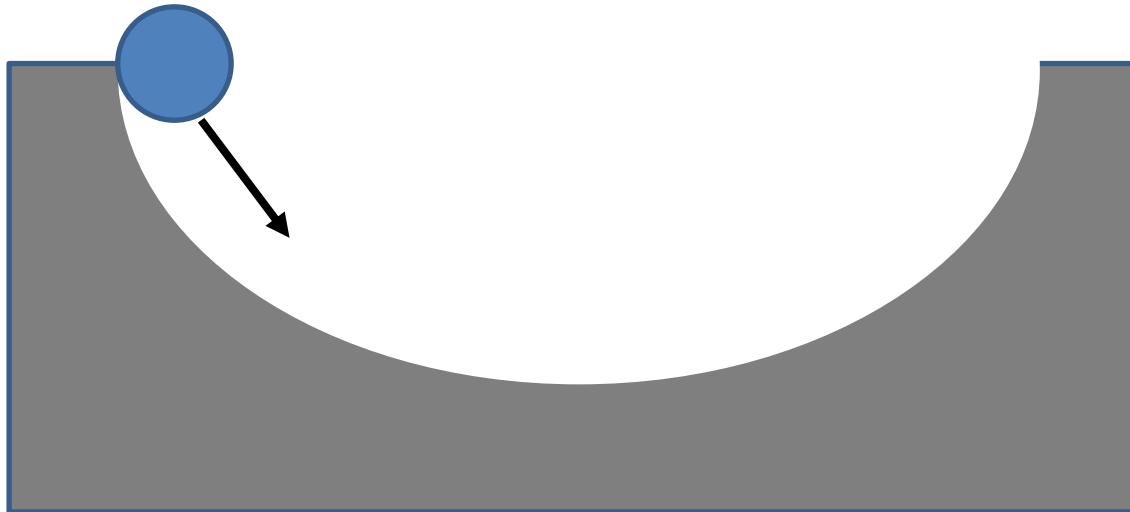


Equilíbrio Químico

Principais conceitos, definições

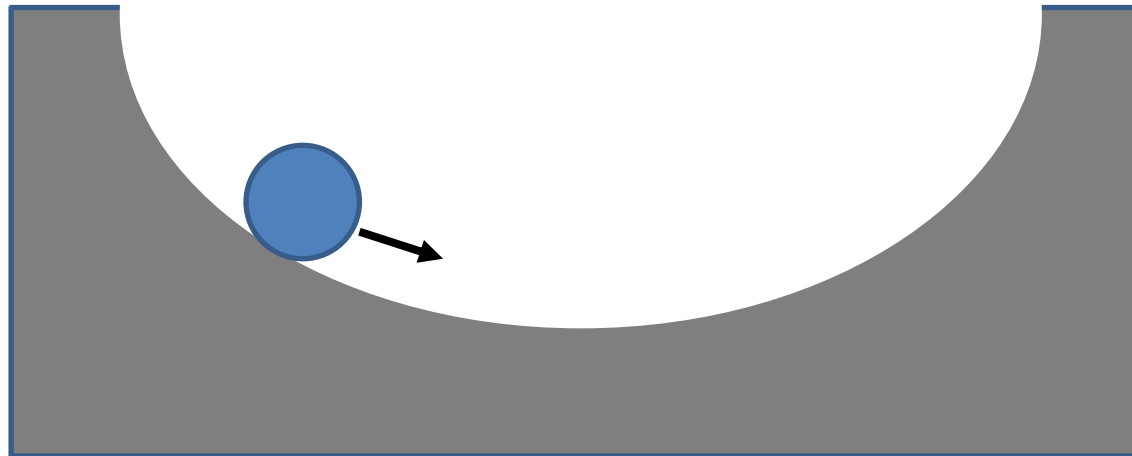
Exemplos de equilíbrio

Objeto esférico em movimento



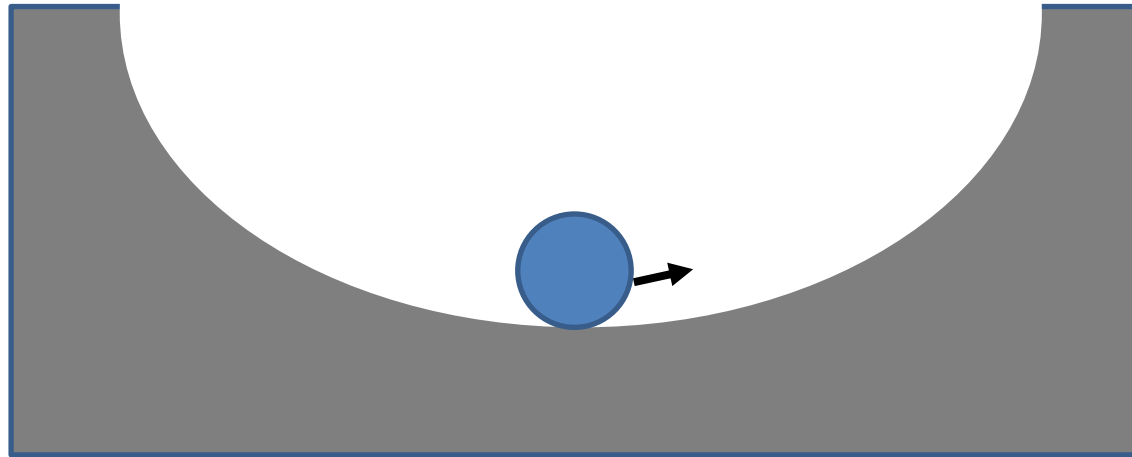
Fora do Equilíbrio

Exemplos de equilíbrio



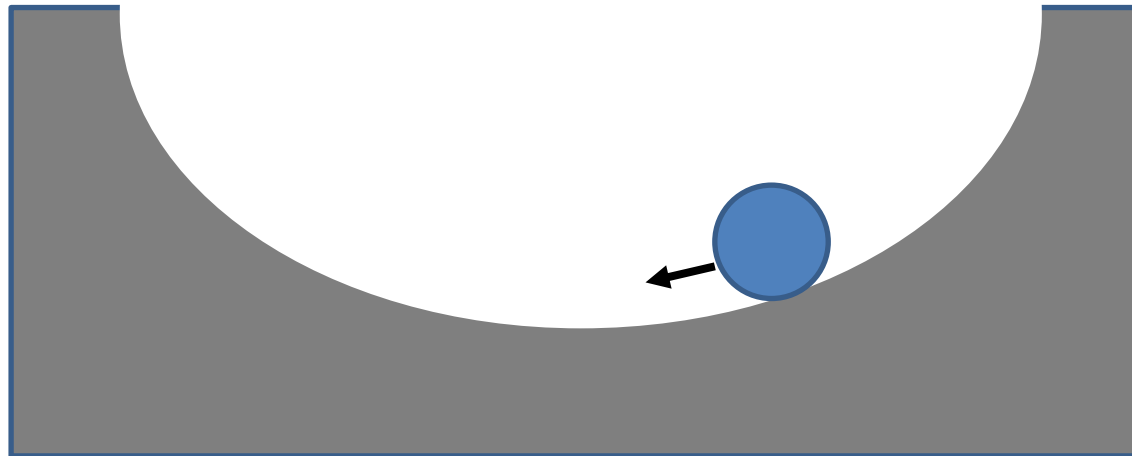
Fora do Equilíbrio

Exemplos de equilíbrio



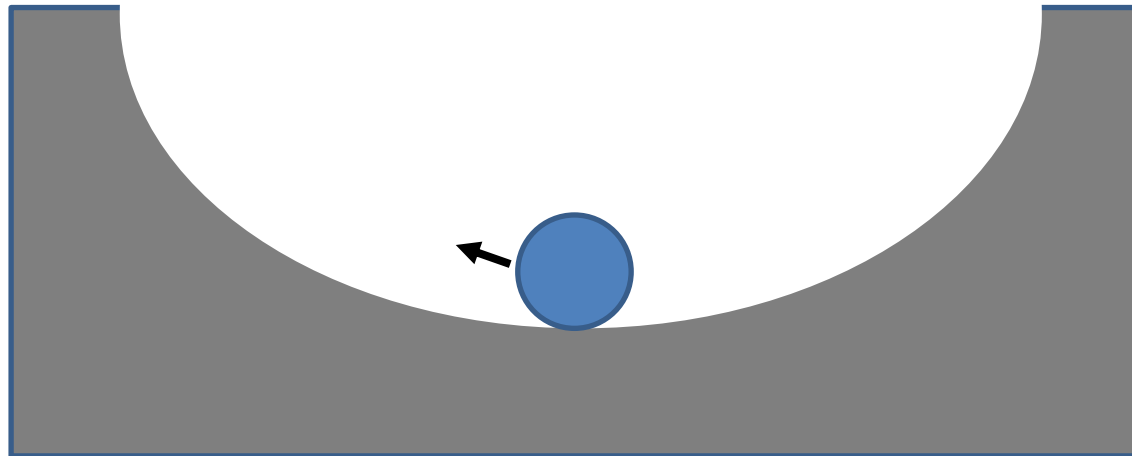
Fora do Equilíbrio

Exemplos de equilíbrio



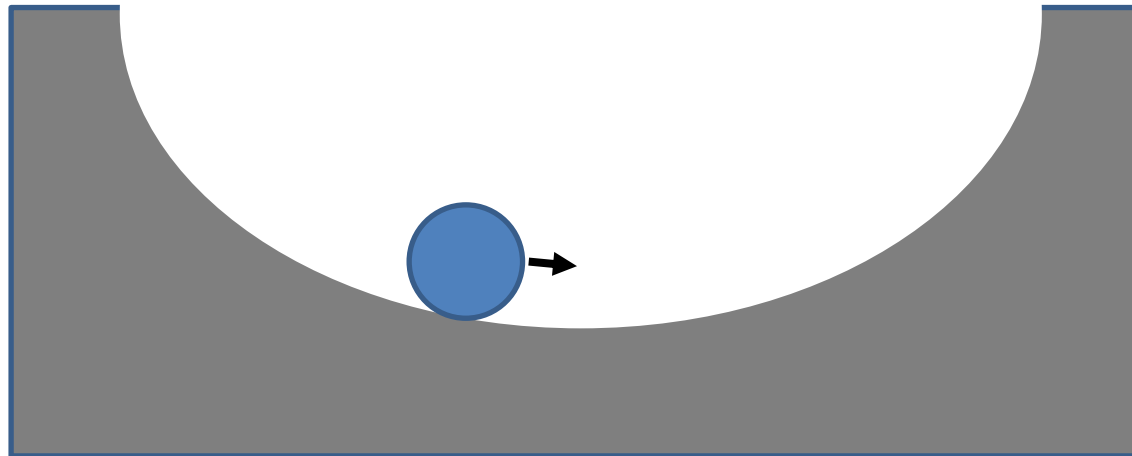
Fora do Equilíbrio

Exemplos de equilíbrio



Fora do Equilíbrio

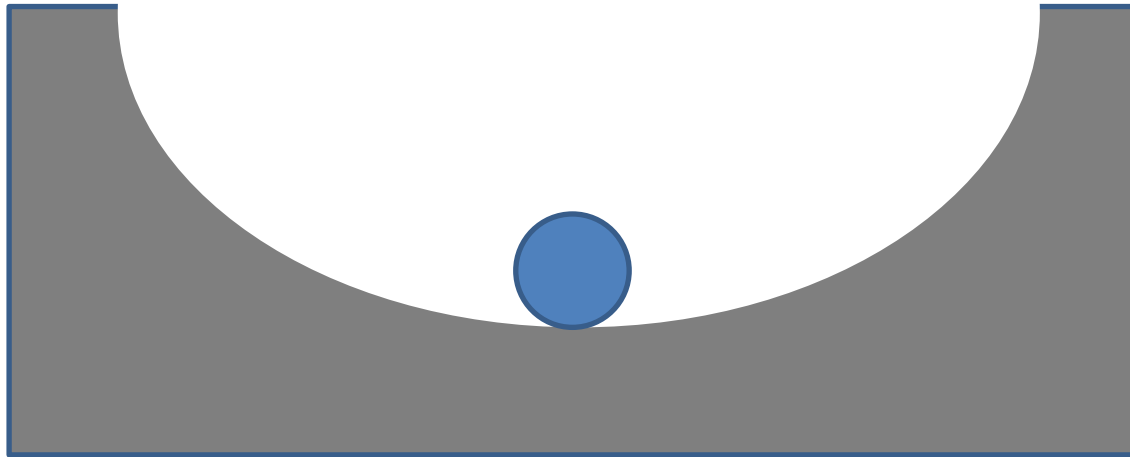
Exemplos de equilíbrio



Fora do Equilíbrio

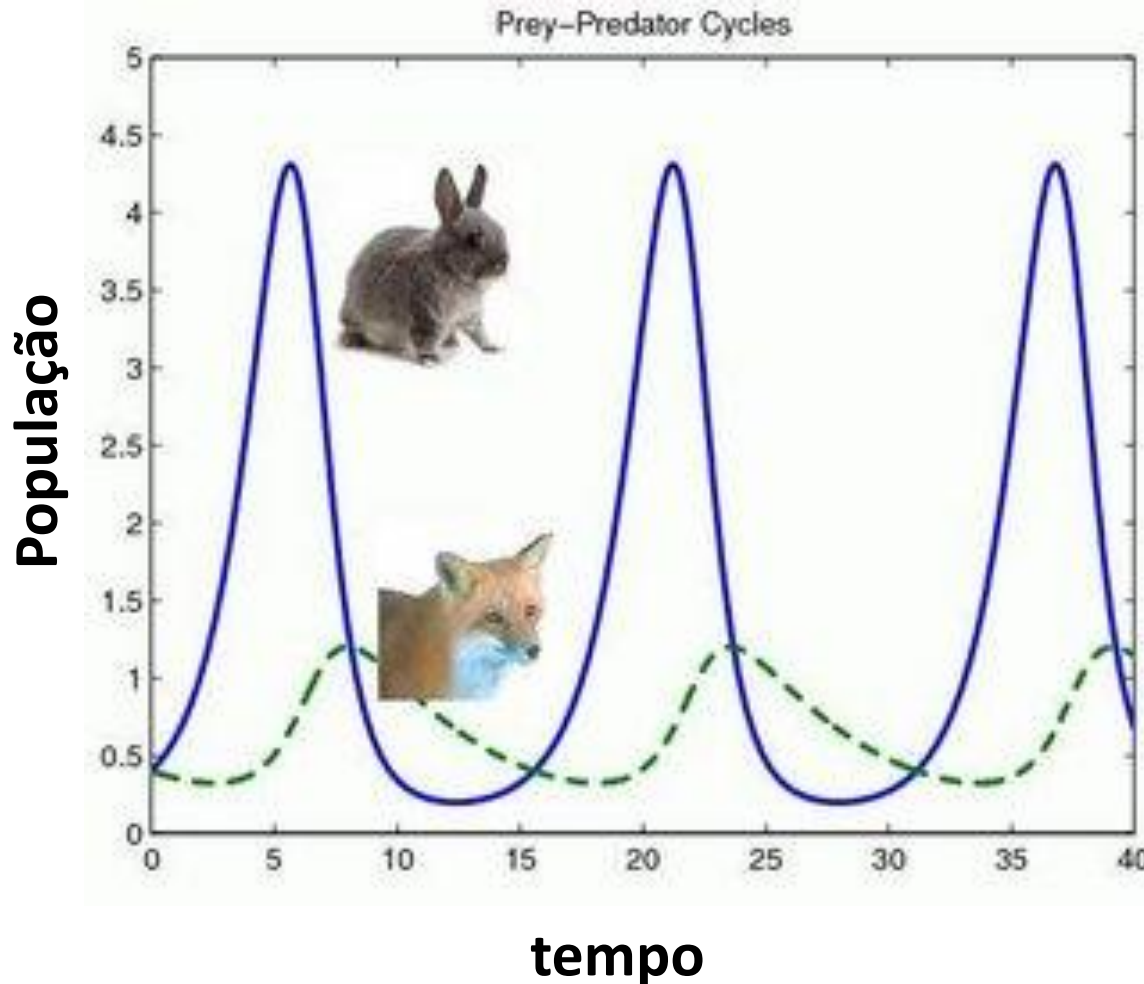
Exemplos de equilíbrio

Equilíbrio estático



No Equilíbrio

Exemplos de equilíbrio

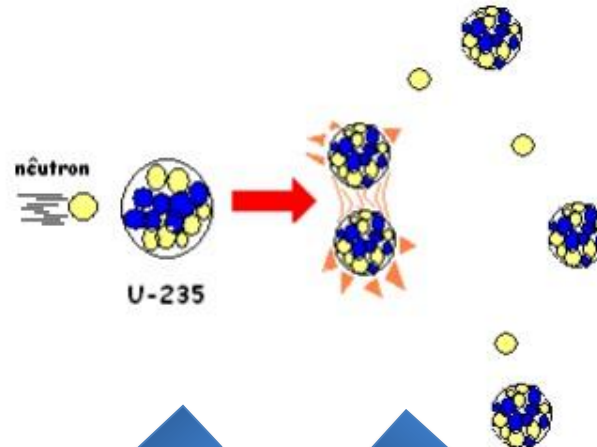


Sistema ecológico
simples: Predador-
Presa

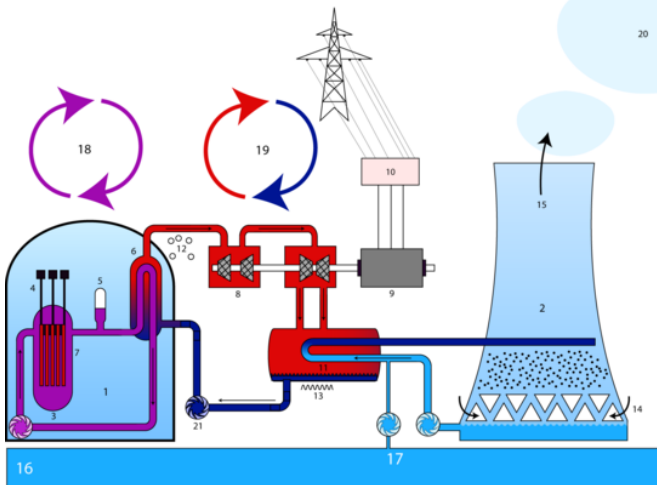
Equilíbrio dinâmico

Exemplos de equilíbrio

Reações nucleares



Equilíbrio

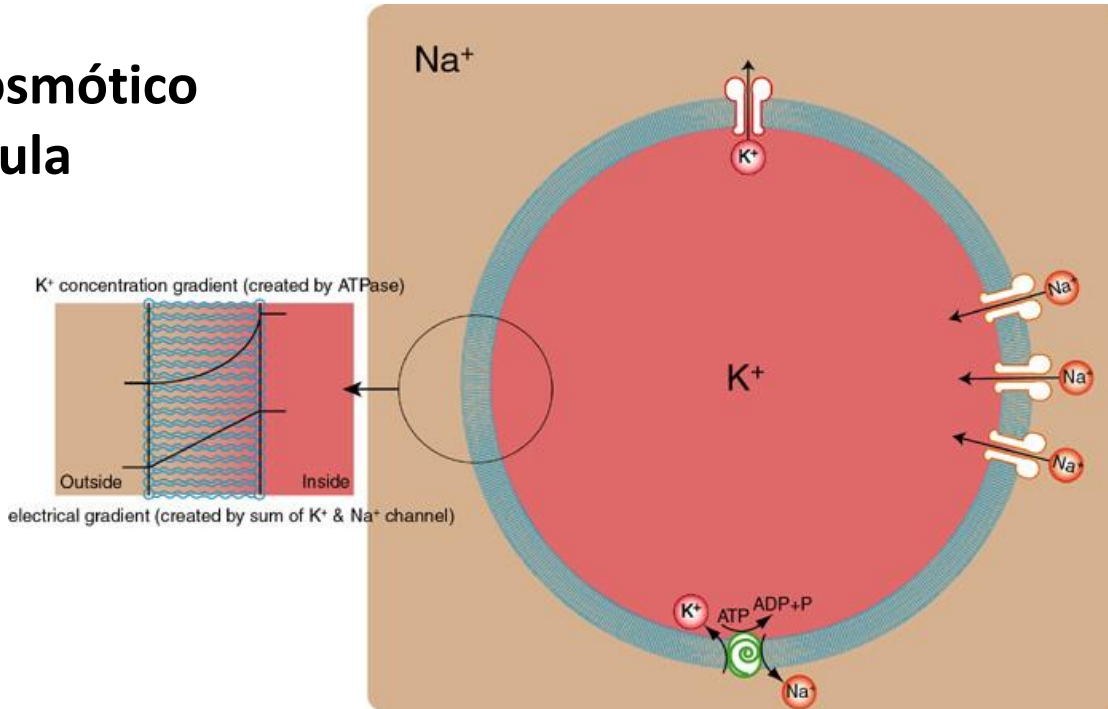


Desequilíbrio



Exemplos de equilíbrio

Equilíbrio osmótico da célula



Equilíbrio



morte celular

Desequilíbrio

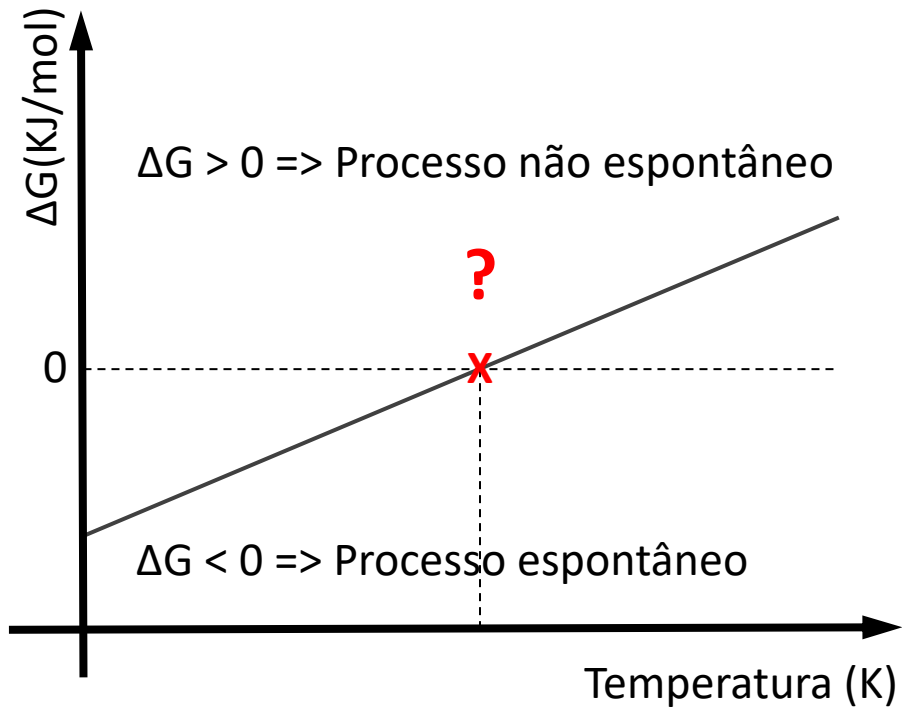


impulso nervoso

Equilíbrio de Fase



Breve explicação: Termodinâmica



Pergunta:

Considerando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o gráfico ao lado descreve:

a) $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$

b) $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$

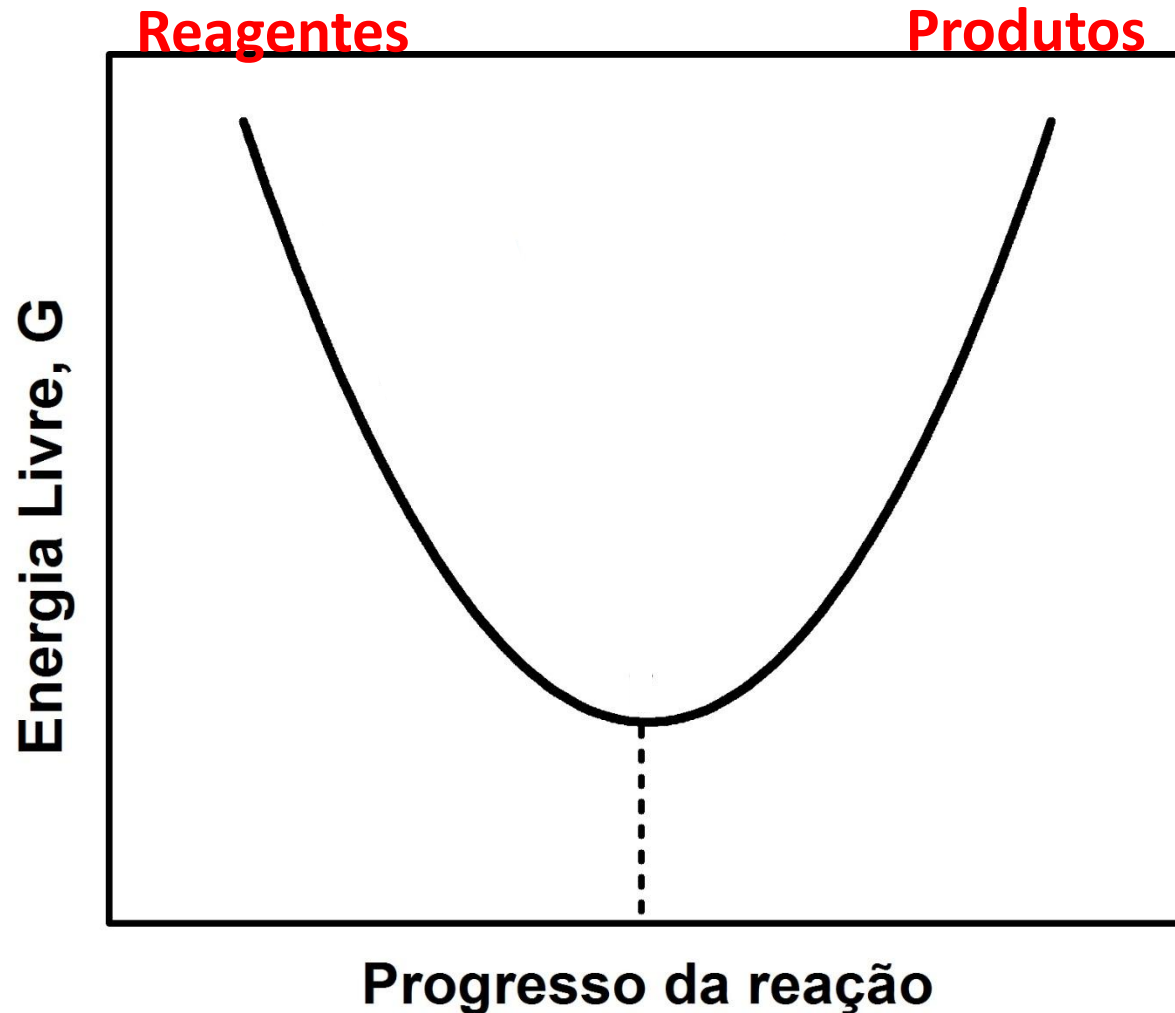
c) $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$

d) $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$

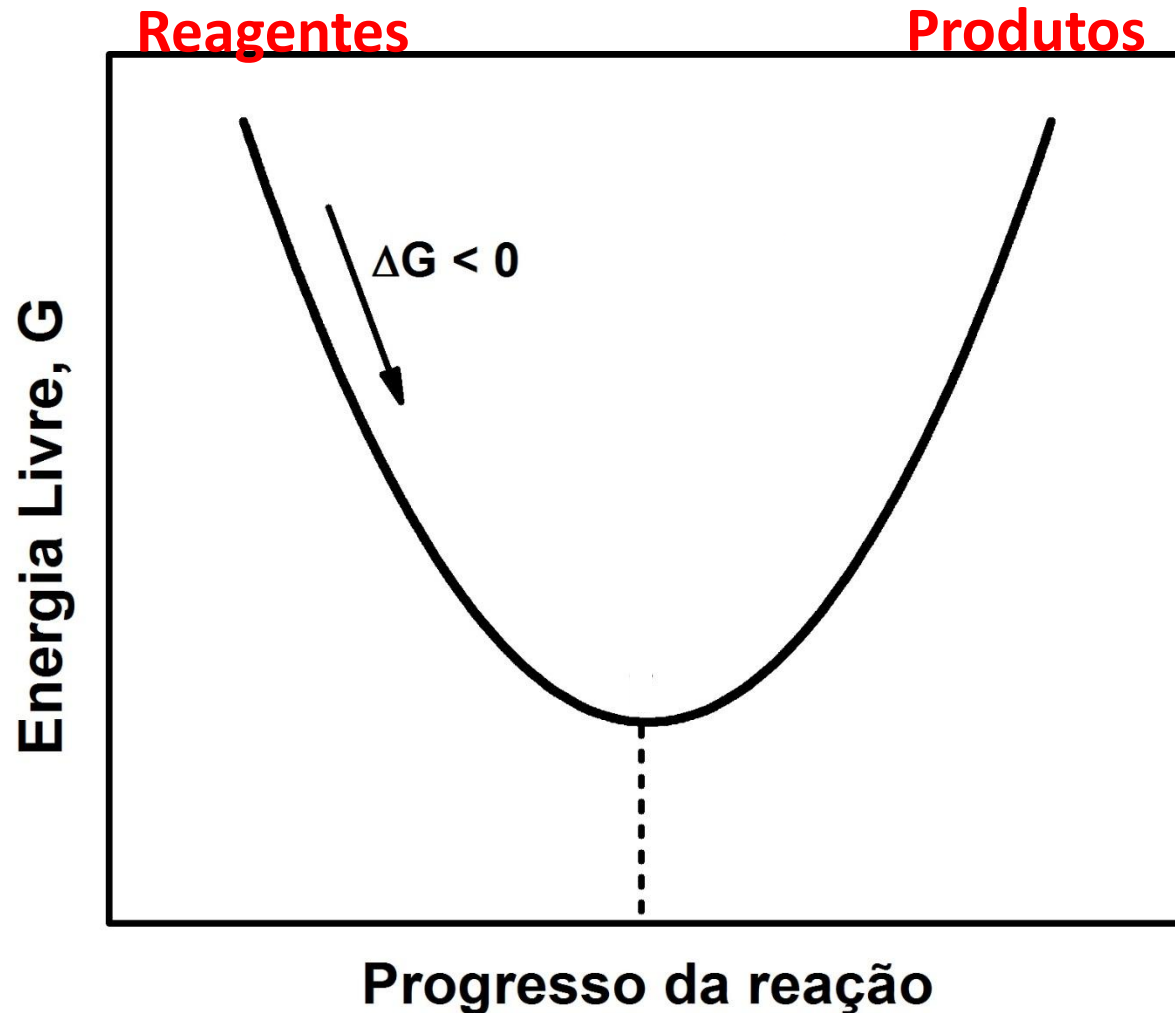
$$y = ax + b$$

$\Delta G \Rightarrow$ **Energia livre de Gibbs**, nos mostra a espontaneidade dos processos químicos

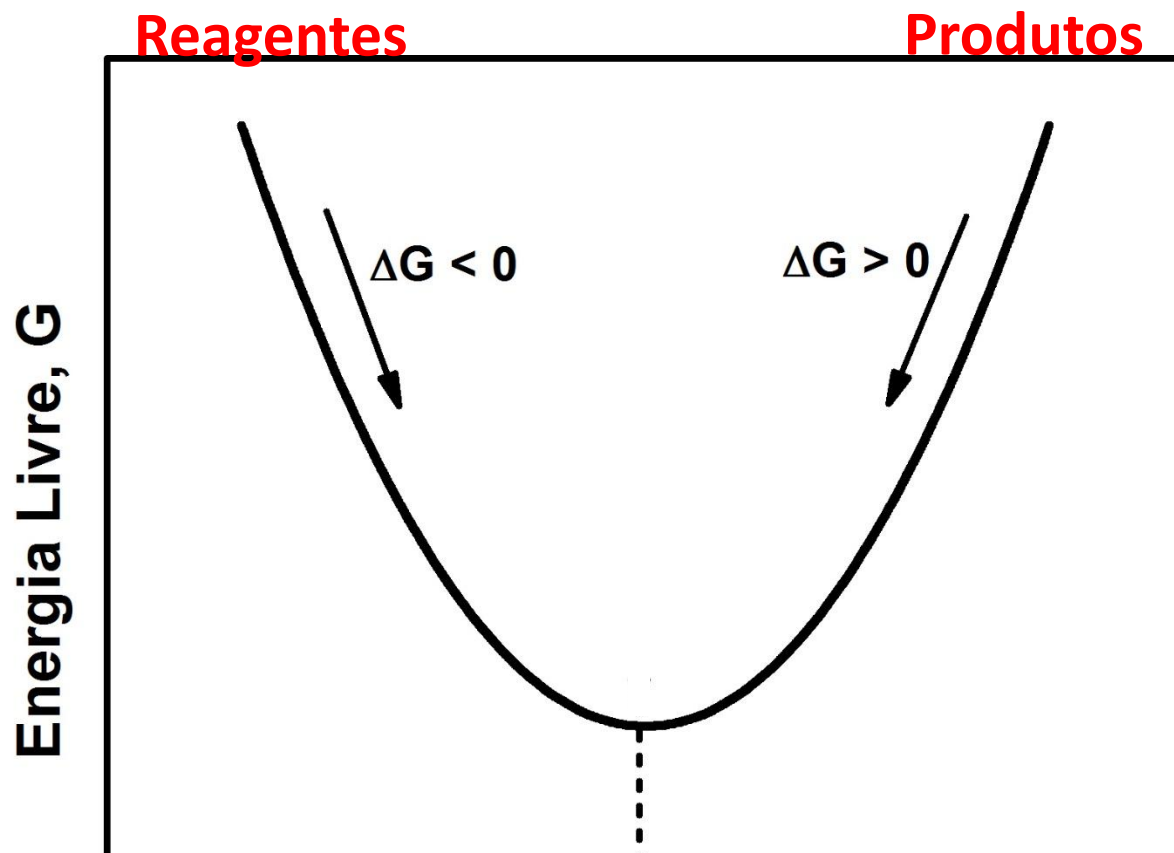
Olhando de outra maneira...



Olhando de outra maneira...



Olhando de outra maneira...



ΔG muda conforme a composição de reagentes e produtos muda, no curso de uma reação química!

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

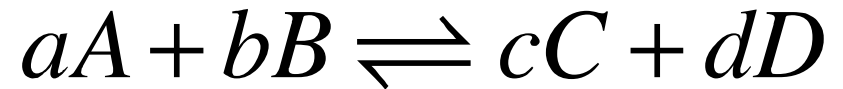
ΔG = Energia livre da reação em uma determinada condição (fixa) das misturas;

ΔG^0 = Diferença das energia livre molar dos produtos e reagentes em seus estados padrão.

Q = quociente de reação!

Em função das pressões parciais:

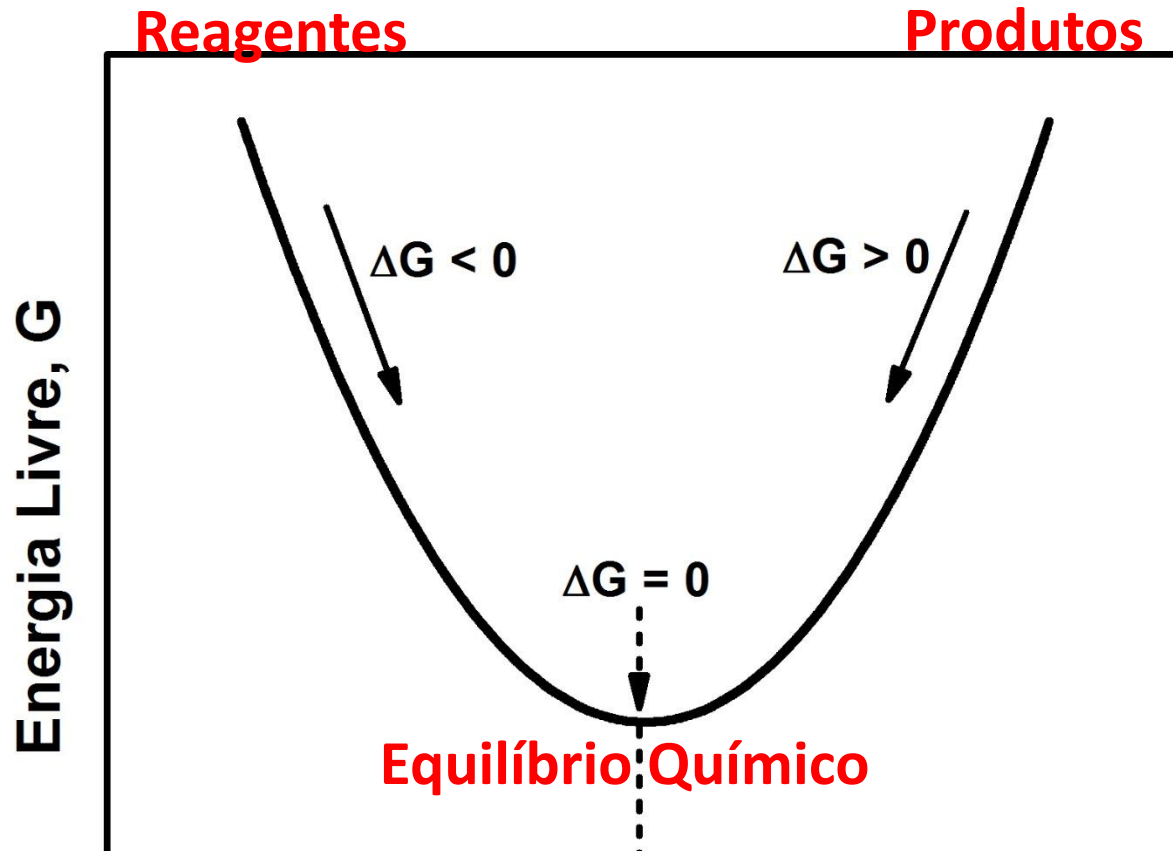
$$Q = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$



Em função das concentrações:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Olhando de outra maneira...



Importante: Pela termodinâmica, o equilíbrio químico ocorre quando o processo não é espontâneo para nenhuma das direções!

$$\overset{0}{\cancel{\Delta G}} = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

K_{eq} é o quociente da reação na condição de equilíbrio (ou seja, com as pressões parciais ou concentrações de reagentes e produto do equilíbrio)!

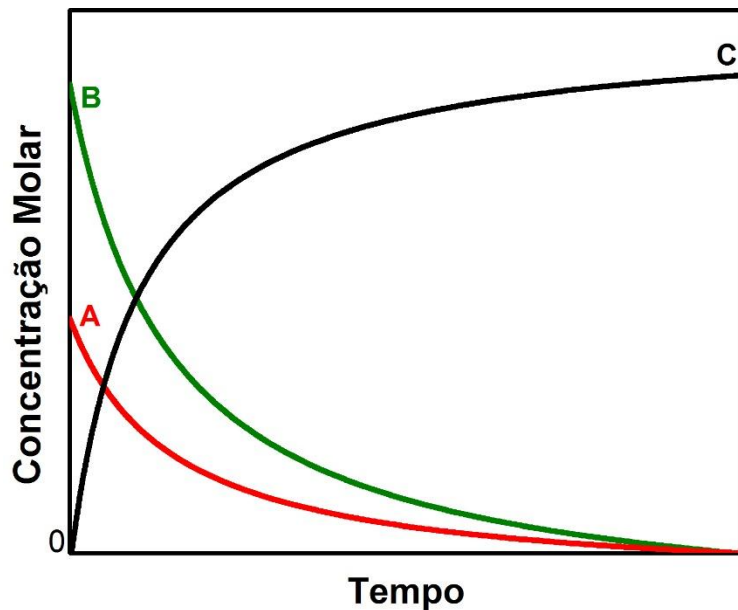
Em função das
pressões parciais:

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

Em função das
concentrações:

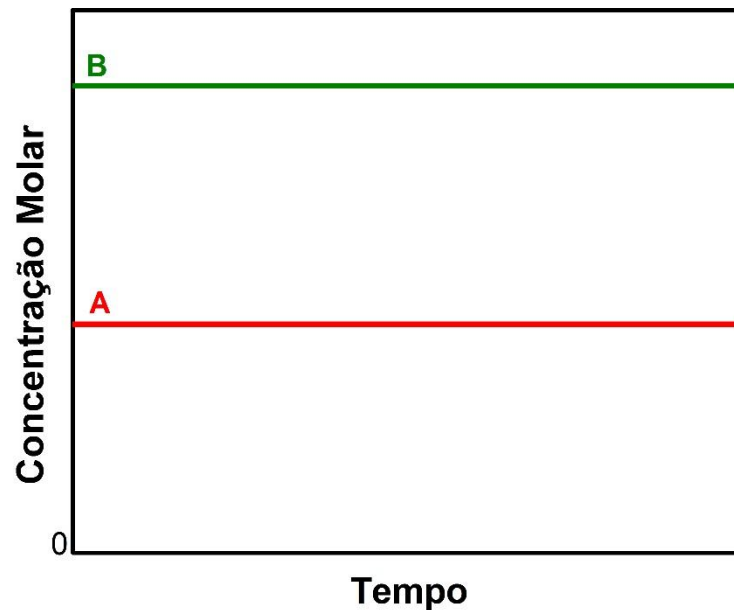
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Reação hipotética:



Situação observada:

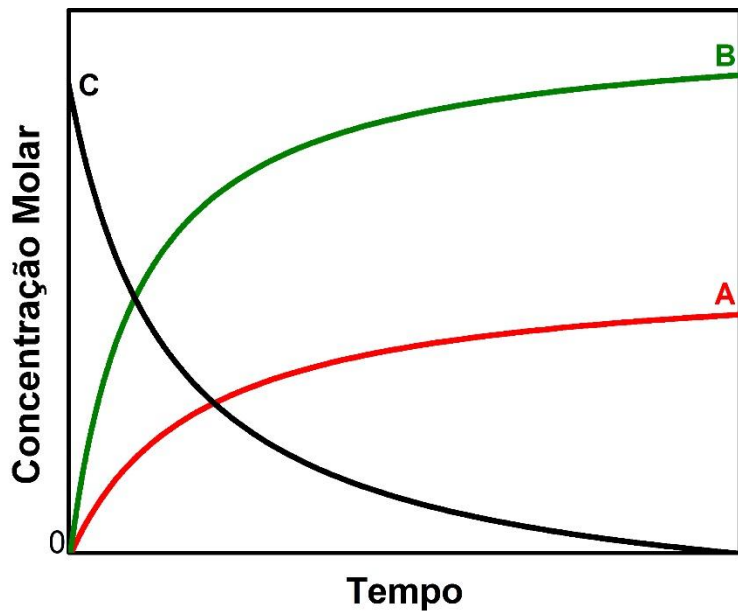
- Consumo total dos reagentes A e B;
- Formação do Produto C;
- $\Delta G < 0$.



Situação observada:

- Não houve consumo de A ou B;
- $\Delta G > 0$ ou a reação é muito lenta.

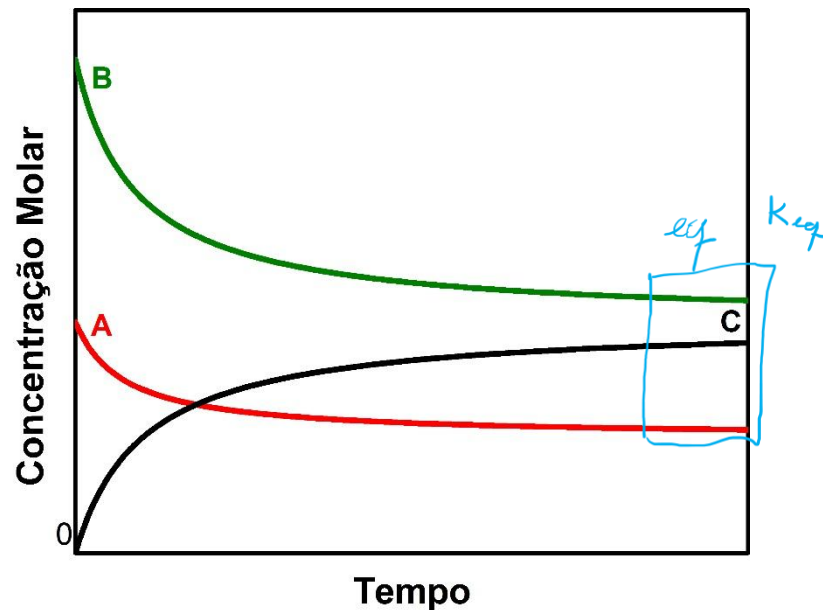
Reação hipotética:



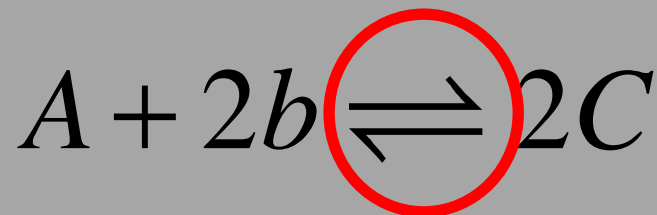
Reação inversa!



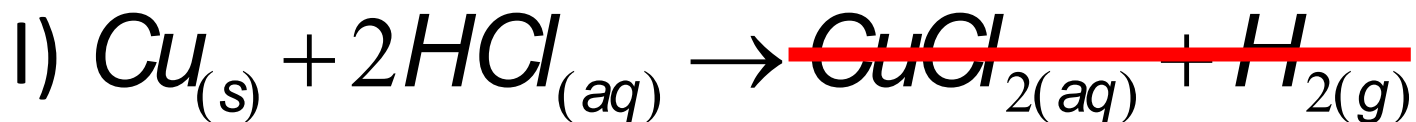
Q



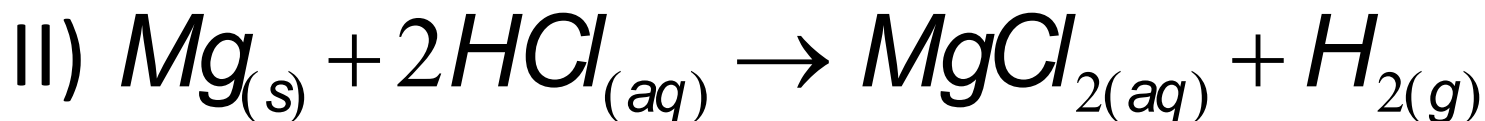
Reação em equilíbrio!



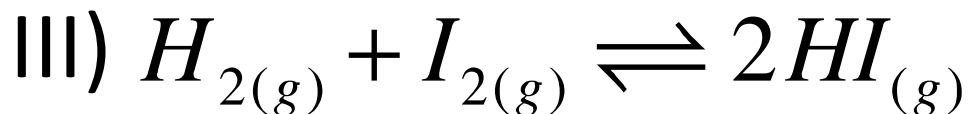
Exemplos de reações



Não reage!!

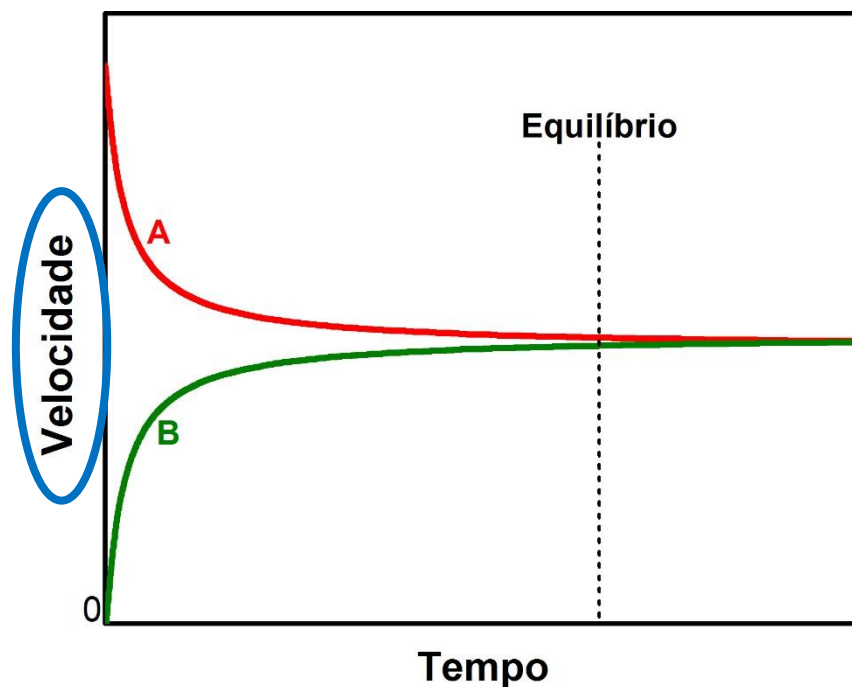
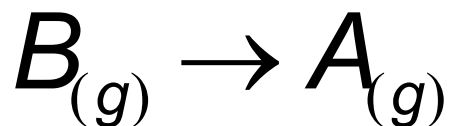
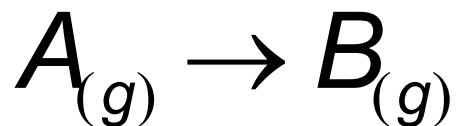
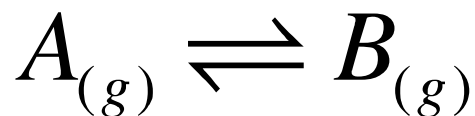


Reage completamente!!

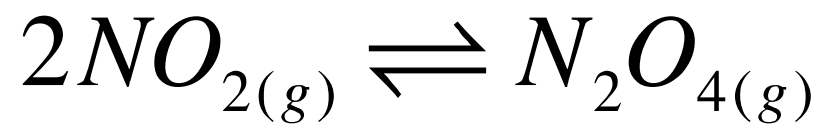


Reage parcialmente!!

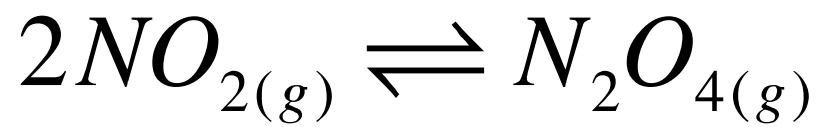
Reação em equilíbrio



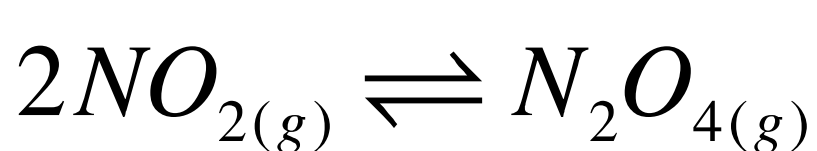
Importante: No equilíbrio, as quantidades dos reagentes e produtos não precisam ser as mesmas. As velocidades das reações direta e inversa é que devem ser iguais!



$$K_{eq} = ?$$



$$K_p = \frac{(P_{N_2O_4})}{(P_{NO_2})^2}$$

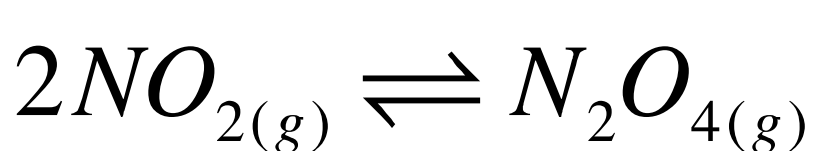


$$K_p = \frac{(P_{N_2O_4})}{(P_{NO_2})^2}$$

Experimento (T=373K)	P _{inicial} N ₂ O ₄ (atm)	P _{inicial} NO ₂ (atm)	P _{equilíbrio} N ₂ O ₄ (atm)	P _{equilíbrio} NO ₂ (atm)	K _{eq}
1	0,0	0,612	0,0429	0,526	6,45

P_{inicial} = Pressão Parcial inicial do componente (reagente ou produto);

P_{equilíbrio} = Pressão Parcial do componente (reagente ou produto) no equilíbrio.

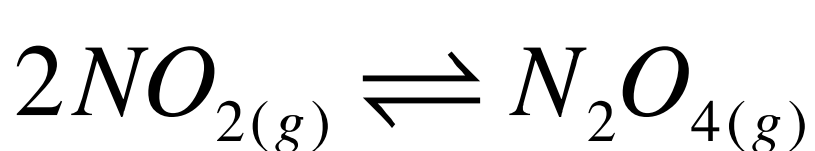


$$K_p = \frac{(P_{N_2O_4})}{(P_{NO_2})^2}$$

Experimento (T=373K)	P _{inicial} N ₂ O ₄ (atm)	P _{inicial} NO ₂ (atm)	P _{equilíbrio} N ₂ O ₄ (atm)	P _{equilíbrio} NO ₂ (atm)	K _{eq}
1	0,0	0,612	0,0429	0,526	6,45
2	0,0	0,919	0,0857	0,744	6,46

P_{inicial} = Pressão Parcial inicial do componente (reagente ou produto);

P_{equilíbrio} = Pressão Parcial do componente (reagente ou produto) no equilíbrio.

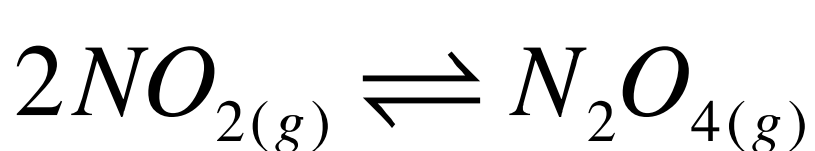


$$K_p = \frac{(P_{N_2O_4})}{(P_{NO_2})^2}$$

Experimento (T=373K)	P _{inicial} N ₂ O ₄ (atm)	P _{inicial} NO ₂ (atm)	P _{equilíbrio} N ₂ O ₄ (atm)	P _{equilíbrio} NO ₂ (atm)	K _{eq}
1	0,0	0,612	0,0429	0,526	6,45
2	0,0	0,919	0,0857	0,744	6,46
3	0,0	1,22	0,138	0,944	6,46

P_{inicial} = Pressão Parcial inicial do componente (reagente ou produto);

P_{equilíbrio} = Pressão Parcial do componente (reagente ou produto) no equilíbrio.



$$K_p = \frac{(P_{N_2O_4})}{(P_{NO_2})^2}$$

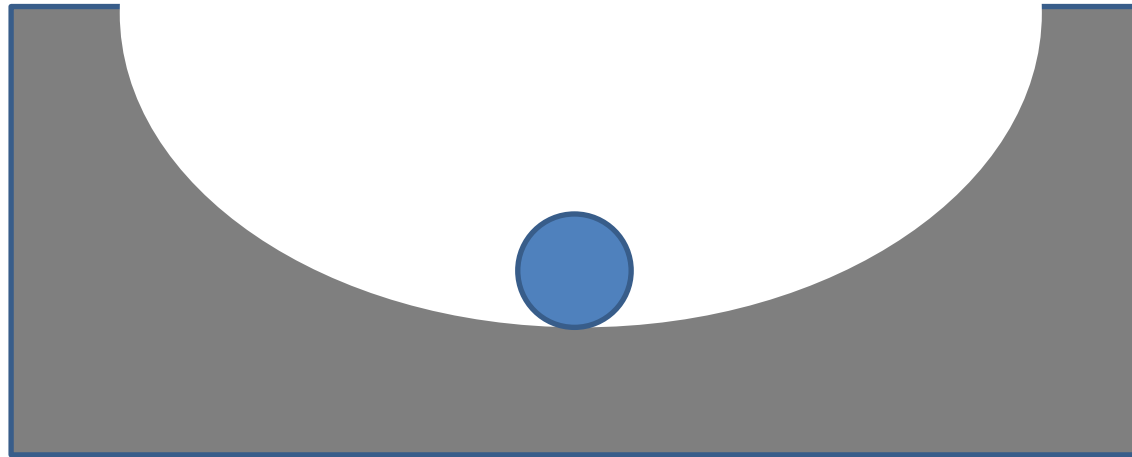
Experimento (T=373K)	P _{inicial} N ₂ O ₄ (atm)	P _{inicial} NO ₂ (atm)	P _{equilíbrio} N ₂ O ₄ (atm)	P _{equilíbrio} NO ₂ (atm)	K _{eq}
1	0,0	0,612	0,0429	0,526	6,45
2	0,0	0,919	0,0857	0,744	6,46
3	0,0	1,22	0,138	0,944	6,46
4	0,612	0,0	0,138	0,944	6,46

Para reações em fase gasosa, K_p e K_c não necessariamente têm o mesmo valor. Usa-se a relação:

$$K_P = (RT)^{\Delta n} K_C$$

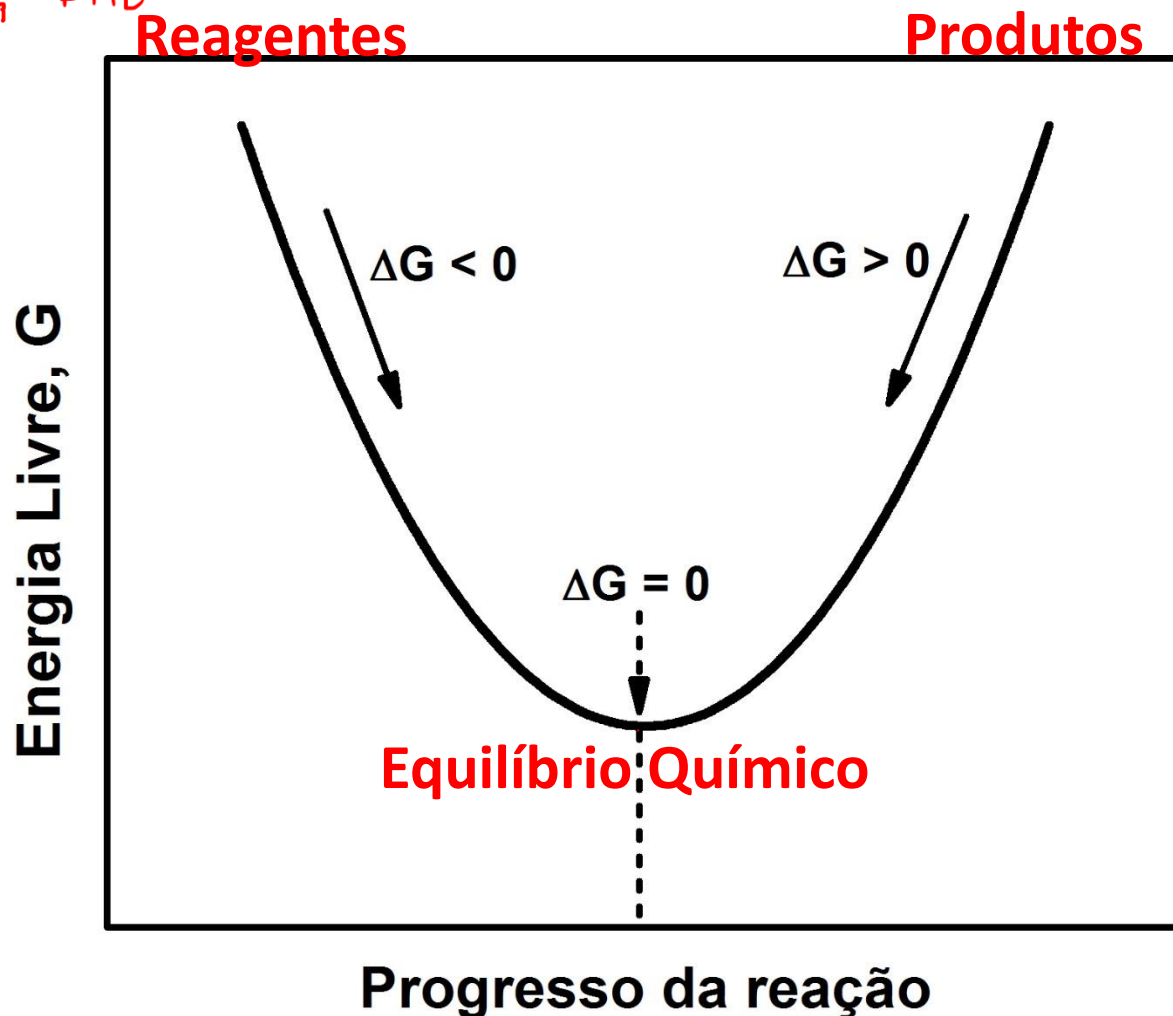
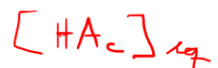
com Δn a variação no número de mols.

Exemplos de equilíbrio

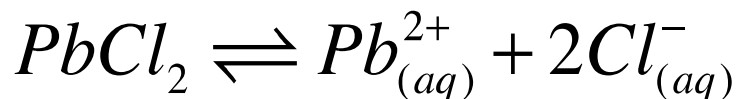


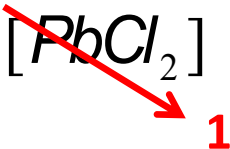
No Equilíbrio

Pela termodinâmica...



Equilíbrio heterogêneo

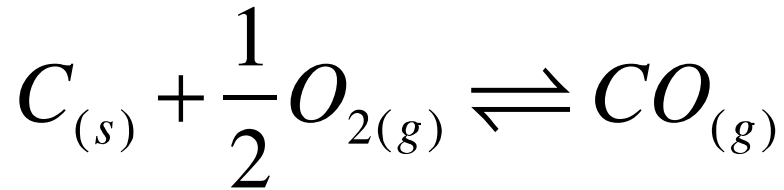


$$K_{eq} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^{-}]^2}{[PbCl_2]}$$


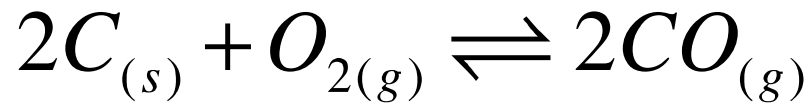
$$K_{eq} = P_{CO_2}$$

Espécies sólidas (ou líquidas, quando se está trabalhando com gases), assim como o solvente, apesar de entrarem na reação química, não entram no cálculo da constante de equilíbrio, pois sua atividade química vale 1.

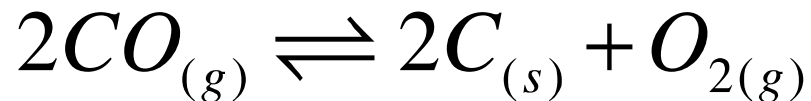
Balanceamento das equações



$$K_1 = \frac{[CO]}{[O_2]^{1/2}} = 4,6 \times 10^{23}$$



$$K_2 = \frac{[CO]^2}{[O_2]} = 2,1 \times 10^{47}$$



$$K_3 = \frac{[O_2]}{[CO]^2}$$

O significado de K_{eq}

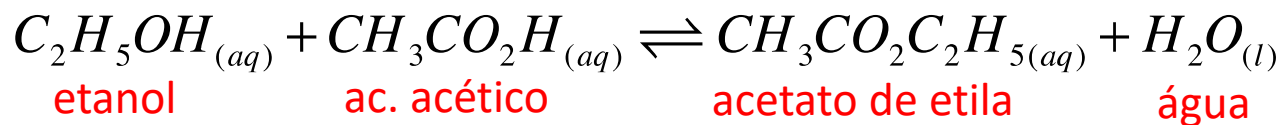


$K_{eq} \gg 1 \Rightarrow$ Maior quantidade de produtos (equilíbrio deslocado para a direita);

$K_{eq} \ll 1 \Rightarrow$ Maior quantidade de reagentes (equilíbrio deslocado para a esquerda);

$K_{eq} \approx 1 \Rightarrow$ Quantidade similar de reagentes e produtos.

Exercício 1: Uma solução aquosa de etanol e ácido acético, ambos com concentração de 0,810M, é aquecida a 100°C. Em equilíbrio, a concentração de ácido acético é de 0,748M. Calcule o K para a reação.



Solução

A quantidade de ácido acético consumida é de $0,810M - 0,748M = 0,062M$, o mesmo para o etanol consumido e acetato de etila produzido:

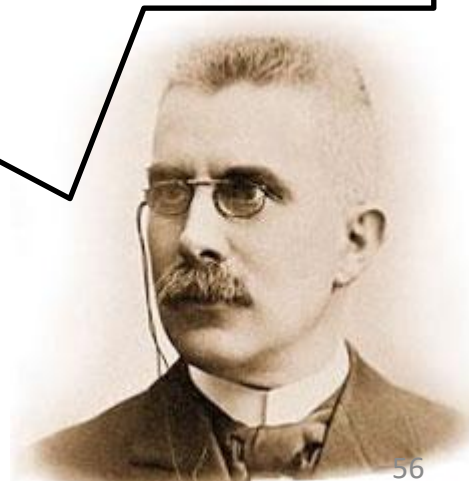
Equação:	C_2H_5OH	+ CH_3CO_2H	$\rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$
Inicial (M)	0,810	0,810	0
Variação	-0,062		
Equilíbrio	0,748		

$$K = \frac{[CH_3CO_2C_2H_5]}{[C_2H_5OH][CH_3CO_2H]} = \frac{0,062}{(0,748)(0,748)} = 0,11$$

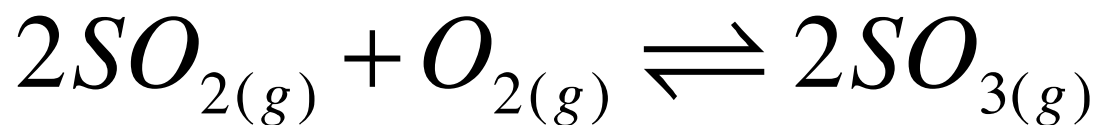
Princípio de Le Chatelier

Se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma alteração na concentração, temperatura ou pressão de um dos componentes, o sistema deslocará a sua posição de equilíbrio de forma a contrabalancear o efeito da perturbação.

Henry Louis Le Chatelier
(1850-1936)
Químico francês



Efeito da concentração no equilíbrio



$$V = 10L$$

$$T = 1000K$$

No equilíbrio:

$$[SO_2] = 0,032 \text{ mol} / L$$

$$[O_2] = 0,016 \text{ mol} / L$$

$$[SO_3] = 0,068 \text{ mol} / L$$

$$K_{eq} = \frac{(0,068)^2}{(0,032)^2 (0,016)} = 2,8 \times 10^2$$

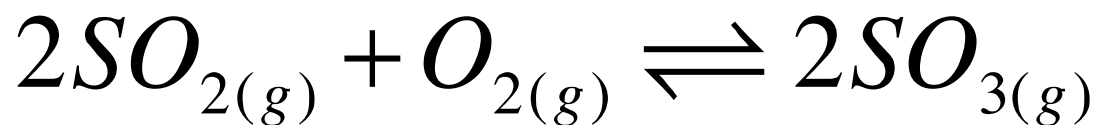
Perturbando o sistema:
adicionar 1,0 mol de SO_3

$$[SO_2] = 0,032 \text{ mol} / L$$

$$[O_2] = 0,016 \text{ mol} / L$$

$$[SO_3] = \underline{0,168 \text{ mol} / L}$$

Efeito da concentração no equilíbrio



$$V = 10L$$

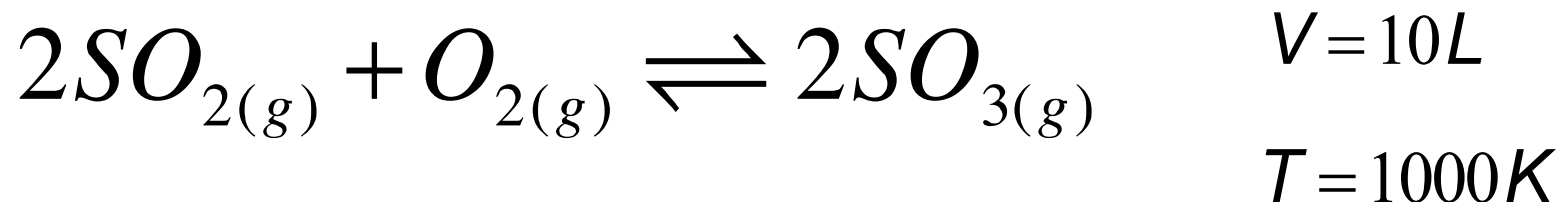
$$T = 1000K$$

$$+1mol\ SO_3 \rightleftharpoons 1,68mol \rightleftharpoons 0,168mol / L$$


$$Q = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(0,168)^2}{(0,032)^2(0,016)} = 1,7 \times 10^3$$

Quociente da reação logo após a adição do SO_3 , e antes de atingir o equilíbrio!

Efeito da concentração no equilíbrio



Após estabelecido o equilíbrio:

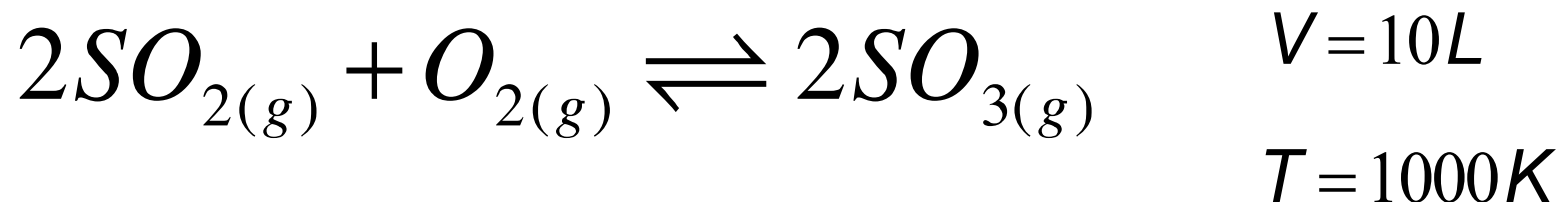
$$[SO_2] = 0,54 \text{ mol} / L$$

$$[SO_3] = 1,46 \text{ mol} / L$$

$$[O_2] = 0,27 \text{ mol} / L$$

$$Q = \frac{(0,146)^2}{(0,054)^2 (0,027)} = 2,8 \times 10^2$$

Efeito da concentração no equilíbrio



Após estabelecido o equilíbrio:

$$[SO_2] = 0,54 \text{ mol} / L$$

$$[SO_3] = 1,46 \text{ mol} / L$$

$[O_2] =$	Magnitude relativa	Direção da reação
	$Q < K_{eq}$	Reagente $\rightarrow$ Produto
	$Q = K_{eq}$	Reação em equilíbrio
	$Q > K_{eq}$	Reagente $\leftarrow$ Produto

A Constante de equilíbrio é a mesma da inicial, independente da perturbação causada pela variação da concentração.

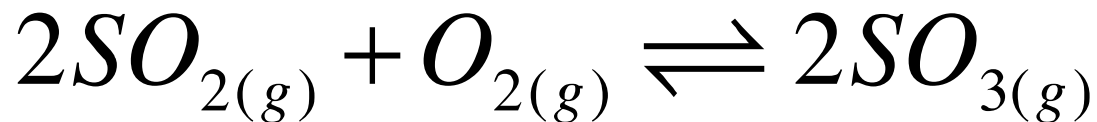
Efeito do volume e pressão no equilíbrio

Caso 1) Colocar mais reagente ou produto no sistema: consiste na mudança de concentração;

Caso 2) Adicionar um gás inerte ao sistema: não altera o equilíbrio;

Caso 3) Reduzir o volume do recipiente: consiste na variação da concentração.

Efeito da temperatura no equilíbrio



$$T = 1000K \quad K_{eq} = \frac{(0,068)^2}{(0,032)^2(0,016)} = 2,8 \times 10^2$$

$$T = 852K \quad [SO_2] = 3,61 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad [SO_3] = 1,01 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$
$$[O_2] = 6,11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_{eq} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(1,01 \times 10^{-2})^2}{(3,61 \times 10^{-3})^2(6,11 \times 10^{-4})} = 1,28 \times 10^4$$

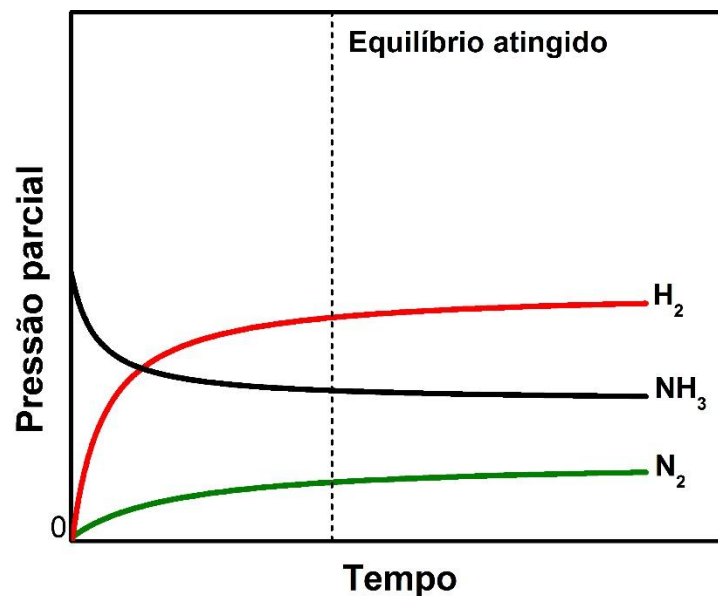
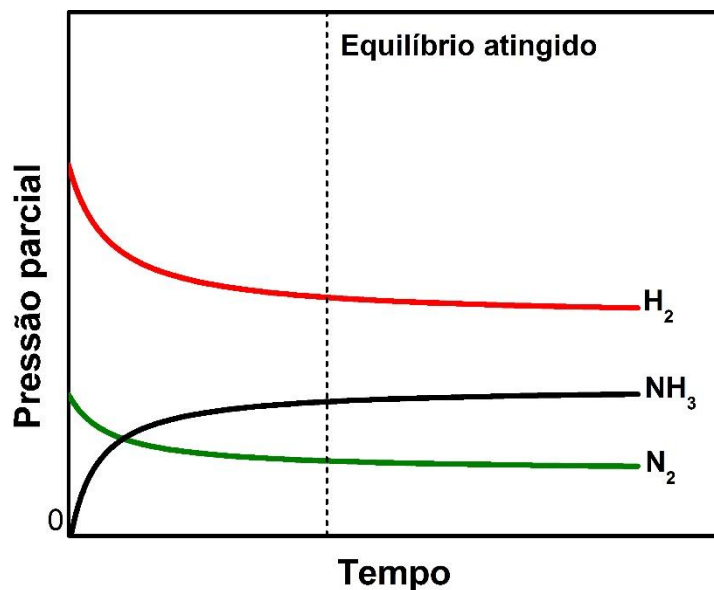
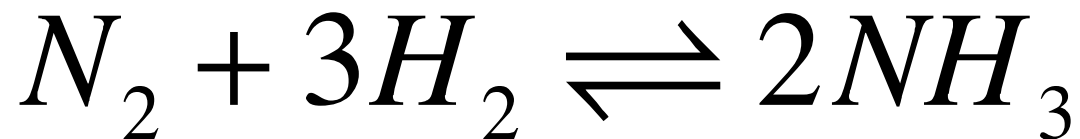
A constante de equilíbrio é uma variável termodinâmica que depende da temperatura.

Efeito da temperatura no equilíbrio

Se K_{eq} aumenta com a temperatura e o processo é endotérmico, favorece o produto.

Se K_{eq} diminui com a temperatura e o processo é exotérmico, favorece o reagente.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \qquad K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$



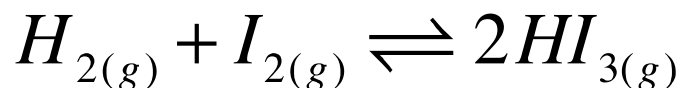
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Processo de Haber
para síntese de NH_3
 Fritz Haber – Nobel
 de Química 1918.

Resumo das perturbações em um sistema

Perturbação	Varição à Medida que a Mistura Retorna ao Equilíbrio	Efeito sobre o Equilíbrio	Efeito sobre K
<i>Reações que envolvem sólidos, líquidos ou gases</i>			
Aumento da temperatura	Energia térmica é consumida pelo sistema	Deslocamento na direção endotérmica	Varia
Queda da temperatura	Energia térmica é gerada pelo sistema	Deslocamento na direção exotérmica	Varia
Adição de reagente*	Parte do reagente adicionado é consumida	Aumenta a concentração de produto	Não varia
Adição de produto*	Parte do produto adicionado é consumida	Aumenta a concentração de reagente	Não varia
<i>Reações que envolvem gases</i>			
Diminuição de volume, aumento da pressão	Diminuição da pressão	Varição da composição para diminuir o número total de moléculas	Não varia
Aumento de volume, diminuição da pressão	Aumento da pressão	Varição da composição para aumentar o número total de moléculas	Não varia
* Não se aplica quando se adiciona um reagente líquido puro ou um sólido insolúvel. Lembre-se de que suas “concentrações” não aparecem no quociente de reação.			

Exercício 2: Considerando a reação abaixo, cuja constante $K=55,64$ para 425°C , 1,00 mol de H_2 e 1,00 mol de I_2 foram postos para reagir em um frasco de 0,50 L. Quais as concentrações de H_2 , I_2 e HI no equilíbrio?



$$K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}} = 55,64$$

Solução

Equação:	$\text{H}_2(\text{g})$	+ $\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$ $2 \text{HI}(\text{g})$
Inicial (M)	1,00mol / 0,5L = 2,00M	1,00mol / 0,5L = 2,00M	0
Variação	-x	-x	+2x
Equilíbrio	2,00 - x	2,00 - x	2x

$$55,64 = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)(2,00 - x)} = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)^2}$$

$$\sqrt{K} = 7,459 = \frac{2x}{2,00 - x}$$

$$7,459(2,00 - x) = 14,9 - 7,459x = 2x$$

$$14,9 = 9,459x$$

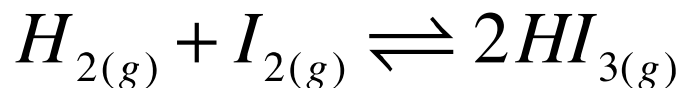
$$x = 1,58$$



$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 2,00 - x = 0,42 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 3,16 \text{ M}$$

Exercício 2: Considerando a reação abaixo, cuja constante $K=55,64$ para 425°C , 1,00 mol de H_2 e 1,00 mol de I_2 foram postos para reagir em um frasco de 0,50 L. Quais as concentrações de H_2 , I_2 e HI no equilíbrio?



$$K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}} = 55,64$$

Solução

Equação:	$\text{H}_2(\text{g})$	+ $\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$ $2 \text{HI}(\text{g})$
Inicial (M)	1,00mol / 0,5L = 2,00M	1,00mol / 0,5L = 2,00M	0
Variação	-x	-x	+2x
Equilíbrio	2,00 - x	2,00 - x	2x

$$55,64 = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)(2,00 - x)} = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)^2}$$

$$\sqrt{K} = 7,459 = \frac{2x}{2,00 - x}$$

$$7,459(2,00 - x) = 14,9 - 7,459x = 2x$$

$$14,9 = 9,459x$$

$$x = 1,58$$



$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 2,00 - x = 0,42 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 3,16 \text{ M}$$

Principais tipos de equilíbrio

- Equilíbrio reagente – produto (K_c ou K_p);
- Equilíbrio ácido-base (K_w , K_a e K_b);
- Equilíbrio de solubilidade (K_{ps});
- Equilíbrio de fase (sólido, líquido, gás)

Equilíbrio Ácido-Base

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

I) Arrhenius (final do Século XIX)

- Se destaca por seus estudos sobre dissociação iônica
- **Definição:**
 - Ácido = substância que se ioniza em água liberando H^+ e ânions.
 - Base = substância que se ioniza com a água liberando OH^- e cátions.

Exemplos:



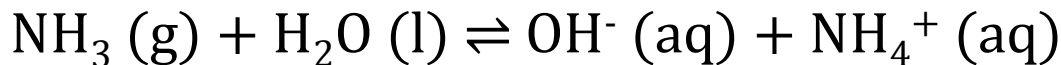
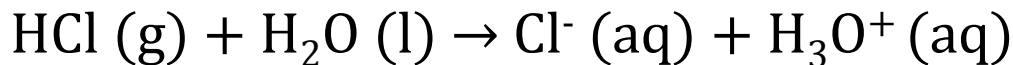
- **Limitações do modelo:**
 - Não explica o comportamento básico de espécies como NH_3 .
 - Não explica como poderia ocorrer em outros solventes.

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

II) Bronsted-Lowry (Século XX)

- Estudos independentes entre esses dois cientistas;
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que doa H^+ em uma reação química.
 - Base = espécie que recebe H^+ em uma reação química.

Exemplos:



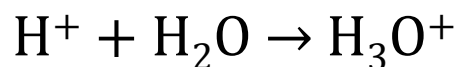
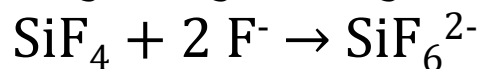
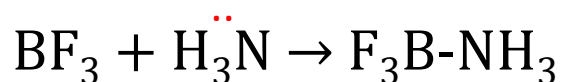
- **Explica situações como NH_3 .**
- **Limitações do modelo:**
 - Vale apenas para soluções aquosas. Não vale para outros solventes.

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

III) Lewis (Século XX)

- Estudos sobre interações entre espécies e ligações químicas.
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que recebe um par de elétrons.
 - Base = espécie que doa o par de elétrons.

Exemplos:



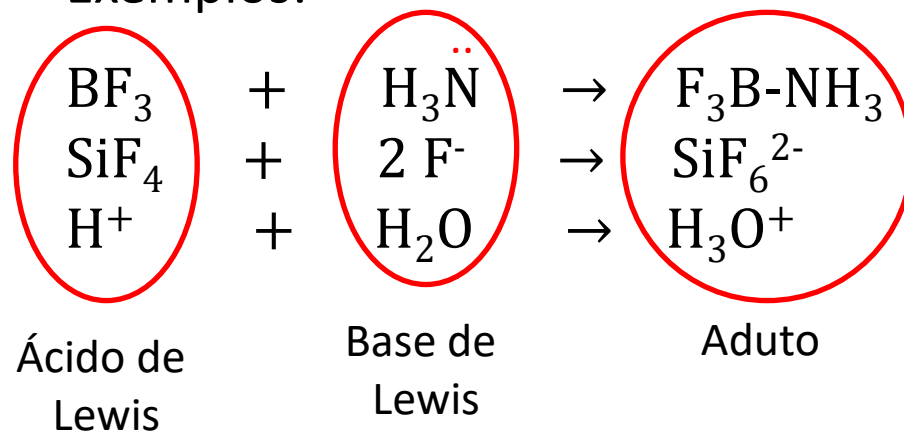
- **Modelo mais abrangente sobre ácidos e bases, vale para qualquer sistema, não apenas aquoso.**

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

III) Lewis (Século XX)

- Estudos sobre interações entre espécies e ligações químicas.
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que recebe um par de elétrons.
 - Base = espécie que doa o par de elétrons.

Exemplos:



Alphabetical Index

A	B	C	D	E	F
G	H	I	J	K	L
M	N	O	P	Q	R
S	T	U	V	W	XYZ

Additional Indexes

- Physical Constants
- Units of Measure
- Physical Quantities
- SI Prefixes
- Ring Index
- General Formulae
- Exact Formulae
- Source Documents
- Terms by IUPAC Div.

Version 3.0.1 (6465 Terms)

Download Vocabulary
[PDF](#) | [JSON](#) | [XML](#)

ISBN: 0-9678550-9-8

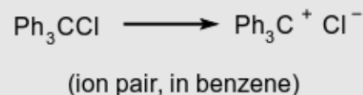
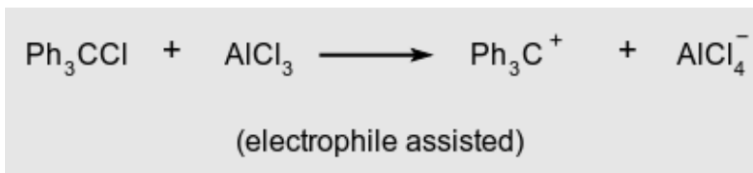
DOI: 10.1351/goldbook

ionization

Online use... ▾

<https://doi.org/10.1351/goldbook.I03183>

The generation of one or more ions. It may occur, e.g. by loss of an electron from a neutral molecular entity, by the unimolecular heterolysis of such an entity into two or more ions, or by a heterolytic substitution reaction involving neutral molecules, such as:



The loss of an electron from a singly, doubly, etc. charged cation is called second, third, etc. ionization. This terminology is used especially in mass spectroscopy.

See also: dissociation, ionization energy

Source:

PAC, 1994, 66, 1077. (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1127 [[Terms](#)] [[Paper](#)]

Cite as: IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Alphabetical Index

A	B	C	D	E	F
G	H	I	J	K	L
M	N	O	P	Q	R
S	T	U	V	W	XYZ

Additional Indexes

[Physical Constants](#)[Units of Measure](#)[Physical Quantities](#)[SI Prefixes](#)[Ring Index](#)[General Formulae](#)[Exact Formulae](#)[Source Documents](#)[Terms by IUPAC Div.](#)

Version 3.0.1 (6465 Terms)

Download Vocabulary
[PDF](#) | [JSON](#) | [XML](#)

ISBN: 0-9678550-9-8

DOI: 10.1351/goldbook

dissociation

Online use... ▾

<https://doi.org/10.1351/goldbook.D01801>

1. The separation of a molecular entity into two or more molecular entities (or any similar separation within a polyatomic molecular entity). Examples include unimolecular heterolysis and homolysis, and the separation of the constituents of an ion pair into free ions.
2. The separation of the constituents of any aggregate of molecular entities.

In both senses dissociation is the reverse of association.

Source:

PAC, 1994, 66, 1077. (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1107 [[Terms](#)] [[Paper](#)]

Cite as: IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

[Div. III](#) [PDF](#) [Text](#) [JSON](#) [History](#) [Feedback](#)

Last revised: February 24, 2014

Alphabetical Index

A	B	C	D	E	F
G	H	I	J	K	L
M	N	O	P	Q	R
S	T	U	V	W	XYZ

Additional Indexes

[Physical Constants](#)[Units of Measure](#)[Physical Quantities](#)[SI Prefixes](#)[Ring Index](#)[General Formulae](#)[Exact Formulae](#)[Source Documents](#)[Terms by IUPAC Div.](#)

Version 3.0.1 (6465 Terms)

Download Vocabulary
[PDF](#) | [JSON](#) | [XML](#)

ISBN: 0-9678550-9-8

DOI: 10.1351/goldbook

solvation

Online use... ▾

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05747>

Any stabilizing interaction of a solute (or solute moiety) and the solvent or a similar interaction of solvent with groups of an insoluble material (i.e. the ionic groups of an ion-exchange resin). Such interactions generally involve electrostatic forces and van der Waals forces, as well as chemically more specific effects such as hydrogen bond formation.

See also: cybotactic region

Source:

PAC, 1994, 66, 1077. (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1164 [[Terms](#)] [[Paper](#)]

Cite as: IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Div. III

PDF

Text

JSON

History

Feedback

Last revised: February 24, 2014

Nesse momento, vamos dar mais
ênfase ao modelo de Bronsted-
Lowry...

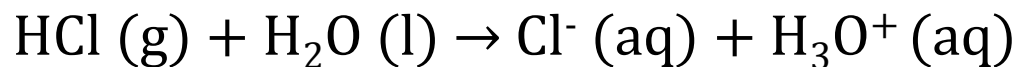
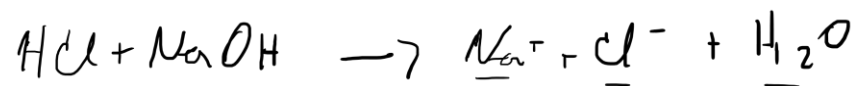
Ácido / Base

Bronsted-Lowry

Estudos independentes entre esses dois cientistas;

- **Definição:**

- Ácido = espécie que doa H^+ em uma reação química.
- Base = espécie que recebe H^+ em uma reação química.

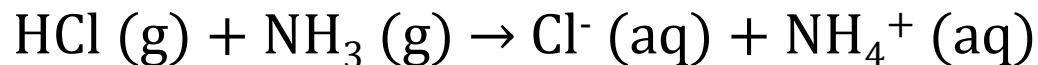


Ácido

Base

íon cloreto

íon oxônio



Ácido

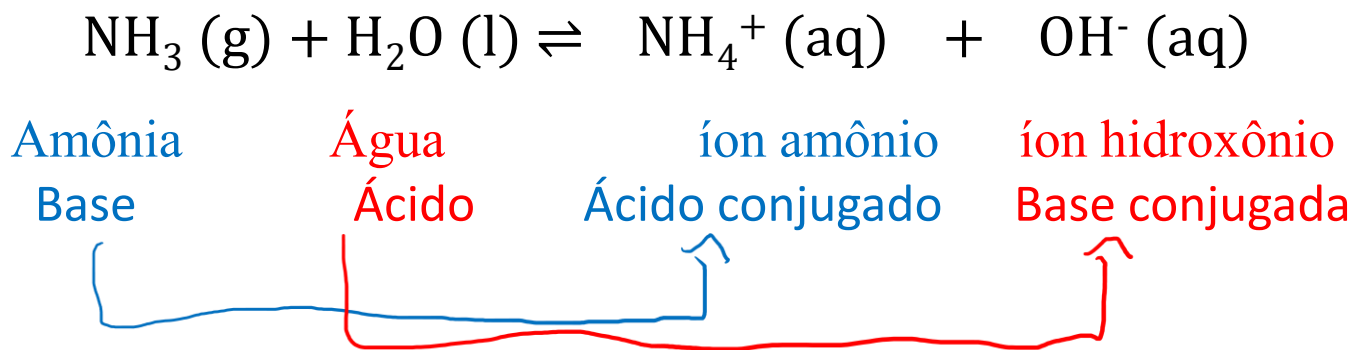
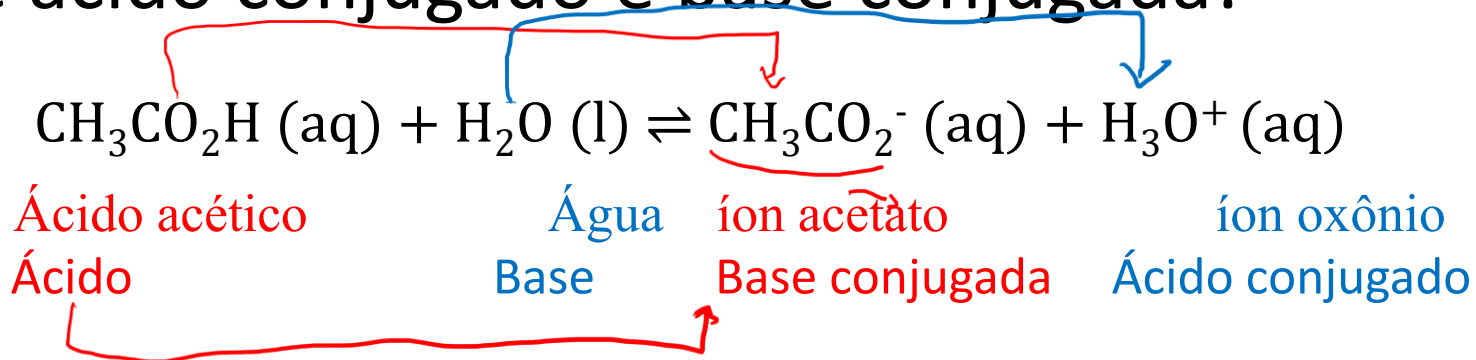
Base

íon cloreto

íon amônio

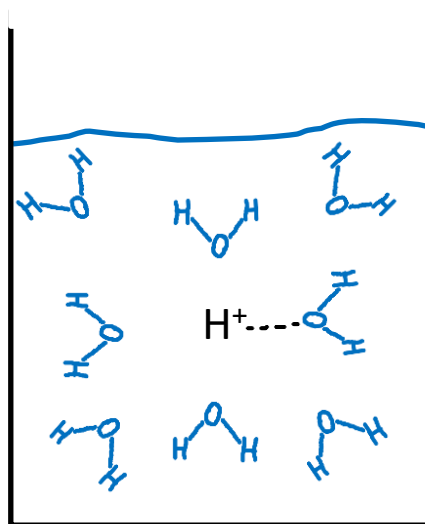
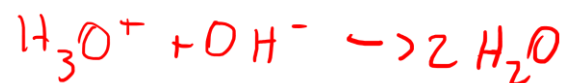
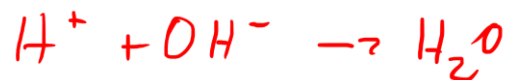
Ácido e base conjugados

- Surge, na teoria de Bronsted-Lowry o conceito de ácido conjugado e base conjugada!



- Uma pausa para tratar de solvatação...

Como um H^+ estará em solução aquosa?



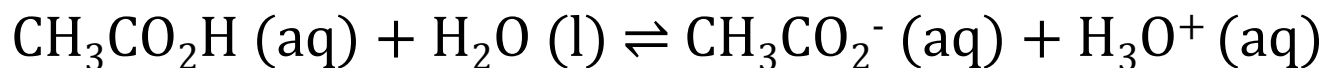
Na prática ele não estará sozinho!! Veremos a espécie H_3O^+ !!

Alguns estudos apontam para o mais correto ser a espécie $[(H_3O)(H_2O)_3]^+$ ou $[H_9O_4]^+$

Voltando aos pares conjugados

- Todo ácido, ao se dissociar, forma uma base conjugada.
- Toda base, ao se dissociar, forma um ácido conjugado.
- Reações ácido-base formam pares conjugados –ácido – base!
- A água pode ser tanto ácido quanto Base de Brownsted-Lowry!!

Exemplo de ácidos conjugados...



Ácido acético

Ácido

Água

Base

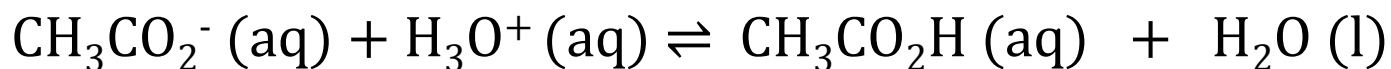
íon acetato

Base conjugada

Ácido conjugado

íon oxo

Reação inversa...



Base

Ácido

Ácido conjugado

Base conjugada

E o que isso nos diz?

Força de ácidos e bases...

- O que significa um ácido / base ser forte?
 - Ácido forte é um bom doador de H^+ !
 - Base forte é uma boa receptora de H^+ .
- Portanto, os pares conjugados...
 - A Base conjugada do ácido forte tem baixa tendência a receber o próton...
 - O ácido conjugado da base forte tem baixa tendência a doar o próton!

Conclusão...

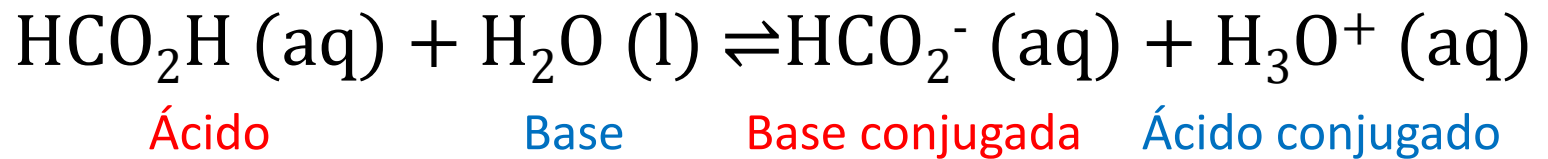
- Ácido forte gera base conjugada fraca!
- Ácido fraco gera base conjugada forte!



- Base forte gera ácido conjugado fraco!
- Base fraca gera ácido conjugado forte!



E o caso da água?



A água pode ter o comportamento
tanto de ácido quanto de base

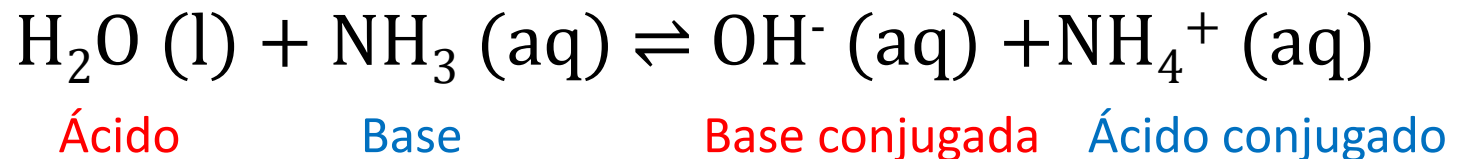


Tabela 6.1 As forças relativas de ácidos e suas bases conjugadas

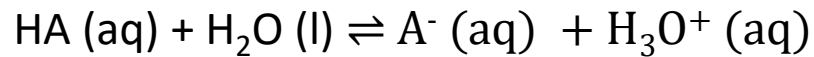
	Ácido conjugado	Base conjugada	
Ácido mais forte	$\text{HClO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_4^-(\text{aq})$ ácido perclórico	íon perclorato	Base mais fraca
	$\text{HCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ácido clorídrico	íon cloreto	
	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ ácido sulfúrico	íon hidrogenossulfato	
	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ íon oxônio	água	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ ácido etanoico	íon etanoato	
	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$ íon amônio	amônia	
	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ água	íon hidroxila	
Ácido mais fraco	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-(\text{aq})$ etanol	íon etóxido	Base mais forte

Força
crescente
do ácido

Força
crescente
da base

E as constantes de equilíbrio?

Suponha um ácido genérico HA...



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

1

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

- Portanto, K_a ou constante de acidez ou constante ácida, é um caso particular de constante de equilíbrio!

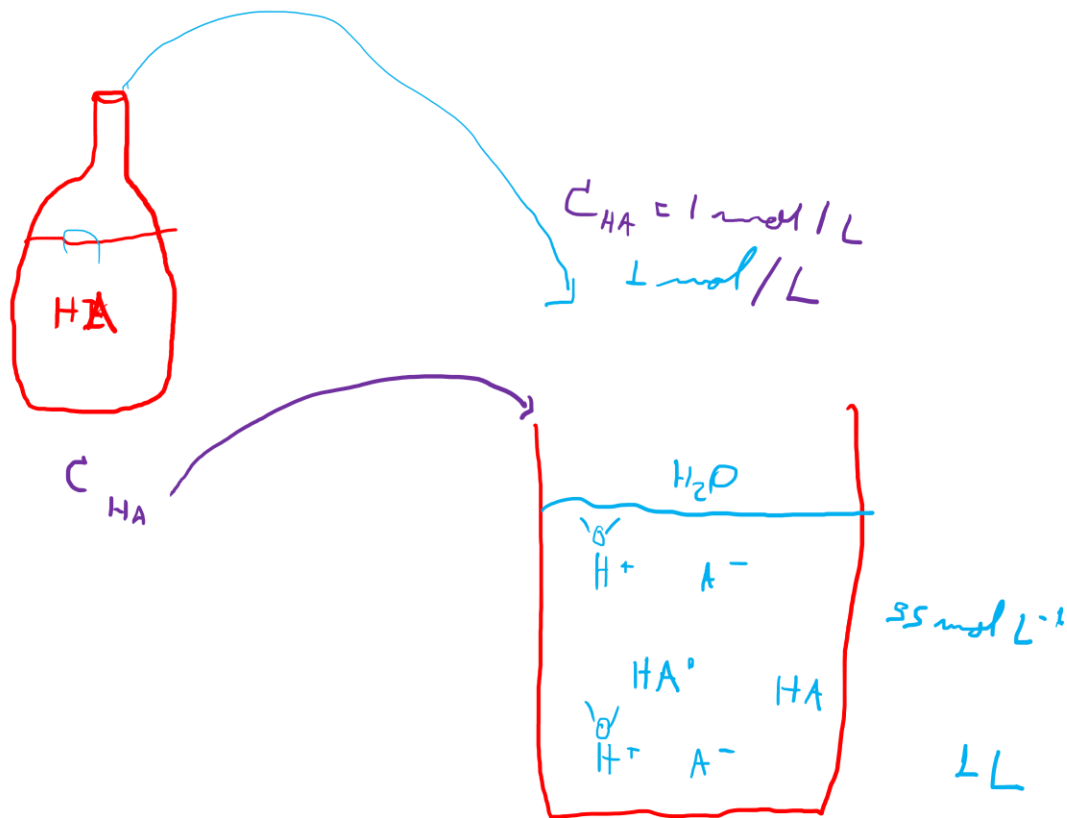
Constante básica

- Para se evitar trabalhar com valores muito pequenos, é comum linearizar essa escala através da aplicação de um logaritmo.

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Tabela 6.2 Constantes de acidez (K_a) e valores de pK_a para alguns ácidos comuns a 298 K

Ácido		$K_a/\text{mol dm}^{-3}$	pK_a	
Ácido iodídrico	HI	1×10^{10}	-10	 Ácido mais forte Ácidos fortes $HI + H_2O \rightarrow H_3O^+ + I^-$ $K_a = \frac{[I^-][H_3O^+]}{[HI]}$ $\approx 10^{10}$ Ácidos fracos Ácido mais fraco
Ácido perclórico [ácido clórico(VII)]	$HClO_4$	1×10^{10}	-10	
Ácido hidrobromico	HBr	1×10^9	-9	
Ácido clorídrico	HCl	1×10^7	-7	
Ácido sulfúrico [ácido sulfúrico(VI)]	H_2SO_4	1×10^3	-3	
Ácido nítrico [ácido nítrico(V)]	HNO_3	25	-1,4	
Ácido tricloroetanoico	CCl_3CO_2H	$2,2 \times 10^{-1}$	0,66	
Ácido cloroso [ácido clórico(III)]	$HClO_2$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,94	
Ácido fluorídrico	HF	$6,3 \times 10^{-4}$	3,20	
Ácido nitroso [ácido nítrico(III)]	HNO_2	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25	
Ácido metanoico	HCO_2H	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75	
Ácido benzoico	$C_6H_5CO_2H$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20	
Ácido etanoico	CH_3CO_2H	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76	
Ácido propanoico	$CH_3CH_2CO_2H$	$1,3 \times 10^{-5}$	4,87	
Ácido carbônico	H_2CO_3	$4,5 \times 10^{-7}$	6,35	
Ácido hipocloroso [ácido clórico(I)]	HOCl	$4,0 \times 10^{-8}$	7,40	
Ácido cianídrico	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21	
Fenol	C_6H_5OH	$1,0 \times 10^{-10}$	9,99	



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



$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{I}^-] = 10^{10} \times [\text{HI}]$$

$$[\text{HA}] =$$

~~~~~  
 $C_{\text{HA}} \Rightarrow \text{NOMINAL}$   
 $[\text{HA}] \Rightarrow \text{APÓS O EQ.}$

**Tabela 6.2** Constantes de acidez ( $K_a$ ) e valores de  $pK_a$  para alguns ácidos comuns a 298 K

| Ácido                                    |                                | $K_a/\text{mol dm}^{-3}$ | $pK_a$ |                                                                                                                                  |
|------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ácido iodídrico                          | HI                             | $1 \times 10^{10}$       | -10    | <p>Ácido mais forte</p>  <p>Ácidos fortes</p> |
| Ácido perclórico<br>[ácido clórico(VII)] | HClO <sub>4</sub>              | $1 \times 10^{10}$       | -10    |                                                                                                                                  |
| Ácido hidrobromico                       | HBr                            | $1 \times 10^9$          | -9     |                                                                                                                                  |
| Ácido clorídrico                         | HCl                            | $1 \times 10^7$          | -7     |                                                                                                                                  |
| Ácido sulfúrico<br>[ácido sulfúrico(VI)] | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $1 \times 10^3$          | -3     |                                                                                                                                  |
| Ácido nítrico<br>[ácido nítrico(V)]      | HNO <sub>3</sub>               | 25                       | -1,4   |                                                                                                                                  |

- Efeito de nivelamento: ácidos fortes são completamente ionizados em água e parecem ter forças iguais.
- Usando um solvente pior receptor de  $H^+$ : afeta o  $pK_a$ .

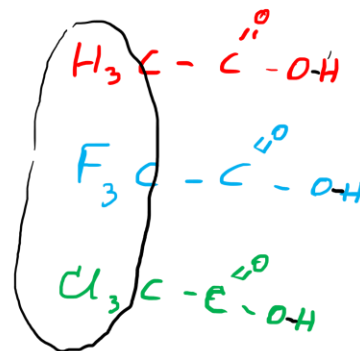
- $pK_a$  do HCl em água = -7
- $pK_a$  do HCl em acetonitrila = 8,9.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]} = 10^{-7}$$

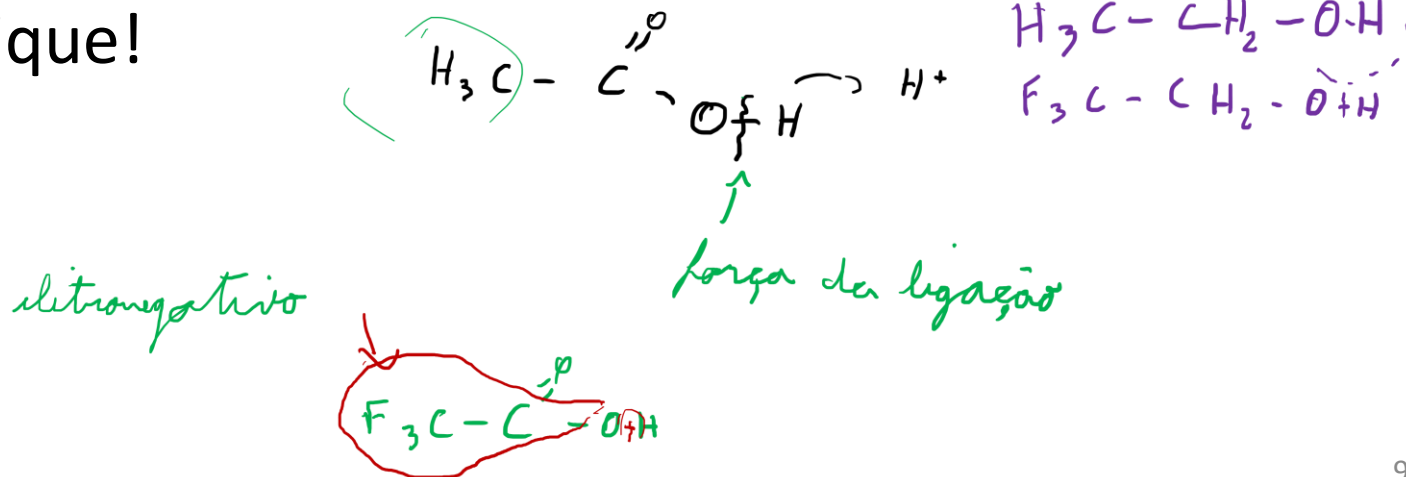


# Visão microscópica do processo...

- Ordene em ordem crescente de pKa entre:
  - ácido acético
  - ácido trifluoroacético
  - ácido tricloroacético



Justifique!



# Visão microscópica do processo...

- $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido trifluoroacético):  $\text{pK}_a = 0,23$
- $\text{Cl}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido tricloroacético):  $\text{pK}_a = 0,66$
- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido acético):  $\text{pK}_a = 4,75$

# E as constantes de equilíbrio?

Suponha uma base genérica B...



$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

1

$$K_c = K_b = \frac{[BH^+(aq)][OH^-(aq)]}{[B(aq)]}$$

- Portanto,  $K_b$  ou constante de basicidade ou constante básica, é também um caso particular de constante de equilíbrio!

# Constante básica

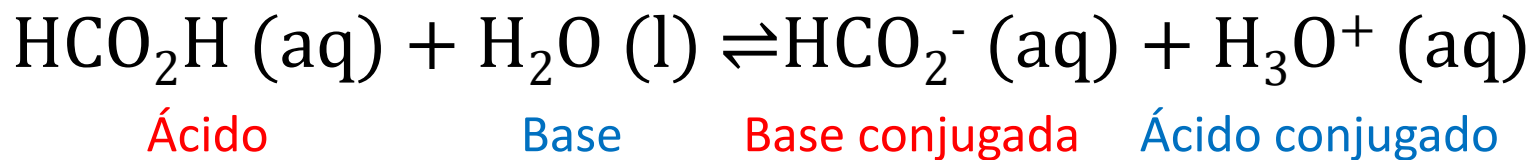
- Novamente, para se evitar trabalhar com valores muito pequenos, é comum linearizar essa escala através da aplicação de um logaritmo.

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

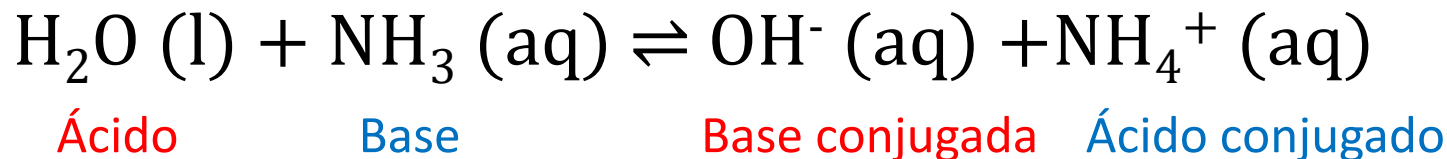
**Tabela 6.4** Constantes de acidez ( $K_a$ ) e valores de  $pK_a$  para os ácidos conjugados de algumas bases fracas a 298 K (25°C). O  $pK_b$  da base também é mostrado

| Base          |                                      | Ácido conjugado                         | $K_a/\text{mol dm}^{-3}$ | $pK_a$ | $pK_b$ |                                                                                                                                           |
|---------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ureia         | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$           | $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$ | $7,8 \times 10^{-1}$     | 0,11   | 13,89  | <div>Base mais fraca</div>  <div>Base mais forte</div> |
| Fenilamina    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$     | $1,3 \times 10^{-5}$     | 4,87   | 9,13   |                                                                                                                                           |
| Piridina      | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$       | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$       | $5,9 \times 10^{-6}$     | 5,23   | 8,77   |                                                                                                                                           |
| Hidrazina     | $\text{NH}_2\text{NH}_2$             | $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$              | $7,9 \times 10^{-9}$     | 8,1    | 5,9    |                                                                                                                                           |
| Amônia        | $\text{NH}_3$                        | $\text{NH}_4^+$                         | $5,6 \times 10^{-10}$    | 9,25   | 4,75   |                                                                                                                                           |
| Trimetilamina | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$            | $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$            | $1,6 \times 10^{-10}$    | 9,80   | 4,20   |                                                                                                                                           |
| Metilamina    | $\text{CH}_3\text{NH}_2$             | $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$              | $2,2 \times 10^{-11}$    | 10,66  | 3,34   |                                                                                                                                           |
| Trietilamina  | $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$ | $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ | $1,8 \times 10^{-11}$    | 10,75  | 3,25   |                                                                                                                                           |

# E o caso da água?



A água pode ter o comportamento  
tanto de ácido quanto de base



# Ionização da água

- Em sua maioria, a água pura encontra-se na forma neutra (H<sub>2</sub>O). Há entretanto, uma pequena taxa de autoionização:



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

1

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

**Tabela 6.3** O efeito da temperatura no  $K_w$  e no pH da água pura

| Temperatura/°C | Temperatura/K | $K_w/\text{mol}^2\text{dm}^{-6}$ | pH   |
|----------------|---------------|----------------------------------|------|
| 0              | 273           | $1,5 \times 10^{-15}$            | 7,41 |
| 10             | 283           | $3,0 \times 10^{-15}$            | 7,26 |
| 20             | 293           | $6,8 \times 10^{-15}$            | 7,08 |
| 25             | 298           | $1,0 \times 10^{-14}$            | 7,00 |
| 30             | 303           | $1,5 \times 10^{-14}$            | 6,91 |
| 40             | 313           | $3,0 \times 10^{-14}$            | 6,76 |
| 50             | 323           | $5,5 \times 10^{-14}$            | 6,63 |
| 60             | 333           | $9,5 \times 10^{-14}$            | 6,51 |

# A escala de pH

- pH é uma escala conveniente para se medir valores da concentração de  $H^+$  em um sistema!

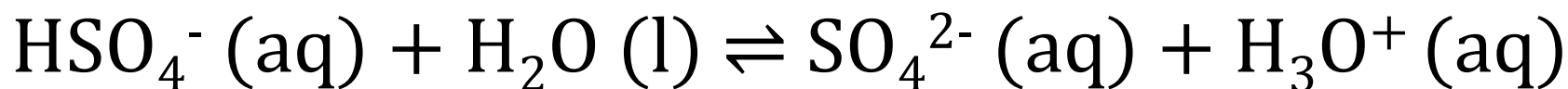
$$pH = -\log_{10}[H_3O^+(aq)]$$

- A escala varia de 0 a 14, mas podem existir valores menores que zero e maiores que 14.

# E para ácidos polipróticos?



$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 1,0 \times 10^{-3} \quad pK_{a1} = -3$$

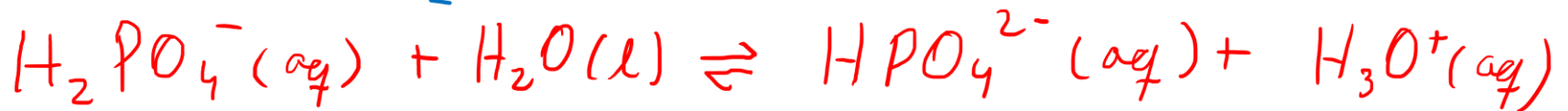


$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 0,010 \quad pK_{a2} = 1,99$$

# Ácido fosfórico



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 6,9 \times 10^{-3} \quad pK_{a1} = 2,16 //$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8} \quad pK_{a2} = 7,21 //$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13} \quad pK_{a3} = 12,32 //$$



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_{a_3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

# Visão microscópica do processo...

- $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido trifluoroacético):  $\text{pK}_a = 0,23$
- $\text{Cl}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido tricloroacético):  $\text{pK}_a = 0,66$
- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido acético):  $\text{pK}_a = 4,75$

# E as constantes de equilíbrio?

Suponha uma base genérica B...



$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

1

$$K_c = K_b = \frac{[BH^+(aq)][OH^-(aq)]}{[B(aq)]}$$

- Portanto,  $K_b$  ou constante de basicidade ou constante básica, é também um caso particular de constante de equilíbrio!

# Constante básica

- Novamente, para se evitar trabalhar com valores muito pequenos, é comum linearizar essa escala através da aplicação de um logaritmo.

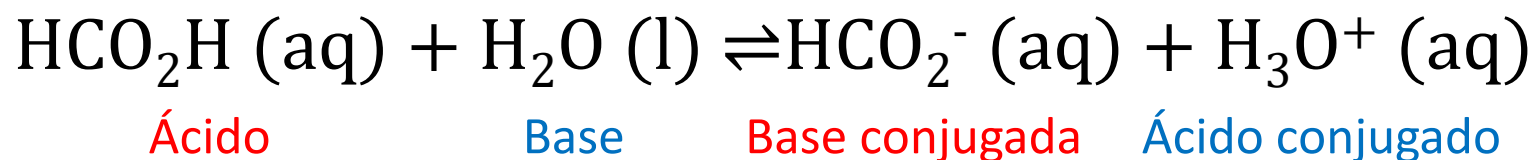
$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

**Tabela 6.4** Constantes de acidez ( $K_a$ ) e valores de  $pK_a$  para os ácidos conjugados de algumas bases fracas a 298 K (25°C). O  $pK_b$  da base também é mostrado

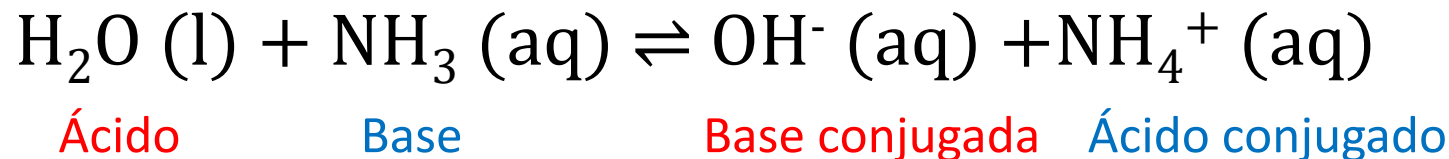
| Base           |                                      | Ácido conjugado                         | $K_a/\text{mol dm}^{-3}$ | $pK_a$ | $pK_b$ |                                                                                                                                           |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ureia          | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$           | $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$ | $7,8 \times 10^{-1}$     | 0,11   | 13,89  | <div>Base mais fraca</div>  <div>Base mais forte</div> |
| Fenilamina     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$     | $1,3 \times 10^{-5}$     | 4,87   | 9,13   |                                                                                                                                           |
| Piridina       | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$       | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$       | $5,9 \times 10^{-6}$     | 5,23   | 8,77   |                                                                                                                                           |
| Hidrazina      | $\text{NH}_2\text{NH}_2$             | $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$              | $7,9 \times 10^{-9}$     | 8,1    | 5,9    |                                                                                                                                           |
| Amônia         | $\text{NH}_3$                        | $\text{NH}_4^+$                         | $5,6 \times 10^{-10}$    | 9,25   | 4,75   |                                                                                                                                           |
| Trimetilamina  | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$            | $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$            | $1,6 \times 10^{-10}$    | 9,80   | 4,20   |                                                                                                                                           |
| Metilamina     | $\text{CH}_3\text{NH}_2$             | $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$              | $2,2 \times 10^{-11}$    | 10,66  | 3,34   |                                                                                                                                           |
| ✓ Trietilamina | $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$ | $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ | $1,8 \times 10^{-11}$    | 10,75  | 3,25   |                                                                                                                                           |

$$pK_a + pK_b = 14$$

# E o caso da água?



A água pode ter o comportamento  
tanto de ácido quanto de base



# A escala de pH

- pH é uma escala conveniente para se medir valores da concentração de  $H^+$  em um sistema!

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+(aq)]$$

- A escala varia de 0 a 14, mas podem existir valores menores que zero e maiores que 14.

# A escala de pH

- pOH é uma forma de se medir a quantidade de  $OH^-$  da solução

$$pOH = -\log_{10}[OH^- (aq)]$$

- A escala varia de 0 a 14, mas podem existir valores menores que zero e maiores que 14.

# Ionização da água

- Em sua maioria, a água pura encontra-se na forma neutra (H<sub>2</sub>O). Há entretanto, uma pequena taxa de autoionização:



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

1

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$\sqrt{x^2} = \sqrt{10^{-14}} \Rightarrow x = 10^{-7}$$

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

**Tabela 6.3** O efeito da temperatura no  $K_w$  e no pH da água pura

| Temperatura/°C | Temperatura/K | $K_w/\text{mol}^2\text{dm}^{-6}$ | pH   |
|----------------|---------------|----------------------------------|------|
| 0              | 273           | $1,5 \times 10^{-15}$            | 7,41 |
| 10             | 283           | $3,0 \times 10^{-15}$            | 7,26 |
| 20             | 293           | $6,8 \times 10^{-15}$            | 7,08 |
| 25             | 298           | $1,0 \times 10^{-14}$            | 7,00 |
| 30             | 303           | $1,5 \times 10^{-14}$            | 6,91 |
| 40             | 313           | $3,0 \times 10^{-14}$            | 6,76 |
| 50             | 323           | $5,5 \times 10^{-14}$            | 6,63 |
| 60             | 333           | $9,5 \times 10^{-14}$            | 6,51 |

A ionização da água é endotérmica!

# Conclusão...

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

$$\text{Log} (K_w) = \text{log} ([\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})] \times [\text{OH}^- (\text{aq})])$$

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

$$\text{p}K_w = 14$$

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

# Exemplos de cálculo de pH

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de HCl?

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,105) \Rightarrow \text{pH} = 0,98$$

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de Ácido acético? ( $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$  a 298K)

# Exemplos de cálculo de pH

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de HCl?

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,105) \Rightarrow \text{pH} = 0,98$$

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de Ácido acético? ( $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$  a 298K)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{Ac}^-(\text{aq})]}{[\text{HAc}(\text{aq})]} = \frac{X^2}{0,105} = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,9$$

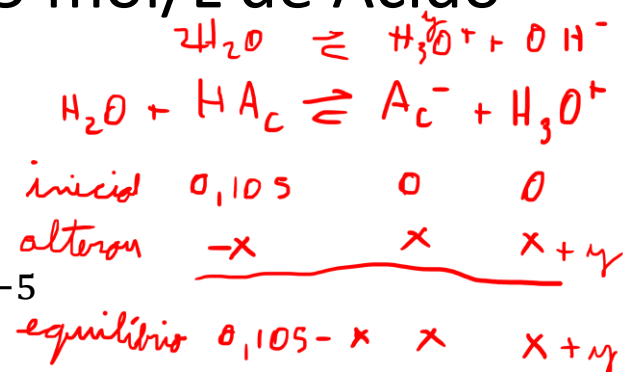
# Exemplos de cálculo de pH

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de HCl?

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,105) \Rightarrow \text{pH} = 0,98$$

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de Ácido acético? ( $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$  a 298K)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{Ac}^-(\text{aq})]}{[\text{HAc}(\text{aq})]} = \frac{X^2}{0,105} = 1,7 \times 10^{-5}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,9$$

$$K_a = \frac{(x+y)(x)}{0,105-x}$$

# Suposições:

- Suposição 1:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$ , ignorando a auto-ionização da água;
  - Suposição 2:  $[\text{HAc}] = C_{\text{HAc}}$ , ignorando a “autoionização” do ácido.
- 
- Qual o pH de uma solução de HCl,  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ?  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ na água} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ no ácido} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$   
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,1 \times 10^{-7}) = 6,96$

# Soluções tampão

- Solução em que o pH permanece inalterado
  - Com a adição de pequenas quantidades de ácidos e bases;
  - Com a diluição em água pura.
- Formado por:
  - Ácido fraco + sua base conjugada
  - Base fraca + seu ácido conjugado

Em soluções equimolares
- Ocorre o deslocamento do equilíbrio (Princípio de Le Chatelier)

## Equação de Henderson-Hasselbach

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}\right)$$

- Valor de  $K_a$  = sintonia grosseira, diz a região do tampão
- Razão  $[base\ conjugada]/[ácido]$  = sintonia fina do pH do tampão

Exemplo: Mudar a razão de 3:1 para 1:3 altera a razão  $[base\ conj]/[ácido]$  em 9 e o pH em quase 1.

# Titulação

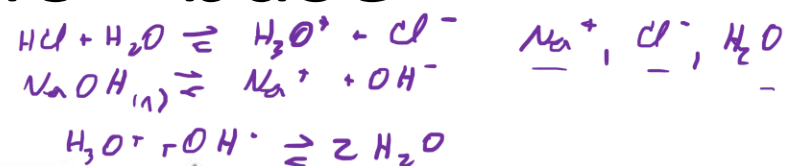
Equilíbrio Ácido-Base e de precipitação



# Titulação Ácido-Base

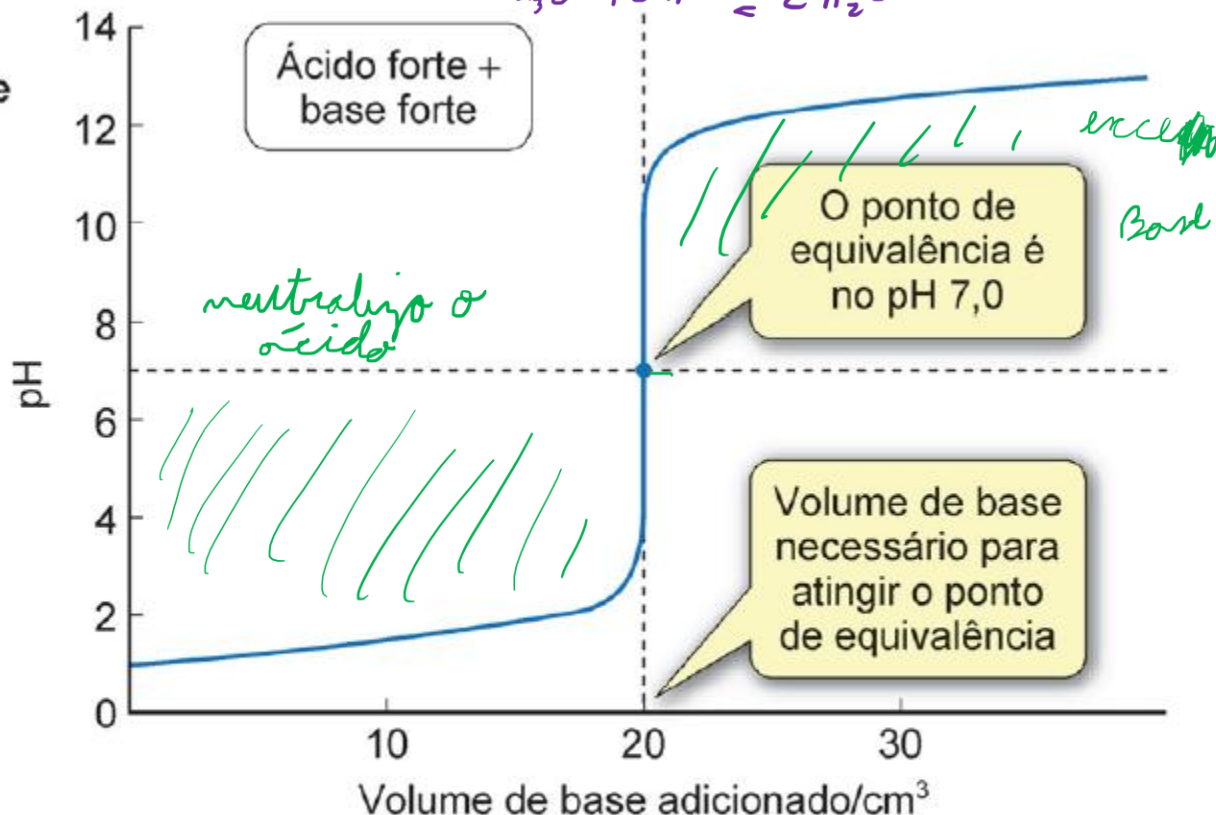
$$pH = -\log [H^+]$$

# Titulação ácido - base

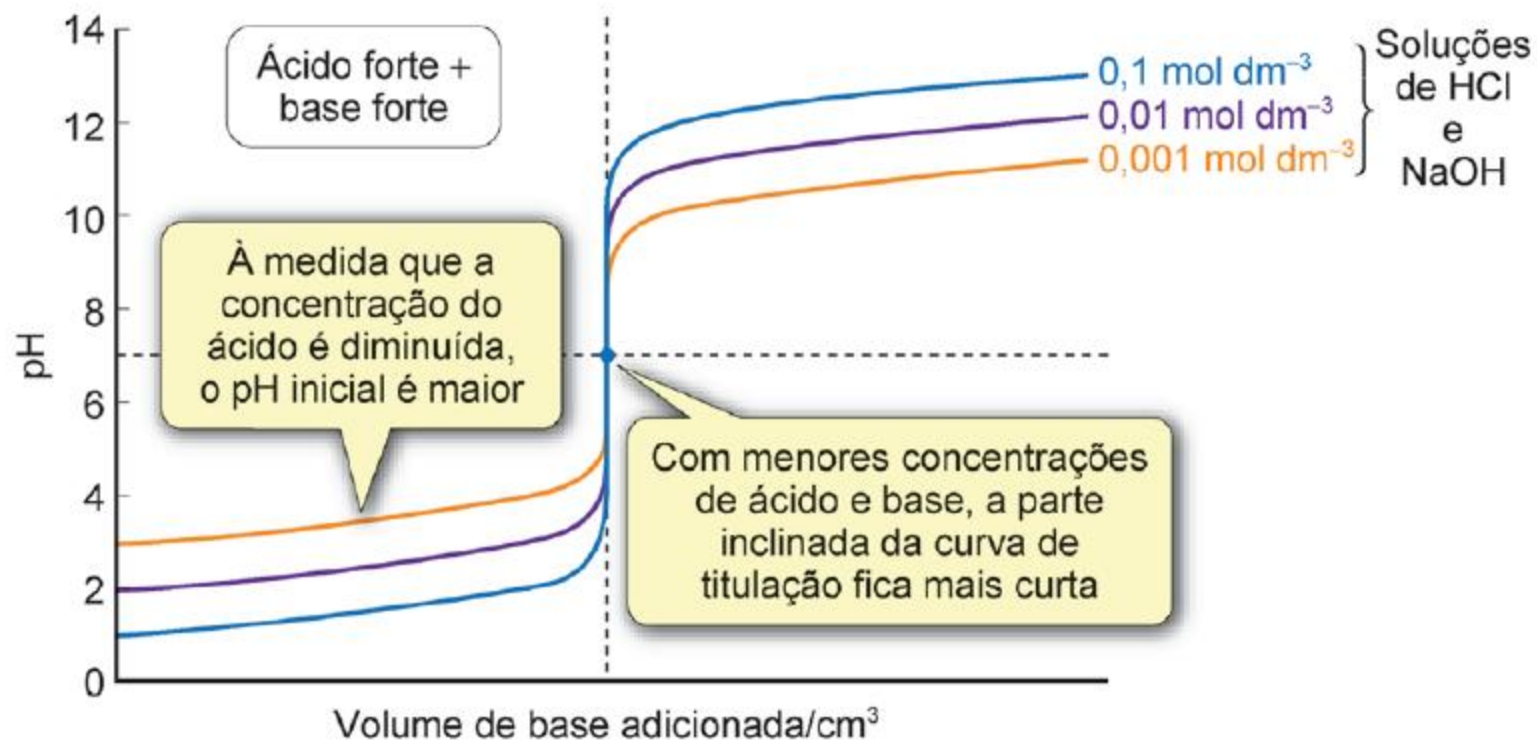


0,100 mol dm<sup>-3</sup> NaOH  
adicionado a 20,0 cm<sup>3</sup> de  
0,100 mol dm<sup>-3</sup> HCl

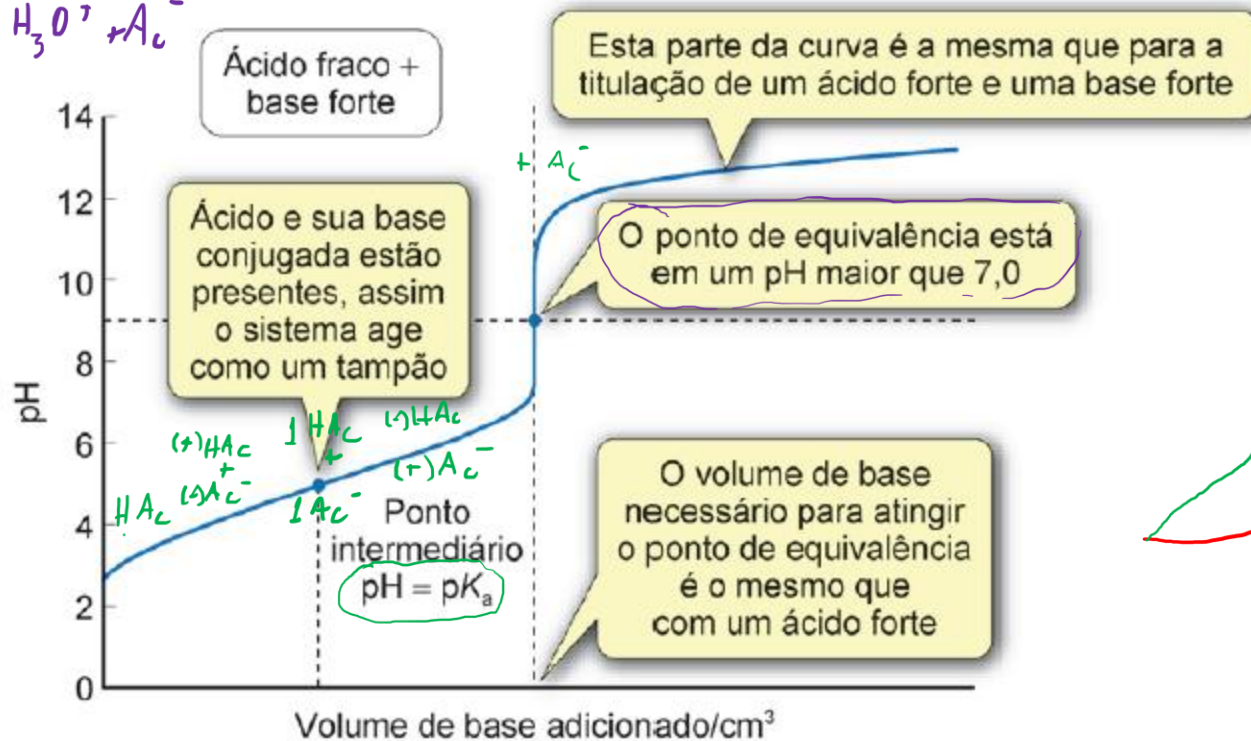
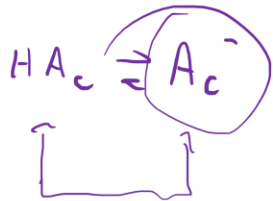
| Vol. de NaOH<br>adicionado/cm <sup>3</sup> | pH    |
|--------------------------------------------|-------|
| 40,0                                       | 13,00 |
| 30,0                                       | 12,52 |
| 21,0                                       | 11,41 |
| 20,1                                       | 10,40 |
| 20,0                                       | 7,00  |
| 19,9                                       | 3,60  |
| 19,0                                       | 2,59  |
| 10,0                                       | 1,48  |
| 0                                          | 1,00  |



**Figura 6.4** Curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido forte. Nesse caso, são titulados 20,0 cm<sup>3</sup> de HCl 0,100 mol dm<sup>-3</sup> com uma solução de NaOH 0,100 mol dm<sup>-3</sup>.

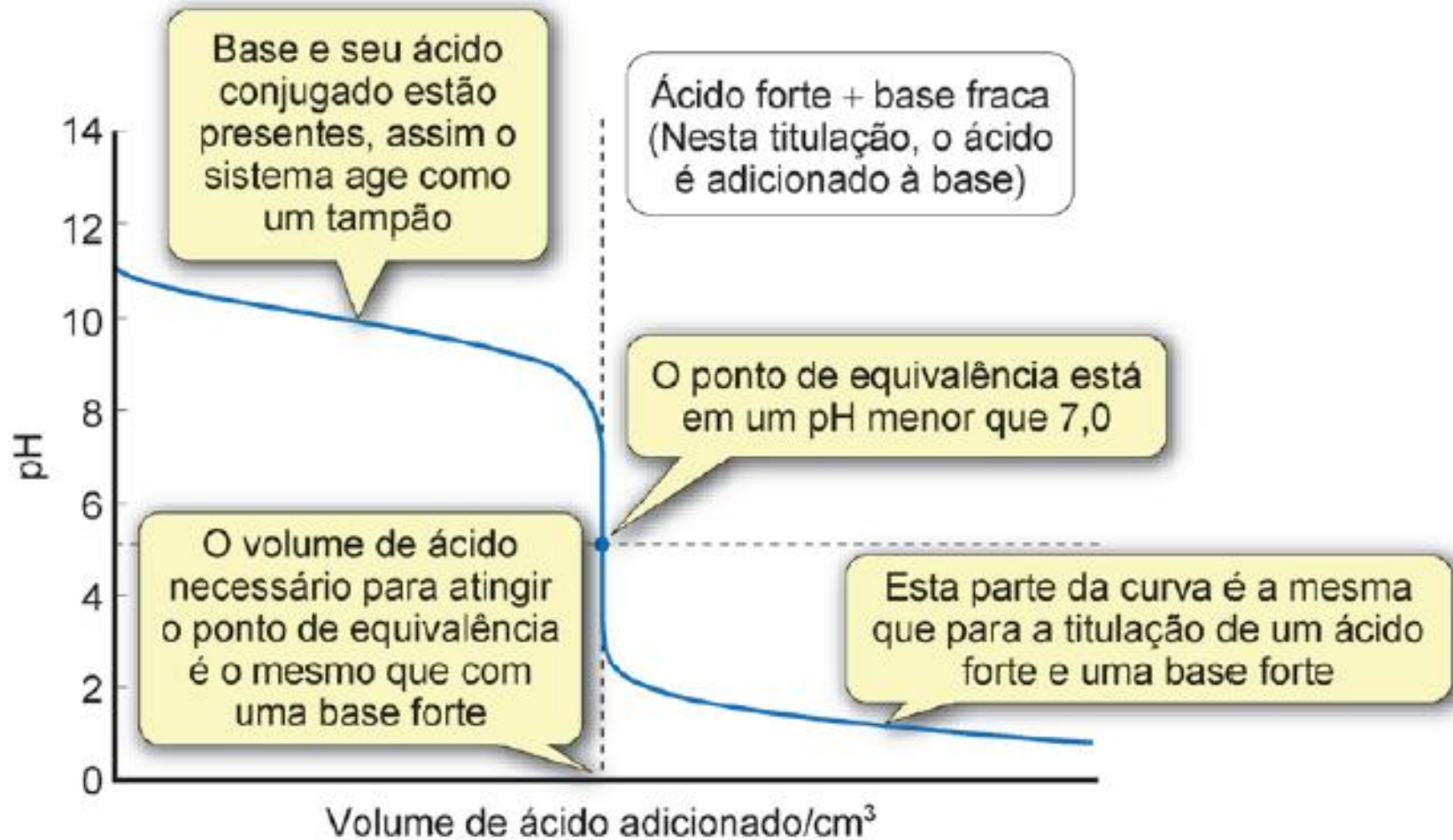


**Figura 6.5** A curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido forte, mostrando o efeito das concentrações.



**Figura 6.6** A curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido fraco, com as mesmas concentrações que na Figura 6.4.

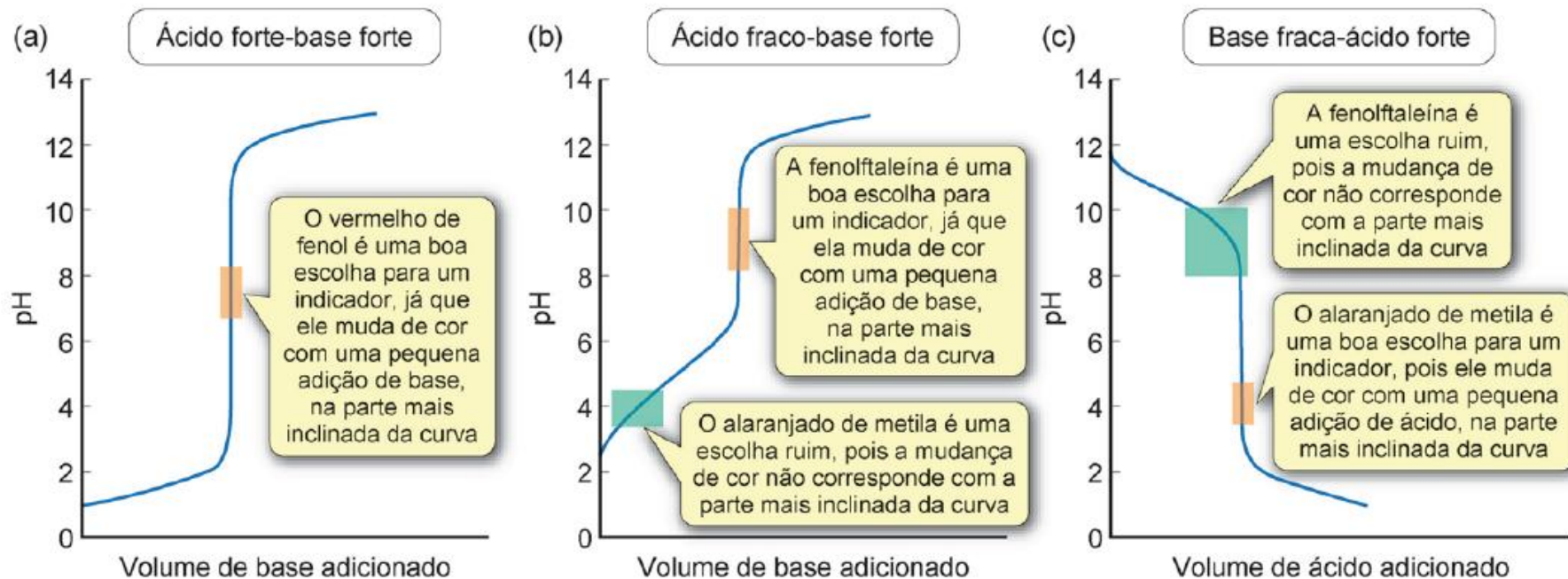




Base fraca      Ac. Conj. - meio fortinho

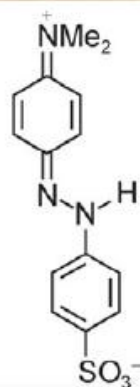
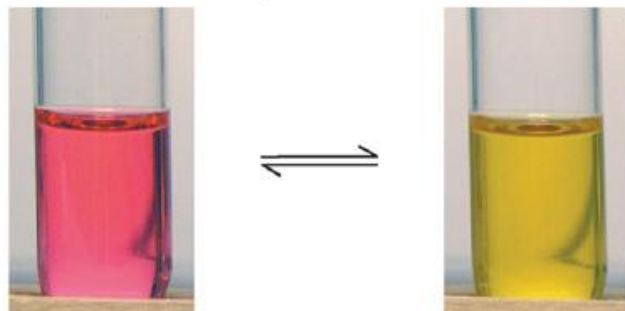


**Figura 6.7** A curva de titulação para a adição de um ácido forte a uma base fraca.

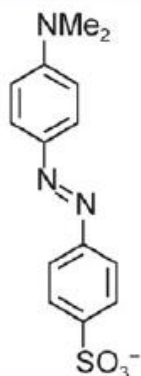
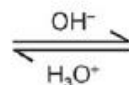


**Figura 6.9** O indicador escolhido para uma titulação deve ter uma faixa de mudança de cor que corresponda com a parte mais inclinada da curva de titulação.

Alaranjado de metila

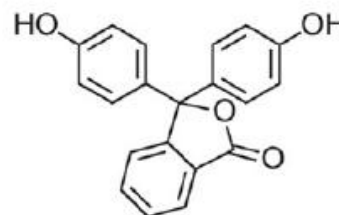
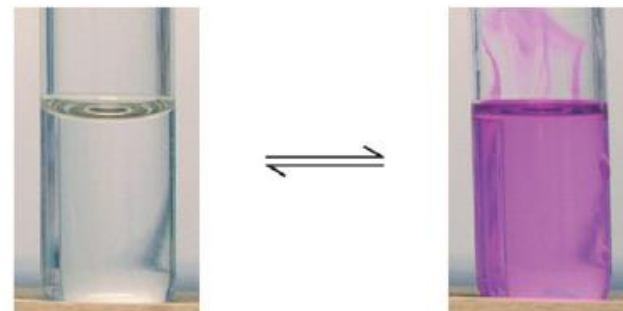


A forma neutra do alaranjado de metila em solução ácida

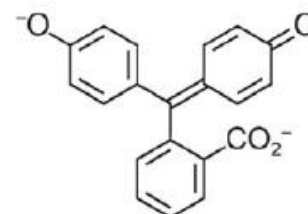
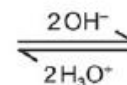


A forma iônica do alaranjado de metila em solução alcalina

Fenolftaleína



A forma neutra da fenolftaleína em solução ácida

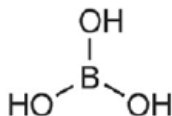
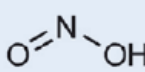
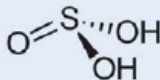
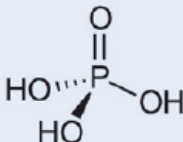
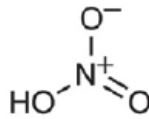
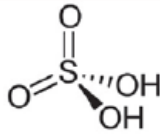
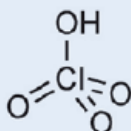


A forma iônica da fenolftaleína em solução alcalina

**Figura 6.10** Da esquerda para a direita, o alaranjado de metila em solução ácida, o alaranjado de metila em solução alcalina, a fenolftaleína em solução ácida e a fenolftaleína em solução alcalina. Observe que "neutro" aqui significa "sem carga global".

# TITULOMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

- TITULAÇÃO DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS
- Titulações de ácidos polipróticos via de regra são mais complexas que as envolvendo ácidos monopróticos.
- A forma das curvas obtidas vai depender essencialmente das grandezas das constantes de ionização do ácido titulado.
- Teoricamente, haverá uma inflexão para cada  $H^+$  lábil titulado.

|               |                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                       |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(n - m) = 0$ | <div></div> <p>ácido bórico<br/><math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> ou <math>\text{B}(\text{OH})_3</math></p> | <div></div> <p>ácido hipocloroso<br/>[ácido clórico(I)]<br/><math>\text{HOCl}</math></p>            |                                                                                                                                                                                       |
| $(n - m) = 1$ | <div></div> <p>ácido nitroso<br/>[ácido nítrico(III)]<br/><math>\text{HNO}_2</math></p>                     | <div></div> <p>ácido sulfuroso<br/>[ácido sulfúrico(IV)]<br/><math>\text{H}_2\text{SO}_3</math></p> | <div></div> <p>ácido fosfórico<br/>[ácido fosfórico(V)]<br/><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></p> |
| $(n - m) = 2$ | <div></div> <p>ácido nítrico<br/>[ácido nítrico(V)]<br/><math>\text{HNO}_3</math></p>                       | <div></div> <p>ácido sulfúrico<br/>[ácido sulfúrico(VI)]<br/><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></p> |                                                                                                                                                                                       |
| $(n - m) = 3$ | <div></div> <p>ácido perclórico<br/>[ácido clórico(VII)]<br/><math>\text{HClO}_4</math></p>                |                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                       |

**Figura 6.11** As estruturas de alguns oxoácidos comuns da fórmula geral  $\text{H}_m\text{XO}_n$ .

|               |                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(n - m) = 0$ | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{B}-\text{OH} \end{array}</math><p>ácido bórico</p><p><math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> ou <math>\text{B}(\text{OH})_3</math></p></div> | <div><math display="block">\text{Cl}-\text{OH}</math><p>ácido hipocloroso<br/>[ácido clórico(I)]<br/><math>\text{HOCl}</math></p></div>                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| $(n - m) = 1$ | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O}=\text{N}-\text{OH} \end{array}</math><p>ácido nitroso<br/>[ácido nítrico(III)]<br/><math>\text{HNO}_2</math></p></div>                                           | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O}=\text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}</math><p>ácido sulfuroso<br/>[ácido sulfúrico(IV)]<br/><math>\text{H}_2\text{SO}_3</math></p></div>                   | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO} \begin{array}{l} \nearrow \text{P} \searrow \text{OH} \\ \nearrow \text{OH} \end{array} \end{array}</math><p>ácido fosfórico<br/>[ácido fosfórico(V)]<br/><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></p></div> |
| $(n - m) = 2$ | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ \text{HO}-\text{N}^+=\text{O} \end{array}</math><p>ácido nítrico<br/>[ácido nítrico(V)]<br/><math>\text{HNO}_3</math></p></div>                        | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}=\text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}</math><p>ácido sulfúrico<br/>[ácido sulfúrico(VI)]<br/><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></p></div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                |

**Tabela 6.5** Valores de  $\text{p}K_a$  para alguns oxoácidos comuns

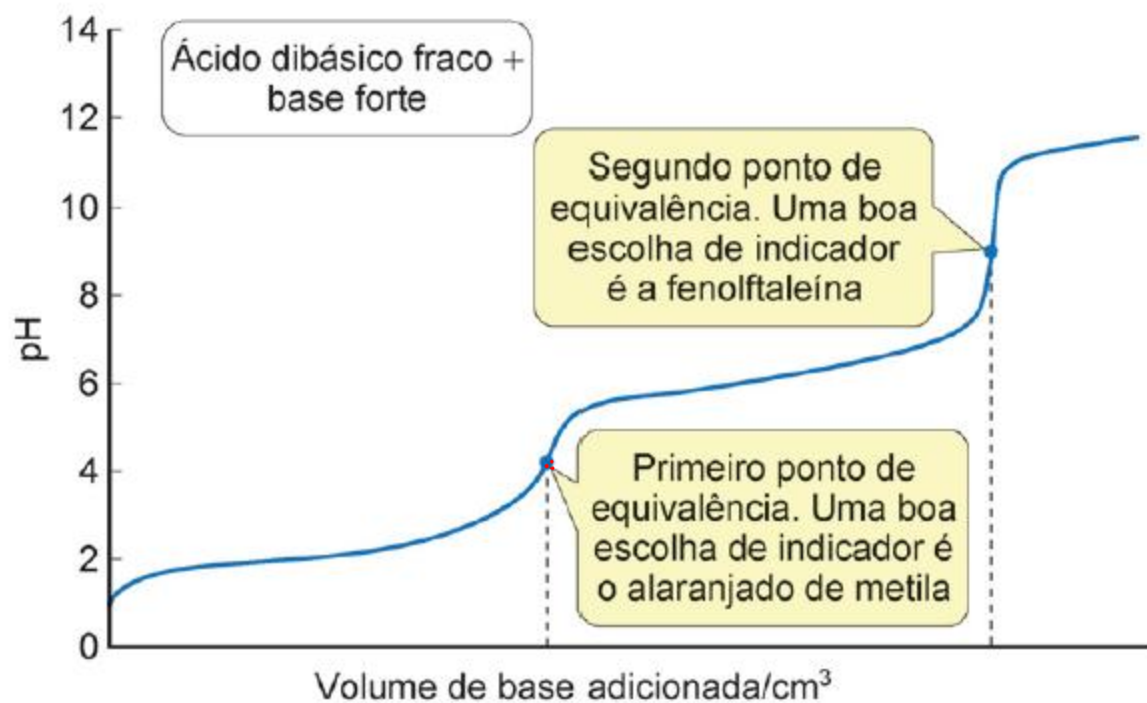
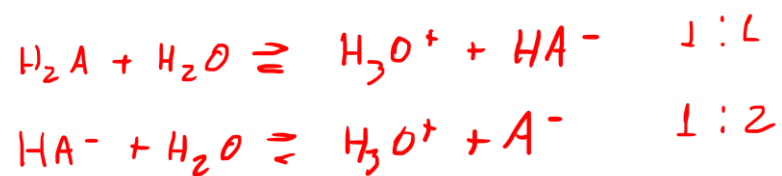
| $(n - m) = 0$                   |       | $(n - m) = 1$                  |                  | $(n - m) = 2$                   |          | $(n - m) = 3$     |     |
|---------------------------------|-------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|----------|-------------------|-----|
| HOCl                            | 7,40  | NHO <sub>2</sub>               | 3,25             | HNO <sub>3</sub>                | -1,4     | HClO <sub>4</sub> | -10 |
| HOBr                            | 8,55  | HClO <sub>2</sub>              | 1,94             | HClO <sub>3</sub>               | -1       |                   |     |
| HOI                             | 10,00 | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | 1,85 7,2         | HIO <sub>3</sub>                | 0,78     |                   |     |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 9,27  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,16, 7,21 12,32 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | -3, 1,99 |                   |     |
| H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> | 9,9   | H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> | 3,3 6,7          | H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> | <0, 2,1  |                   |     |
| H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>  | 1,3   |                                |                  |                                 |          |                   |     |

**Figura 6.11**

No entanto, para se ter uma inflexão conveniente (pelo menos para o tratamento de dados sem o auxílio de métodos computacionais) é necessário que a relação da respectiva constante de ionização e a seguinte seja igual ou maior que  $10^4$ :

Ou seja:  $K_1 / K_2 = 10^4$  ou  $pK_1 - pK_2 = 4$

Outra condição é que esta constante de ionização não corresponda a um ácido extremamente fraco.



**Figura 6.12** A curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido dibásico fraco.

## Como construir as curvas destes ácidos?

A princípio, os mesmos cálculos realizados nos casos anteriores são válidos aqui também, desde que a relação entre os  $pK_a$  sejam iguais ou superiores a  $10^4$ .

Quando a relação entre estas constantes é menor, os erros de cálculos – principalmente nas proximidades de um ponto de equivalência – tornam-se muito grandes e obrigam a um tratamento mais rigoroso dos equilíbrios envolvidos.

Vamos ilustrar este aspecto considerando a titulação de ácido maleico (0,100 mol/L) com NaOH (0,100 mol/L).

O ácido maleico é um ácido orgânico com a fórmula  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$

Para maior simplicidade, vamos indicar por  $\text{H}_2\text{M}$ .

Seus equilíbrios de ionização podem ser representados por:



Para calcular o pH da solução antes de iniciada a titulação, o pH da solução pode ser calculado ignorando a ionização do segundo hidrogênio, como se fosse um ácido monoprótico.  
(Esta consideração é válida porque a diferença entre os pKs é da ordem de  $10^5$ ).

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (1,82 + 1) = 1,41$$

Ao ser iniciada a titulação começa a ser formado um tampão  $\text{H}_2\text{M} / \text{NaHM}$ .

Para cada adição de NaOH pode-se calcular as concentrações destes componentes e o respectivo pH

Por exemplo, em uma titulação envolvendo 25 mL de ácido maleico, 0,100 M, após a adição de 5 mL de NaOH 0,100 M, as concentrações de  $\text{H}_2\text{M}$  e de  $\text{NaHM}$  serão:

$$[\text{H}_2\text{M}] = 20 \times 0,100 / 30 = 0,0667$$

$$[\text{HM}^-] = 5 \times 0,100 / 30 = 0,0167$$

A segunda dissociação do ácido pode ser ignorada

$$\text{pH} = 1,71$$

Ao atingirmos a região muito próxima ao ponto de equivalência, a concentração de  $\text{H}_2\text{M}$  tende a zero e praticamente todo o ácido se encontra na forma  $\text{HM}^-$ .

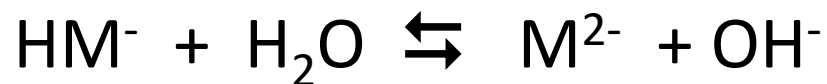


Nesta região, a segunda dissociação começa a ser favorecida, pois a  $[\text{H}^+]$  tende a seu valor mínimo (não há mais  $\text{H}^+$  proveniente da dissociação de  $\text{H}_2\text{M}$ ) e a  $[\text{HM}^-]$  é máxima.



Para calcular precisamente o pH nas imediações do ponto de equivalência, a segunda dissociação do ácido deve ser levada em conta.

Continuando a titulação, após pequena adição de excesso de base, forma-se  $M^{2-}$  e a dissociação abaixo é então reprimida



Após a adição de 1 mL de excesso de NaOH, as concentrações dos principais constituintes podem ser calculadas:

$$[M^{2-}] = (26 - 25) \times 0,100 / 51 = 0,1/51 = 1,96 \times 10^{-3} \text{ M}$$

De onde vêm os números:

- 25: volume inicial da solução
- 26: volume de NaOH adicionado
- 51: O volume total de solução

A concentração de HM nesta mesma condição será:

$$[\text{HM}^-] = (25 - 1) \times 0,100 / 51 = 2,4/51 = 4,71 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(25 – 1): Ao adicionar 25 mL de base, todo o H<sub>2</sub>M passou a HM<sup>-</sup>. Com 1 mL de excesso, tem-se 1 mL a menos (sobram 24 mL de HM<sup>-</sup>), que sofreu também a diluição para mais que o dobro do volume inicial.

O pH nesta condição, pode ser calculado como:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{M}^{2-}]}{[\text{HM}^-]} = 6,58 + \log \frac{1,96 \times 10^{-3}}{4,71 \times 10^{-2}} = 7,96$$

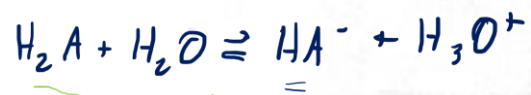
O segundo ponto de equivalência é alcançado com a adição de 50 mL de NaOH. O volume total será 75 mL e a concentração de  $M^{2-}$  corresponderá a 0,033 M.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log c)$$

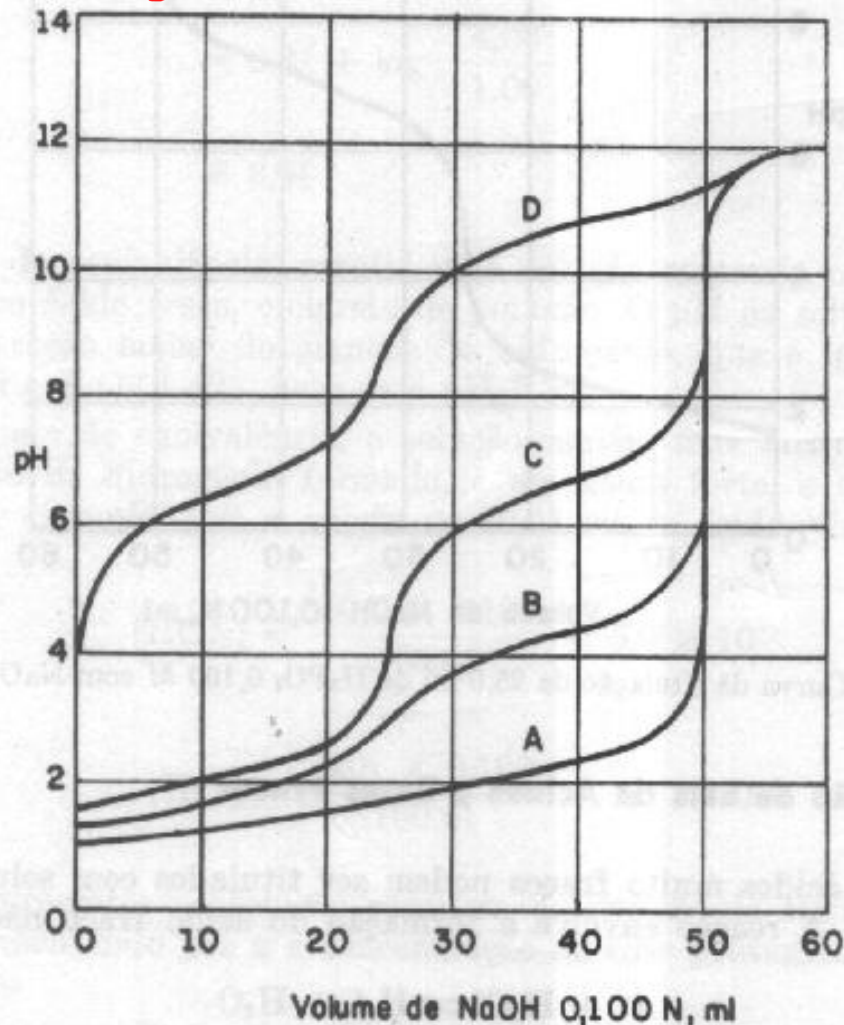
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (6,58 + \log 0,033)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (6,58 + (-1,481)) = 9,55$$

Após o segundo ponto de equivalência, o excesso de base reprime a hidrólise de  $M^{2-}$  e passa a determinar o pH, que passa a ser determinado pelo excesso de base.



$$\lambda > \gamma$$



**Fig. 18.5.** Curvas de titulação de ácidos dipróticos. As curvas referem-se a titulações de 25,00 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,100 M (A), de ácido oxálico 0,100 M (B), de ácido málico 0,100 M (C) e de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,100 M com NaOH 0,100 N (D).

## Valores de Ka e pKa de ácidos dipróticos

| Ácido     | K <sub>a1</sub> e pK <sub>a1</sub> | K <sub>a2</sub> e pK <sub>a2</sub> |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|
| Sulfúrico | $\infty$                           | $1,2 \times 10^{-2}$ 1,92          |
| Oxálico   | $6,2 \times 10^{-2}$ 1,21          | $6,1 \times 10^{-5}$ 4,21          |
| Maleico   | $1,5 \times 10^{-2}$ 1,82          | $2,6 \times 10^{-7}$ 6,58          |
| Carbônico | $4,6 \times 10^{-7}$ 6,34          | $4,4 \times 10^{-11}$ 10,36        |

**Comparando os quatro ácidos da tabela e observando suas respectivas curvas, pode-se visualizar:**

**a)** O ácido sulfúrico é um ácido forte com relação aos seus dois hidrogênios e é semelhante a um ácido monoprótico forte.

Não há um ponto de inflexão para o primeiro ponto de equivalência.

**b)** No caso do ácido oxálico, a relação  $K_1/K_2$  é de aproximadamente  $10^3$ .

A curva de titulação apresenta uma inflexão nítida, mas pouco favorável para a detecção do ponto final com indicadores visuais.

No entanto, o salto de pH correspondente ao 2º  $H^+$  é muito favorável.

c) No caso do ácido maleico, as diferenças entre  $K_1$  e  $K_2$  é superior a  $10^4$  e a curva apresenta duas inflexões com pronunciadas variações de pH.

Ambas podem ser utilizadas para sua quantificação, no entanto a segunda apresenta uma variação de pH um pouco maior.

**d)** No caso do ácido carbônico, a razão  $K_1/K_2$  é  $\sim 10^4$  mas os valores absolutos de ambos  $K_s$  são baixos.

Neste caso, a curva de titulação apresenta uma inflexão razoável no 1º ponto de equivalência e uma inflexão quase imperceptível para o segundo ponto.

## Titulação de ácido fosfórico com NaOH

Ácido fosfórico apresenta três constantes de ionização bem distintas:

$$K_1 = 6,9 \times 10^{-3}; \quad K_2 = 6,2 \times 10^{-8}; \quad K_3 = 4,8 \times 10^{-13}$$

A figura a seguir apresenta a curva de titulação de 25 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,100 M com  $\text{NaOH} = 0,100$  M

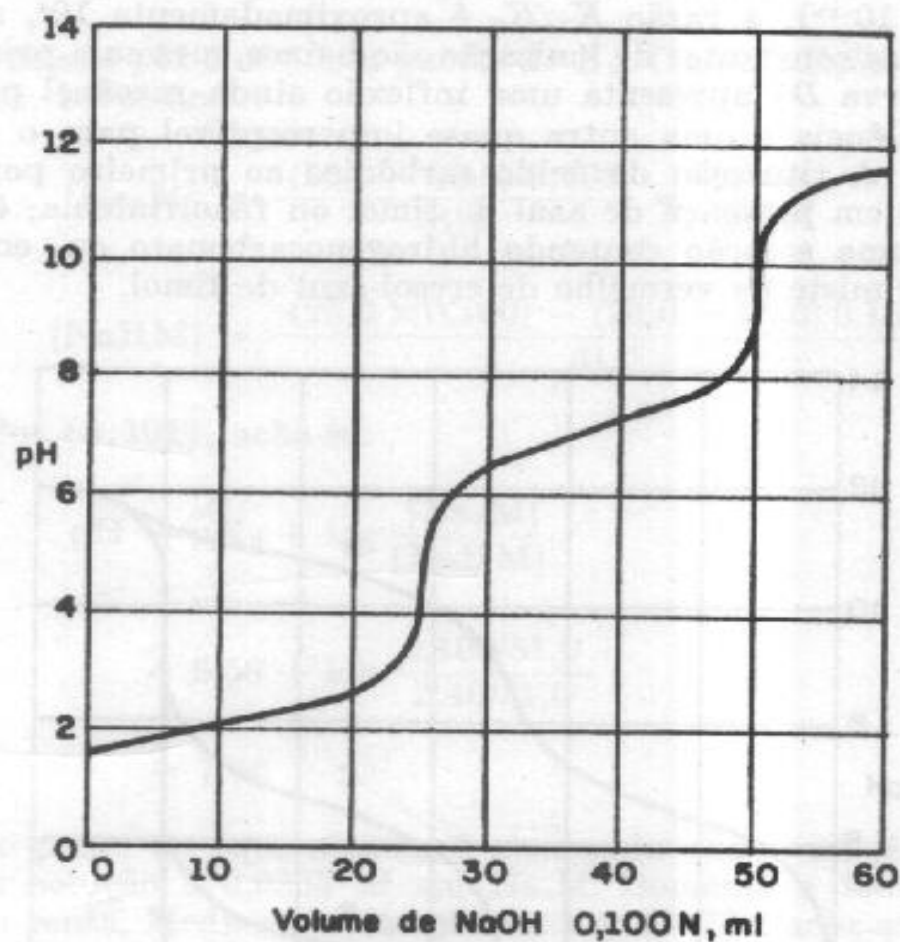


Fig. 18.6. Curva de titulação de 25,0 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,100 *M* com  $\text{NaOH}$  0,100 *N*.

A primeira inflexão pode ser determinada com alaranjado de metila ou verde de bromocresol.

O segundo ponto pode ser determinado com timolftaleína. Fenolftaleína causaria um pequeno erro para menos.

O terceiro ponto de equivalência corresponde a um ácido muito fraco e não pode ser detectada.

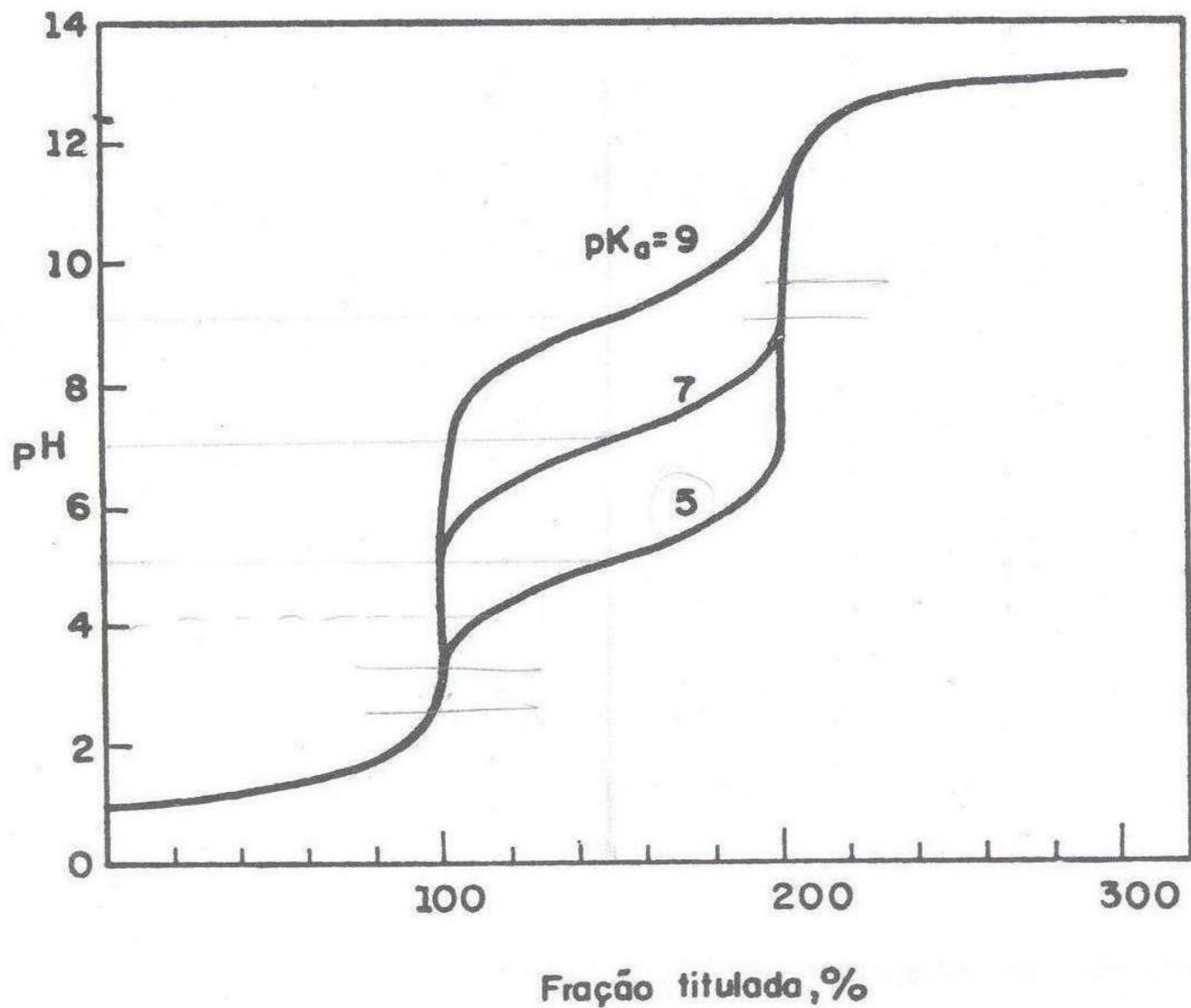
## Titulações de misturas de ácidos ou de bases

- Misturas de ácidos ou de bases podem ser analisadas por titulações ácido-base, a exemplo das titulações de ácidos ou bases polipróticas.
- Para ser possível quantificar todos os componentes da mistura, a condição essencial é que as diferenças entre as constantes de ionização sejam  $> 10^4$  vezes.

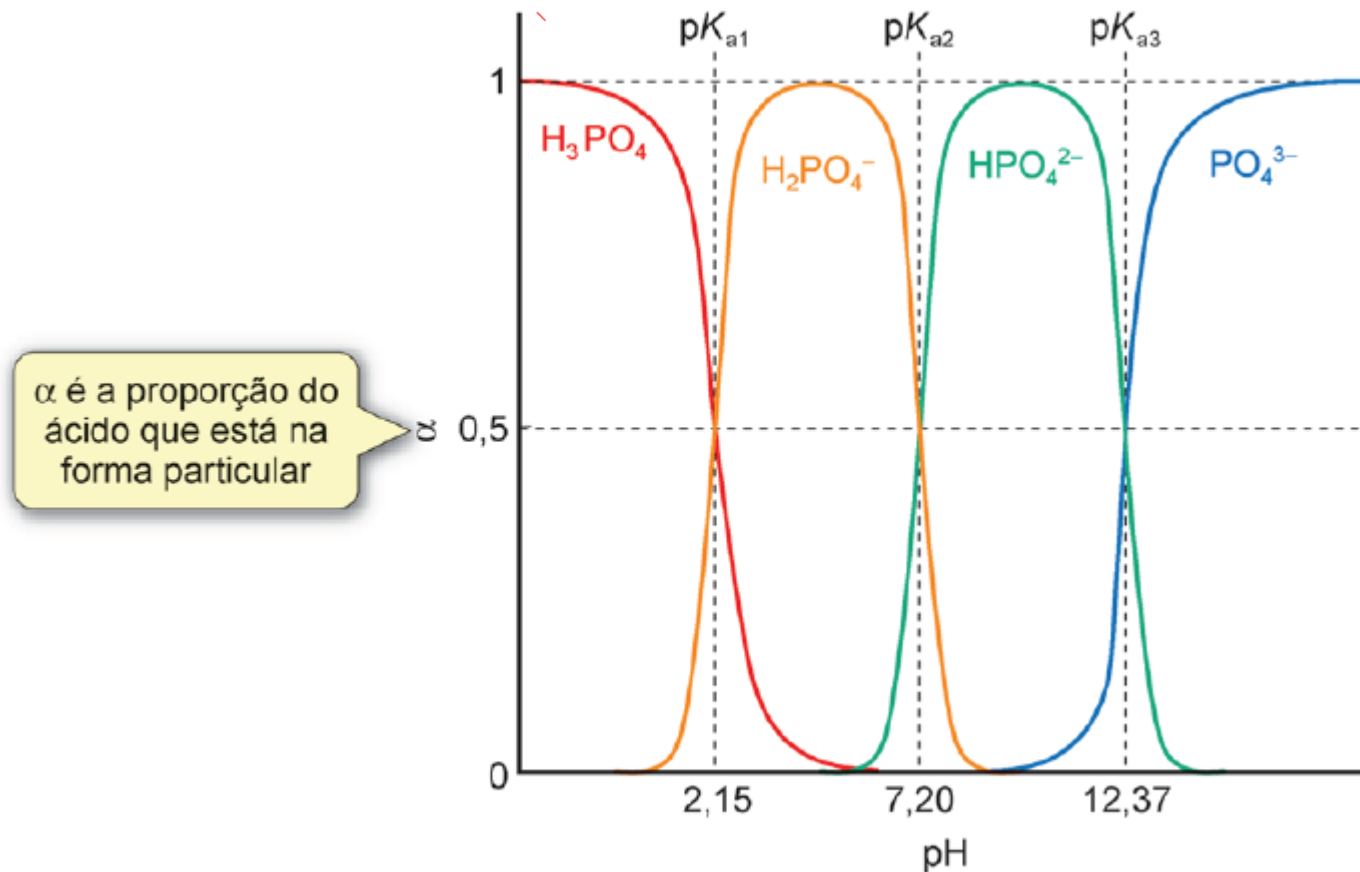
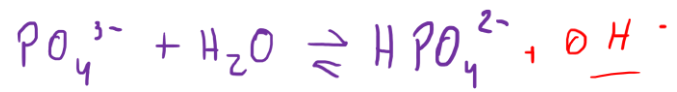
A figura a seguir ilustra este aspecto.

A mistura de um ácido forte com um ácido fraco de  $pK = 7$  é a condição mais favorável.

Um ácido fraco de  $pK = 5$  dificulta determinar com precisão a primeira inflexão ao passo que  $pK = 9$  dificulta a visualização da segunda inflexão.

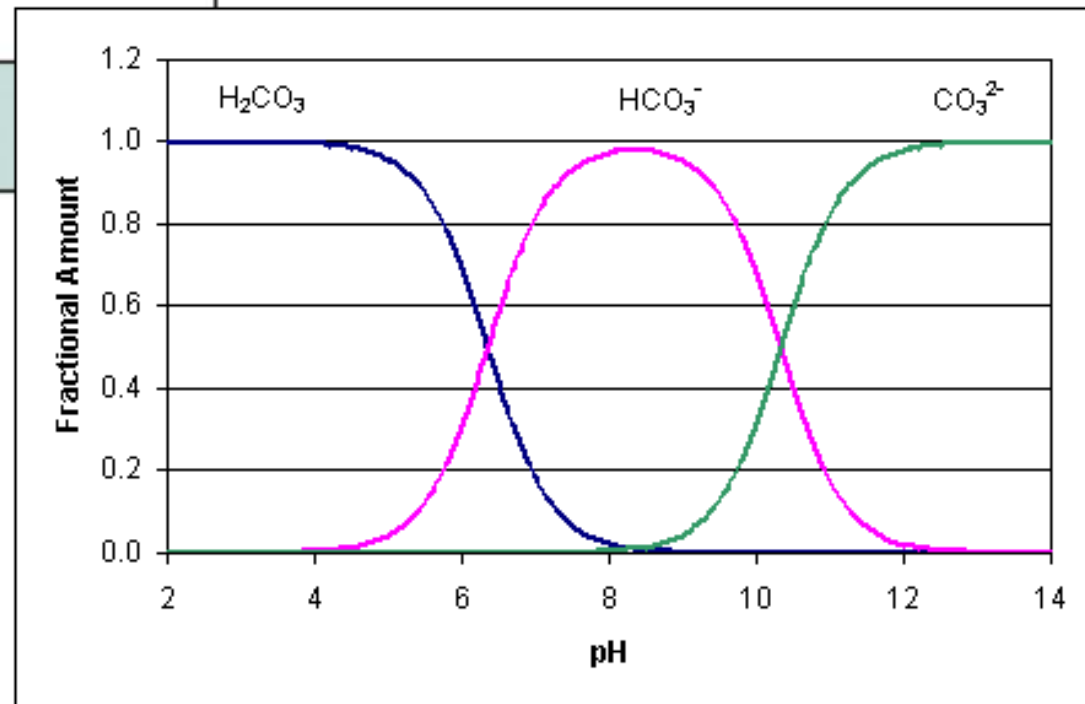
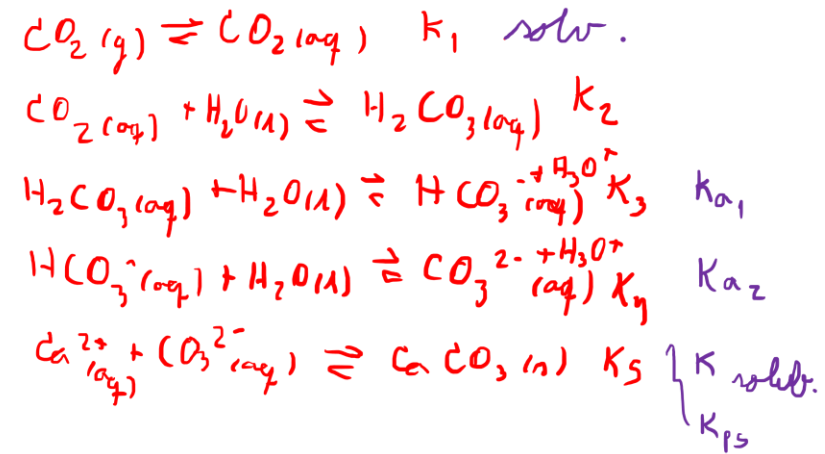
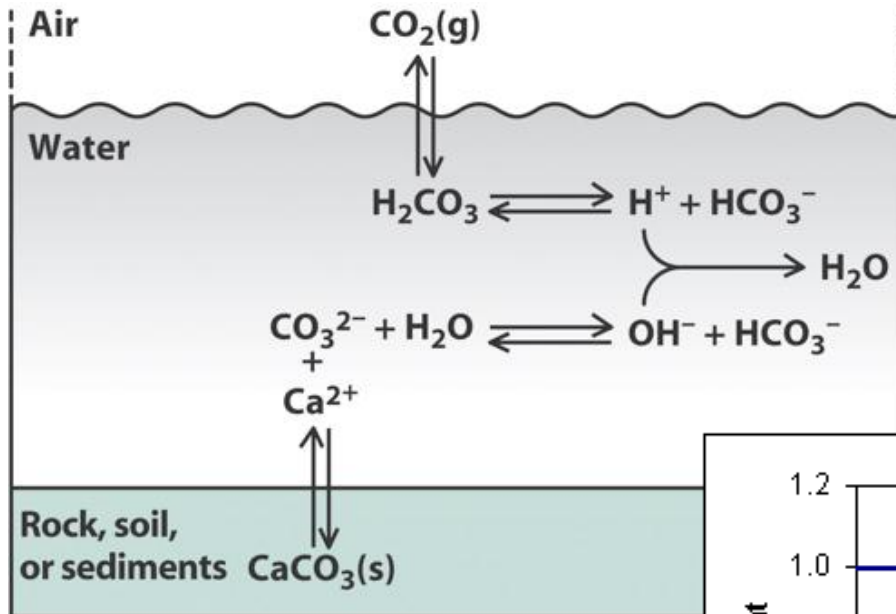


**Titulação de um ácido forte + ácido fraco com diferentes  $K_a$ s**



**Figura 6.13** A curva de especiação para o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

# Equilíbrio carbonato - bicarbonato



# Aplicações das titulações de neutralização

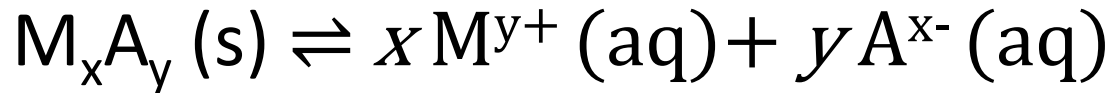
- Determinação da acidez de vinagre, bebidas...
  - Análise de ácidos comerciais
  - Análises de sais utilizados na agricultura
  - Avaliação de carbonato de sódio comercial
  - Análise de misturas de carbonatos e hidróxidos
  - Análise de sais amoniacaais
  - Determinação de N orgânico segundo Kjeldahl
  - Determinação de sulfitos em vinhos
- .....e muitas outras.



# Titulação de precipitação

# Constante de Solubilidade

- Para sais pouco solúveis, há o equilíbrio entre a fração dissociada em solução e a fração não dissociada (sólido).



- $K_{ps} = [M^{y+}]^x \times [A^{x-}]^y$
- Lembrete: O composto não dissociado ( $M_xA_y$ ) não entra no cálculo da constante de solubilidade.
- É possível usar a titulação para determinar esses casos também.

# Titulação de precipitação

- Exemplo de uso de reações de precipitação para titulação: Argentometria (prata)
- Método de Mohr: íon cromato
  - Formação de um precipitado **vermelho-tijolo**;
    - **$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$**   $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-12}$
    - $\text{AgCl}$   $K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$

# Indicadores para argentometria

- Método de Mohr: íon cromato
  - Formação de um precipitado **vermelho-tijolo**;
    - **$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$**
  - Concentração da prata na equivalência química em uma titulação de cloreto por prata é dada por:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

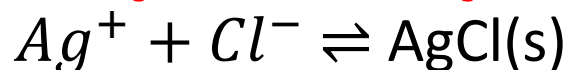
- A concentração de íon cromato requerida para iniciar a formação do cromato de prata sob essas condições pode ser computada a partir da constante de solubilidade para o cromato de prata.

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5})^2} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

# Indicadores para argentometria

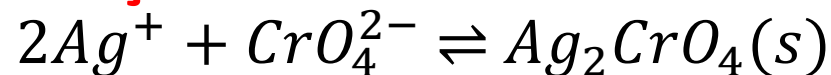
- Método de Mohr: íon cromato

**Reação de titulação:**



branco

**Reação do indicador:**



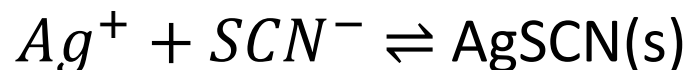
vermelho

A titulação de Mohr deve ser realizada em pH de 7 a 10 porque o íon cromato é a base conjugada do ácido crômico fraco. Consequentemente, em soluções mais ácidas, a concentração dos íons cromato é muito pequena para se produzir o precipitado nas proximidades do ponto de equivalência. Normalmente, um pH adequado é obtido saturando-se a solução do analito com hidrogênio carbonato de sódio.

# Indicadores para argentometria

- Método de Volhard: íon tiocianato

- Íons prata são titulados com solução padrão de tiocianato;



- O íon ferro(III) serve como indicador, resultando em uma solução vermelha com excesso de  $SCN^-$ .

