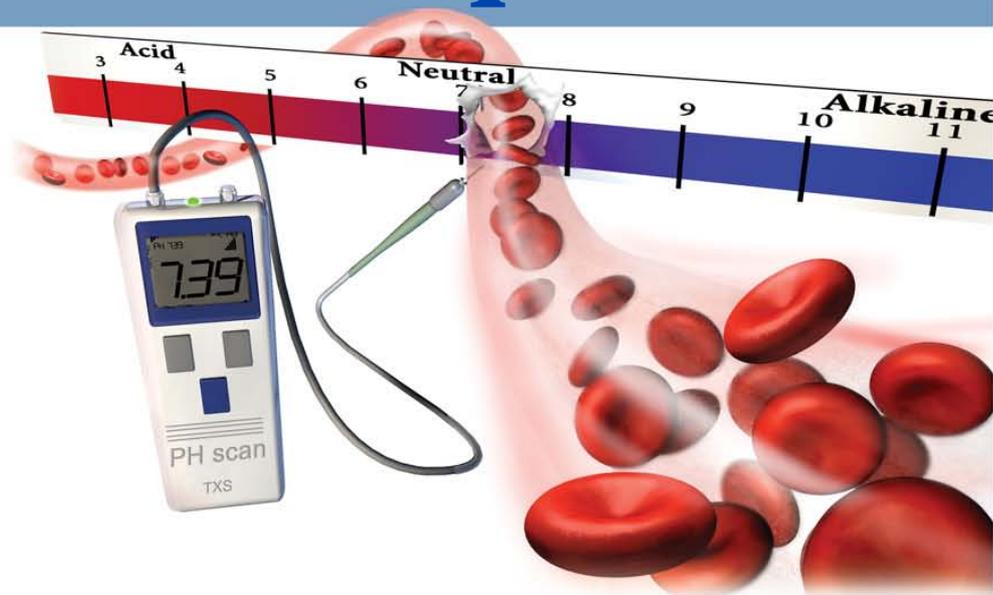


*Chemistry: A Molecular Approach, 1<sup>st</sup> Ed.*

Nivaldo Tro

# Equilíbrio Iônico Aquoso



Roy Kennedy

Massachusetts Bay Community College

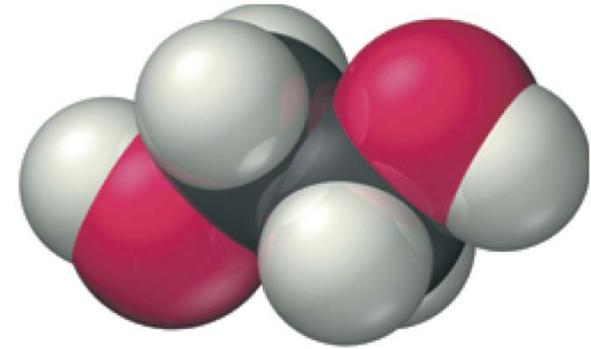
Wellesley Hills, MA

2008, Prentice Hall

# O Perigo do Anticongelante

- a cada ano, milhares de animais de estimação e silvestres morrem devido ao consumo de anticongelante
- anticongelantes contém etilenoglicol
  - ✓ sabor adocicado
  - ✓ efeito inicial de embriaguez
- metabolizado a ácido glicólico no fígado
  - ✓  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$
- em concentração suficientemente alta na corrente sanguínea, supera a capacidade de tamponamento do  $\text{HCO}_3^-$ , resultando no abaixamento do pH o que compromete sua capacidade de transporte de  $\text{O}_2$ 
  - ✓ **acidose**
- o tratamento consiste em ministrar etanol ao paciente, pois este tem uma afinidade maior pela enzima que metaboliza o etilenoglicol.

etilenoglicol  
(1,2–etanodiol)



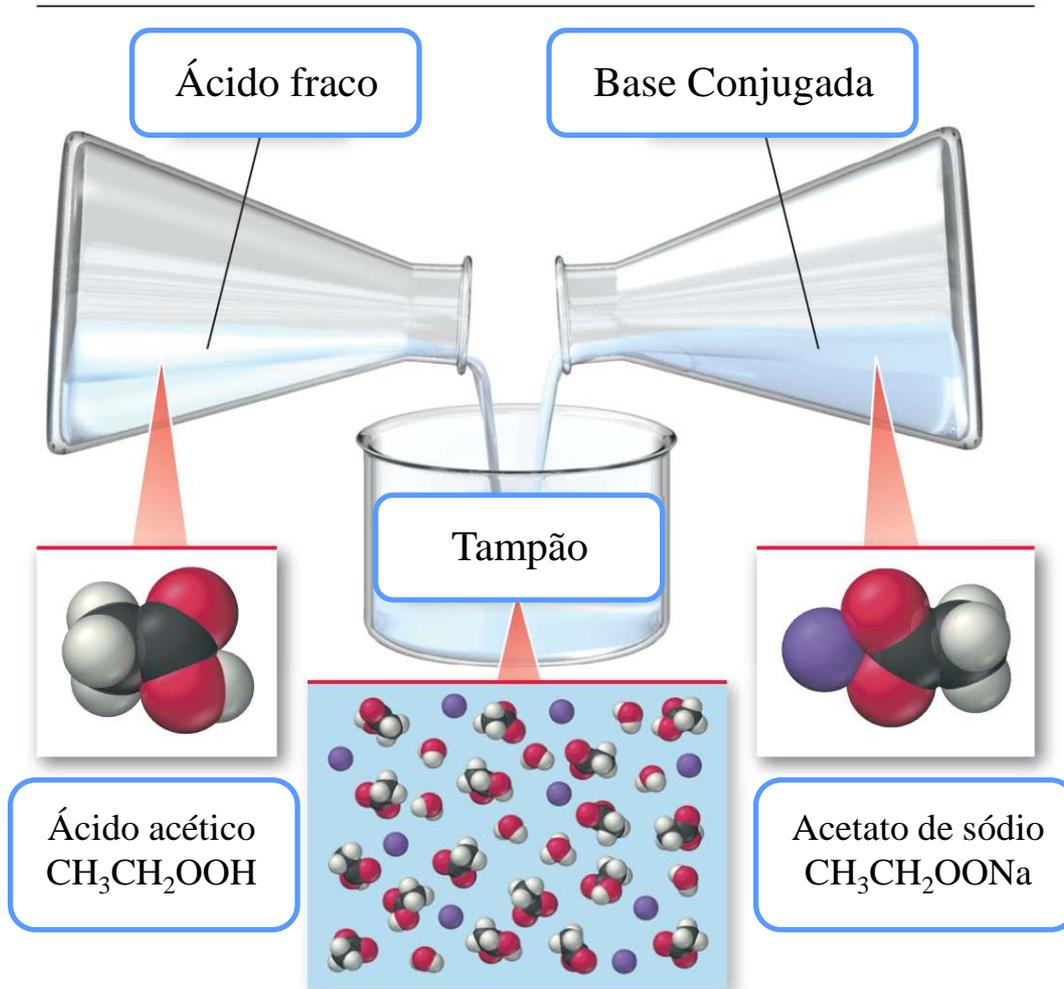
Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Tampões

- **tampões** são soluções que resistem a variações de pH quando se adiciona ácido ou base a elas.
- neutralizam o ácido ou base adicionados
- mas há um limite e, eventualmente, o pH começa a variar .
- muitos tampões são feitos misturando-se uma solução de um ácido fraco com uma solução de um sal solúvel contendo sua base conjugada

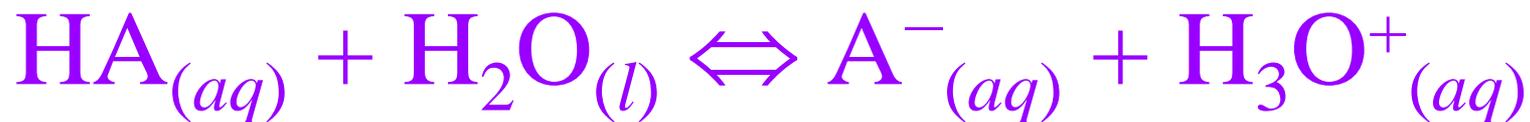
# Preparando um Tampão Ácido

## Formação de um Tampão



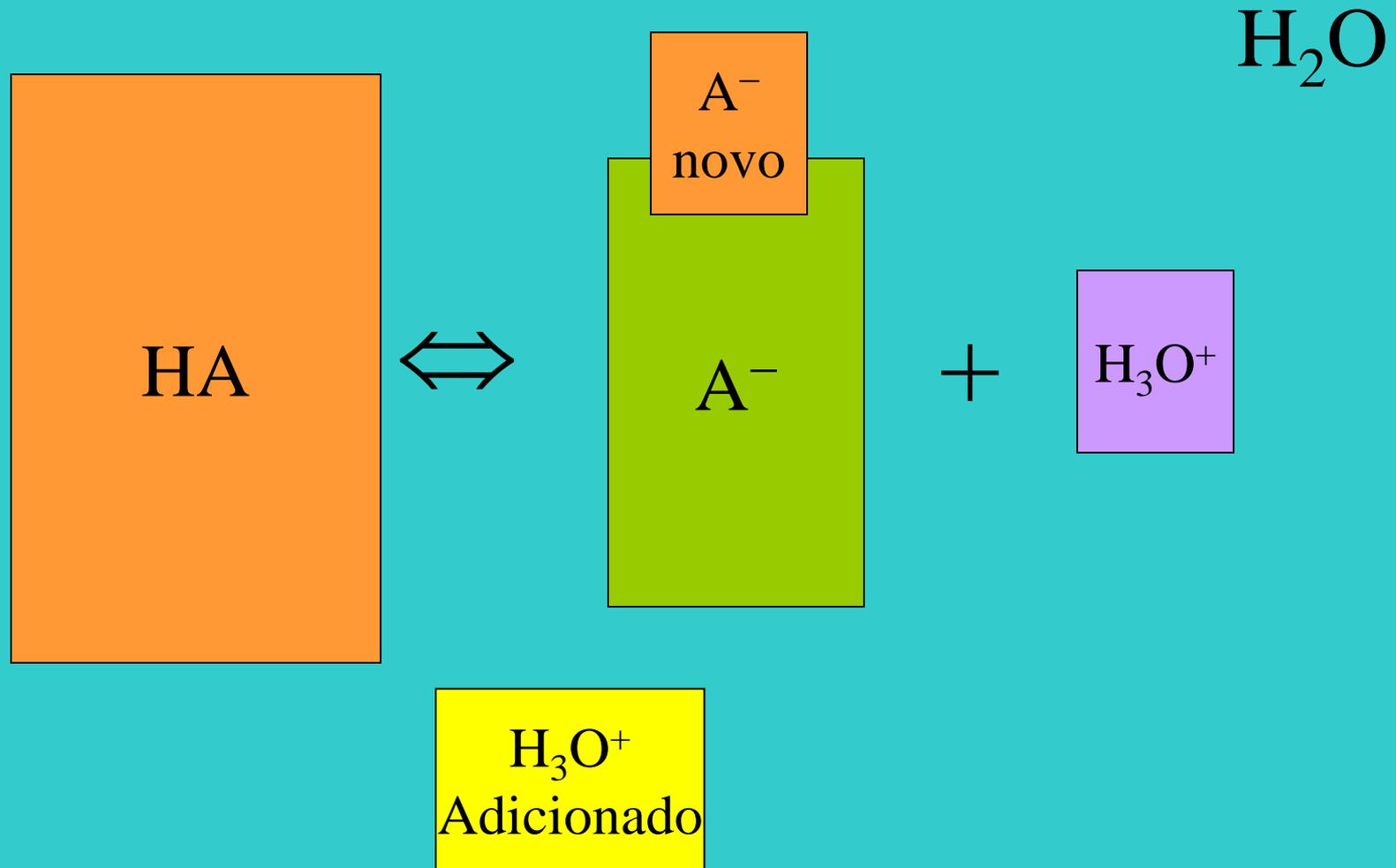
Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Como Funciona um Tampão Ácido?

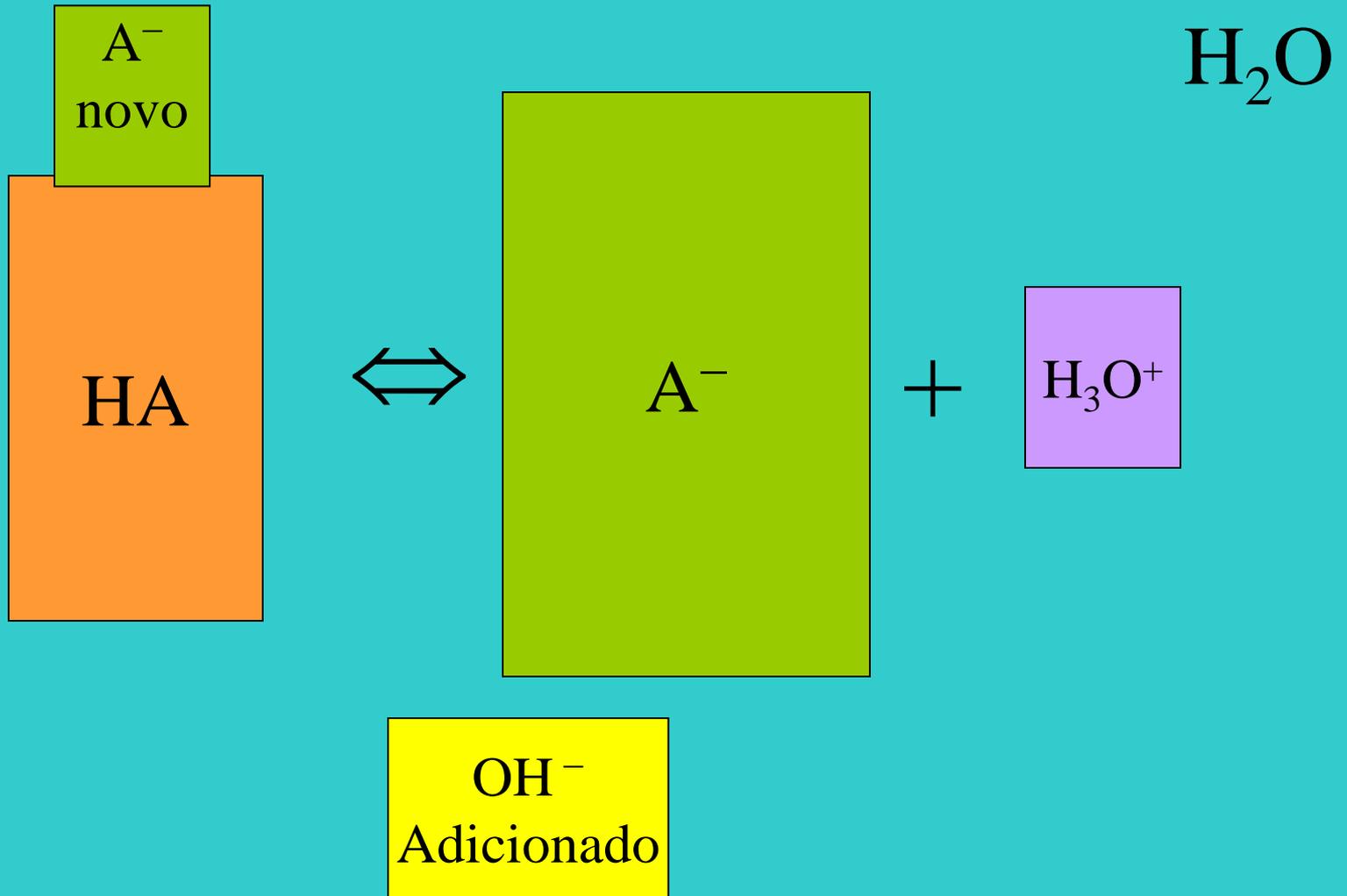


- os tampões aplicam o princípio de Le Châtelier ao equilíbrio de um ácido fraco
- tampões contém quantia significativa de moléculas de ácido fraco, HA – estas moléculas reagem com bases, neutralizando-as.
  - ✓ pode-se imaginar que ocorre a reação entre  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  e  $\text{OH}^{-}$  formando  $\text{H}_2\text{O}$ ; o  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  é então regenerado pelo deslocamento do equilíbrio.
- o tampão também contém quantia significativa do ânion que é a base conjugada,  $\text{A}^{-}$  - estes íons se combinam a ácidos para formar mais HA, mantendo o pH constante.

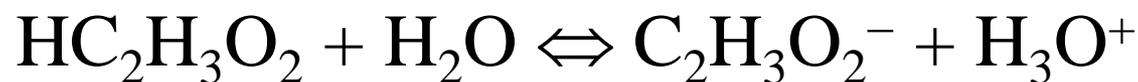
# Como Funcionam os Tampões



# Como Funcionam os Tampões



Exemplo- Qual é o pH de um tampão que é  
 0,100 mol/L HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e 0,100 mol/L  
 NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>?



Escreva a reação do ácido com a água

Construa uma tabela IVE para a reação

Coloque as concentrações iniciais – considerando que [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] da água é ≈ 0

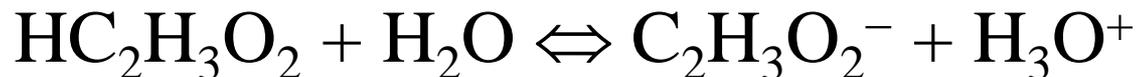
	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,100	0,100	≈ 0
variação			
equilíbrio			

Exemplo- Qual é o pH de um tampão que é 0,100 mol/L  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol/L  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ?

represente a variação das concentrações em termos de  $x$

some as colunas para determinar as concentrações no equilíbrio em termos de  $x$

substitua na expressão da constante de equilíbrio



	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,100	0,100	0
variação	$-x$	$+x$	$+x$
equilíbrio	$0,100 - x$	$0,100 + x$	$x$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{(0,100 + x)(x)}{(0,100 - x)}$$

Exemplo- Qual é o pH de um tampão que é 0,100 mol/L HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e 0,100 mol/L NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>?

$$K_a \text{ para HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$$

determine o valor de $K_a$		[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
como $K_a$ é muito pequeno, faça as aproximações [HA] <sub>eq</sub> = [HA] <sub>inicial</sub> e [A <sup>-</sup> ] <sub>eq</sub> = [A <sup>-</sup> ] <sub>inicial</sub> e resolva para $x$	inicial	0,100	0,100	≈ 0
	variação	- $x$	+ $x$	+ $x$
	equilíbrio	0,100 - $x$	0,100 + $x$	$x$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{(0,100 + x)(x)}{(0,100 - x)}$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{(0,100)(x)}{(0,100)}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = x$$

Exemplo- Qual é o pH de um tampão que é 0,100 mol/L  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol/L  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ?

$$K_a \text{ for } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1.8 \times 10^{-5}$$

verifique a validade da aproximação: se  $x < 5\%$  da  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]_{\text{inicial}}$

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,100	0,100	$\approx 0$
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,100	0,100	x

$$x = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1,8 \times 10^{-5}}{1,00 \times 10^{-1}} \times 100\% = 0,018\% < 5\%$$

a aproximação é válida

Exemplo- Qual é o pH de um tampão que é 0,100 mol/L  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol/L  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ?

substitua  $x$  nas definições das concentrações de equilíbrio e resolva

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,100	0,100	≈ 0
variação	- $x$	+ $x$	+ $x$
equilíbrio	0,100 - $x$	0,100 + $x$	$x$

$$x = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,100 - x = 0,100 - (1,8 \times 10^{-5}) = 0,100 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0,100 + x = 0,100 + (1,8 \times 10^{-5}) = 0,100 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Exemplo- Qual é o pH de um tampão que é 0,100 mol/L  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol/L  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ?

calcule o pH a partir de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,100	0,100	≈ 0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,100	0,100	1,8E-5

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \\ &= -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74\end{aligned}$$

Exemplo- Qual é o pH de um tampão que é 0,100 mol/L  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol/L  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ?

$$K_a \text{ para } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$$

verifique, substituindo as concentrações no equilíbrio na expressão da constante e compare o  $K_a$  calculado com o  $K_a$  dado.

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,100	0,100	≈ 0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,100	0,100	1,8E-5

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$
$$= \frac{(0,100)(1,8 \times 10^{-5})}{(0,100)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

os valores se equivalem

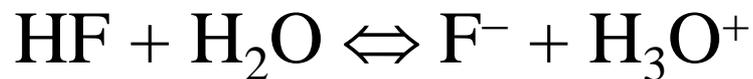
Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

Escreva a reação do ácido com a água

Construa uma tabela IVE para a reação

Coloque as concentrações iniciais – considerando que  $[H_3O^+]$  da água é  $\approx 0$



	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,14	0,071	$\approx 0$
variação			
equilíbrio			

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

represente a variação das concentrações em termos de  $x$

some as colunas para determinar as concentrações no equilíbrio em termos de  $x$

substitua na expressão da constante de equilíbrio



	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,14	0,071	0
variação	$-x$	$+x$	$+x$
equilíbrio	$0,14 - x$	$0,071 + x$	$x$

$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = \frac{(0,071 + x)(x)}{(0,14 - x)}$$

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

$$K_a \text{ para HF} = 7,0 \times 10^{-4}$$

determine o valor de $K_a$		[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
como $K_a$ é muito pequeno, faça as aproximações [HA] <sub>eq</sub> = [HA] <sub>inicial</sub> e [A <sup>-</sup> ] <sub>eq</sub> = [A <sup>-</sup> ] <sub>inicial</sub> e resolva para $x$	inicial	0,14	0,071	≈ 0
	variação	- $x$	+ $x$	+ $x$
	equilíbrio	0,14 - $x$	0,071 + $x$	$x$

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-3,15}$$

$$K_a = 7,0 \times 10^{-4}$$

$$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} = \frac{(0,071 + x)(x)}{(0,14 - x)}$$

$$K_a = 7,0 \times 10^{-4} = \frac{(0,071)(x)}{(0,14)}$$

$$1,4 \times 10^{-3} = x$$

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

$$K_a \text{ para HF} = 7,0 \times 10^{-4}$$

verifique a validade da aproximação: se  $x < 5\%$  da  $[\text{HF}]_{\text{inicial}}$

	[HA]	[A <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,14	0,071	≈ 0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,14	0,071	x

$$x = 1,4 \times 10^{-3}$$

$$\frac{1,4 \times 10^{-3}}{1,4 \times 10^{-1}} \times 100\% = 1\% < 5\%$$

a aproximação é válida

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

substitua  $x$  nas definições das concentrações de equilíbrio e resolva

	[HA]	[A <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,14	0,071	≈ 0
variação	- $x$	+ $x$	+ $x$
equilíbrio	0,14 - $x$	0,071 + $x$	$x$

$$x = 1,4 \times 10^{-3}$$

$$[\text{HF}] = 0,14 - x = 0,14 - (1,4 \times 10^{-3}) = 0,14 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 0,071 + x = 0,071 + (1,4 \times 10^{-3}) = 0,072 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

calcule o pH a partir de  $[H_3O^+]$

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,14	0,071	≈ 0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,14	0,072	1,4E-3

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log([H_3O^+]) \\ &= -\log(1,4 \times 10^{-3}) = 2,85 \end{aligned}$$

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/L? ( $pK_a$  HF = 3,15)

$$K_a \text{ para HF} = 7,0 \times 10^{-4}$$

verifique, substituindo as concentrações no equilíbrio na expressão da constante e compare o  $K_a$  calculado com o  $K_a$  dado.

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,14	0,071	≈ 0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,14	0,072	1,4E-3

os valores são próximos o bastante

$$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]}$$

$$= \frac{(0,072)(1,4 \times 10^{-3})}{(0,14)} = 7,2 \times 10^{-4}$$

# A Equação de Henderson-Hasselbalch

- o cálculo do pH de uma solução tampão pode ser simplificado usando-se uma equação derivada da expressão de  $K_a$ : a **Equação de Henderson-Hasselbalch**
- a equação calcula o pH de um tampão a partir de  $K_a$  e das concentrações iniciais do ácido fraco e do sal de sua base conjugada
  - ✓ desde que a aproximação “ $x$  é pequeno” seja válida

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

# Derivando a Equação de Henderson-Hasselbach

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

$$[H_3O^+] = K_a \left( \frac{[HA]}{[A^-]} \right)$$

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\log[H_3O^+] \\
 \text{pH} &= -\log \left( K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \right) \\
 \text{pH} &= -\log K_a - \log \left( \frac{[HA]}{[A^-]} \right) \\
 \text{pH} &= \text{p}K_a - \log \left( \frac{[HA]}{[A^-]} \right) \\
 \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right)
 \end{aligned}$$

Exemplo- Qual é o pH de um tampão composto por  $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  0,050 mol/L e  $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  0,150 mol/L?

Considere que  $[\text{HA}]$  e  $[\text{A}^-]$  no equilíbrio são iguais às concentrações iniciais

Substitua na Equação de Henderson-Hasselbalch

Verifique a aproximação “ $x$  é pequeno”



$$K_a \text{ para } \text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 = 6,5 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -\log(K_a)$$

$$= -\log(6,5 \times 10^{-5}) = 4,187$$

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

$$\text{pH} = 4,66$$

$$\frac{2,2 \times 10^{-5}}{0,050} \times 100\% = 0,44\% < 5\%$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,6} = 2,2 \times 10^{-5}$$

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/? ( $pK_a$  HF = 3,15)

Prática – Qual é o pH de um tampão composto por HF 0,14 mol/L e KF 0,071 mol/? ( $pK_a$  HF = 3,15)

determine  $pK_a$  a partir de  $K_a$

Considere que [HA] e  $[A^-]$  no equilíbrio são iguais às concentrações iniciais

Substitua na Equação de Henderson-Hasselbalch

Verifique a aproximação “ $x$  é pequeno”



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

$$\text{pH} = 3,15 + \log\left(\frac{(0,071)}{0,14}\right) = 2,86$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,86} = 1,4 \times 10^{-3}$$

$$\frac{1,4 \times 10^{-3}}{0,14} \times 100\% = 1\% < 5\%$$

## Devo usar a análise completa do equilíbrio ou a Equação de Henderson-Hasselbalch?

- a equação de Henderson-Hasselbalch é geralmente boa quando a aproximação “ $x$  é pequeno” for válida
- geralmente, a aproximação “ $x$  é pequeno” é válida quando:
  - a) as soluções iniciais de ácido e sal não são muito diluídas

**E**

- b)*  $K_a$  é razoavelmente pequeno
  - na maioria dos problemas, isso significa que as concentrações iniciais de ácido e sal devem ser mais de 1000 vezes maiores que o valor de  $K_a$

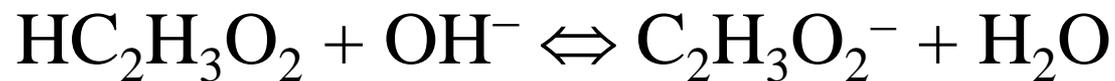
# Qual a variação do pH de um tampão quando se adiciona um ácido ou uma base?

- embora resistam a variações de pH, há uma pequena variação quando se adiciona ácido ou base.
- o cálculo desta variação requer dividir o problema em duas partes:
  1. um cálculo estequiométrico para a reação do reagente adicionado com um dos ingredientes do tampão, diminuindo sua concentração inicial e aumentando a concentração do outro componente
    - ✓ ácidos reagem com  $A^-$  formando mais HA
    - ✓ bases reagem com HA formando mais  $A^-$
  2. um cálculo de equilíbrio para determinar  $[H_3O^+]$  usando os novos valores iniciais de  $[HA]$  e  $[A^-]$

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

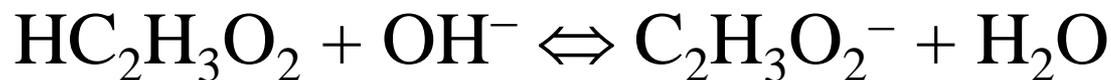
Se o reagente adicionado é uma base, escreva a equação para a reação de  $\text{OH}^-$  com HA. Se for um ácido, escreva sua reação com  $\text{A}^-$ .

Construa uma tabela de estequiometria para a reação



	HA	$\text{A}^-$	$\text{OH}^-$
mols antes	0,100	0,100	0
mols adicionados	-	-	0,010
mols depois			

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

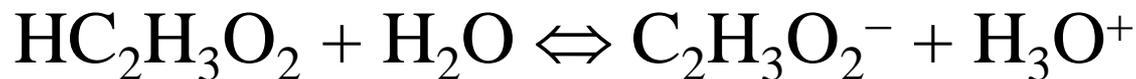


Preencha a tabela –  
acompanhando as  
variações do número de  
mols de cada  
componente

	HA	A <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
mols antes	0,100	0,100	≈ 0
mols adic.	-	-	0,010
mols depois	0,090	0,110	≈ 0

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

Escreva a reação do ácido com a água



Construa uma tabela IVE para a reação

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,090	0,110	≈ 0
variação			
equilíbrio			

Coloque as concentrações iniciais – considerando que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  da água é ≈ 0, usando as novas molaridades de  $[\text{HA}]$  e  $[\text{A}^-]$

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

represente a variação das concentrações em termos de  $x$

some as colunas para determinar as concentrações no equilíbrio em termos de  $x$

substitua na expressão da constante de equilíbrio



	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0.090	0.110	0
variação	$-x$	$+x$	$+x$
equilíbrio	$0.090 - x$	$0.110 + x$	$x$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{(0,110 + x)(x)}{(0,090 - x)}$$

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

$$K_a \text{ para } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$$

determine o valor de $K_a$		[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
como $K_a$ é muito pequeno, faça as aproximações [HA] <sub>eq</sub> = [HA] <sub>inicial</sub> e [A <sup>-</sup> ] <sub>eq</sub> = [A <sup>-</sup> ] <sub>inicial</sub> e resolva para $x$	inicial	0,100	0,100	≈ 0
	variação	- $x$	+ $x$	+ $x$
	equilíbrio	0,090 - $x$	0,110 + $x$	$x$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{(0,110 + x)(x)}{(0,090 - x)}$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{(0,110)(x)}{(0,090)}$$

$$1,47 \times 10^{-5} = x$$

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

$$K_a \text{ para } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$$

verifique a validade da aproximação: se  $x < 5\%$  da  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]_{\text{inicial}}$

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,090	0,110	≈ 0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,090	0,110	x

$$x = 1,47 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1,47 \times 10^{-5}}{9,0 \times 10^{-2}} \times 100\% = 0,016\% < 5\%$$

a aproximação é válida

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

substitua  $x$  nas definições das concentrações de equilíbrio e resolva

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,090	0,110	≈ 0
variação	- $x$	+ $x$	+ $x$
equilíbrio	0,090 - $x$	0,110 + $x$	$x$

$$x = 1,47 \times 10^{-5}$$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,090 - x = 0,090 - (1,47 \times 10^{-5}) = 0,090 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0,110 + x = 0,110 + (1,47 \times 10^{-5}) = 0,110 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,47 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

calcule o pH a partir de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

	$[\text{HA}]$	$[\text{A}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
inicial	0,090	0,110	$\approx 0$
variação	$-x$	$+x$	$+x$
equilíbrio	0,090	0,110	1,5E-5

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \\ &= -\log(1,47 \times 10^{-5}) = 4,83\end{aligned}$$

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

$$K_a \text{ para } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$$

verifique, substituindo as concentrações no equilíbrio na expressão da constante e compare o  $K_a$  calculado com o  $K_a$  dado.

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,090	0,110	≈ 0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	0,090	0,110	1,5E-5

os valores se equivalem

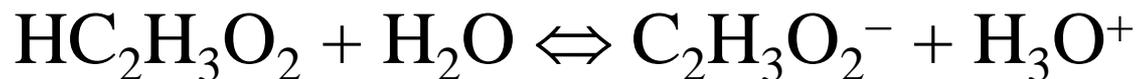
$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

$$= \frac{(0,110)(1,47 \times 10^{-5})}{(0,090)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e 0,100 mol de NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de NaOH?

determine o p*K*<sub>a</sub> a partir do *K*<sub>a</sub> dado

Considere que [HA] e [A<sup>-</sup>] no equilíbrio são iguais às iniciais



$$K_a \text{ para HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$= -\log(1,8 \times 10^{-5})$$

$$= 4,745$$

	[HA]	[A <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]
inicial	0,090	0,110	≈ 0
variação	- <i>x</i>	+ <i>x</i>	+ <i>x</i>
equilíbrio	0,090	0,110	<i>x</i>

Exemplo - Qual é o pH de um tampão constituído de 0,100 mol de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  e 0,100 mol de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  em 1,00 L ao qual se adicionou 0,010 mol de  $\text{NaOH}$ ?

Substitua na Equação de Henderson-Hasselbalch

Verifique a aproximação “x é pequeno”



$$pK_a \text{ para } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 4,745$$

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,83} = 1,47 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,745 + \log\left(\frac{(0,110)}{0,090}\right) = 4,83$$

$$\frac{1,47 \times 10^{-5}}{0,090} \times 100\% = 0,016\% < 5\%$$

## Comparação com a adição de 0,010 mol NaOH a um litro de água pura



$$pK_a \text{ para } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 4,745$$

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

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 4,745 + \log\left(\frac{(0,110)}{0,090}\right) \\ &= 4,83\end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,010 \text{ mol}}{1,00 \text{ L}} = 0,010 \text{ M}$$

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log[\text{OH}^-] \\ &= -\log(1,0 \times 10^{-2}) = 2,00\end{aligned}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH}$$

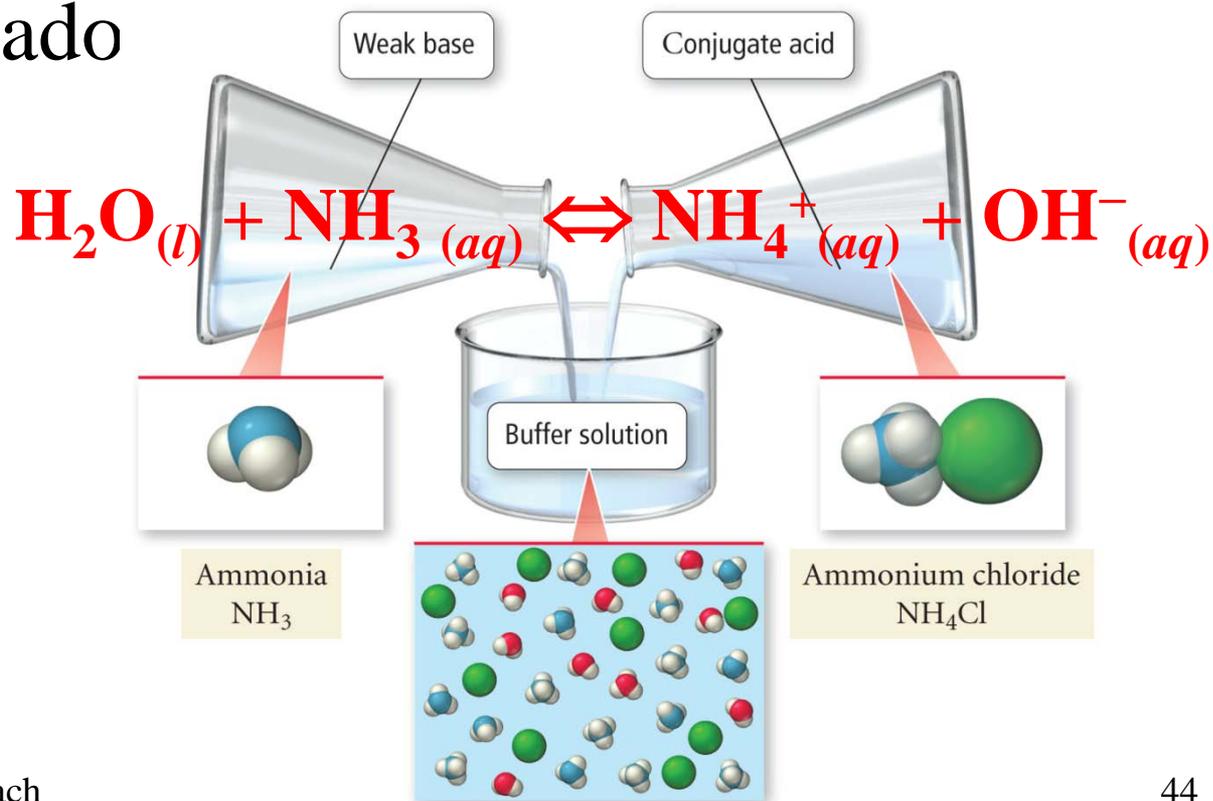
$$= 14,00 - 2,00$$

$$= 12,00$$

# Tampões Básicos ou Alcalinos



- tampões também podem ser preparados pela mistura de uma base fraca e um sal de seu ácido conjugado



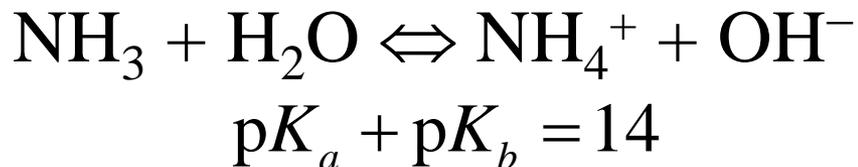
Exemplo: Qual é o pH de um tampão constituído por  $\text{NH}_3$  ( $\text{p}K_b = 4,75$ )  $0,50 \text{ mol/L}$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,20 \text{ M}$ ?

determine o  $\text{p}K_a$  do ácido conjugado ( $\text{NH}_4^+$ ) a partir do  $K_b$  dado

Considere que  $[\text{B}]$  e  $[\text{HB}^+]$  no equilíbrio são iguais às concentrações iniciais

Substitua na Equação de Henderson-Hasselbalch

Verifique a aproximação “ $x$  é pequeno”



$$\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]}\right)$$

$$\text{pH} = 9,25 + \log\left(\frac{(0,50)}{(0,20)}\right) = 9,65$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,65} = 2,23 \times 10^{-10}$$

$$\frac{2,23 \times 10^{-10}}{0,20} \times 100\% \lll 5\%$$

# Capacidade de Tamponamento

- um bom tampão deve ser capaz de neutralizar quantias moderadas de ácido ou base
- porém, há um limite da quantidade que pode ser adicionada antes que o pH varie significativamente
- a **capacidade de tamponamento** é a quantia de ácido ou base que um tampão é capaz de neutralizar
- a **faixa de tamponamento** é o intervalo de pH em que um tampão é efetivo
- a efetividade do tampão depende de dois fatores: (1) as quantias relativas de ácido e base e (2) as concentrações absolutas de ácido e base

# Para Casa

- Verifique a veracidade das seguintes afirmações:
  1. A maior capacidade de tamponamento ocorre quando as concentrações de ácido e base conjugada são **IGUAIS**
  2. Um tampão tem efetividade maior quando as concentrações de ácido e base conjugada são **MAIORES**

# Efeito das quantias relativas de ácido e base conjugada

um tampão tem efetividade máxima quando as concentrações de ácido e base são iguais

Tampão A

Tampão B

0,100 mol HA & 0,100 mol A<sup>-</sup>

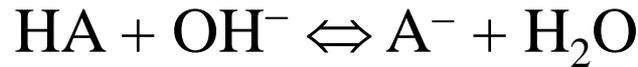
0,18 mol HA & 0,020 mol A<sup>-</sup>

pH inicial = 5,00

pH inicial = 4,05

$$pK_a(\text{HA}) = 5,00$$

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



após variação de 0,010 mol NaOH	HA	A <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	após adição de 0,010 mol NaOH	HA	A <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
mols inic. = 0,100	0,100	0,100	0	mols inic. = 0,18	0,18	0,020	0
mols adic. = 0,010	0,090	0,110	≈ 0	mols adic. = 0,010	0,17	0,030	≈ 0
mols final = 0,090	0,090	0,110	≈ 0	mols final = 0,17	0,17	0,030	≈ 0
pH = 5,09	$\text{pH} = 5,00 + \log\left(\frac{0,110}{0,090}\right) = 5,09$			pH = 4,05	$\text{pH} = 4,05 + \log\left(\frac{0,030}{0,17}\right) = 4,25$		
% variação = 1,8%				% variação = 5,0%			

# Efeito das concentrações absolutas de ácido e base conjugada

um tampão é mais efetivo quando as concentrações de ácido e base são maiores

Tampão 1

Tampão 2

0,50 mol HA & 0,50 mol A<sup>-</sup>

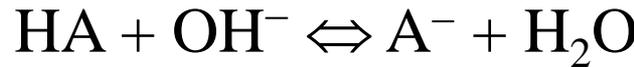
0,050 mol HA & 0,050 mol A<sup>-</sup>

pH inicial = 5,00

pH inicial = 5,00

$$pK_a(\text{HA}) = 5,00$$

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



% Variação

Variação %

% Variação				Variação %			
após adição de	HA	A <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	após adição de	HA	A <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
(5,02 - 5,00)	0,010 mol	0,500 mol	0	(5,00 - 5,00)	0,050 mol	0,050 mol	0
mols inic.	0,50	0,50	0	mols inic.	0,050	0,050	0
pH	5,00			pH	5,00		
mols adic.	0,010	0,040	0,010	mols adic.	0,005	0,045	0,005
pH	5,00 + log	$\left(\frac{0,060}{0,040}\right)$	= 5,18	pH	5,00 + log	$\left(\frac{0,51}{0,49}\right)$	= 5,02
mols final	0,49	0,51	≈ 0	mols final	0,040	0,060	≈ 0

# Efetividade dos Tampões

- um tampão será mais efetivo quando  $[\text{base}]:[\text{ácido}] = 1$ 
  - ✓ concentrações iguais de ácido e base
- efetivo no intervalo  $0,1 < [\text{base}]:[\text{ácido}] < 10$
- um tampão será mais efetivo quando os valores de  $[\text{ácido}]$  e  $[\text{base}]$  são grandes

# Intervalo de Tamponamento

- uma tampão será mais efetivo quando
$$0,1 < [\text{base}]:[\text{ácido}] < 10$$
- substituindo na Eq. de Henderson-Hasselbalch podemos calcular os pHs máximo e mínimo em que o tampão será efetivo

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

**Menor pH**

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(0,10)$$

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

**Maior pH**

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(10)$$

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

portanto, o intervalo de efetividade de um tampão é  $\text{p}K_a \pm 1$

ao escolher um ácido para preparar um tampão, escolha aquele cujo  $\text{p}K_a$  é mais próximo ao do tampão desejado

Exemplo: Qual dos seguintes ácidos você escolheria para juntar a seu sal de sódio para obter um tampão de  $\text{pH} = 4,25$ ?

Ácido cloroso,  $\text{HClO}_2$   $\text{p}K_a = 1,95$

Ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$   $\text{p}K_a = 3,34$

Ácido fórmico,  $\text{HCHO}_2$   $\text{p}K_a = 3,74$

Ácido hipocloroso,  $\text{HClO}$   $\text{p}K_a = 7,54$

Exemplo: Qual dos seguintes ácidos você escolheria para juntar a seu sal de sódio para obter um tampão de  $\text{pH} = 4,25$ ?

Ácido cloroso,  $\text{HClO}_2$   $\text{p}K_a = 1,95$

Ácido Nitroso,  $\text{HNO}_2$   $\text{p}K_a = 3,34$

Ácido Fórmico,  $\text{HCHO}_2$   $\text{p}K_a = 3,74$

Ácido Hipocloroso,  $\text{HClO}$   $\text{p}K_a = 7,54$

O  $\text{p}K_a$  de  $\text{HCHO}_2$  é o mais próximo do valor de  $\text{pH}$  desejado para o tampão, portanto levaria ao intervalo de tamponamento mais efetivo.

Exemplo: Que razão  $\text{NaCHO}_2 : \text{HCHO}_2$  seria necessária para se obter um tampão com pH 4,25?

Ácido fórmico,  $\text{HCHO}_2$ ,  $\text{p}K_a = 3,74$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \quad 10^{\log\left(\frac{[\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]}\right)} = 10^{0,51}$$

$$4,25 = 3,74 + \log\left(\frac{[\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]}\right) \quad \frac{[\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]} = 3,24$$

$$0,51 = \log\left(\frac{[\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]}\right)$$

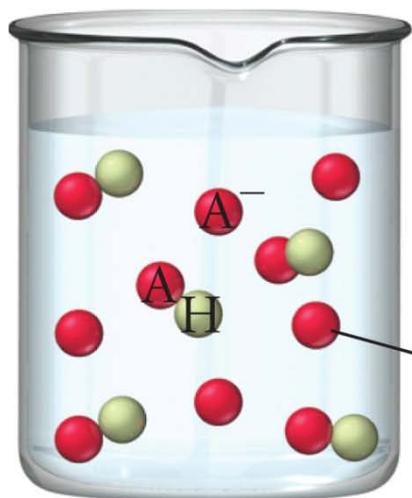
para obter um tampão com pH 4,25, você deve usar 3,24 vezes mais  $\text{NaCHO}_2$  do que  $\text{HCHO}_2$

# Capacidade de Tamponamento

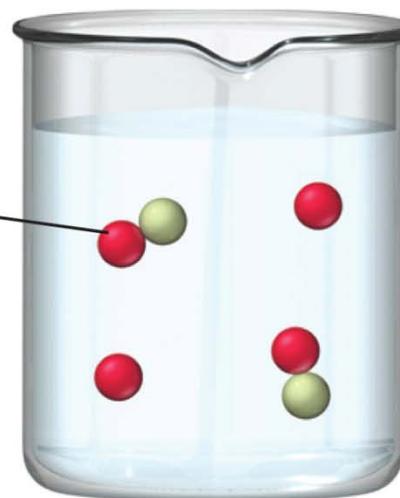
- a capacidade de tamponamento é a quantia de ácido ou base que podem ser adicionados ao tampão sem destruir sua efetividade
- a capacidade de tamponamento aumenta com a concentração absoluta dos componentes do tampão.
- quando a razão  $[\text{base}]:[\text{ácido}]$  se aproxima de 1, a capacidade do tampão de neutralizar tanto ácidos como bases aumenta.
- tampões aos quais se adicionará principalmente ácidos geralmente apresentam  $[\text{base}] > [\text{ácido}]$
- tampões aos quais se adicionará principalmente bases geralmente apresentam  $[\text{ácido}] > [\text{base}]$

# Capacidade de Tamponamento

Tampão  
Concentrado



Tampão  
Diluído



Ácido fraco

Base conjugada

Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

um tampão  
concentrado é  
capaz de  
neutralizar  
mais ácidos ou  
bases do que  
um tampão  
diluído

# Reações de Neutralização e Curvas de Titulação

- Ponto de equivalência:
  - O ponto da reação em que tanto o ácido com a base foram consumidos.
  - Não há ácido ou base em excesso.
- Ponto final:
  - O ponto no qual o indicador muda de cor.
- Titulante:
  - A solução conhecida adicionada à solução de concentração desconhecida.
- Curva de titulação:
  - O gráfico de pH vs. volume.

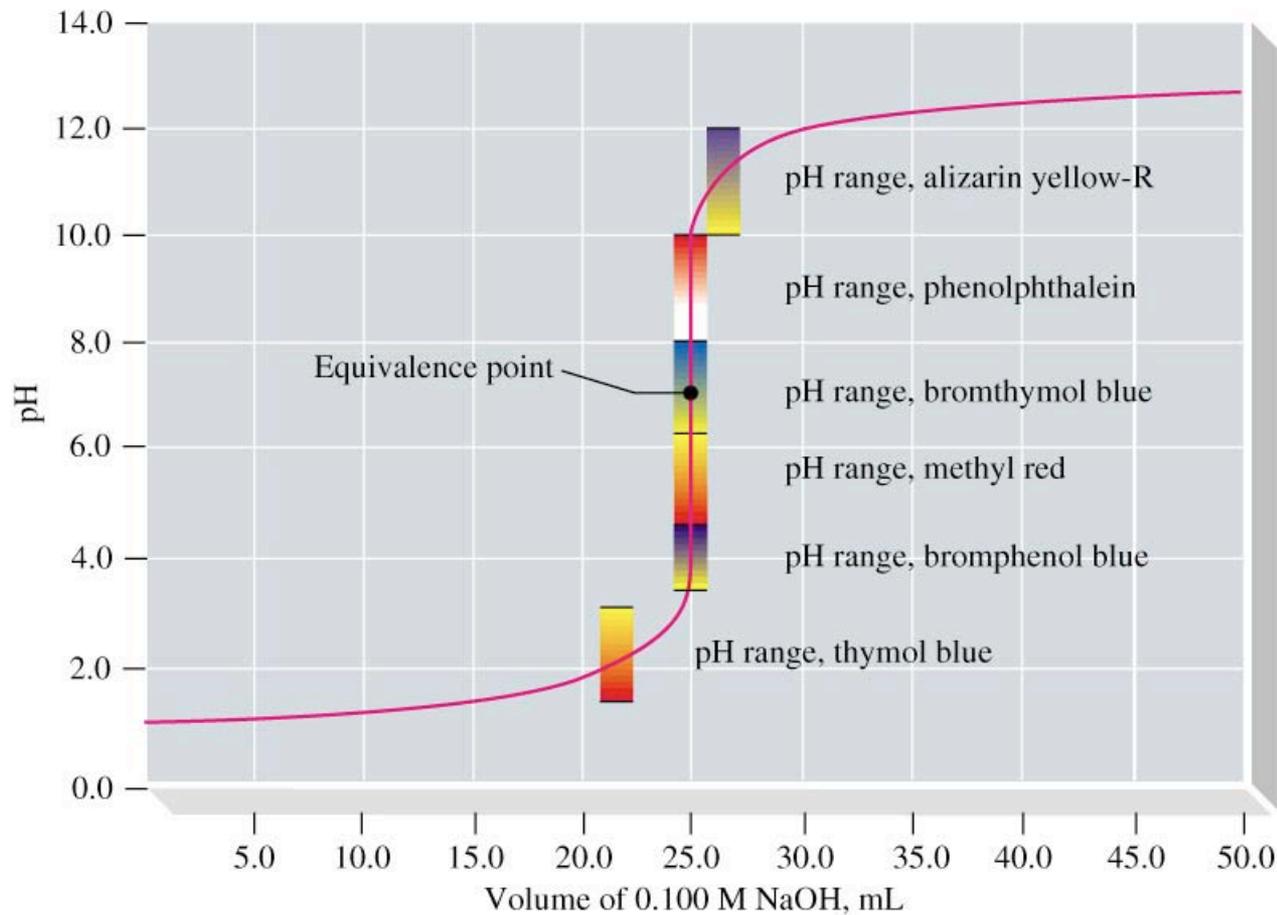
# Curva de Titulação

- um gráfico de pH vs. quantia de titulante adicionado
- o ponto de inflexão corresponde ao ponto de equivalência da titulação
- antes do ponto de equivalência, a solução de concentração desconhecida está em excesso, portanto o pH é mais próximo de seu pH
- o pH no ponto de equivalência depende do pH da solução salina resultante
  - ✓ ponto de equivalência de um sal neutro,  $\text{pH} = 7$
  - ✓ ponto de equivalência de um sal ácido,  $\text{pH} < 7$
  - ✓ ponto de equivalência de um sal básico,  $\text{pH} > 7$
- após o ponto de equivalência, a solução de pH conhecido está em excesso, e o pH se aproxima de seu valor de pH

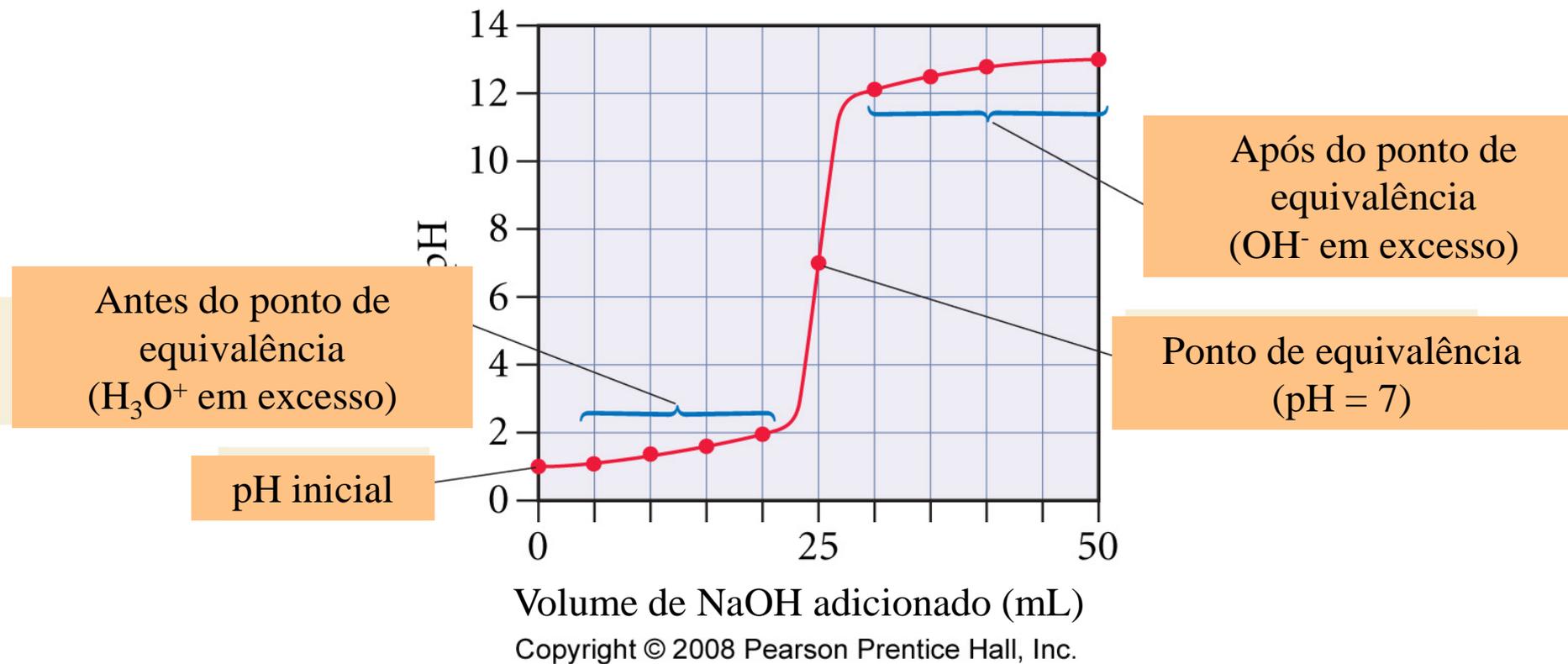
# Titulação de Um Ácido Forte com Uma Base Forte

- O pH tem um valor baixo no início.
- O pH varia lentamente
  - Até logo antes do ponto de equivalência.
- O pH sobe abruptamente
  - talvez 6 unidades por adição de 0,1 mL de titulante.
- O pH sobe lentamente de novo.
- Qualquer indicador ácido-base pode ser usado.
  - Desde que a mudança de cor ocorra entre pH 4 e 10.

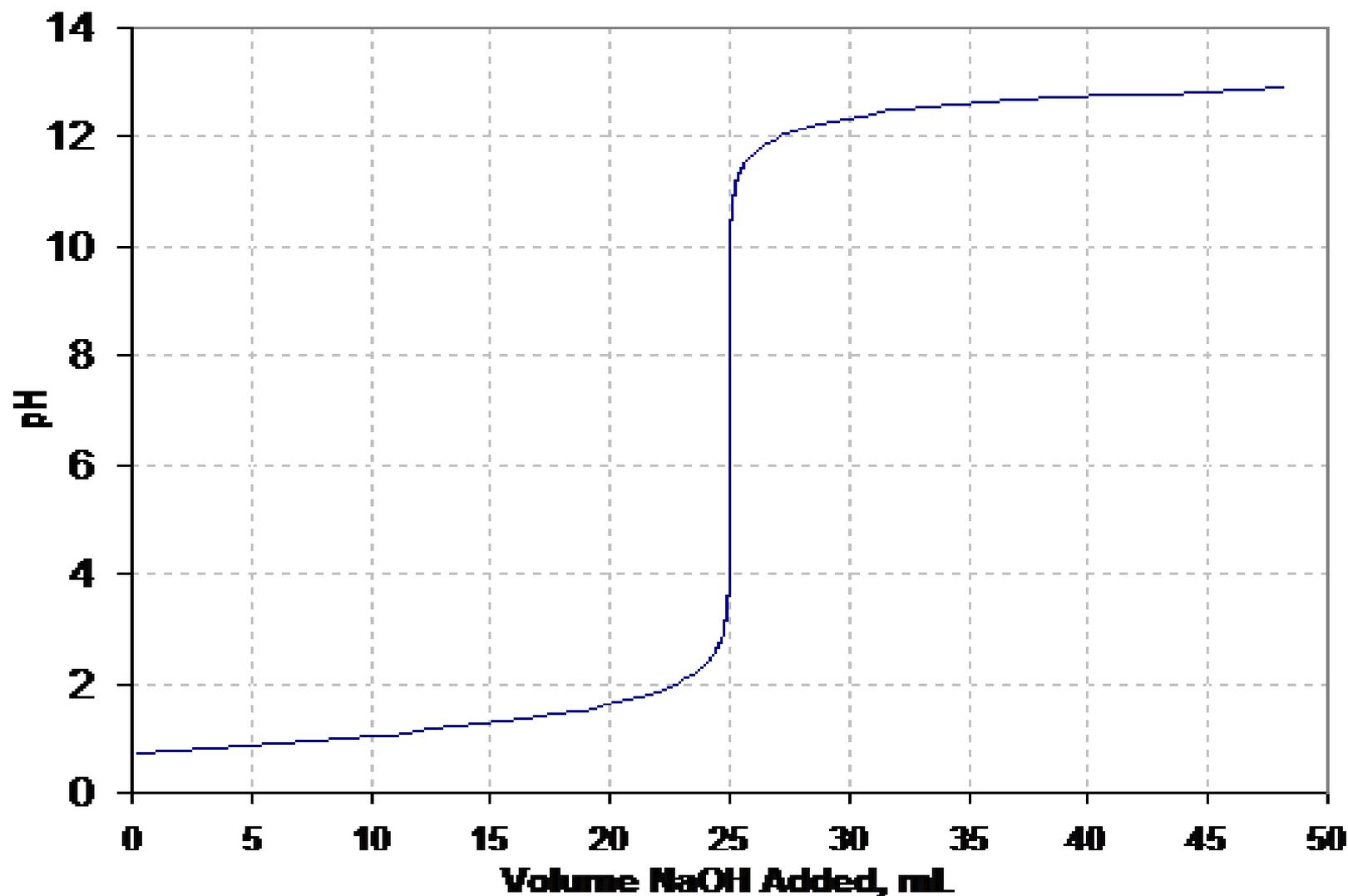
# Titulação de Um Ácido Forte com Uma Base Forte



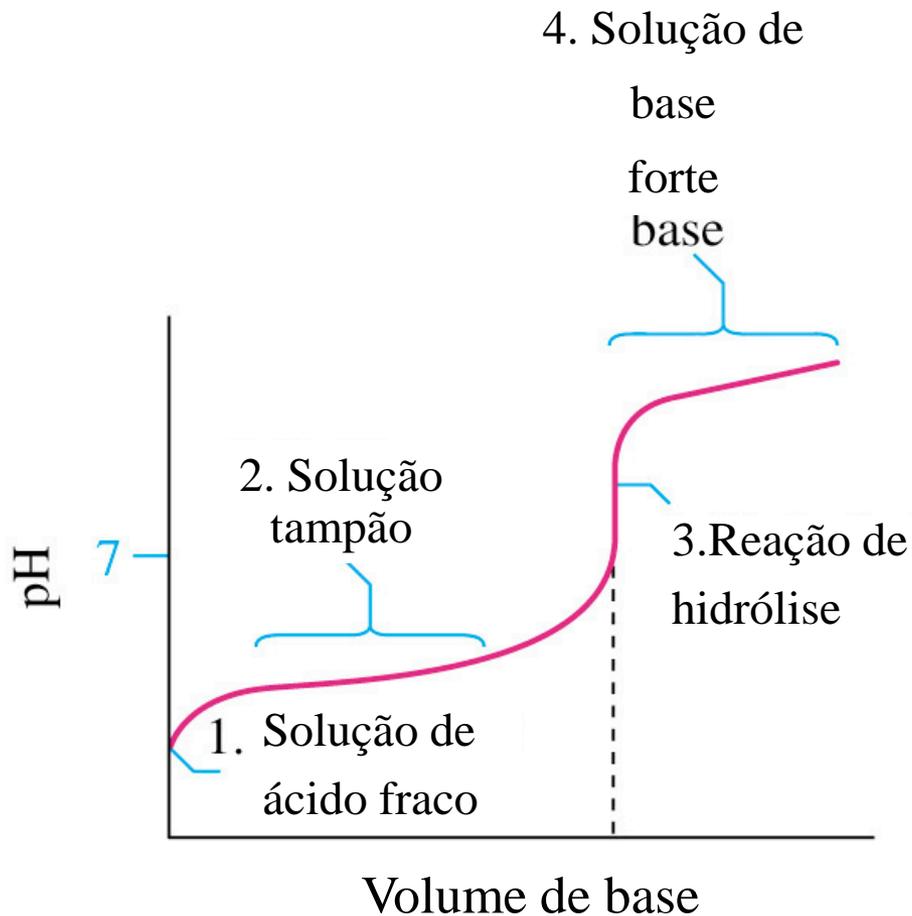
# Curva de Titulação: Base Forte Adicionada a Ácido Forte



### Titration Curve of Strong Acid with NaOH

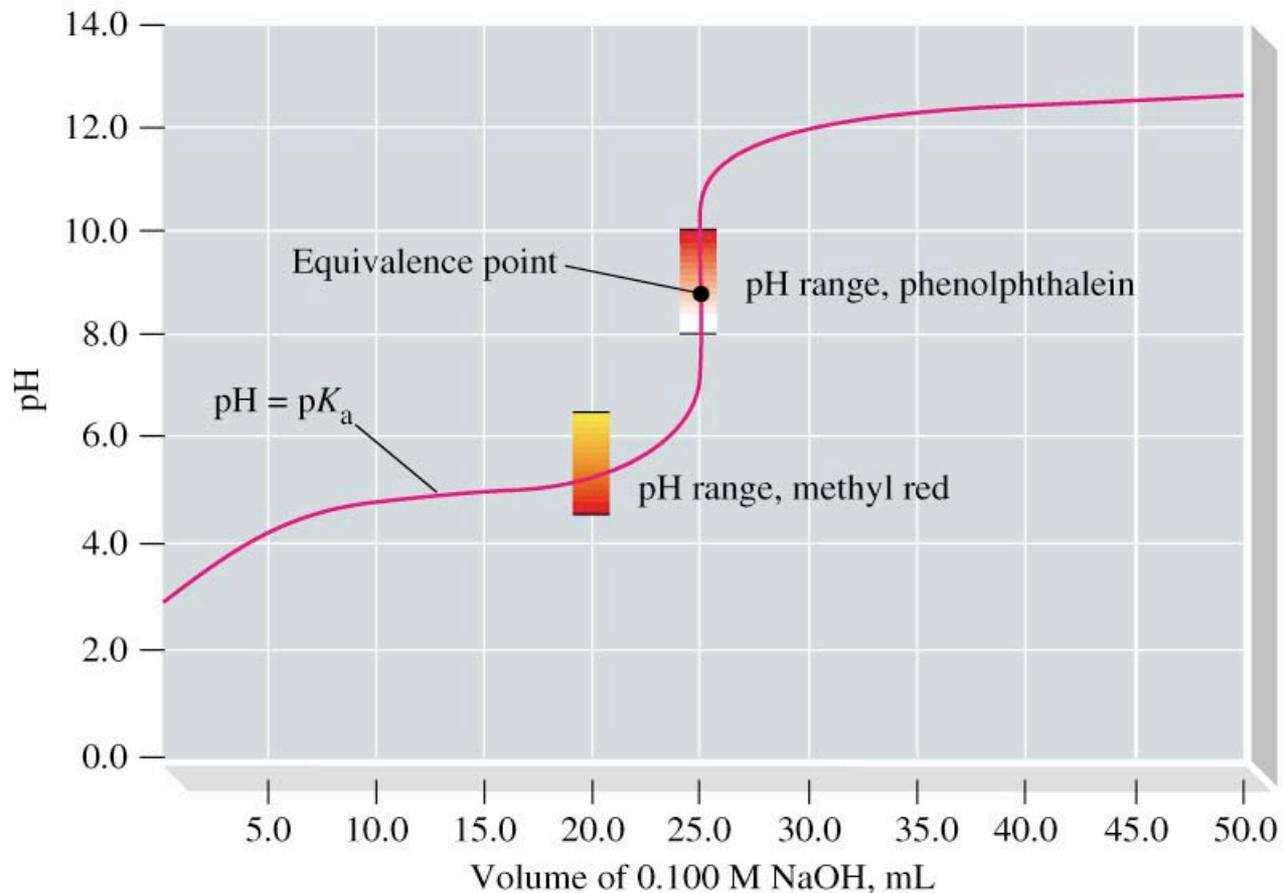


# Titulação de Um Ácido Fraco com Uma Base Forte

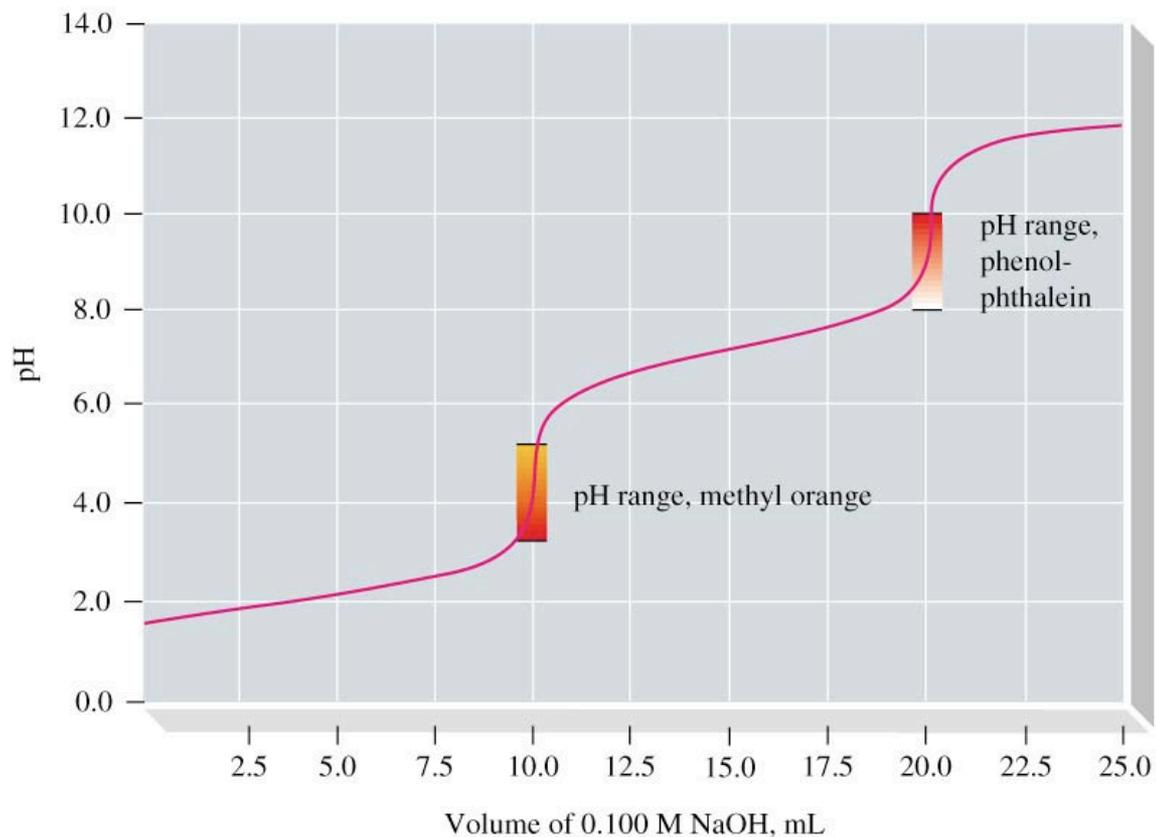
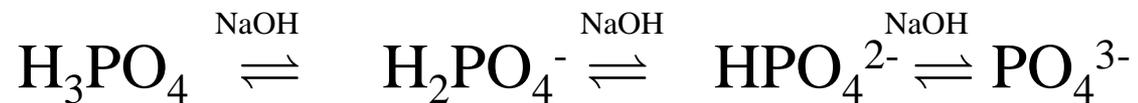


Titration Data	
mL NaOH(aq)	pH
0.00	2.89
5.00	4.14
10.00	4.57
12.50	4.74
15.00	4.92
20.00	5.35
24.00	6.12
25.00	8.72
26.00	11.30
30.00	11.96
40.00	12.36
50.00	12.52

# Titulação de Um Ácido Fraco com Uma Base Forte

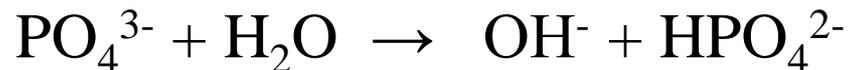


# Titulação de Um Ácido Fraco Poliprótico



# Soluções de Sais de Ácidos Polipróticos

- O terceiro ponto de equivalência do ácido fosfórico só pode ser atingido em solução fortemente básica.
- O pH deste terceiro ponto de equivalência pode ser facilmente calculado.
  - Ele corresponde ao valor para  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (aq) e  $\text{PO}_4^{3-}$  só pode se ionizar como base.

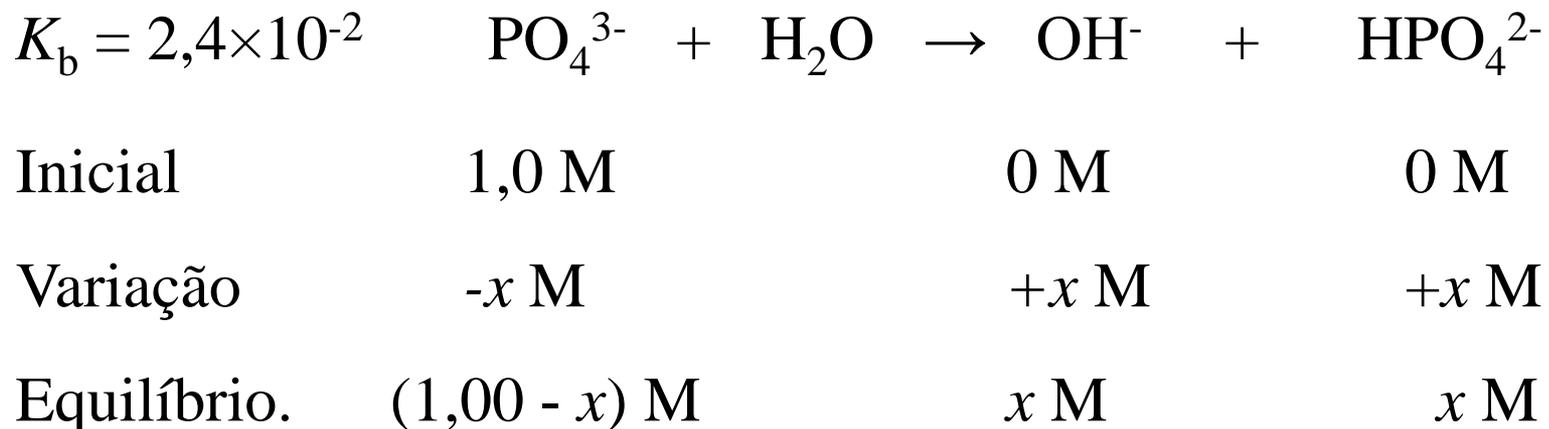


$$K_b = K_w/K_a = 2,4 \times 10^{-2}$$

## Exemplo 2

*Determinando o pH de uma solução que contém o ânion de um ácido poliprótico.*

O fosfato de sódio,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , é um ingrediente de alguns preparados usados para limpar paredes pintadas antes de serem repintadas. Qual é o pH de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  1,0 mol/L?



## Exemplo 2

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{x \cdot x}{(1,00 - x)} = 2,4 \times 10^{-2}$$

$$x^2 + 0,024x - 0,024 = 0 \quad x = 0,14 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = +0,85 \quad \text{pH} = 13,15$$

É mais difícil de se calcular os valores de pH de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  porque dois equilíbrios devem ser considerados *simultaneamente*.

# Titulando um Ácido Fraco com uma Base Forte

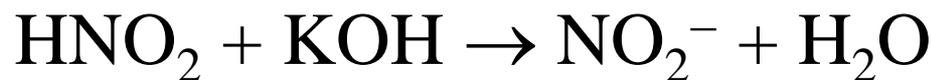
- o pH inicial é o pH da solução de ácido fraco
  - ✓ o cálculo é igual ao feito para uma solução de ácido fraco
- antes do ponto de equivalência, a solução se torna um tampão
  - ✓ calcule mol  $\text{HA}_{\text{inicial}}$  e mol  $\text{A}^{-}_{\text{inicial}}$  usando a estequiometria da reação
  - ✓ calcule o pH com a Eq. Henderson-Hasselbalch usando mol  $\text{HA}_{\text{inicial}}$  e mol  $\text{A}^{-}_{\text{inicial}}$
- metade da neutralização:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$

# Titulando um Ácido Fraco com uma Base Forte

- no ponto de equivalência, no. mols HA = no. mols base, portanto a solução resultante tem apenas a base conjugada antes que o equilíbrio seja atingido.
  - ✓ mol  $A^-$  = no. mols original HA
    - calcule o volume de base adicionado
  - ✓  $[A^-]_{\text{inicial}} = \text{mol } A^- / \text{volume total (L)}$
  - ✓ calcule como um problema de equilíbrio de base fraca
- após o ponto de equivalência, OH está em excesso
  - ✓  $[OH^-] = \text{mols } MOH_{\text{excesso}} / \text{volume total (L)}$
  - ✓  $[H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

Exemplo – Uma amostra de 40,0 mL de  $\text{HNO}_2$  0,100 mol/L é titulada com  $\text{KOH}$  0,200 mol/L. Calcule o volume de  $\text{KOH}$  no ponto de equivalência.

Escreva uma equação para a reação de B com HA.



Use estequiometria para determinar o volume adicionado de B.

$$40,0 \text{ mL} \times \frac{0,001 \text{ L}}{1 \text{ mL}} = 0,0400 \text{ L}$$

$$0,0400 \text{ L NO}_2 \times \frac{0,100 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ L NO}_2} \times \frac{1 \text{ mol KOH}}{1 \text{ mol NO}_2} \times \frac{1 \text{ L KOH}}{0,200 \text{ mol KOH}} = 0,0200 \text{ L KOH}$$

$$0,0200 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mL}}{0,001 \text{ L}} = 20,0 \text{ mL}$$

Exemplo – Uma amostra de 40,0 mL de  $\text{HNO}_2$  0,100 mol/L é titulada com  $\text{KOH}$  0,200 mol/L. Calcule o pH após a adição de 5 mL de  $\text{KOH}$ .

Escreva uma equação para a reação de B com HA.



Determine no. mols moles de  $\text{HA}_{\text{antes}}$  & no. mols de B adicionados

$$40,0 \text{ mL} \times \frac{0,001 \text{ L}}{1 \text{ mL}} \times \frac{0,100 \text{ mol HNO}_2}{1 \text{ L}} = 0,00400 \text{ mol HNO}_2$$

$$5,00 \text{ mL} \times \frac{0,001 \text{ L}}{1 \text{ mL}} \times \frac{0,200 \text{ mol KOH}}{1 \text{ L}} = 0,00100 \text{ mol KOH}$$

Faça uma tabela de estequiometria e determine o no. de mols de HA em excesso e o no. de mols de  $\text{A}^-$  produzidos

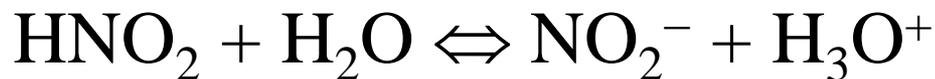
	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{OH}^-$
mols antes	0,00400	0	$\approx 0$
mols adic.	-	-	0,00100
mols depois	0,00300	0,00100	$\approx 0$

Exemplo – Uma amostra de 40,0 mL de  $\text{HNO}_2$  0,100 mol/L é titulada com  $\text{KOH}$  0,200 mol/L. Calcule o pH após a adição de 5 mL de  $\text{KOH}$ .

Escreva uma equação para a reação de HA com  $\text{H}_2\text{O}$

Determine  $K_a$  e  $\text{p}K_a$  para HA

Use a Eq. Henderson-Hasselbalch para determinar o pH



$$K_a = 4,6 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(4,6 \times 10^{-4}) = 3,15$$

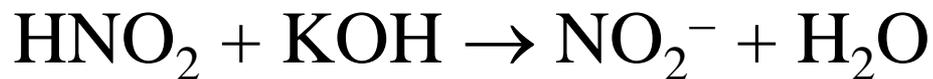
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{\text{NO}_2^-}{\text{HNO}_2}\right)$$

	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{OH}^-$
mols antes	0,00400	0,00100	0
mols adic.	-	-	0,00100
mols depois	0,00300	0,00100	$\approx 0$

$$\text{pH} = 3,15 + \log\left(\frac{0,00100}{0,00300}\right) = 2,67$$

Exemplo – Uma amostra de 40,0 mL de  $\text{HNO}_2$  0,100 mol/L é titulada com  $\text{KOH}$  0,200 mol/L. Calcule o pH a meio caminho do ponto de equivalência

Escreva uma equação para a reação de B com HA.



Determine no. mols moles de  $\text{HA}_{\text{antes}}$  & no. mols de B adicionados

$$40,0 \text{ mL} \times \frac{0,001 \text{ L}}{1 \text{ mL}} \times \frac{0,100 \text{ mol HNO}_2}{1 \text{ L}} = 0,00400 \text{ mol HNO}_2$$

a meio caminho do ponto de equivalência,  
mols  $\text{KOH} = \frac{1}{2}$  mols  $\text{HNO}_2$

Faça uma tabela de estequiometria e determine o no. de mols de HA em excesso e o no. de mols de  $\text{A}^-$  produzidos

	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{OH}^-$
mols antes	0,00400	0	$\approx 0$
mols adic.	-	-	0,00200
mols depois	0,00200	0,00200	$\approx 0$

Exemplo – Uma amostra de 40,0 mL de  $\text{HNO}_2$  0,100 mol/L é titulada com  $\text{KOH}$  0,200 mol/L. Calcule o pH a meio caminho do ponto de equivalência.

Escreva uma equação para a reação de HA com  $\text{H}_2\text{O}$

Determine  $K_a$  e  $\text{p}K_a$  para HA

Use a Eq. Henderson-Hasselbalch para determinar o pH



$$K_a = 4,6 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(4,6 \times 10^{-4}) = 3,15$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{\text{NO}_2^-}{\text{HNO}_2}\right)$$

	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{OH}^-$
mols antes	0,00400	0,00200	0
mols adic.	-	-	0,00200
mols depois	0,00200	0,00200	$\approx 0$

$$\text{pH} = 3,15 + \log\left(\frac{0,00200}{0,00200}\right) = 3,15$$

# Soluções Concentradas de Ácidos Polipróticos

- Para soluções razoavelmente concentradas ( $> 0,1$  M) observa-se que os valores de pH são *independentes* das concentrações das soluções.

*para  $H_2PO_4^-$*

$$\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 0,5 (2,15 + 7,20) = 4,68$$

*para  $HPO_4^{2-}$*

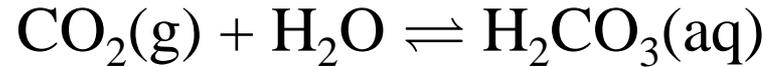
$$\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 0,5 (7,20 + 12,38) = 9,79$$

# Cálculos de Equilíbrios Ácido-Base :

## Resumo

- Determine quais espécies podem estar na solução, e quão grandes devem ser suas concentrações.
- Identifique possíveis reações entre componentes e determine sua estequiometria.
- Identifique quais equações de equilíbrio se aplicam à situação específica e quais são as mais importantes.

# Tampões no Sangue



$$K_{a1} = 4,4 \times 10^{-7} \quad \text{p}K_{a1} = 6,4$$

$$\text{pH} = 7,4 = 6,4 + 1,0$$

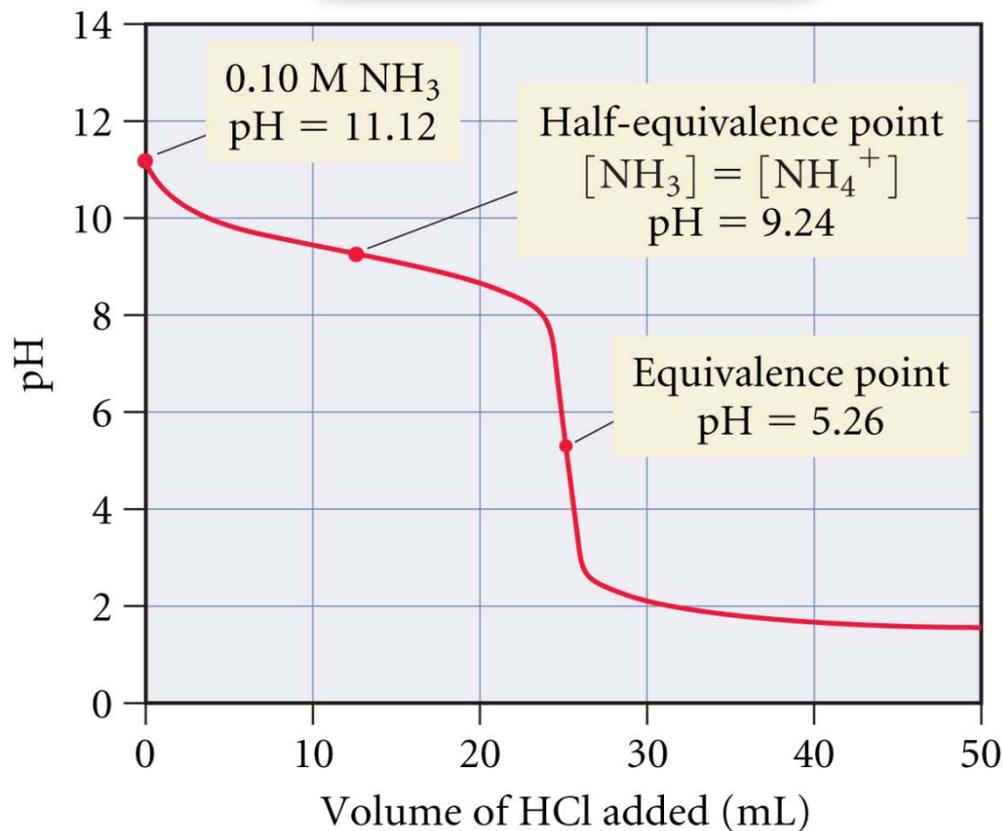
$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

# Tampões no Sangue

- Uma razão de tampão 10/1 está um pouco fora da faixa de capacidade de tamponamento, mas...
  - A necessidade de neutralizar o ácido em excesso (lático) é geralmente maior que a necessidade de neutralização de base em excesso.
  - Se mais  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é necessário, pode-se usar  $\text{CO}_2$  dos pulmões.
  - Outros componentes do sangue (proteínas e fosfatos) contribuem para a manutenção do pH.

# Curva de Titulação de uma Base Fraca com um Ácido Forte

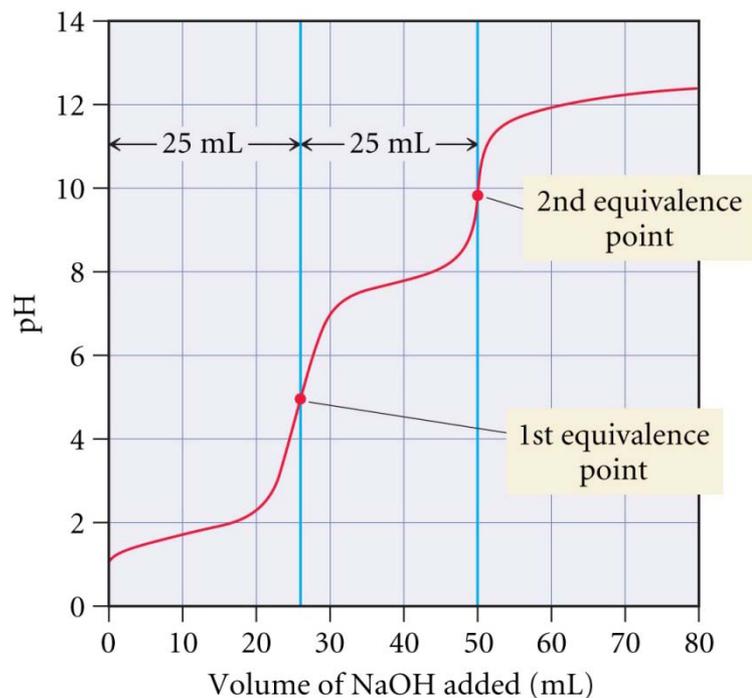
Weak Base & Strong Acid



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Titulação de Um Ácido Poliprótico

- se  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , teremos dois pontos de equivalência na titulação
  - ✓ quanto mais próximos estiverem os valores de  $K_a$  mais difícil se torna distinguir os pontos de equivalência.

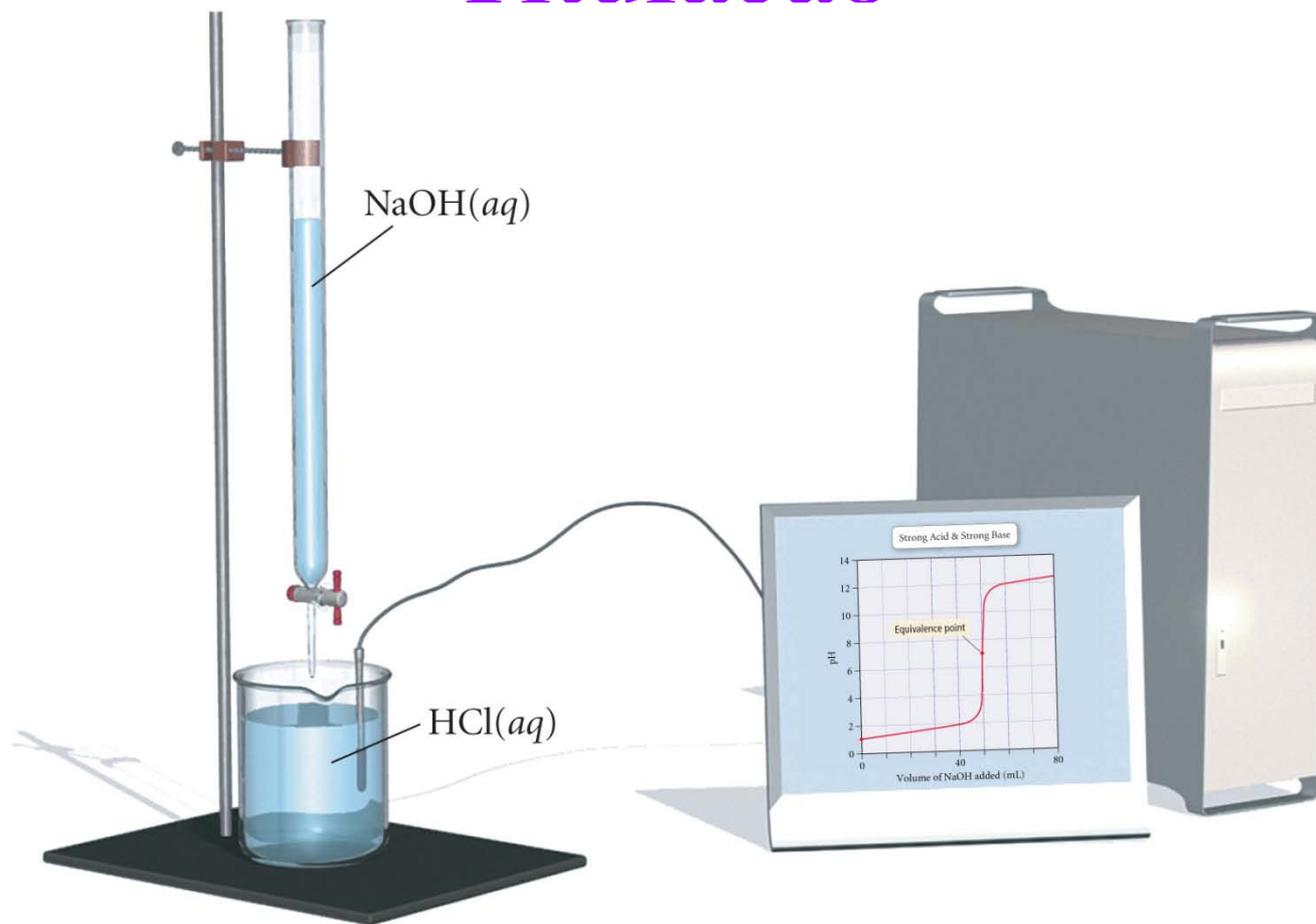


Titulação de 25,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L

# Monitorando o pH Durante uma Titulação

- o método geral de se acompanhar o pH no decorrer de uma titulação é medir a condutividade da solução devido a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 
  - ✓ usando uma sonda que só mede  $[\text{H}_3\text{O}^+]$
- o **ponto final** da titulação é alcançado no ponto de equivalência – no ponto de inflexão da curva de titulação
- se você só precisa determinar a quantia de titulante adicionado para se atingir o ponto final, pode-se monitorar a titulação com um **indicador**

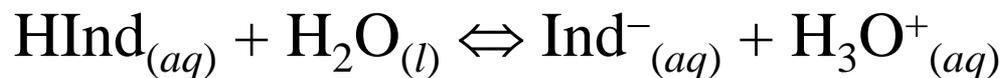
# Monitorando o pH Durante uma Titulação



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Indicadores

- muitos corantes possuem uma cor que depende do pH da solução em que se encontram
- estes corantes são ácidos fracos, estabelecendo um equilíbrio com  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  na solução



- a cor da solução depende das concentrações relativas de  $\text{Ind}^-$ : $\text{HInd}$

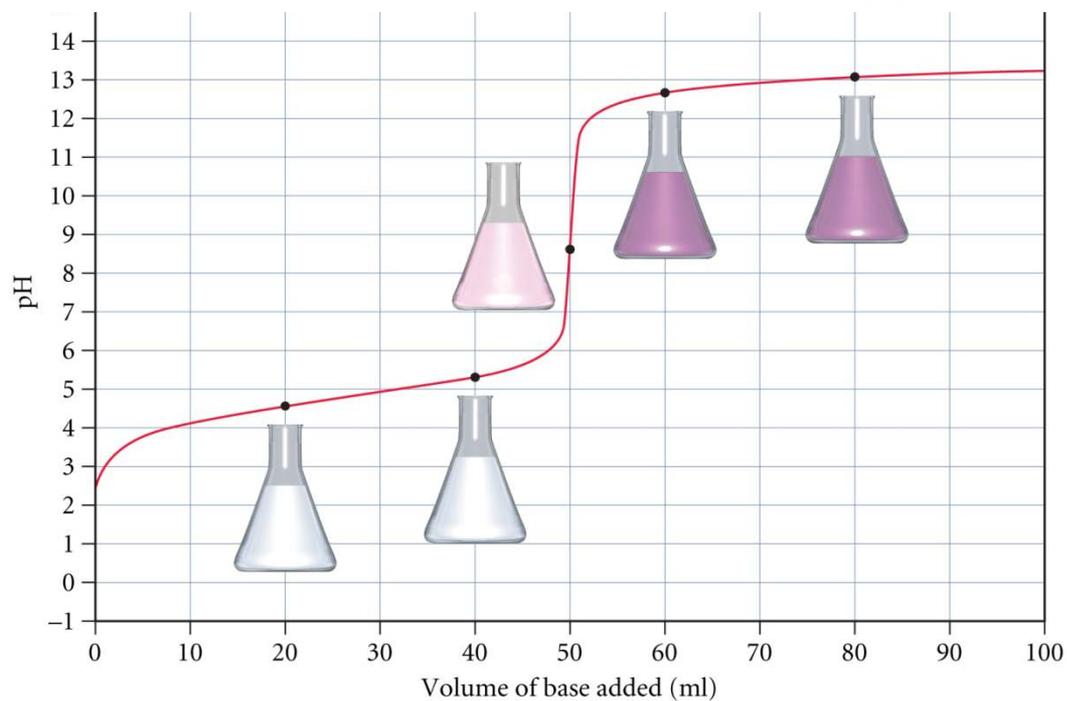
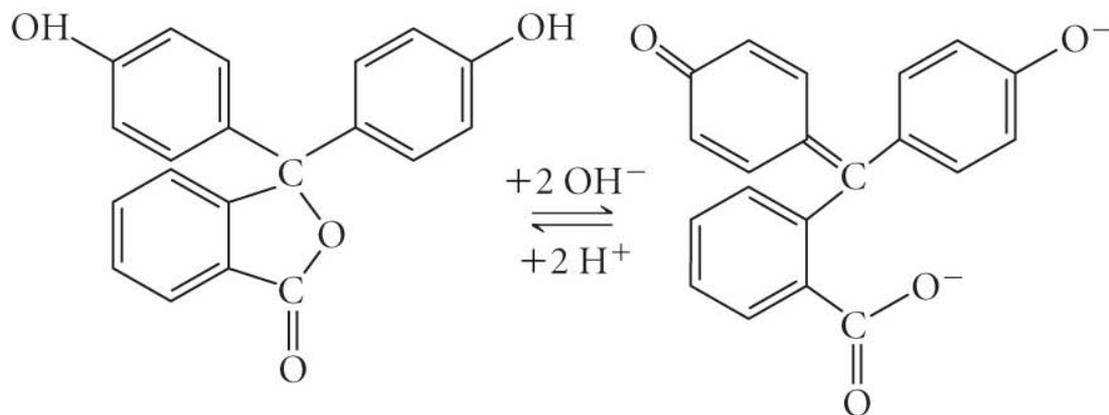
>90% da forma ácida, a cor aparenta ser a cor em meio ácido

>90% da forma básica, a cor aparenta ser a cor em meio básico

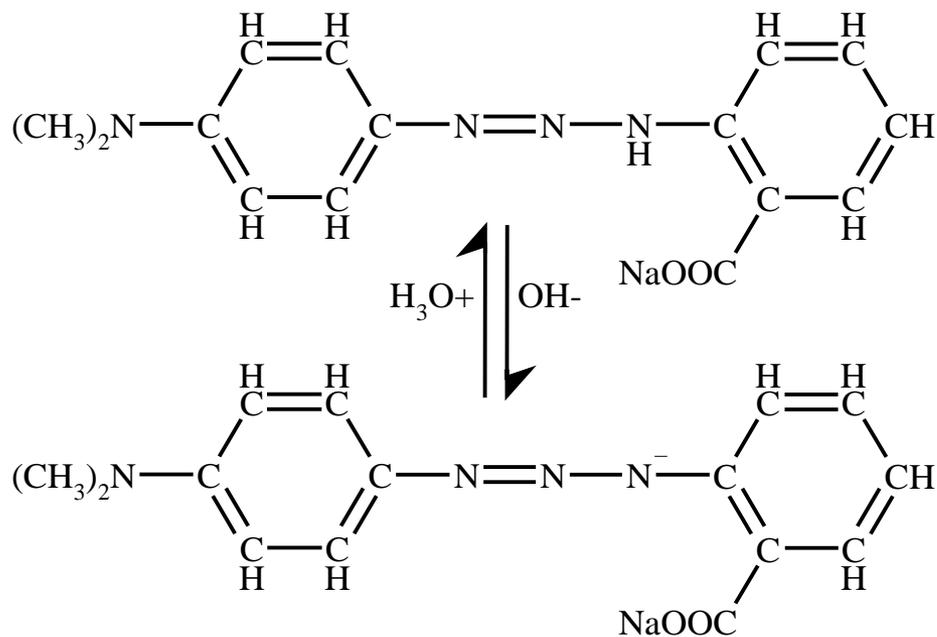
Entre estes dois estados, observa-se uma cor intermediária

A mudança completa de cor ocorre ao longo de 2 unidades de pH.

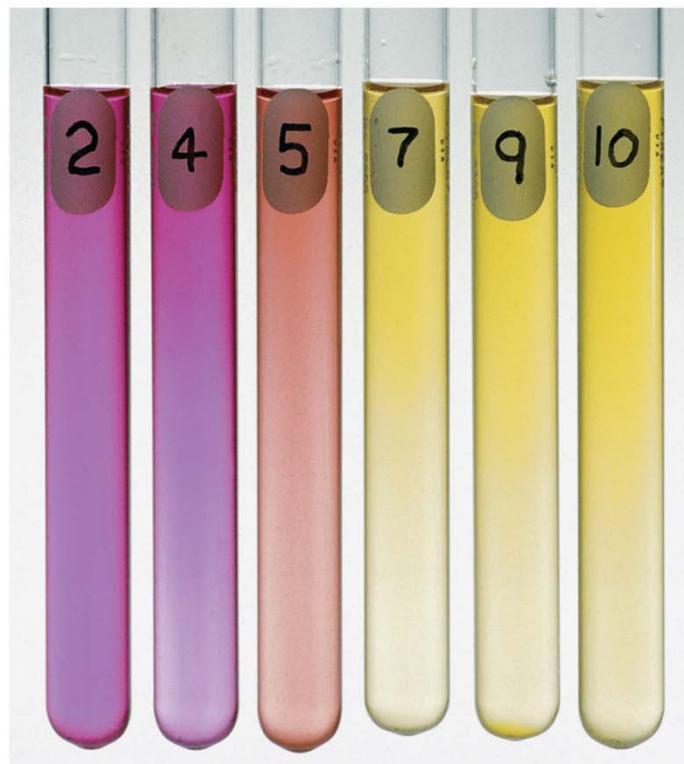
# Fenolftaleína



# Vermelho de Metila



## Indicator Color Change: Methyl Red



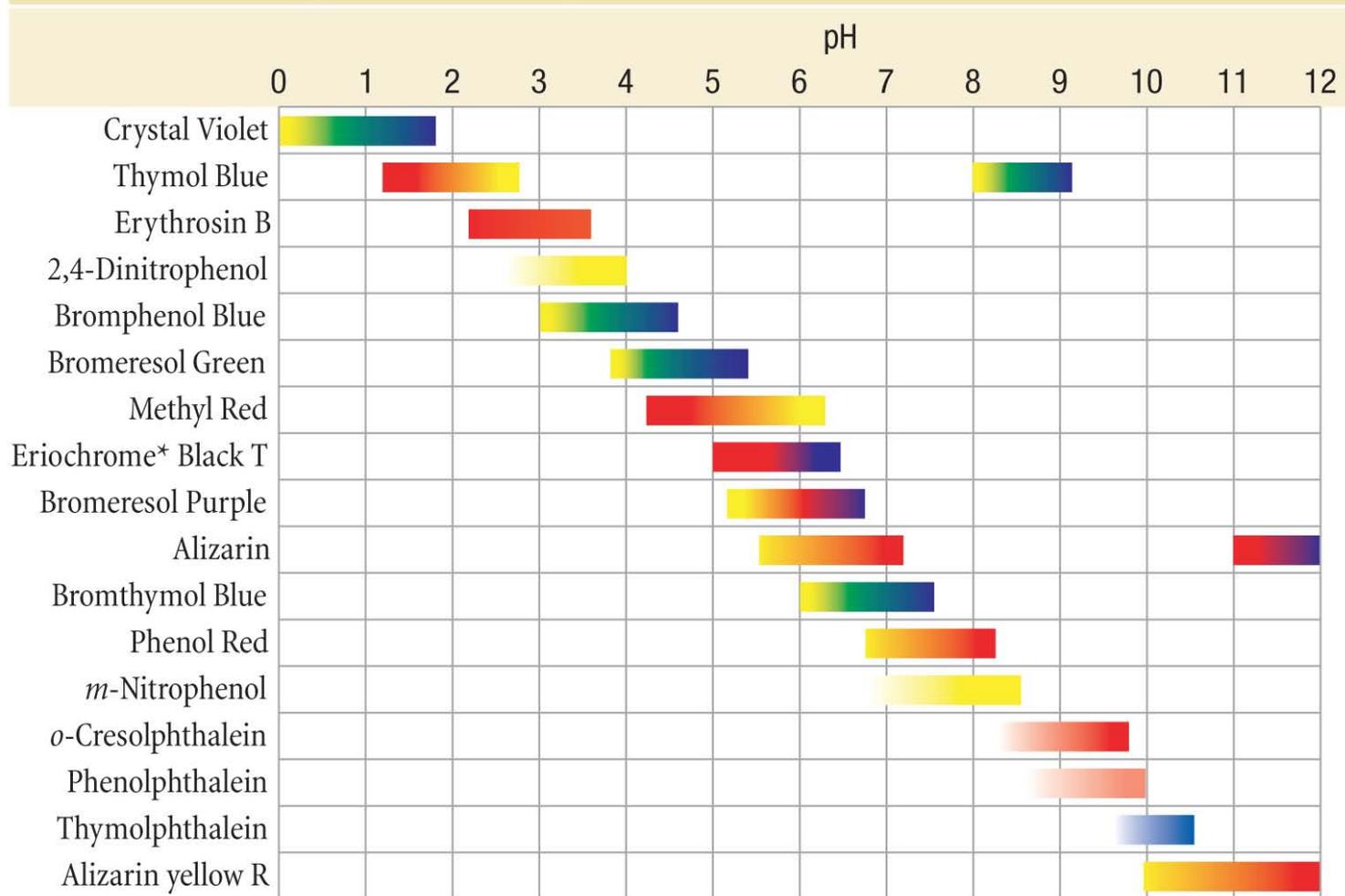
Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Monitorando Uma Titulação Com Um Indicador

- para a maioria das titulações, a curva de titulação mostra uma grande variação de pH para pequenas adições de base, próximo do ponto de equivalência
- um indicador pode portanto ser usado para determinar o ponto final da titulação se sua cor variar no mesmo intervalo em que há a rápida variação de pH
  - ✓  $pK_a$  de HInd  $\approx$  pH no ponto de equivalência

# Indicadores Ácido-Base

**TABLE 16.1** Ranges of Color Changes for Several Acid-Base Indicators



\*Trademark of CIBA GEIGY CORP.

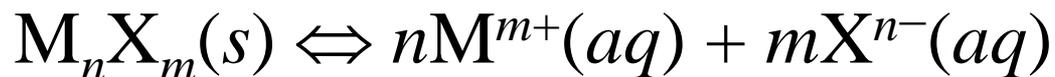
# Equilíbrios e Solubilidade

- todos os compostos iônicos se dissolvem em alguma extensão em água.
  - ✓ porém, muitos compostos têm solubilidade tão baixa que os classificamos com insolúveis.
- podemos aplicar os conceitos de equilíbrio à dissolução de sais, e usamos a constante de equilíbrio do processo para determinar as solubilidades relativas em água.

# O produto de Solubilidade

- a constante de equilíbrio para a dissociação de um sal sólido em seus íons aquosos é chamada de **produto de solubilidade,  $K_{ps}$**

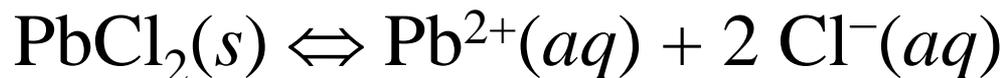
- para um sólido iônico  $M_nX_m$ , a reação de dissociação é:



- o produto de solubilidade seria

$$K_{ps} = [M^{m+}]^n[X^{n-}]^m$$

- por exemplo, a reação de dissociação de  $PbCl_2$  é



- e sua constante de equilíbrio é

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^{-}]^2$$

**TABLE 16.2 Selected Solubility Product Constants ( $K_{sp}$ )**

Compound	Formula	$K_{sp}$	Compound	Formula	$K_{sp}$
Barium fluoride	BaF <sub>2</sub>	$2.45 \times 10^{-5}$	Lead(II) chloride	PbCl <sub>2</sub>	$1.17 \times 10^{-5}$
Barium sulfate	BaSO <sub>4</sub>	$1.07 \times 10^{-10}$	Lead(II) bromide	PbBr <sub>2</sub>	$4.67 \times 10^{-6}$
Calcium carbonate	CaCO <sub>3</sub>	$4.96 \times 10^{-9}$	Lead(II) sulfate	PbSO <sub>4</sub>	$1.82 \times 10^{-8}$
Calcium fluoride	CaF <sub>2</sub>	$1.46 \times 10^{-10}$	Lead(II) sulfide	PbS	$9.04 \times 10^{-29}$
Calcium hydroxide	Ca(OH) <sub>2</sub>	$4.68 \times 10^{-6}$	Magnesium carbonate	MgCO <sub>3</sub>	$6.82 \times 10^{-6}$
Calcium sulfate	CaSO <sub>4</sub>	$7.10 \times 10^{-5}$	Magnesium hydroxide	Mg(OH) <sub>2</sub>	$2.06 \times 10^{-13}$
Copper(II) sulfide	CuS	$1.27 \times 10^{-36}$	Silver chloride	AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$
Iron(II) carbonate	FeCO <sub>3</sub>	$3.07 \times 10^{-11}$	Silver chromate	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$
Iron(II) hydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$	Silver bromide	AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$
Iron(II) sulfide	FeS	$3.72 \times 10^{-19}$	Silver iodide	AgI	$8.51 \times 10^{-17}$

Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

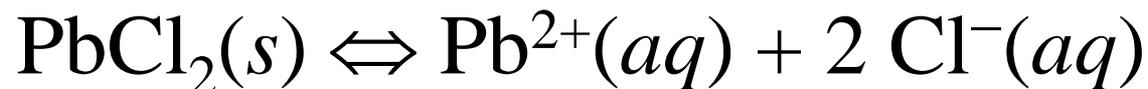
# Solubilidade Molar

- solubilidade é a quantia de soluto que irá se dissolver em uma determinada quantidade de solução
  - ✓ numa determinada temperatura
- a **solubilidade molar** é o número de mols de soluto que se dissolve em 1 litro de solução
  - ✓ é a molaridade do soluto dissolvido em uma solução saturada
- para a reação geral  $M_nX_m(s) \rightleftharpoons nM^{m+}(aq) + mX^{n-}(aq)$

$$\text{solubilidade molar} = \sqrt[n+m]{\frac{K_{sp}}{n^n \cdot m^m}}$$

# Exemplo – Calcule a solubilidade molar de $\text{PbCl}_2$ em água pura a $25^\circ\text{C}$

Escreva a reação de dissociação e a expressão de  $K_{ps}$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

Crie uma tabela IVE definindo a variação em termos da solubilidade do sólido.

	$[\text{Pb}^{2+}]$	$[\text{Cl}^-]$
inicial	0	0
variação	+S	+2S
equilíbrio	S	2S

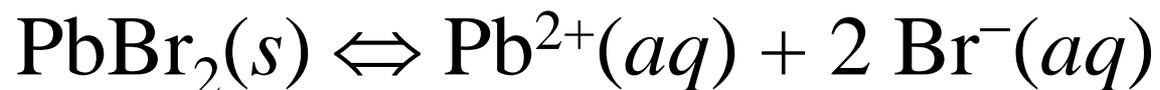
# Exemplo – Calcule a solubilidade molar de $\text{PbCl}_2$ em água pura a $25^\circ\text{C}$

<p>Substitua na expressão de <math>K_{ps}</math></p>	$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ $K_{ps} = (S)(2S)^2$																
<p>Encontre o valor de <math>K_{ps}</math> em alguma tabela, substitua na equação e resolva para <math>S</math></p>	<table border="1"> <tr> <td></td> <td><math>[\text{Pb}^{2+}] = S</math></td> <td><math>[\text{Cl}^-] = 2S</math></td> <td><math>K_{ps} = 4S^3</math></td> </tr> <tr> <td>inicial</td> <td>0</td> <td>0</td> <td><math>1,17 \times 10^{-5}</math></td> </tr> <tr> <td>variação</td> <td><math>+S</math></td> <td><math>+2S</math></td> <td></td> </tr> <tr> <td>equilíbrio</td> <td><math>S</math></td> <td><math>2S</math></td> <td><math>1,43 \times 10^{-2}</math></td> </tr> </table>		$[\text{Pb}^{2+}] = S$	$[\text{Cl}^-] = 2S$	$K_{ps} = 4S^3$	inicial	0	0	$1,17 \times 10^{-5}$	variação	$+S$	$+2S$		equilíbrio	$S$	$2S$	$1,43 \times 10^{-2}$
	$[\text{Pb}^{2+}] = S$	$[\text{Cl}^-] = 2S$	$K_{ps} = 4S^3$														
inicial	0	0	$1,17 \times 10^{-5}$														
variação	$+S$	$+2S$															
equilíbrio	$S$	$2S$	$1,43 \times 10^{-2}$														

Prática – Determine o  $K_{ps}$  de  $\text{PbBr}_2$  sabendo que sua solubilidade molar em água a  $25^\circ\text{C}$  é  $1,05 \times 10^{-2}$  mol/L

Determine o  $K_{ps}$  de  $\text{PbBr}_2$  sabendo que sua solubilidade molar em água a  $25^\circ\text{C}$  é  $1,05 \times 10^{-2}$  mol/L

Escreva a reação de dissociação e a expressão de  $K_{ps}$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^{-}]^2$$

Crie uma tabela IVE definindo a variação em termos da solubilidade do sólido.

	$[\text{Pb}^{2+}]$	$[\text{Br}^{-}]$
inicial	0	0
variação	$+(1,05 \times 10^{-2})$	$+2(1,05 \times 10^{-2})$
equilíbrio	$(1,05 \times 10^{-2})$	$(2,10 \times 10^{-2})$

Determine o  $K_{ps}$  de  $\text{PbBr}_2$  sabendo que sua solubilidade molar em água a  $25^\circ\text{C}$  é  $1,05 \times 10^{-2}$  mol/L

Substitua na expressão de  $K_{ps}$

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2$$

$$K_{ps} = (1,05 \times 10^{-2})(2,10 \times 10^{-2})^2$$

Substitua na equação e resolva para  $S$

	$[\text{Pb}^{2+}]$	$[\text{Br}^-]$
inicial	$1,05 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-2}$
variação	$+(1,05 \times 10^{-2})$	$+2(1,05 \times 10^{-2})$
equilíbrio	$(1,05 \times 10^{-2})$	$(2,10 \times 10^{-2})$

# $K_{ps}$ e Solubilidade Relativa

- a solubilidade molar está relacionada a  $K_{ps}$
- mas às vezes não é possível comparar as solubilidades dos compostos simplesmente comparando seus valores de  $K_{ps}$
- Para ser possível a comparação dos  $K_{ps}$ , os compostos devem ter a mesma estequiometria de dissociação.

# O Efeito do Íon Comum na Solubilidade

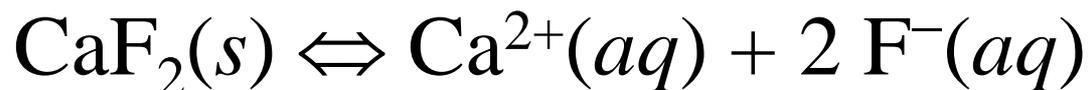
- a adição de um sal solúvel que contém um dos íons do sal “insolúvel” diminui a solubilidade do sal “insolúvel”.
- por exemplo, a adição de NaCl a uma suspensão de  $\text{PbCl}_2$  em equilíbrio leva à diminuição da solubilidade do  $\text{PbCl}_2$ .



adição de  $\text{Cl}^{-}$  desloca o equilíbrio para a esquerda

Exemplo – Calcule a solubilidade molar de  $\text{CaF}_2$  em  $\text{NaF}$  0,100 mol/L a  $25^\circ\text{C}$

Escreva a a reação de dissociação e a expressão de  $K_{ps}$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

Crie uma tabela IVE definindo a variação em termos da solubilidade do sólido

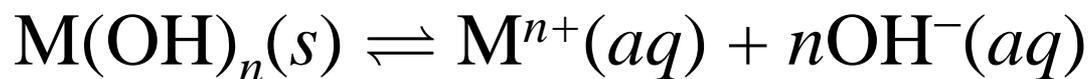
	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{F}^{-}]$
inicial	0	0.100
variação	+S	+2S
equilíbrio	S	0,100 + 2S

## Exemplo – Calcule a solubilidade molar de $\text{CaF}_2$ em $\text{NaF}$ 0,100 mol/L a $25^\circ\text{C}$

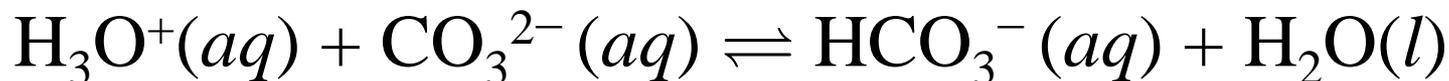
<p>Substitua na expressão de <math>K_{ps}</math> considere que <math>S</math> é pequeno</p>	$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ $K_{ps} = (S)(0,100 + 2S)^2$ $K_{ps} = (S)(0,100)^2$												
<p>Encontre o valor de <math>K_{ps}</math> numa tabela, substitua na equação, e resolva para <math>S</math></p>	$K_{ps} = S(0,100)^2$ <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 35%;"><math>S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]10^{-10}}{(0,100)^2}</math></td> <td style="width: 50%;"><math>[\text{F}^-]</math></td> </tr> <tr> <td>inicial</td> <td></td> <td>0,100</td> </tr> <tr> <td>variação</td> <td><math>S = 1,46 \times 10^{-8}</math></td> <td>M +2S</td> </tr> <tr> <td>equilíbrio</td> <td>S</td> <td>0,100 + 2S</td> </tr> </table>		$S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]10^{-10}}{(0,100)^2}$	$[\text{F}^-]$	inicial		0,100	variação	$S = 1,46 \times 10^{-8}$	M +2S	equilíbrio	S	0,100 + 2S
	$S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]10^{-10}}{(0,100)^2}$	$[\text{F}^-]$											
inicial		0,100											
variação	$S = 1,46 \times 10^{-8}$	M +2S											
equilíbrio	S	0,100 + 2S											

# O Efeito do pH na Solubilidade

- para hidróxidos iônicos insolúveis, quanto maior o pH, menor será a solubilidade
  - ✓ e quanto menor o pH, maior a solubilidade
  - ✓ maior pH = aumenta  $[\text{OH}^-]$

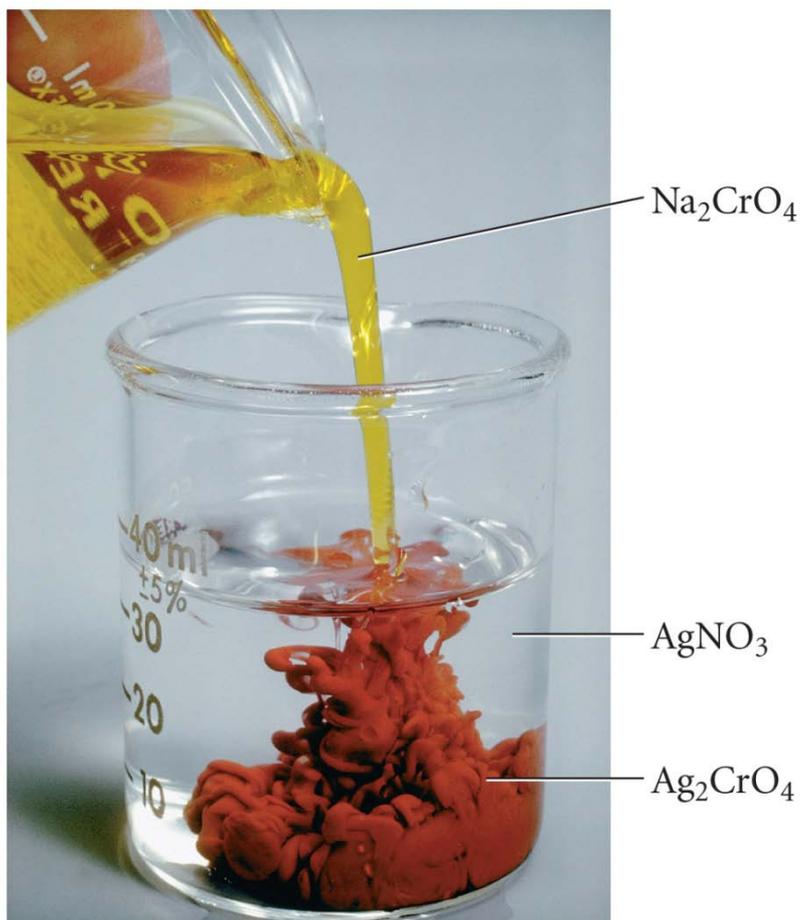


- para compostos iônicos insolúveis que contém ânions de um ácido fraco, quanto menor o pH, maior será a solubilidade



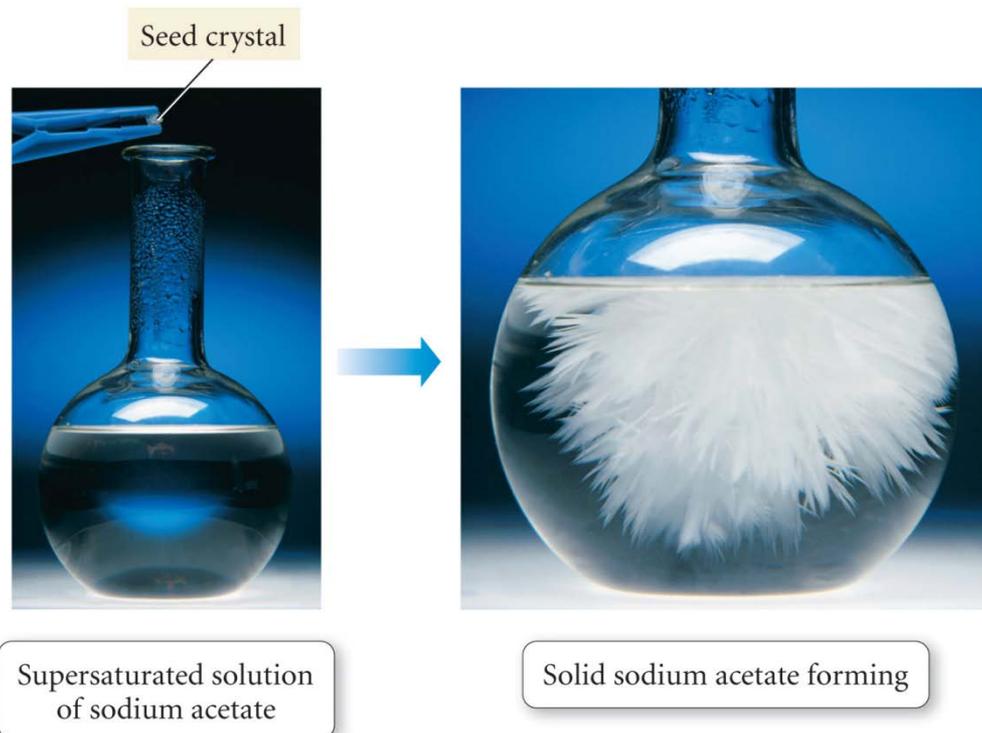
# Precipitação

- A precipitação irá ocorrer quando as concentrações de íons excederem a solubilidade do composto iônico.
- se compararmos o quociente de reação,  $Q$ , para a concentração instantânea da solução, com o valor de  $K_{ps}$ , podemos determinar se ocorrerá
  - ✓  $Q = K_{ps}$ , a solução está saturada, não há precipitação
  - ✓  $Q < K_{ps}$ , a solução não está saturada, não há precipitação
  - ✓  $Q > K_{ps}$ , a solução está acima da saturação e o sal excedente irá precipitar
- algumas soluções com  $Q > K_{sp}$  não precipitarão, a menos que sejam perturbadas – estas são chamadas de soluções **supersaturadas**



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

precipitação ocorre  
se  $Q > K_{ps}$



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

uma solução supersaturada irá precipitar se adicionarmos um cristal-semente

# Precipitação Seletiva

- uma solução contendo diversos cátions pode frequentemente ser separada pela adição de um reagente capaz de formar um composto pouco solúvel com um dos íons, mas não com os outros
- um bom reagente pode precipitar mais de um dos cátions, desde que seus valores de  $K_{ps}$  sejam significativamente diferentes

Exemplo: Qual é a  $[\text{OH}^-]$  mínima necessária para precipitar  $\text{Mg}^{2+}$  da água do mar ( $[\text{Mg}^{2+}] = 0,059 \text{ mol/L}$ )?

a precipitação deve iniciar quando  $Q = K_{ps}$

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$Q = K_{ps}$$

$$[(0,059)][\text{OH}^-]^2 = 2,06 \times 10^{-13}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{(2,06 \times 10^{-13})}{(0,059)}} = 1,9 \times 10^{-6}$$

Exemplo: Qual é  $[\text{Mg}^{2+}]$  quando  $\text{Ca}^{2+}$  (com  $[\ ] = 0,011$ ) começa a precipitar na água do mar?

precipitação de  $\text{Mg}^{2+}$  começa quando  $[\text{OH}^-] = 1,9 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$Q = K_{ps}$$

$$[(0,011)][\text{OH}^-]^2 = 4,68 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{(4,68 \times 10^{-6})}{(0,011)}} = 2,06 \times 10^{-2}$$

Exemplo: Qual é  $[\text{Mg}^{2+}]$  quando  $\text{Ca}^{2+}$  (com  $[\ ] = 0,011$ ) começa a precipitar na água do mar?

precipitação de  $\text{Mg}^{2+}$  começa quando  $[\text{OH}^-] = 1,9 \times 10^{-6} \text{ M}$

precipitação de  $\text{Ca}^{2+}$  começa quando  $[\text{OH}^-] = 2,06 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

quando  $Q = K_{ps}$

$$[\text{Mg}^{2+}][\left(2,06 \times 10^{-2}\right)^2] = 2,06 \times 10^{-13}$$

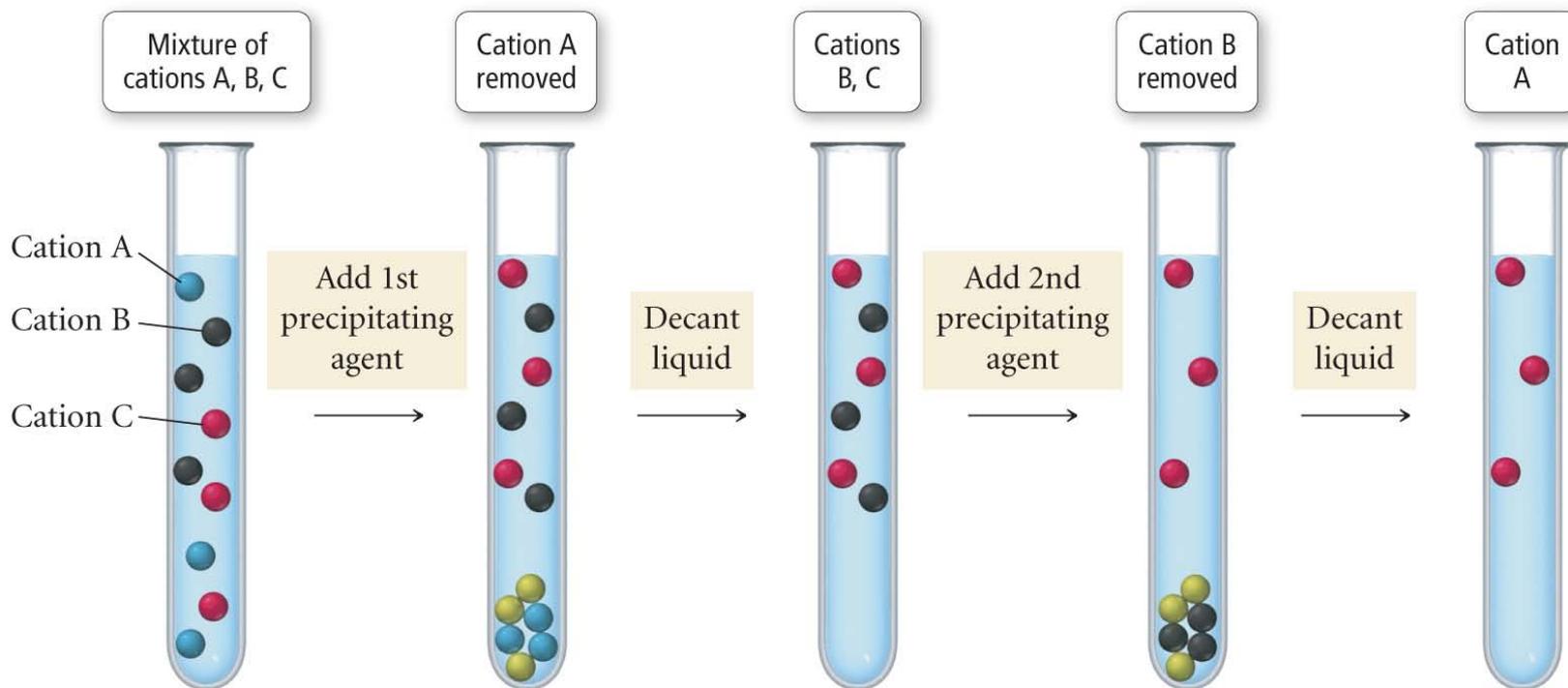
$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{\left(2,06 \times 10^{-13}\right)}{\left(2,06 \times 10^{-2}\right)^2} = 4,8 \times 10^{-10} \text{ M}$$

quando  $\text{Ca}^{2+}$   
começa a  
precipitar, a  $[\text{Mg}^{2+}]$   
caiu de 0,059 para  
 $4,8 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

# Análise Qualitativa

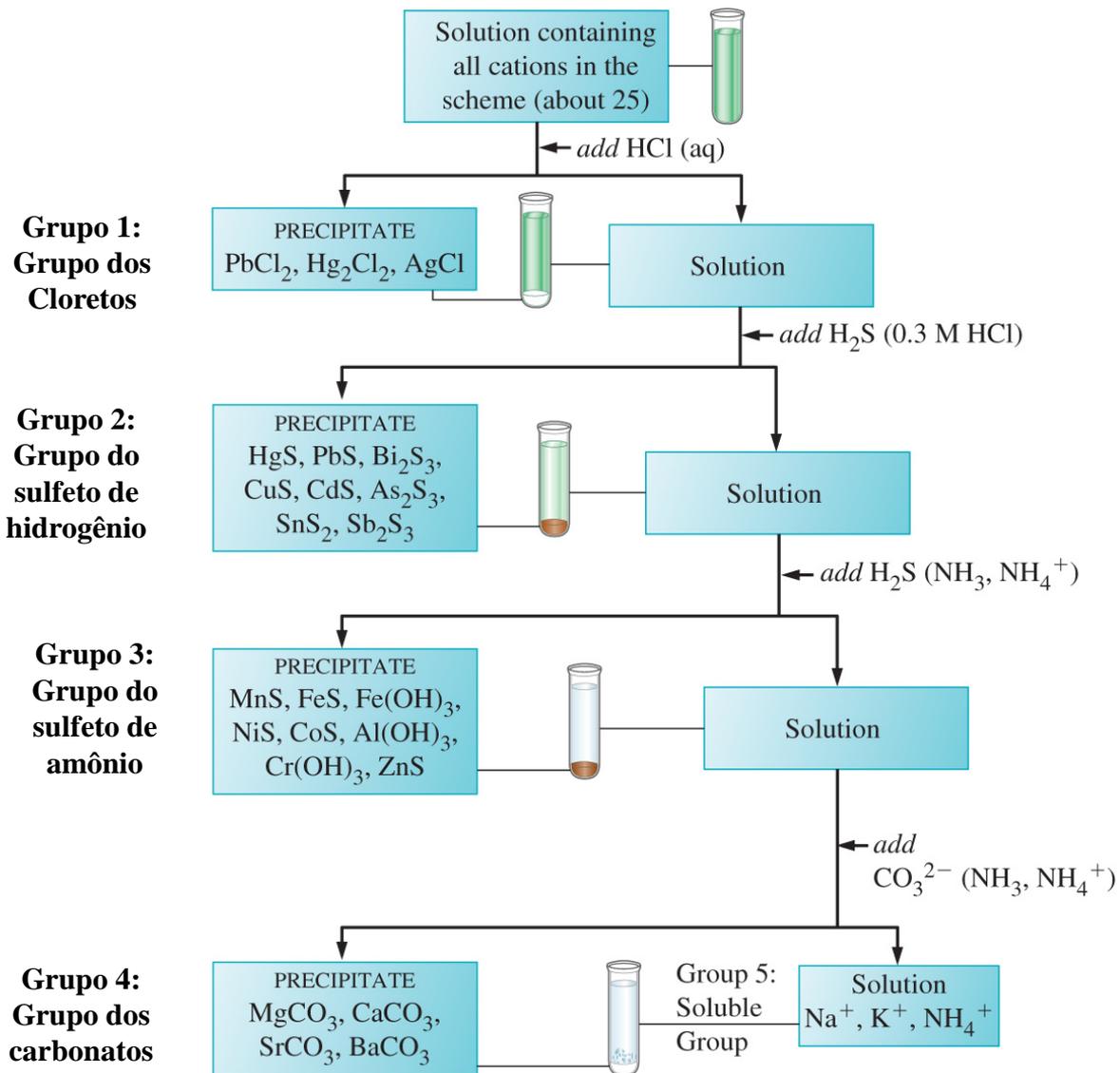
- um esquema analítico que usa precipitação seletiva para identificar os íons presentes em uma solução é chamado de esquema de **análise qualitativa**
  - ✓ química úmida
- uma amostra contendo diversos íons é submetida à adição de vários agentes de precipitação
- a adição de cada reagente leva à precipitação de um dos íons presentes

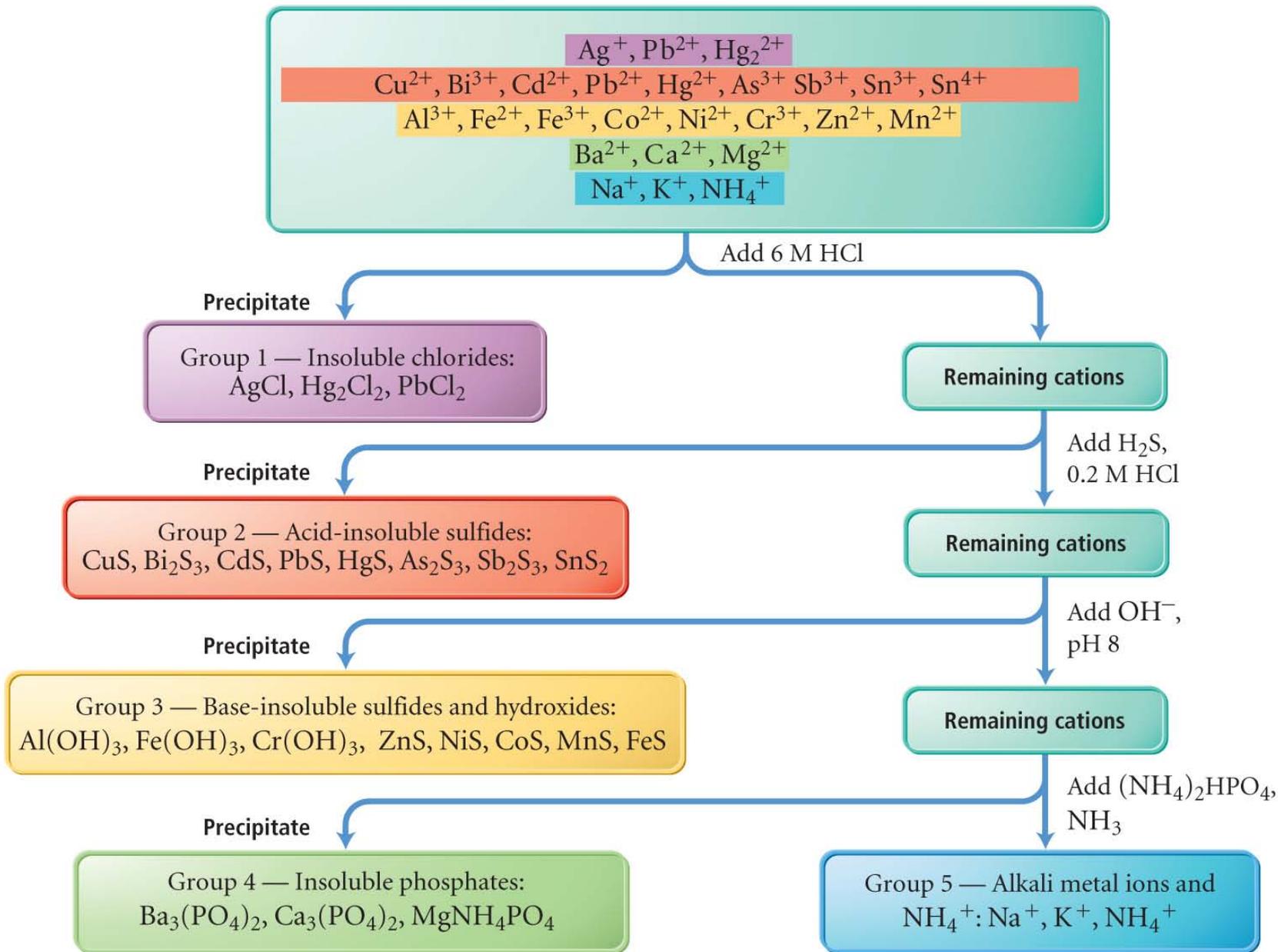
# Análise Qualitativa



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Análise Qualitativa de Cátions





# Grupo 1

- Cátions do Grupo 1 são  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , e  $\text{Hg}_2^{2+}$
- todos formam compostos pouco solúveis com  $\text{Cl}^-$ 
  - ✓ desde que a concentração seja alta o bastante
  - ✓  $\text{PbCl}_2$  tem solubilidade intermediária
    - solubilidade molar de  $\text{PbCl}_2 = 1,43 \times 10^{-2} \text{ M}$
- precipitados pela adição de  $\text{HCl}$

## Grupo 2

- Cátions do Grupo 2 são  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , e  $\text{Hg}^{2+}$
- todos formam compostos com  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  que são insolúveis em água com pH baixo
- precipitados pela adição de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $\text{HCl}$



$(\text{NH}_4)_2\text{S}$     $\text{CdS}$     $\text{Sb}_2\text{S}_3$     $\text{PbS}$

# Grupo 3

- Cátions do Grupo 3 são  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  precipitados na forma de sulfetos, bem como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , e  $\text{Al}^{3+}$  precipitados na forma de hidróxidos
- todos estes cátions formam compostos com  $\text{S}^{2-}$  que são insolúveis em água com pH alto.
- precipitados pela adição de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $\text{NaOH}$

## Grupo 4

- Cátions do Grupo 4 são  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$
- todos estes cátions formam compostos com  $\text{PO}_4^{3-}$  que são insolúveis em água com pH alto
- precipitados pela adição de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

# Grupo 5

- Cátions do Grupo 5 são  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$
- estes cátions formam compostos que são solúveis em água – com raríssimas exceções
- identificados pela cor de sua chama



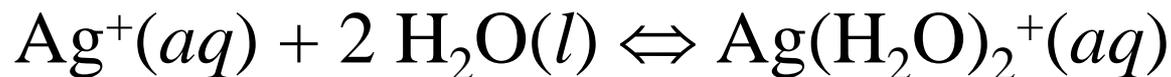
Sodium



Potassium

# Formação de Íons Complexos

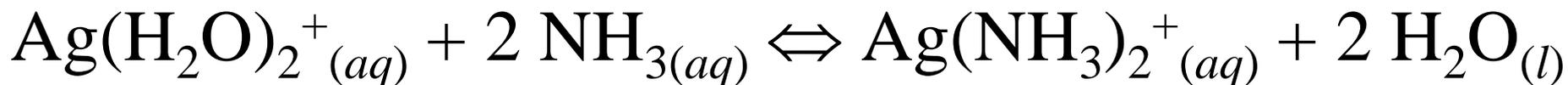
- metais de transição tendem a ser bons ácidos de Lewis
- geralmente se ligam a uma ou mais moléculas de H<sub>2</sub>O formando um íon hidratado
  - ✓ H<sub>2</sub>O é a base de Lewis, doando pares de elétrons para formar ligações covalentes coordenadas.



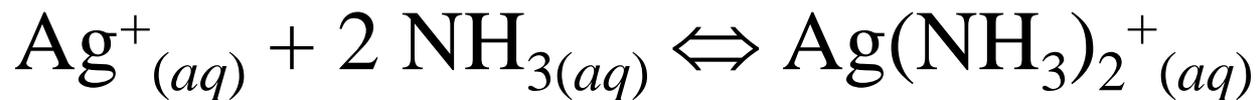
- íons formados pela combinação de um cátion com vários ânions ou moléculas neutras são chamados de **íons complexos**
  - ✓ e.g., Ag(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup>
- os íons ou moléculas ligados ao cátion são chamados de **ligantes**
  - ✓ e.g., H<sub>2</sub>O

# Equilíbrios de Íons Complexos

- se adicionarmos um ligante que forma uma ligação mais forte com o metal em relação ao ligante inicial, ele irá substituir este ligante inicial

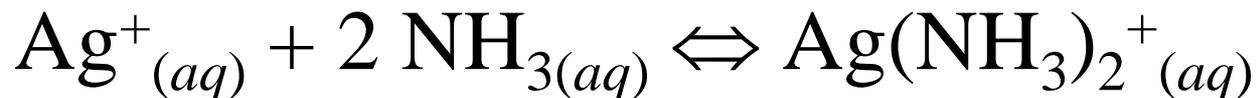


✓ geralmente não se inclui  $\text{H}_2\text{O}$ , já que seu íon complexo está sempre presente em solução aquosa



# Constante de Formação

- a reação entre um íon e ligantes para formar um complexo é chamada de **reação de formação de complexo**



- a constante de equilíbrio para este tipo de reação pé chamada de **constante de formação,  $K_f$**

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

# Constantes de Formação

**TABLE 16.3** Formation Constants of Selected Complex Ions in Water at 25 °C

Complex Ion	$K_f$	Complex Ion	$K_f$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \times 10^{21}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.7 \times 10^{13}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.7 \times 10^7$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.5 \times 10^{35}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$3.8 \times 10^{13}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$2 \times 10^{43}$
$\text{AlF}_6^{3-}$	$7 \times 10^{19}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.8 \times 10^{41}$
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$3 \times 10^{33}$	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$1.1 \times 10^{16}$
$\text{CdBr}_4^{2-}$	$5.5 \times 10^3$	$\text{HgI}_4^{2-}$	$2 \times 10^{30}$
$\text{CdI}_4^{2-}$	$2 \times 10^6$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$2.0 \times 10^8$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$3 \times 10^{18}$	$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$8 \times 10^{13}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2.3 \times 10^{33}$	$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	$3 \times 10^{25}$
$\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$	$5 \times 10^9$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.1 \times 10^{19}$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$1 \times 10^3$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.8 \times 10^9$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$8.0 \times 10^{29}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$3 \times 10^{15}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{25}$		

Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

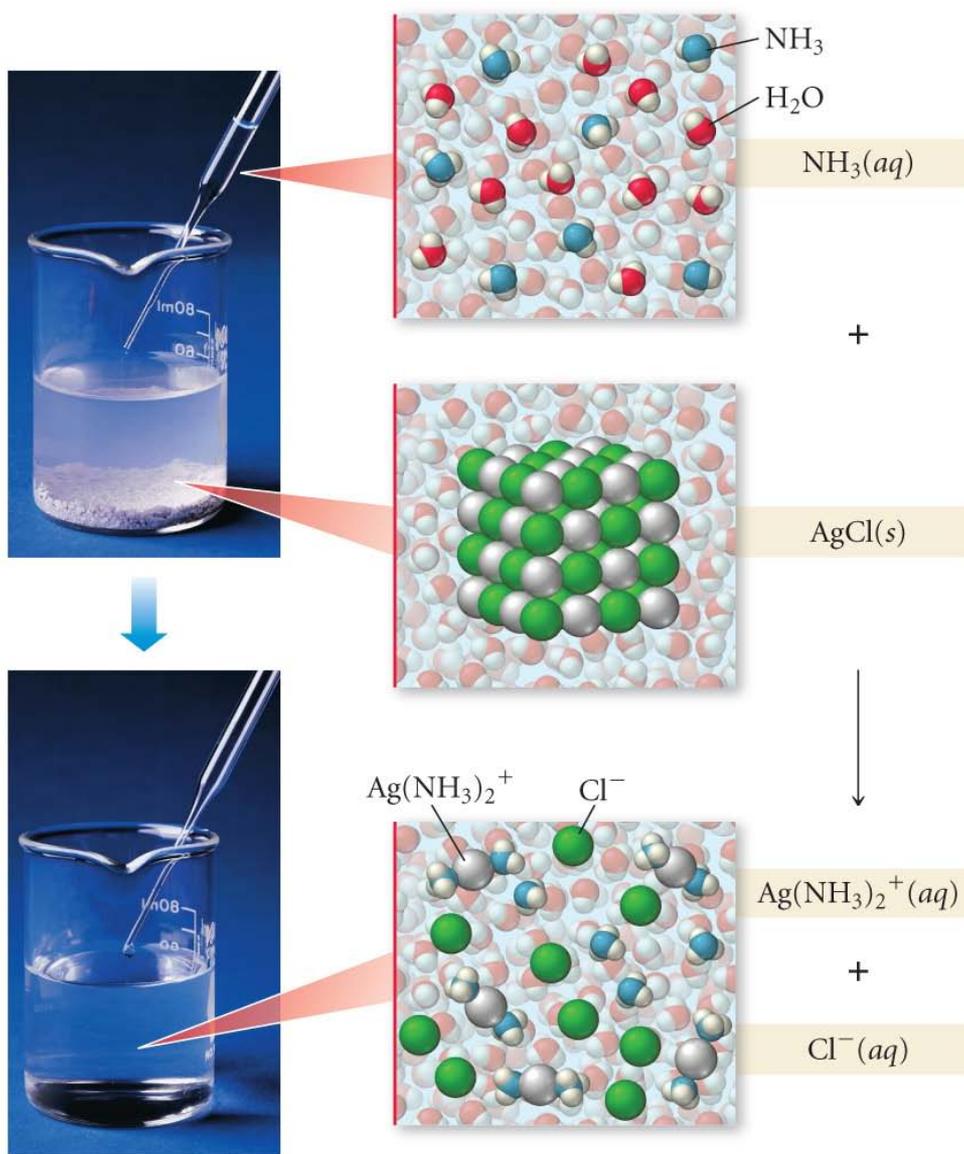
# O Efeito da Formação de Íons Complexos na Solubilidade

- a solubilidade de um composto iônico que contém um cátion metálico capaz de formar um complexo aumenta na presença de ligantes aquosos



- a adição de  $\text{NH}_3$  a uma solução de  $\text{AgCl}(s)$  em equilíbrio aumenta a solubilidade de  $\text{Ag}^+$

## Complex Ion Formation



# Solubilidade de Hidróxidos Metálicos Anfóteros

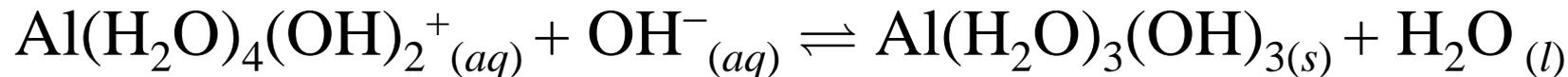
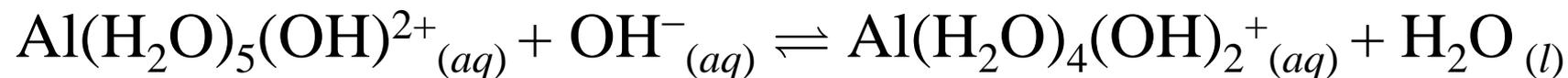
- muitos hidróxidos metálicos são insolúveis
- todos hidróxidos metálicos se tornam mais solúveis em solução ácida
  - ✓ deslocando o equilíbrio p/ a direita removendo-se  $\text{OH}^-$
- alguns hidróxidos metálicos também se tornam mais solúveis em solução alcalina
  - ✓ agindo como base de Lewis, formando um íon complexo
- substâncias que se comportam como ácido ou base são chamadas de **anfóteras**
- alguns cátions que formam hidróxidos anfóteros incluem  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Sb}^{2+}$

# Al<sup>3+</sup>

- Al<sup>3+</sup> é hidratado em água, formando uma solução ácida

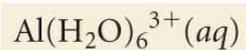
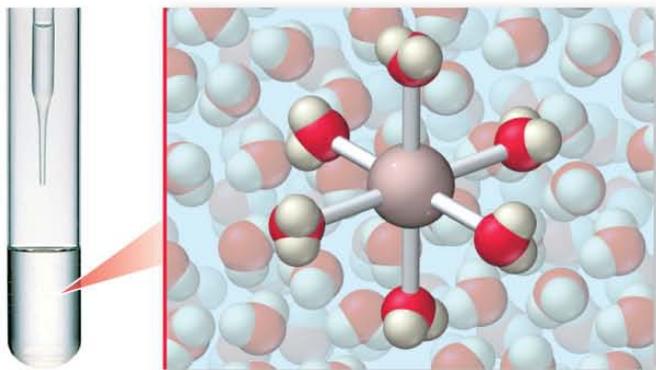


- a adição de OH<sup>-</sup> desloca o equilíbrio para a direita e continua a remover H das moléculas

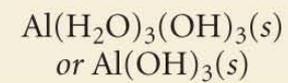
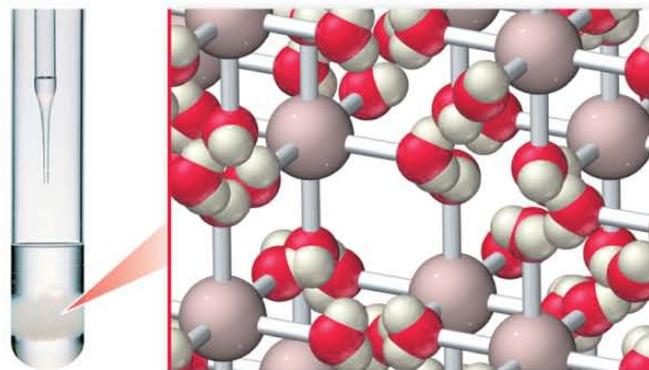


## pH-Dependent Solubility of an Amphoteric Hydroxide

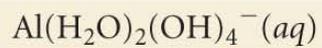
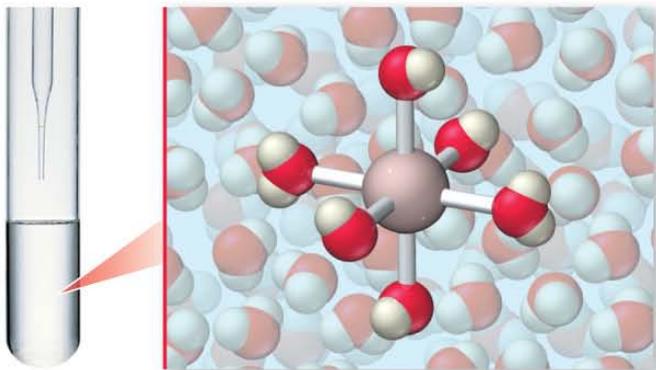
Acidic



pH-neutral



Basic



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Termodinâmica e $K_{eq}$

- ◆ FATO:  $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$  é a variação de energia de Gibbs quando reagentes puros são TOTALMENTE convertidos em produtos puros.
- ◆ FATO: Sistemas produto-favorecidos apresentam  $K_{eq} > 1$ .
- ◆ Portanto ambos,  $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$  e  $K_{eq}$  estão relacionados à espontaneidade da reação.

# Termodinâmica e $K_{eq}$

$K_{eq}$  está relacionado à espontaneidade da reação, e portanto a  $\Delta G^{\circ}_{\text{reação}}$ .

Quanto maior o valor de  $K$ , mais negativo é o valor de  $\Delta G^{\circ}_{\text{reação}}$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = -RT \ln K$$

onde  $R = 8,31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

# Termodinâmica e $K_{eq}$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = - RT \ln K$$

Calcule K para a reação



$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = +4800 \text{ J} = - (8,31 \text{ J/K})(298 \text{ K}) \ln K$$

$$\ln K = - \frac{4800 \text{ J}}{(8,31 \text{ J/K})(298 \text{ K})} = -1,94$$

$$K = 0,14$$

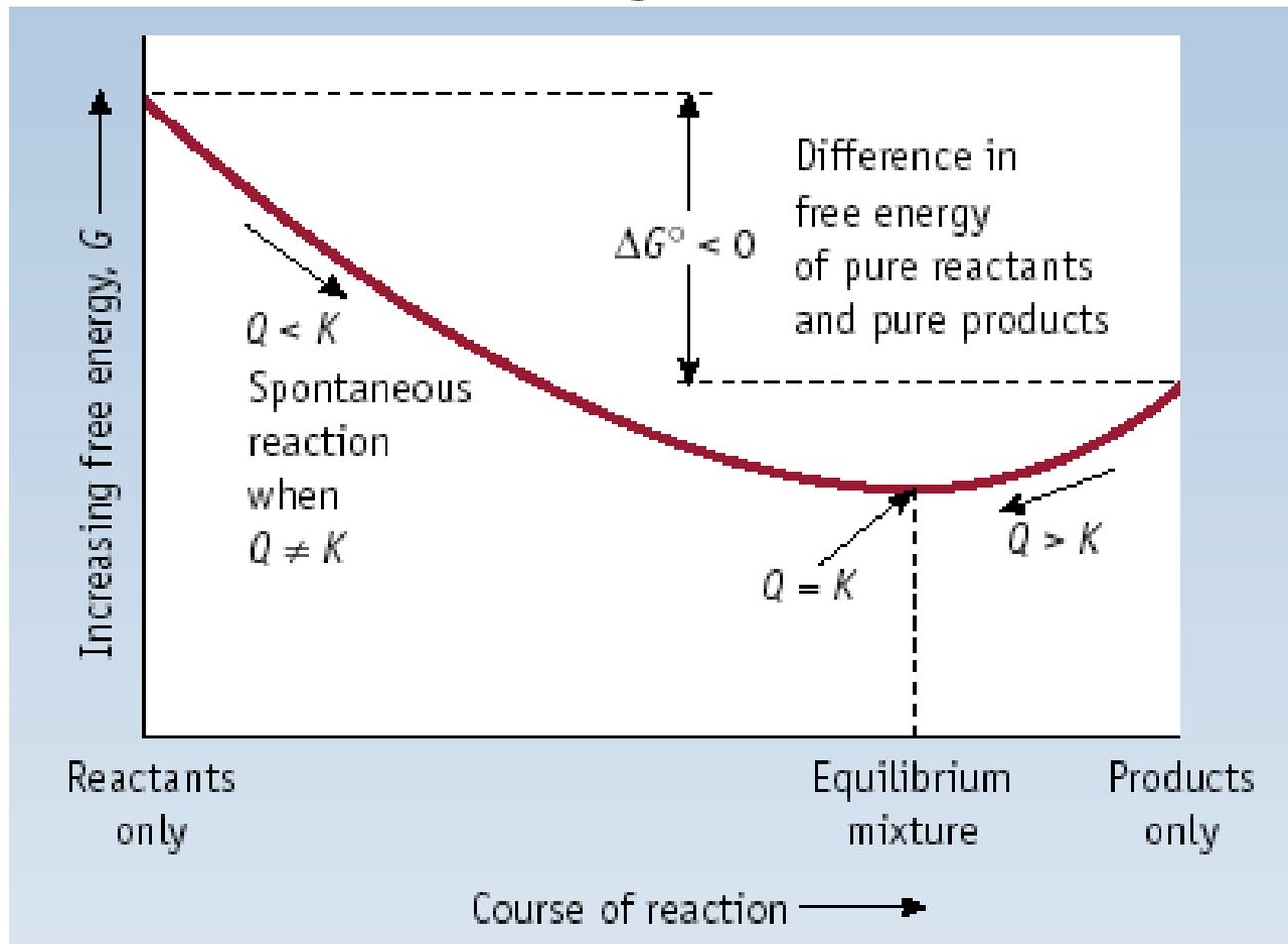
Quando  $\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} > 0$ , então  $K < 1$

# $\Delta G$ , $\Delta G^\circ$ , e $K_{eq}$

- $\Delta G$  é a variação de energia livre fora das condições padrão.
- $\Delta G$  é relacionado a  $\Delta G^\circ$
- $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$   
onde  $Q$  = quociente de reação
- Quando  $Q < K$  ou  $Q > K$ , a reação é espontânea.
- Quando  $Q = K$  a reação está em equilíbrio
- Quando  $\Delta G = 0$  a reação está em equilíbrio
- Portanto,  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

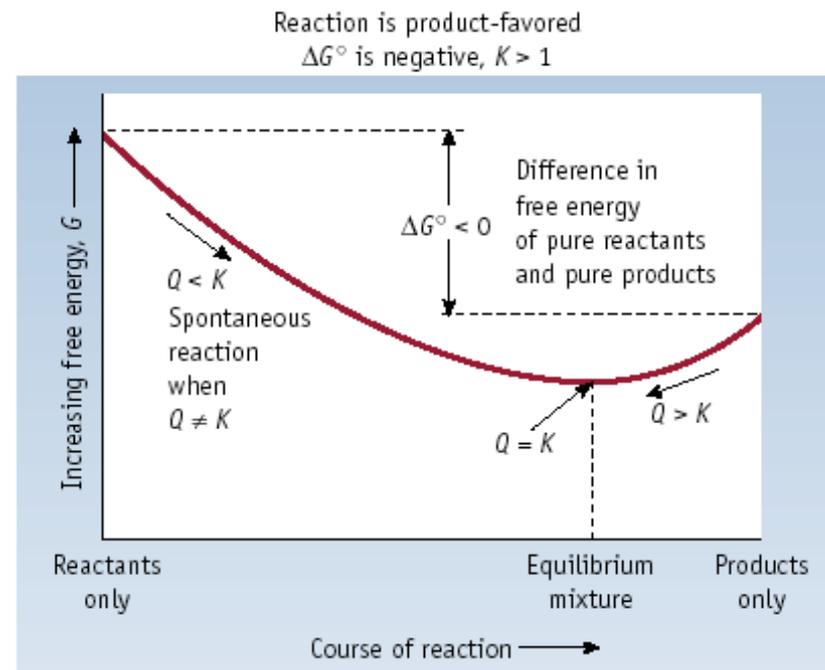
# $\Delta G$ , $\Delta G^\circ$ , e $K_{eq}$

Reaction is product-favored  
 $\Delta G^\circ$  is negative,  $K > 1$

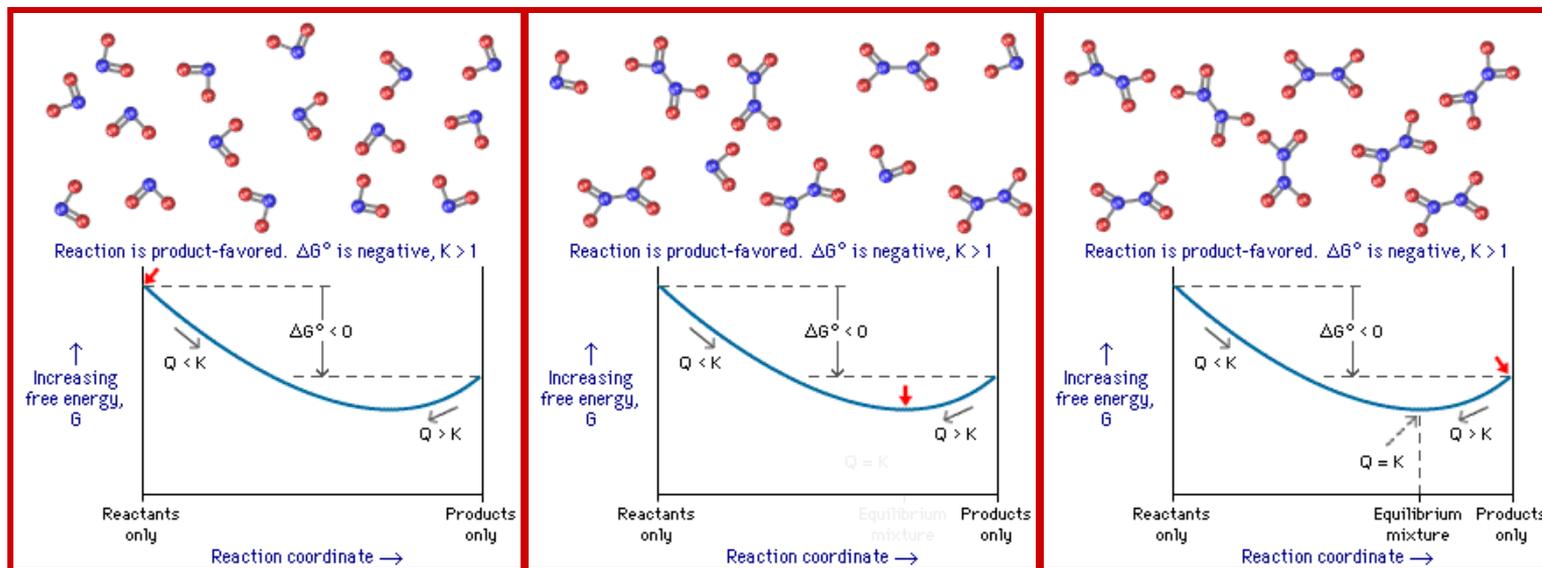


# $\Delta G$ , $\Delta G^\circ$ , e $K_{eq}$

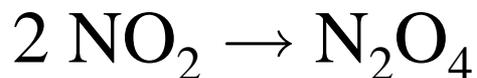
- **Reação produto-favorecida**
- $\Delta G^\circ < 0$  e  $K > 1$
- Neste caso,
- $\Delta G_{\text{reação}} \text{ é } < \Delta G^\circ_{\text{reação}}$   
portanto o estado com a presença tanto de reagentes quanto de produtos é **MAIS ESTÁVEL** do que a conversão completa.



# $\Delta G$ , $\Delta G^\circ$ , e $K_{eq}$



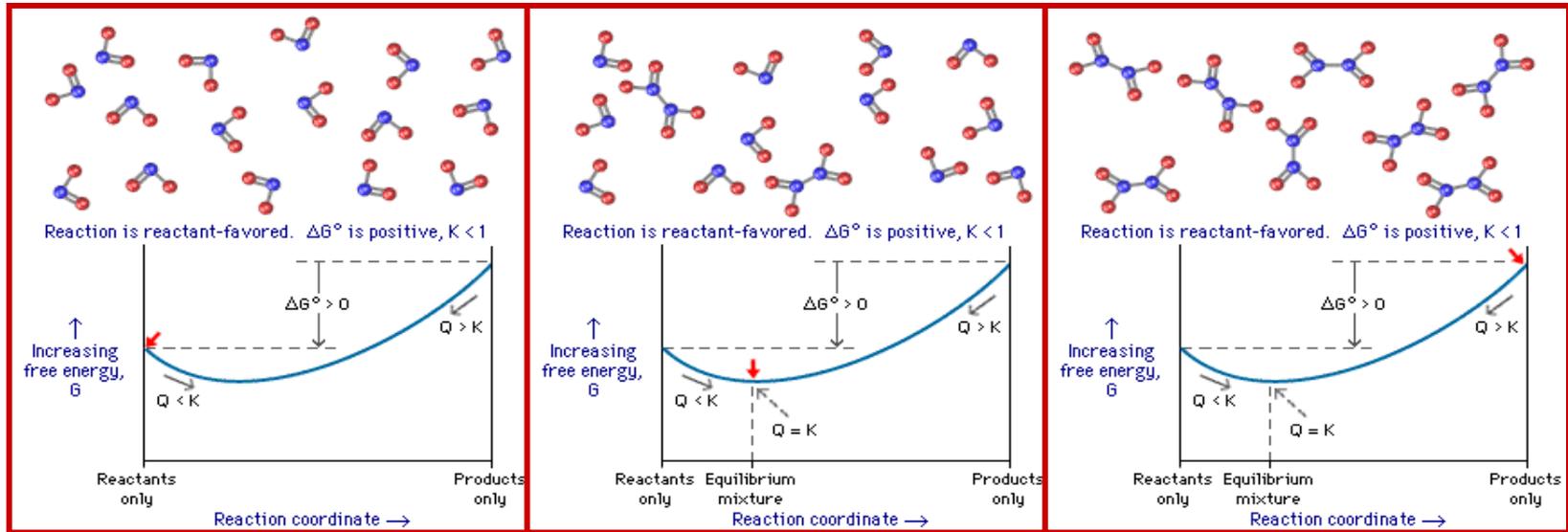
Reação produto-favorecida.



$$\Delta G_{\text{reação}} = -4,8 \text{ kJ}$$

Aqui  $\Delta G_{\text{reação}}$  é **menor** do que  $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$ , portanto o estado com reagente e produto presentes é **mais estável** do que a conversão completa.

# $\Delta G$ , $\Delta G^\circ$ , e $K_{eq}$



Reação reagente-favorecida.



Aqui  $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$  é **maior** do que  $\Delta G_{\text{reação}}$ , portanto o estado com reagente e produto presentes é **mais estável** do que a conversão completa.

# Termodinâmica e $K_{eq}$

---

- ◆  $K_{eq}$  está relacionado ao favorecimento da reação.
- ◆ Quando  $\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} < 0$ , a reação se move energeticamente “ladeira abaixo”
- ◆  $\Delta G^{\circ}_{\text{reação}}$  é a variação da energia de Gibbs quando os reagentes são convertidos **TOTALMENTE** em produtos

# Significado da Magnitude de $\Delta G$

+200 kJ/mol	$9.1 \times 10^{-36}$	Não há reação
+100	$3.0 \times 10^{-18}$	
+50	$1.7 \times 10^{-9}$	
+10	$1.8 \times 10^{-2}$	
+1.0	$6.7 \times 10^{-1}$	
0	1.0	Cálculo de equilíbrio é necessário
-1.0	1.5	
-10	$5.6 \times 10^1$	A reação se completa
-50	$5.8 \times 10^8$	
-100	$3.3 \times 10^{17}$	
-200	$1.1 \times 10^{35}$	

- Calcule  $\Delta G$  a  $427^\circ\text{C}$  para a reação abaixo se  $P_{\text{N}_2} = 33,0 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 99,0 \text{ atm}$ , e  $P_{\text{NH}_3} = 2,0 \text{ atm}$



$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}^1 \times P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(2,0 \text{ atm})^2}{(33,0 \text{ atm})^1 (99,0)^3} = 1,2 \times 10^{-7}$$

$$\Delta H^\circ = [2(-46,19)] - [0 + 3(0)] = -92,38 \text{ kJ} = -92380 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ = [2(192,5)] - [(191,50) + 3(130,58)] = -198,2 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = -92380 \text{ J} - (700 \text{ K})(-198,2 \text{ J/K})$$

$$\Delta G^\circ = +46400 \text{ J}$$

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

$$\Delta G = +46400 \text{ J} + (8,314 \text{ J/K})(700 \text{ K})(\ln 1,2 \times 10^{-7})$$

$$\Delta G = -46300 \text{ J} = -46 \text{ kJ}$$

- Faça uma estimativa da constante de equilíbrio e da posição do equilíbrio para a seguinte reação a 427°C



$$\Delta H^\circ = [2(-46,19)] - [0 + 3(0)] = -92,38 \text{ kJ} = -92380 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ = [2(192,5)] - [(191,50) + 3(130,58)] = -198,2 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = -92380 \text{ J} - (700 \text{ K})(-198,2 \text{ J/K})$$

$$\Delta G^\circ = +46400 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$+46400 \text{ J} = -(8,314 \text{ J/K})(700 \text{ K}) \ln K$$

$$\ln K = -7,97$$

$$K = e^{-7,97} = 3,45 \times 10^{-4}$$

como  $K \ll 1$ , o equilíbrio favorece os reagentes