



Universidade Federal do ABC

BCL 0307 – Transformações Químicas

Prof. Dr. André Sarto Polo
Bloco B – S. 1014 ou L202
andre.polo@ufabc.edu.br

Aula 11



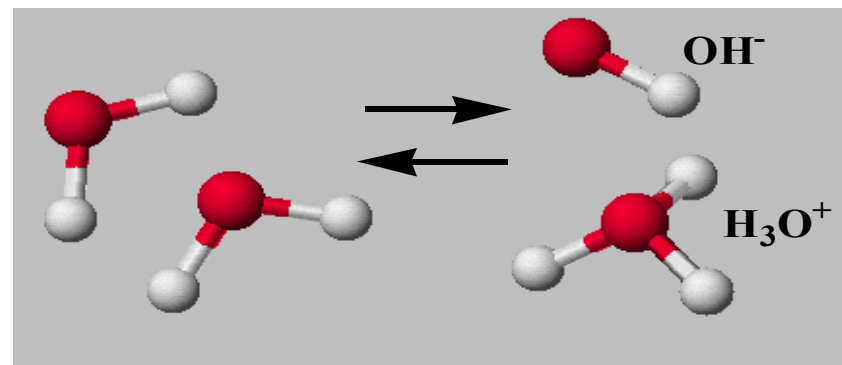
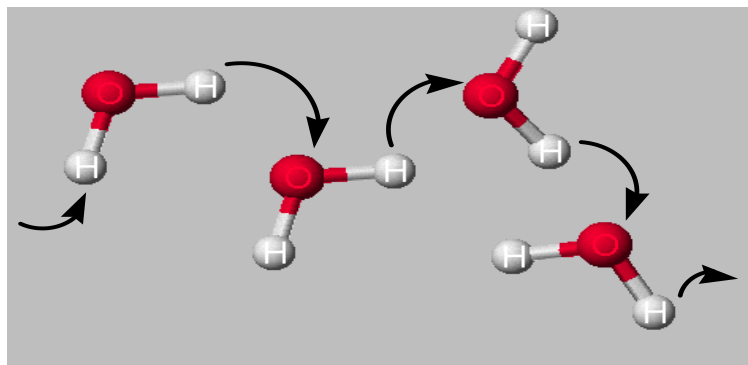
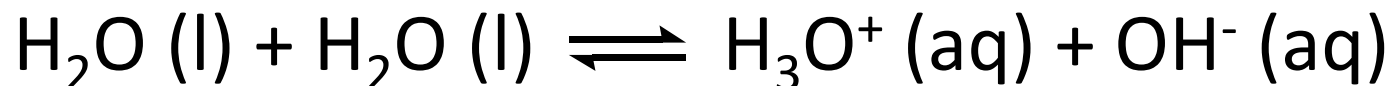
Por favor, deixem as calculadoras a postos!

http://pesquisa.ufabc.edu.br/pologroup/Transformacoes_quimicas.html



Universidade Federal do ABC

Autoionização da água



Constante de Equilíbrio = K_w

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$



Universidade Federal do ABC

Autoionização da água

Constante de Equilíbrio = K_w

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = [x][x] \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{Ou: } -\log K_w = -\log [\text{H}^+] + (-\log [\text{OH}^-])$$

$$pK_w = \text{pH} + \text{pOH} \quad (\text{notação mais prática!})$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$$



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

Qual o pH de uma solução 0.0010 M NaOH?

NaOH é uma base forte!

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-11}) = 11.00$$

Solução Básica $\text{pH} > 7$

Solução Neutra $\text{pH} = 7$

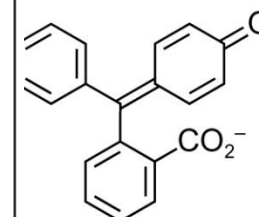
Solução Ácida $\text{pH} < 7$



Universidade Federal do ABC

Indicadores ácido-base

Indicator	Colour		pK_{in}	pH range of colour change	
	in acid	in base			
Thymol blue (acid range)	Red		Yellow	1.7	1.2–2.8
Methyl orange	Red		Yellow	3.4	3.2–4.4
Bromophenol blue	Yellow		Blue	3.9	3.0–4.6
Bromocresol green	Yellow		Blue	4.8	3.8–5.4
Methyl red	Red		Yellow	5.0	4.8–6.0
Litmus	Red		Blue	6.5	5.0–8.0
Phenol red	Yellow		Red	7.9	6.7–8.1
Thymol blue (base range)	Yellow		Blue	9.0	8.0–9.7
Phenolphthalein	Colourless		Pink	9.4	8.0–10.0
Alizarin yellow R	Yellow		Purple	11.2	10.1–12.0



The neutral form of methyl orange in acidic solution

The ionic form of methyl orange in alkaline solution

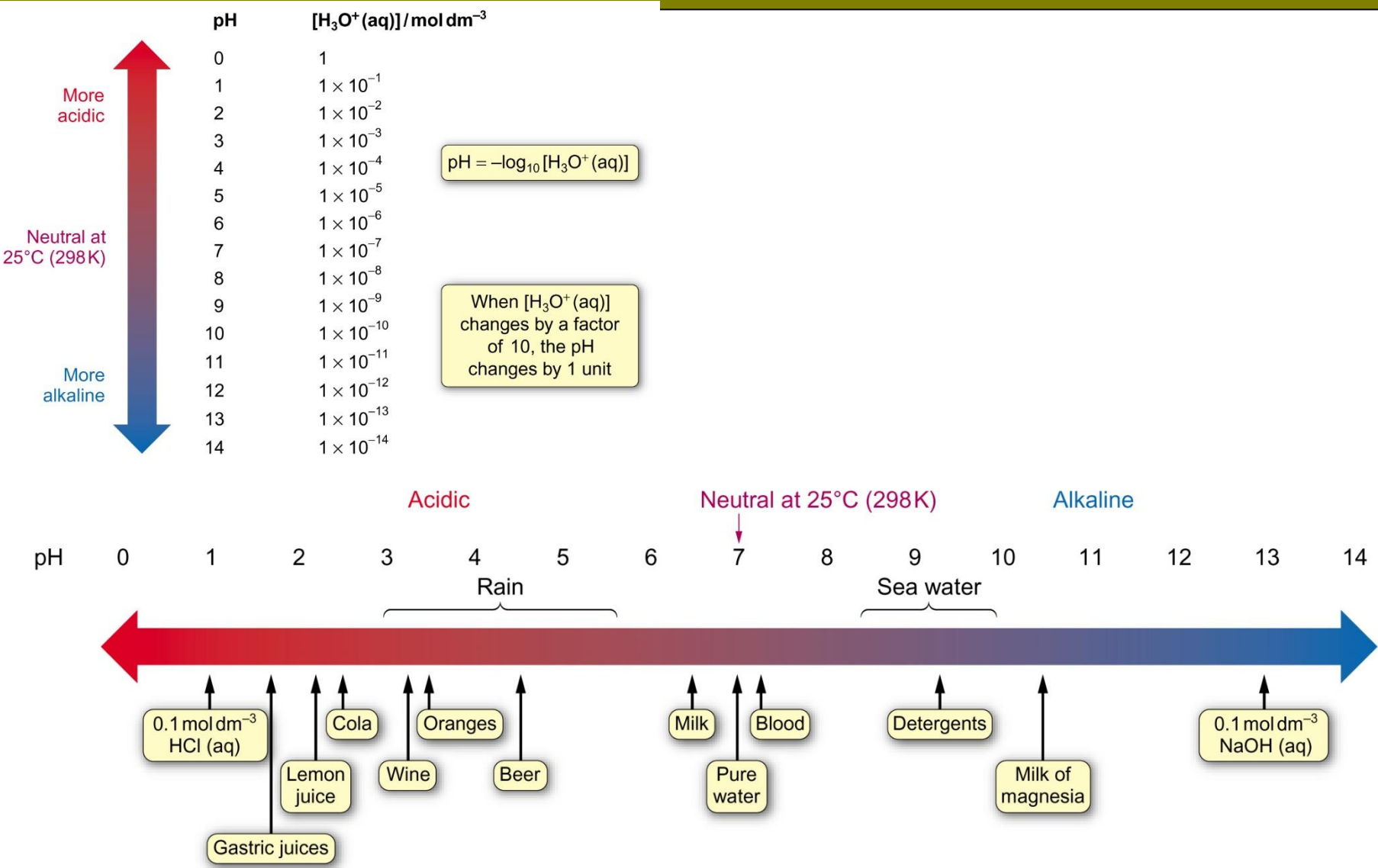
The neutral form of phenolphthalein in acidic solution

The ionic form of phenolphthalein in alkaline solution



Universidade Federal do ABC

Escala de pH





Universidade Federal do ABC

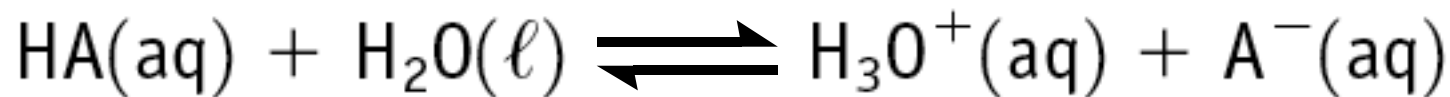
Problema

- Determine o pH de uma solução de HCl $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

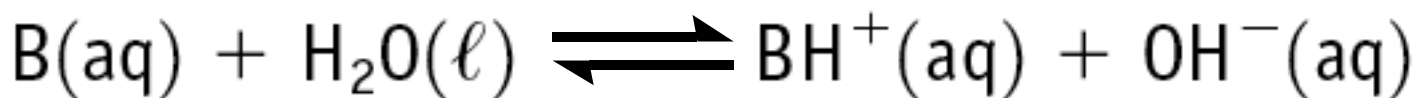


Universidade Federal do ABC

CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO Ácidos e Bases Fracos (K_a)



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

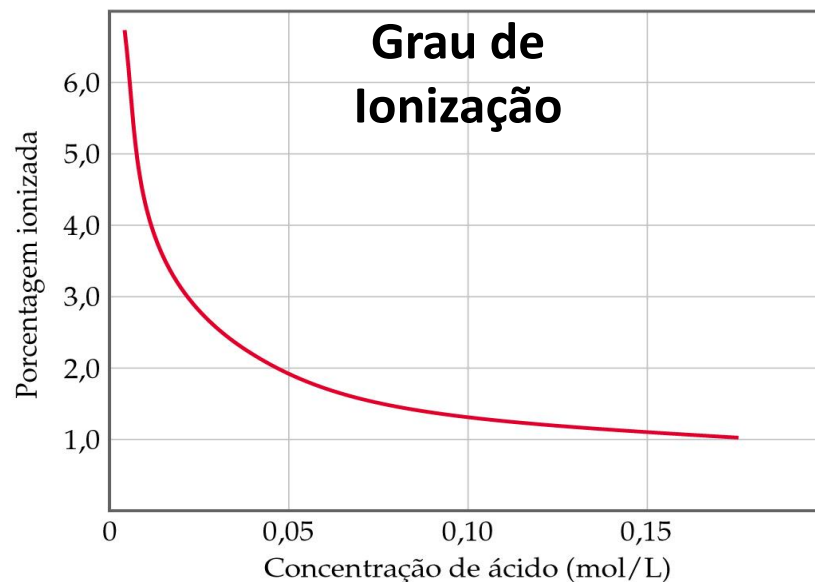
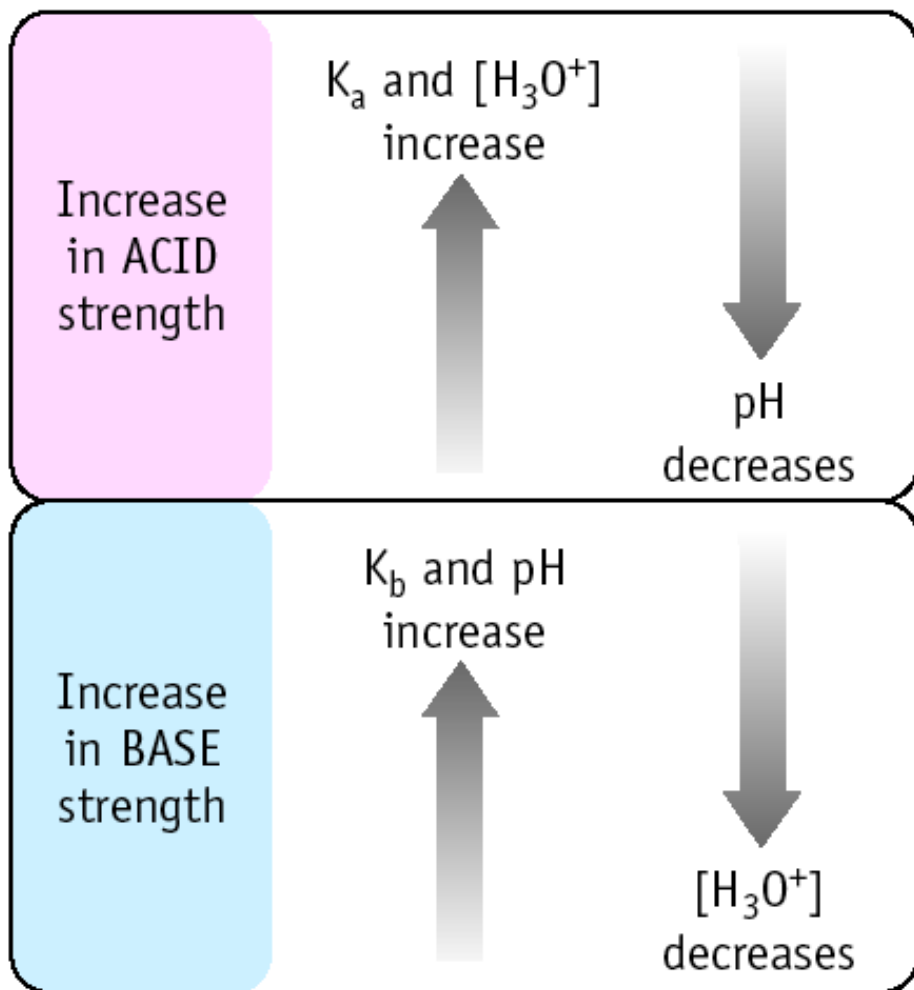


$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad pK_b = -\log K_b$$



Universidade Federal do ABC

Relação entre K_a , K_b , $[H_3O^+]$ e pH





Universidade Federal do ABC

TABLE 10.1 Acidity Constants at 25°C*

Acid	K_a	pK_a
trichloroacetic acid, CCl_3COOH	3.0×10^{-1}	0.52
benzene sulfonic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	2.0×10^{-1}	0.70
iodic acid, HIO_3	1.7×10^{-1}	0.77
sulfurous acid, H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.81
chlorous acid, HClO_2	1.0×10^{-2}	2.00
phosphoric acid, H_3PO_4	7.6×10^{-3}	2.12
chloroacetic acid, CH_2ClCOOH	1.4×10^{-3}	2.85
lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	8.4×10^{-4}	3.08
nitrous acid, HNO_2	4.3×10^{-4}	3.37
hydrofluoric acid, HF	3.5×10^{-4}	3.45

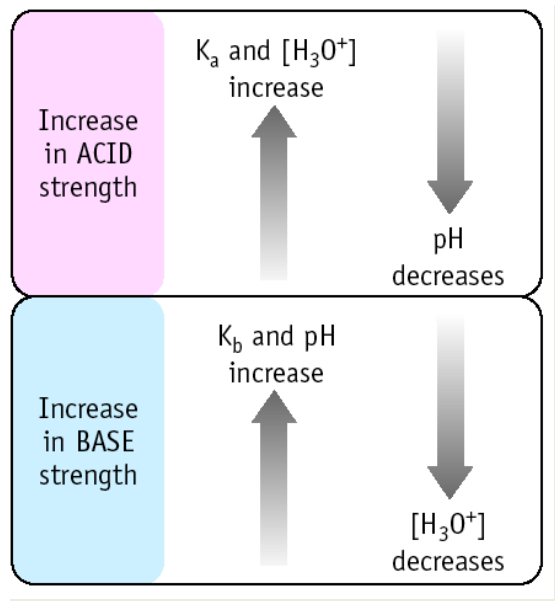


TABLE 10.2 Basicity Constants at 25°C*

Base	K_b	pK_b
ammonia, NH_3	1.8×10^{-5}	4.75
trimethylamine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6.5×10^{-5}	4.19
methylamine, CH_3NH_2	3.6×10^{-4}	3.44
dimethylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.4×10^{-4}	3.27
ethylamine, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	6.5×10^{-4}	3.19
triethylamine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1.0×10^{-3}	2.99
hydrazine, NH_2NH_2	1.7×10^{-6}	5.77

*The values for K_b listed here have been calculated from pK_b values with more significant figures than shown so as to minimize rounding errors.



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio envolvendo ácido fraco

Tem-se 1.00 M HOAc. Calcule as concentrações de HOAc, H_3O^+ , OAc^- no equilíbrio e o pH.



1º Passo: Defina as concentrações no equilíbrio

	[HOAc]	[H_3O^+]	[OAc^-]
inicial	1.00	0	0
variação	-x	+x	+x
equilíbrio	1.00-x	x	x

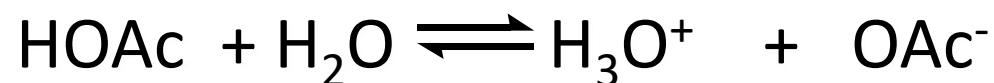
Note que [H_3O^+] proveniente da H_2O pode ser desconsiderado nesse caso



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio envolvendo ácido fraco

Tem-se 1.00 M HOAc. Calcule as concentrações de HOAc, H_3O^+ , OAc^- no equilíbrio e o pH.



2º Passo: Escreva a expressão de equilíbrio

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{x^2}{1.00 - x}$$

3º Passo: Resolva assumindo que x é muito pequeno, uma vez que $K_a \ll 1$.

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{1.00}$$



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio envolvendo ácido fraco

3º Passo: Resolva assumindo que x é muito pequeno, uma vez que $K_a \lll 1$.

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{1.00}$$

$$x = [K_a \cdot 1.00]^{1/2}$$

$$x = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (4.2 \times 10^{-3}) = 2.37$$



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio envolvendo ácido fraco

Considere a expressão aproximada

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{1.00}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [K_a \cdot 1.00]^{1/2}$$

P/ muitos ácidos fracos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{base conj.}] = [K_a \cdot C_0]^{1/2}$$

Em que C_0 = conc. inicial de ácido

Dica:

$$\text{Se } 100 \cdot K_a < C_0, \text{ então } [\text{H}_3\text{O}^+] = [K_a \cdot C_0]^{1/2}$$

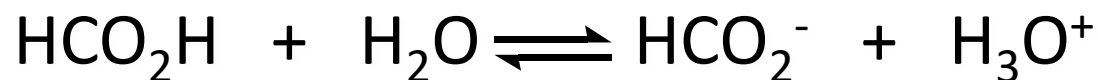
Caso contrário temos que resolver a equação quadrática



Universidade Federal do ABC

Equilíbrio envolvendo ácido fraco

Calcule o pH de uma solução 0.0010 M de ác. fórmico, HCO_2H .



$$K_a = 1.8 \times 10^{-4}$$

Solução aproximada

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [K_a \cdot C_0]^{1/2} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}, \text{ pH} = 3.37$$

Solução Exata

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_2^-] = 3.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 0.0010 - 3.4 \times 10^{-4} = 0.0007 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3.47$$

Portanto, nesse caso temos que resolver a expressão quadrática!



Universidade Federal do ABC

Ácidos polipróticos

Os ácidos polipróticos têm mais de um próton ionizável;

Os prótons são removidos em etapas, não todos de uma só vez :



É sempre mais fácil remover o primeiro próton em um ácido poliprótico do que o segundo.

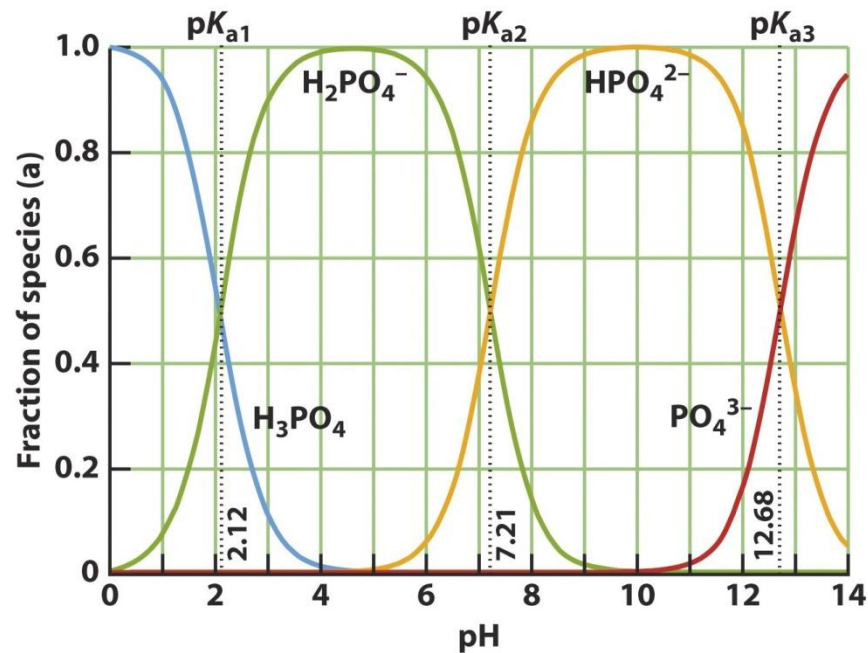
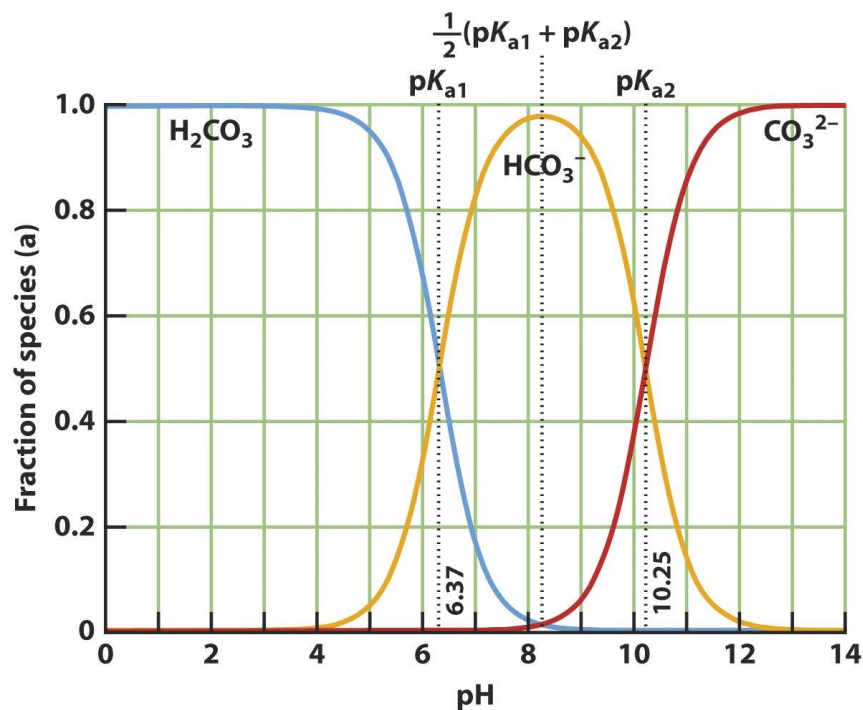
Conseqüentemente, $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ etc.



Ácidos polipróticos

TABLE 10.9 Acidity Constants of Polyprotic Acids

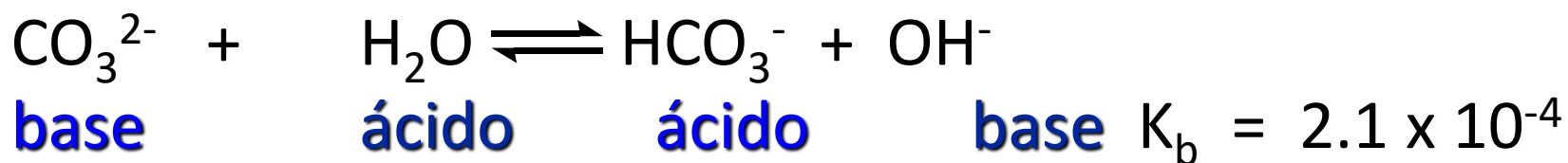
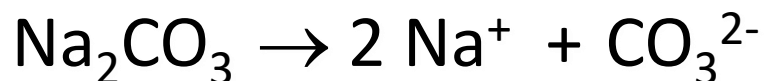
Acid	K_{a1}	pK_{a1}	K_{a2}	pK_{a2}	K_{a3}	pK_{a3}
sulfuric acid, H_2SO_4	strong		1.2×10^{-2}	1.92		
oxalic acid, $(COOH)_2$	5.9×10^{-2}	1.23	6.5×10^{-5}	4.19		
sulfurous acid, H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.81	1.2×10^{-7}	6.91		
phosphorous acid, H_3PO_3	1.0×10^{-2}	2.00	2.6×10^{-7}	6.59		
phosphoric acid, H_3PO_4	7.6×10^{-3}	2.12	6.2×10^{-8}	7.21	2.1×10^{-13}	12.68
tartaric acid, $C_2H_4O_2(COOH)_2$	6.0×10^{-4}	3.22	1.5×10^{-5}	4.82		
carbonic acid, H_2CO_3	4.3×10^{-7}	6.37	5.6×10^{-11}	10.25		
hydrosulfuric acid, H_2S	1.3×10^{-7}	6.89	7.1×10^{-15}	14.15		





Qual o pH de uma solução de um sal solúvel?

Calcule o pH de uma solução 0.10 M de Na_2CO_3 .



1º Passo: Monte uma tabela de concentrações

	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{OH}^-]$
inicial	0,10	0	0
variação	-x	+x	+x
equilib.	0,10-x	+x	+x



Universidade Federal do ABC

QUAL o pH de uma solução de um sal solúvel?

2º Passo: Resolva a expressão de equilíbrio

$$K_b = 2.1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

Assuma que $0.10 - x \approx 0.10$ porque $100 \cdot K_b < C_0$

$$x = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 0.0046 \text{ M}$$

3º Passo: Calcule o pH

$$[\text{OH}^-] = 0.0046 \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2.34$$

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

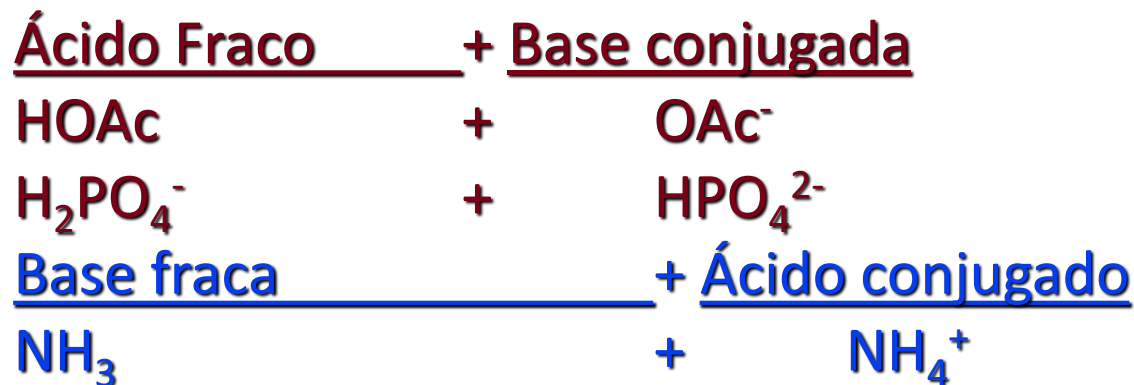
Portanto **pH = 11.66**, e a solução é **BÁSICA**.



Sistemas Tampão

- é um caso especial de efeito de íon comum.
- resistem a mudanças no pH da solução.
- contém uma base capaz de consumir os íons H_3O^+ adicionados e um ácido capaz de reagir com íons OH^- adicionado.
- O ácido e a base não devem reagir entre si.

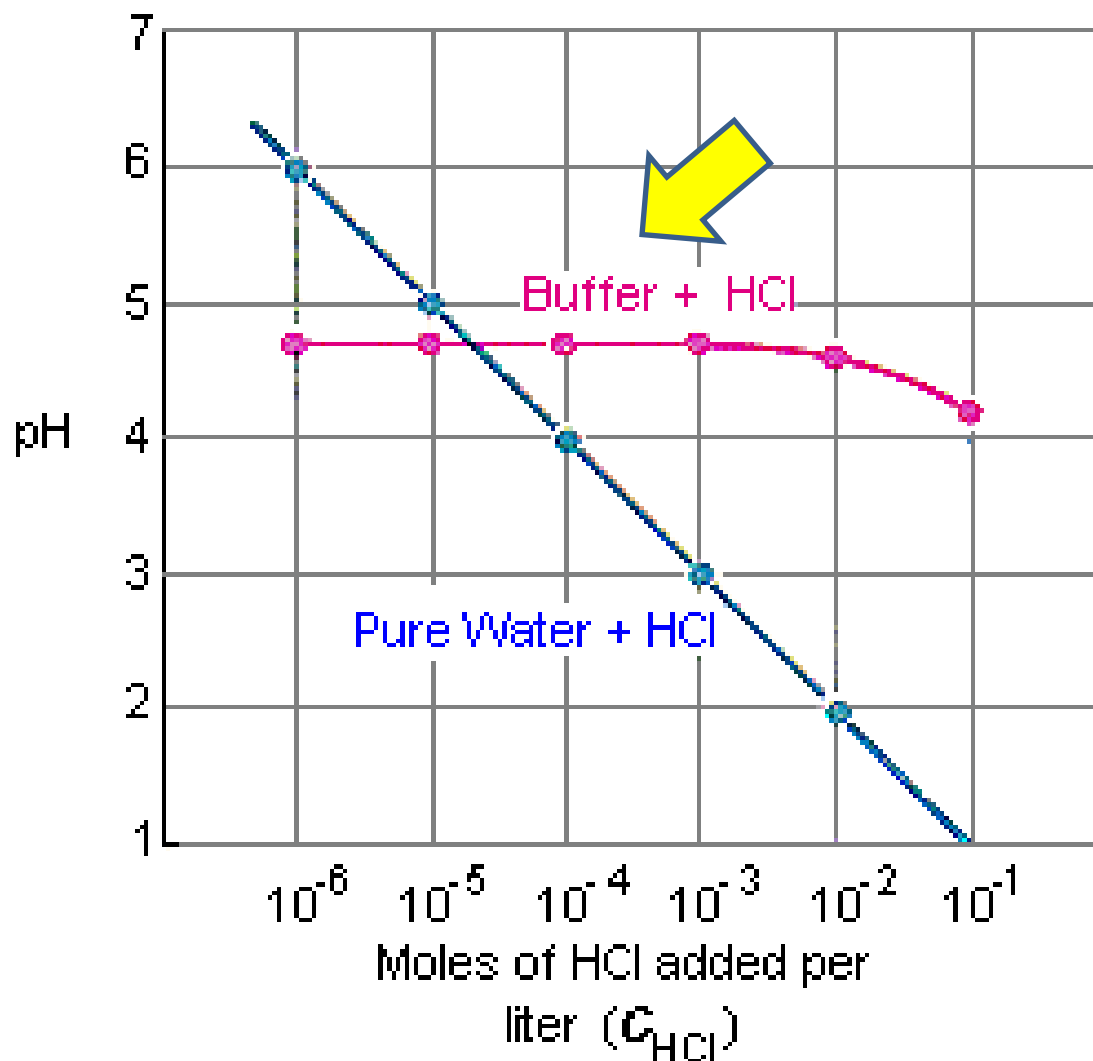
- É composto de:





Universidade Federal do ABC

Sistemas Tampão





- Um tampão consiste em uma mistura de ácido fraco (HX) e sua base conjugada (X⁻):



- A expressão K_a é

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$
$$\therefore [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]}$$



Soluções-tampão – composição

- Note que a expressão para calcular a concentração de H^+ do tampão acetato / ácido acético é:

$$[H_3O^+] = \frac{\text{Orig. conc. of HOAc}}{\text{Orig. conc. of OAc}^-} \cdot K_a$$

$$[H_3O^+] = \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Conj. base}]} \cdot K_a$$

$$[OH^-] = \frac{[\text{Base}]}{[\text{Conj. acid}]} \cdot K_b$$

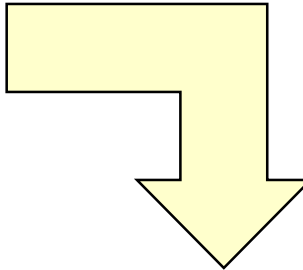
- Observe que em um tampão a concentração de H^+ ou OH^- dependem de K e da razão entre as concentrações de ácido e base.



Equação de Henderson-Hasselbalch

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{Orig. conc. of HOAc}}{\text{Orig. conc. of OAc}^-} \cdot K_a$$

- Tomando o logarítmo negativo dos dois lados da equação, resulta em:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Conj. base}]}$$


$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Conj. base}]}{[\text{Acid}]}$$

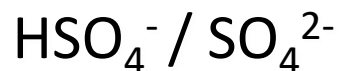
- O pH é determinado principalmente pelo **pKa** do ácido e depois **ajustado pela razão do ácido e base conjugada**.



- Como preparar um tampão de pH = 4,30?

POSSIVEIS ACIDOS

K_a



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



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



$4,0 \times 10^{-10}$



Preparando um tampão

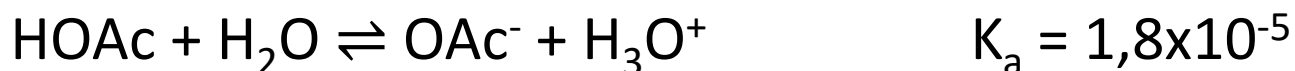
- Concentração do ácido e da base conjugada não é importante para o valor de pH
- O que importa é a **razão** entre os números de mols de cada um!
- Logo, a diluição de um tampão **não altera** o pH da solução.



- Um tampão resiste a uma variação de pH quando uma pequena quantidade de OH^- ou H^+ é adicionada.
- Quando OH^- é adicionado ao tampão, o OH^- reage com H^+ formando água e HX é decomposto para produzir X^- e H^+ . Desta maneira, a razão $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ permanece aproximadamente constante, logo, o pH não é alterado significativamente.
- Quando H^+ é adicionado ao tampão, ele reage com X^- e produz HX . Mais uma vez, a razão $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ permanece aproximadamente constante, então o pH não se altera significativamente.



- Considere o tampão HOAc/OAc⁻
- Como atua frente a adição de H⁺?

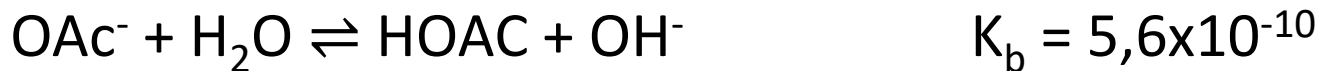


- Logo, a reação reversa da base fraca com a adição de H⁺ possui $K_{\text{reversa}} = 1/K_a = 5,6 \times 10^4$
- Como K_{reversa} é **MUITO GRANDE**, o OAc⁻ remove completamente o H⁺ adicionado.



Soluções-tampão – composição e ação

- Considere o tampão HOAc/OAc⁻
- Como atua frente a adição de OH⁻?

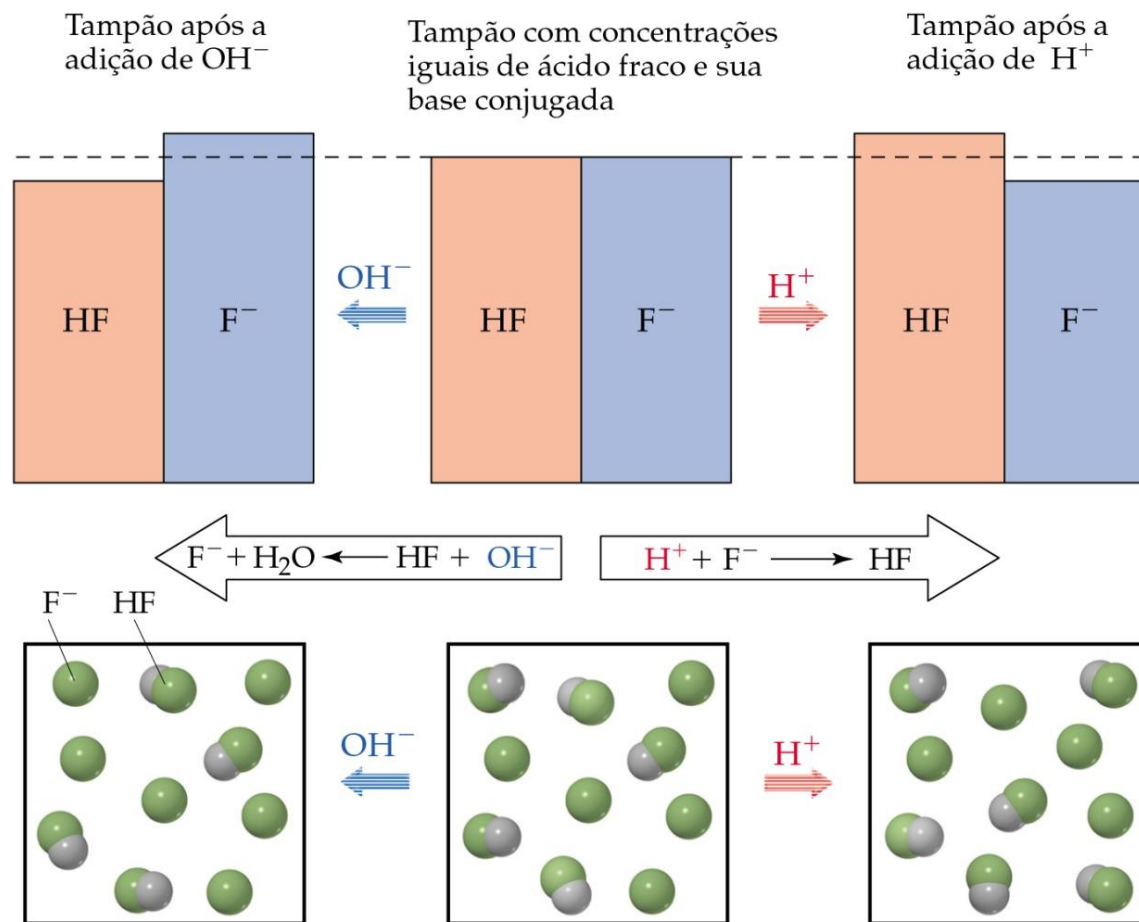


- Logo, a reação reversa do ácido fraco com a adição de OH⁻ possui $K_{\text{reversa}} = 1/K_b = 1,8 \times 10^9$
- Como K_{reversa} é **MUITO GRANDE**, o HOAc remove completamente o OH⁻ adicionado.



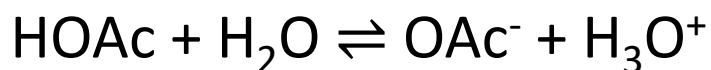
Universidade Federal do ABC

Soluções-tampão - ação





- Qual o a concentração de H^+ e o pH de um litro de uma solução tampão que foi preparada com $[HOAc] = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ e $[OAc^-] = 0,600 \text{ mol L}^{-1}$?



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

- Determine o pH da solução caso haja a adição de 1 mL de HCl 1 mol L^{-1} em 1 litro de **água**.
- Determine o pH da solução caso haja a adição de 1 mL de HCl 1 mol L^{-1} em 1 litro da **solução tampão**.

R.: $[H_3O^+] = 2,1 \times 10^{-5}$; pH = 4,68



Capacidade tamponante

- A capacidade do tampão é a quantidade de ácido ou base neutralizada pelo tampão antes que haja uma alteração significativa no pH.
- A capacidade do tampão depende da quantidade de ácido e base conjugada utilizada na composição do tampão.
- Quanto maiores são as quantidades de pares ácido-base conjugados, maior é a capacidade do tampão.



Universidade Federal do ABC

Próxima aula

- Breve introdução aos equilíbrios de precipitação. Processos industriais: Solvay, Haber-Bosch e Ostwald