

II. Ácidos e Bases

II.1. Ácidos e bases fortes (ver Generalidades)

II.2. Ácidos e bases fracos monopróticos: generalidades, cálculo do pH

II.3. Ácidos e bases fracos monopróticos: distribuição das espécies

II.4. Ácidos e bases fracos monopróticos: soluções tampão

II.5. Mistura de ácidos ou de bases

<http://iq-gqa.wix.com/analitica1teorica>

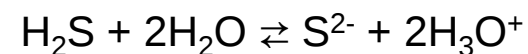
II.2. Ácidos e bases fracos monopróticos: generalidades, cálculo do pH

Generalidades:

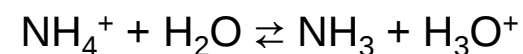
- Um ácido doa H^+ , a base aceita H^+ . *Bronsted – Lowry (1923)*
- Ácidos e bases fracos são eletrólitos fracos que se solubilizam na água, mas se dissociam parcialmente.
- Ácidos e bases podem trocar somente 1 H^+ (monopróticos), ou 2 H^+ (dipróticos) ou mais (polipróticos).

Ácidos:

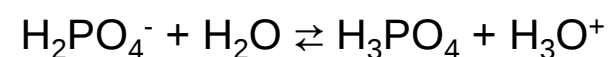
moléculas: CH_3COOH , H_2S



Cátions de sais: NH_4^+ de NH_4Cl

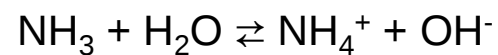


Ânions de sais: $H_2PO_4^-$ de NaH_2PO_4

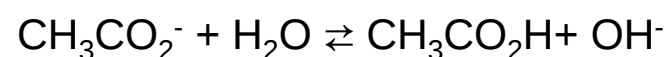


Bases:

moléculas: NH_3 , $(CH_2)_2(NH_2)_2$



Ânions de sais: $CH_3CO_2^-$ de $NaCH_3CO_2$

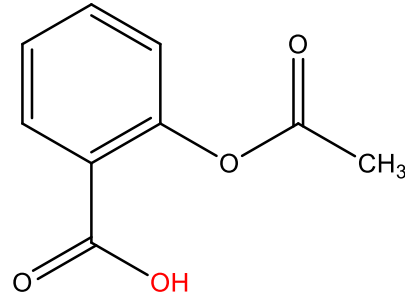


Distinguindo o grupo ácido ou básico:

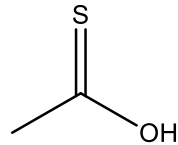
- Ácido: procure um grupo com H (OH, COOH)
- Base: procure nitrogênios primários ou secundários, funções OH, exceto grupos como amidas.

Ácidos

Aspirina

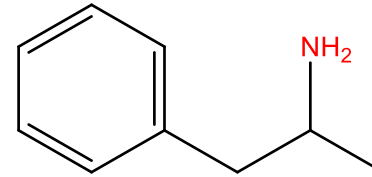


Ácido tioacético

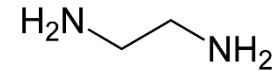


Bases

Anfetamina

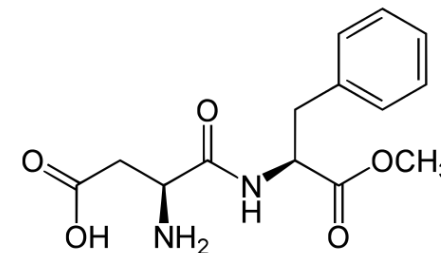


Etilenodiamina



As duas funções se encontram nos compostos polipróticos:

Aspartame



Definição do pH

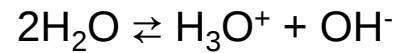
$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

Søren Sørensen, 1910

$$\text{pOH} = -\log(a_{\text{OH}^-})$$

Para soluções onde $I > 0$, somente a atividade de H_3O^+ é medida (pHmetro).

Escala pH na água:

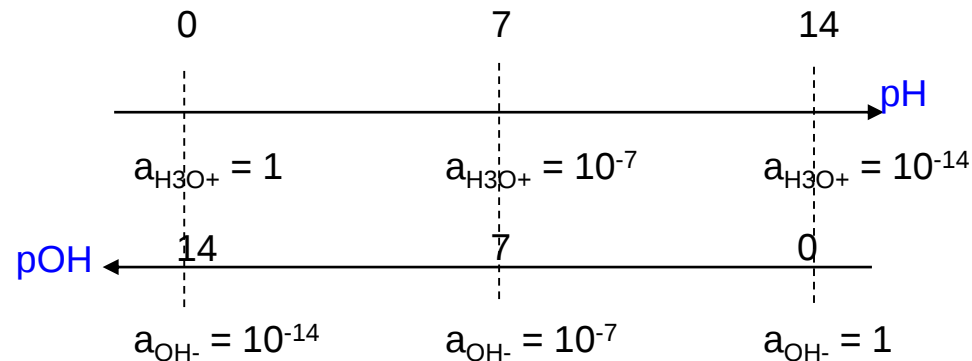


$$K_w^0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

$$-\log K_w^0 = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) - \log(a_{\text{OH}^-}) = 14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{CNTP})$$

Gangorra do pH: Se $\text{pH} = 1$, então $\text{pOH} = 13$ K_w^0 é constante



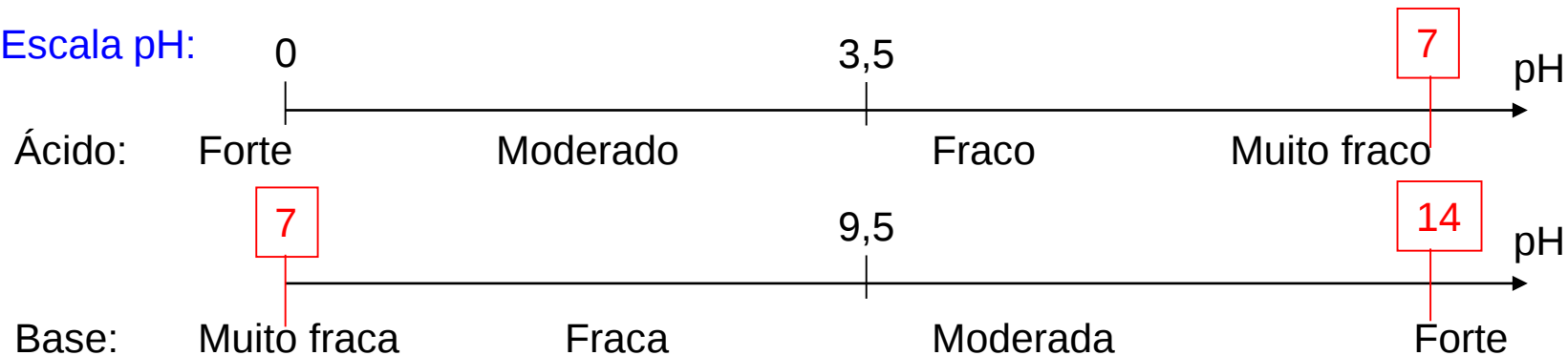
Lei de Le Châtelier:

- Um ácido aumenta $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e desloca o eq. da água para a diminuição de $[\text{OH}^-]$.
- Uma base aumenta $[\text{OH}^-]$ e diminui $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Consequência:

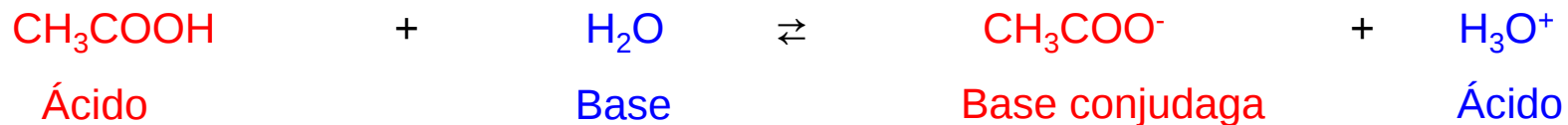
- Em soluções ácidas, $[\text{OH}^-]$ é desprezível em relação à $[\text{H}_3\text{O}^+]$
- Em soluções básicas, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é desprezível em relação à $[\text{OH}^-]$
- Em soluções próximas à neutralidade, NEHUMA espécie é desprezível.

Escala pH:



Pares ácido-base conjugados:

CH₃COOH é um ácido fraco monoprotico:



CH₃COOH / CH₃COO⁻ é um **PAR ácido-base conjugado**: as DUAS ESPÉCIES se encontram em solução, por causa do equilíbrio.

Ação da massa:

- Constante de dissociação: $K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$
 $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ $K_a < 1$, o ácido fraco se DISSOCIA POUCO

$\text{p}K_a = -\log K_a$ é usado como **ESCALA de pK_a**, para avaliar a força de um ácido ou de uma base.

	pK _a	Ácido
HF	3,20	moderado
CH ₃ COOH	4,76	fraco
NH ₄ ⁺	9,24	muito fraco

Gangorra do par ácido-base conjugado:

▪ A base conjugada se reprotona: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+$

constante de protonação: $K_b = [\text{CH}_3\text{COO}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$K_a \times K_b = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{CH}_3\text{COO}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

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

desta forma: $-\log K_a - \log K_b = -\log K_w$ **$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$ (CNTTP)**

	$\text{p}K_b$	Base
F^-	10,80	muito fraca
CH_3COO^-	9,24	muito fraca
NH_3	4,76	fraca

Comportamento ácido ou básico:

• CH_3COOH , $\text{p}K_a = 4,76$; CH_3COO^- , $\text{p}K_b = 9,24$

Como $\text{p}K_a < \text{p}K_b$, então CH_3COOH é um ácido e CH_3COO^- , sua base conjugada.

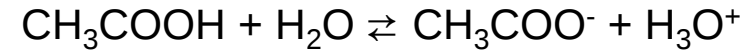
• NH_4^+ , $\text{p}K_a = 9,24$ NH_3 , $\text{p}K_b = 4,76$

Como $\text{p}K_b < \text{p}K_a$, então NH_3 é uma base e NH_4^+ , seu ácido conjugado.

Cálculo do pH:

Ácido acético na água, C_a mol L⁻¹; $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4,76$

Equilíbrios: $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$



Concentrações desconhecidas: H_3O^+ , OH^- , CH_3COOH e CH_3COO^-

4 equações, 4 incógnitas.

1) Ação da massa:

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] \quad \text{eq. 1}$$

$$K_a = [CH_3COO^-] [H_3O^+] / [CH_3COOH] \quad \text{eq. 2}$$

2) Balanço de carga (BC):

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \quad \text{eq. 3}$$

3) Balanço de massa (BM):

$$C_a = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \quad \text{eq. 4}$$

Eqs 1+3:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad \text{eq. 5}$$

Eqs 4+5:

$$[CH_3COOH] = C_a - ([H_3O^+] - [OH^-]) \quad \text{eq. 6}$$

Eqs 2+5+6:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) / (C_a - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]))$$

A equação final é do 3º grau:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + C_a K_a) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_w = 0$$

Aproximações – hipóteses:

Visam a simplificar a equação para uma resolução rápida.

➤ **Primeira hipótese:** o meio é ácido, **$[\text{OH}^-]$ desprezível.**

$$\text{No BC: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{eq. 5'}$$

$$\text{No BM: } [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{eq. 6'}$$

Eqs 2+5'+6':

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A equação é do 2º grau:

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

Essa equação é amplamente empregada na prática.

➤ **Segunda hipótese:** o ácido se dissocia pouco, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ desprezível.

$$\text{No BC: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{eq. 5'}$$

$$\text{No BM: } [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a \quad \text{eq. 6'}$$

Eqs 2+5'+6':

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C_a$$

A equação é uma raiz:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

Essa equação tem limitações: é válida para $C_a > 100 K_a$

(ver o Δ da eq. do 2º grau).

Ex. Se $C_a = 0,1\text{M}$, $C_a > 1,75 \cdot 10^{-3}$, então $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
 $\text{pH} = 2,88$

Verificando as hipóteses:

Primeira hipótese: verifique que $[\text{H}_3\text{O}^+] > 100 [\text{OH}^-]$

para $C_a = 0,1\text{M}$, $[\text{OH}^-]$ é da ordem de 10^{-11}M , hipótese verificada

Segunda hipótese: verifique que $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] < 5\%(C_a)$ (valor admitido)

para $C_a = 0,1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,32\% < 5\%$

O ácido é pouco ionizado.

Variando a concentração analítica do ácido:

Se C_a diminui, a segunda hipótese não será mais válida. O significado disso é comum a todos os eletrólitos fracos: quanto mais diluídos, mais dissociados e mais fortes.

CH ₃ COOH	$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$	Eq. 2º grau	Erro / 2º grau	% CH ₃ COO ⁻
0,1M	$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,66%	1,32%
0,01M	$4,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$4,10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	2,11%	4,18%
10^{-3}M	$1,32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$1,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	6,83%	13,2%

Variando a força do ácido:

0,1M	$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$	Eq. 2º grau	Erro / 2º grau	% base
HF	$7,94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$7,63 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	4,05%	7,94%
CH ₃ COOH	$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,66%	1,32%
NH ₄ ⁺	$7,55 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	$7,55 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	0,004%	0,008%

Quanto mais forte o ácido (pKa menor), mais se dissocia. A segunda hipótese geralmente não é válida para ácidos moderados.

pH de Sais de ácidos muito fracos ($pK_a > 7$):

Ex. NH_4Cl , $C_a \text{ mol L}^{-1}$; $K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $pK_a = 9,24$

Muda a eq. do Balanço de carga (BC):

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

A condição protônica é a mesma:

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

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C_a$$

Se C_a é baixa, a primeira hipótese não é válida.

Ex. NH_4Cl 10^{-4}M .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} = 2,39 \cdot 10^{-7}\text{M} \quad (0,24\% \text{ de base, } 2^\circ \text{ hip. Verificada})$$

Mas $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{OH}^-]$ e $\text{pH} = 6,62$ A primeira hipótese NÃO pode se aplicar.

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

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

Condição protônica:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_a C_a + K_w)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,59 \cdot 10^{-7}\text{M} \text{ e } \text{pH} = 6,59$$

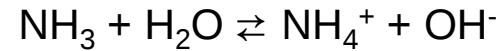
Bases fracas monopróticas

Amônia na água, C_b mol L⁻¹;

Na literatura: acha K_a de NH_4^+ , $K_a = 5,70 \cdot 10^{-10}$; $\text{p}K_a = 9,24$

Muda para $K_b = K_w / K_a$ $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $\text{p}K_b = 4,76$

Equilíbrios: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$



Concentrações desconhecidas: H_3O^+ , OH^- , NH_3 e NH_4^+

1) Ação da massa:

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

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

2) Balanço de carga (BC):

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

Aproximação: meio básico, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ desprezível

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

3) Balanço de massa (BM):

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

Se $K_b < 100 C_b$, a segunda hipótese: $C_b = [NH_3]$ é válida

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

Se $K_b < 100 C_b$, a hipótese não é válida e gera a equação do 2º grau:

$$[OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C_b = 0$$

Após calcular $[OH^-]$, calcula-se:

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

Ex. NH_3 , C_b 0,1 mol L⁻¹. Calcule o pH da solução.

Resp. 1º e 2º hip. válidas, $[OH^-] = 1,32 \cdot 10^{-3} M$; 1,32% base; $pH = 11,12$

Ex. dimetilamina: $pK_b = 3,27$; $C_b = 0,01$ mol L⁻¹. Calcule pOH e pH.

Resp. 1º hip. válida, $[OH^-] = 2,06 \cdot 10^{-3} M$; 23% base; $pH = 11,31$

Assim como para ácidos fracos, quanto menor C_b ou menor o pK_b , maior a protonação da base, o que após um certo valor, impossibilita a segunda aproximação (segunda hipótese).

pH de Sais de bases muito fracas (A^- , Na^+):

Muda a eq. do Balanço de carga (BC):

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

A condição protônica é a mesma:

$$K_b = [OH^-]^2 / C_b$$

Se C_b é baixa, a primeira hipótese não é válida.

Ex. $NaCH_3COO$, $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $K_b = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $pK_b = 9,24$

$[H_3O^+] \approx [OH^-]$ e $pH = 7,38$ A primeira hipótese NÃO pode se aplicar.

Condição protônica:

$$[OH^-] = \sqrt{(K_b C_b + K_w)}$$

$$[OH^-] = 2,59 \cdot 10^{-7} \text{ M} \text{ e } pH = 7,41$$

Resolução da equação do 3º grau

Método por aproximações (Newton)

$$f(x) = 0$$

$$f'(x_0) = f(x_0) - f(x_1) / (x_0 - x_1)$$

Como $f(x_1)=0$

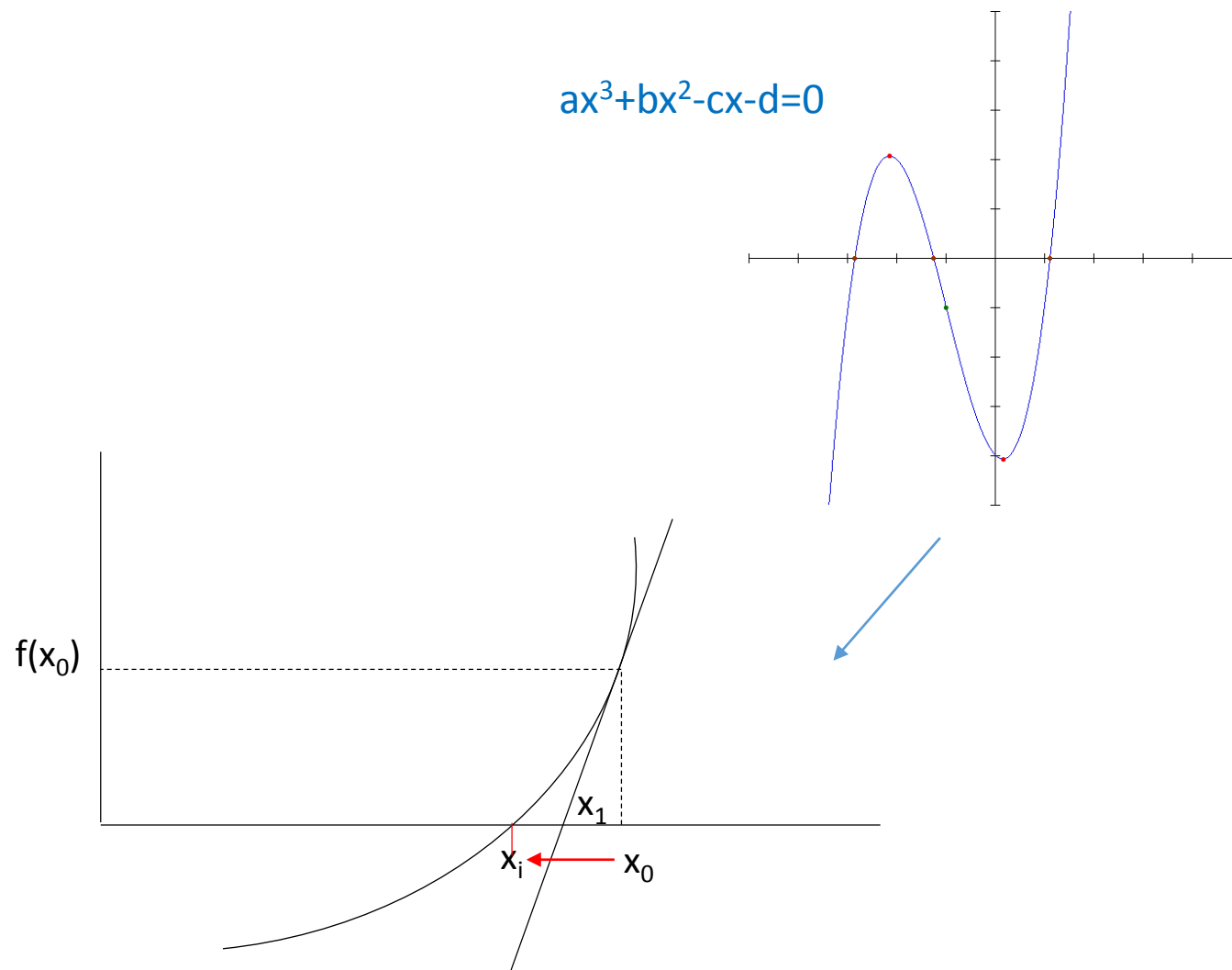
Então:

$$x_1 = x_0 - f(x_0) / f'(x_0)$$

$\vdots$

$$x_i = x_{i-1} - f(x_{i-1}) / f'(x_{i-1})$$

$f(x_i) = 0$ Acontece se $x_i = x_{i-1}$



Equação cúbica (ácidos monopróticos)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + C_a K_a) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w K_a = x \quad (1)$$

A equação se resolve para $x=0$

Seja $[\text{H}_3\text{O}^+] = x_i$

Primeira solução:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_a C_a)} = x_0$$

Use x_0 na equação (1) para obter x_1 :

$$x_0^3 + K_a x_0^2 - (K_w + C_a K_a) x_0 - K_w K_a = x_1$$

Use x_1 na equação (1) para obter x_2 :

$$x_0^3 + K_a x_0^2 - (K_w + C_a K_a) x_0 - K_w K_a = x_2$$

Continue até que $x_i = x_{i-1}$

Obs: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_a C_a + K_w)} = x_0$ é a primeira para ácido/base muito fracos (pK_a ou $\text{pK}_b > 7$)

II.3. Ácidos e bases fracos monopróticos: distribuição das espécies

Ácido fraco na água: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Espécies presentes: $\text{HA}, \text{A}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ vem da condição protônica. $[\text{HA}]$ e $[\text{A}^-]$ podem ser deduzidos:

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

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

$[\text{HA}]$ e $[\text{A}^-]$ podem ser calculados de outra forma, usando as frações molares:

A fração molar de HA é $\alpha_0 = \alpha_{\text{HA}}$ $[\text{HA}] = \alpha_0 C_a$

A fração molar de A^- é $\alpha_1 = \alpha_{\text{A}}$ $[\text{A}^-] = \alpha_1 C_a$

HA predomina em pH ácido e A^- predomina em pH básico.

As frações molares dependem do pH:

$$\alpha_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)$$

$$\alpha_1 = K_a / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)$$

α_0 é o grau de dissociação de um ácido fraco monoprótico,

α_1 é o grau de protonação de uma base fraca monoprótica,

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Construindo o gráfico α vs pH:

Três situações:

➤ **Região ácida: $\text{pH} < \text{pK}_a$**

O domínio vai de: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ até $[\text{H}_3\text{O}^+] = (10 \text{ K}_a) \text{ mol L}^{-1}$

Ou na escala: $\text{pH} = 0$ até $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pK}_a - 1$

➤ **Região tampão: $\text{pH} = \text{pK}_a$**

O domínio vai de: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (10 \text{ K}_a) \text{ mol L}^{-1}$ até $[\text{H}_3\text{O}^+] = (0,1 \text{ K}_a) \text{ mol L}^{-1}$

Ou na escala: $\text{pH} = \text{pK}_a - 1$ até $\text{pH} = \text{pK}_a + 1$

➤ **Região básica: $\text{pH} > \text{pK}_a$**

O domínio vai de: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (0,1 \text{ K}_a) \text{ mol L}^{-1}$ até $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$

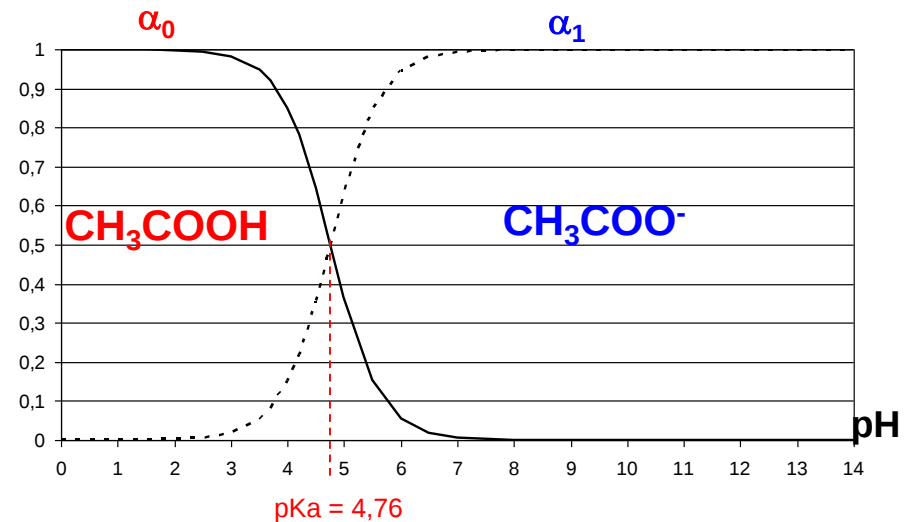
Ou na escala: $\text{pH} = \text{pK}_a + 1$ até $\text{pH} = 14$

Pontos usados:

fração	$\text{pH} = \text{pK}_a - 1$	$\text{pH} = \text{pK}_a$	$\text{pH} = \text{pK}_a + 1$
α_0	0,9	0,5	0,1
α_1	0,1	0,5	0,9

ÁCIDO MONOPRÓTICO: CH_3COOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em água

Comportamento ácido: CH_3COO^- tem maior domínio pH de estabilidade.



pH	α_0	α_1
0	1	1,7E-05
1	1	1,7E-04
2	1	1,7E-03
3	1,0	0,02
4	0,9	0,1
5	0,4	0,6
6	0,05	0,9
7	5,7E-03	1
8	5,7E-04	1
9	5,7E-05	1
10	5,7E-06	1
11	5,7E-07	1
12	5,7E-08	1
13	5,7E-09	1
14	5,7E-10	1

CH_3COOH predomina

Região tampão: CH_3COOH e CH_3COO^-

CH_3COO^- predomina

Base fraca na água: $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
 Espécies presentes: B, BH^+, H_3O^+, OH^-
 fração molar de B: $\alpha_1 = \alpha_B \quad [B] = \alpha_1 C_b$
 fração molar de BH^+ : $\alpha_0 = \alpha_A \quad [BH^+] = \alpha_0 C_b$
 Em função do pH:

$$\alpha_0 = [H_3O^+] / ([H_3O^+] + K_a)$$

$$\alpha_0 = K_b / ([OH^-] + K_b)$$

$$\alpha_1 = K_a / ([H_3O^+] + K_a)$$

$$\alpha_1 = [OH^-] / ([OH^-] + K_b)$$

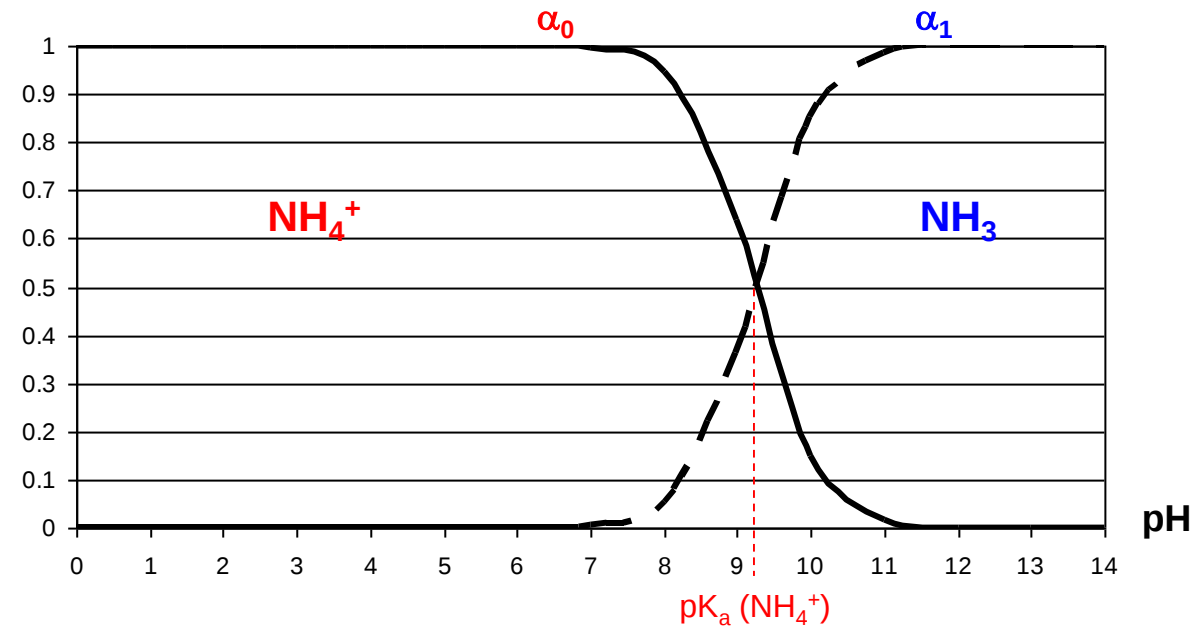
Os gráficos são construídos da mesma forma que para os ácidos, usando a escala pH e o pK_a do ácido conjugado, BH^+ .

Pontos usados:

fração	pH = pKa - 1	pH = pKa	pH = pKa + 1
α_0	0,9	0,5	0,1
α_1	0,1	0,5	0,9

BASE MONOPRÓTICA: NH_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em água

pH	α_0	α_1
0	1	5.7E-10
1	1	5.7E-09
2	1	5.7E-08
3	1	5.7E-07
4	1	5.7E-06
5	1	5.7E-05
6	1	5.7E-04
7	0.99	5.7E-03
8	0.95	0.054
9	0.64	0.36
10	0.15	0.85
11	0.017	0.98
12	1.8E-03	1
13	1.8E-04	1
14	1.8E-05	1



NH_4^+ predomina

Comportamento básico: NH_4^+ tem maior domínio pH de estabilidade.

Tampão NH_4^+ , NH_3

NH_3 predomina

II.4. Ácidos e bases fracos monopróticos: soluções tampão

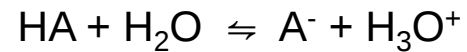
- Uma solução tampão, ou tampão, é formada a partir das duas espécies de um par ácido-base, tal que: $pK_a - 2 < pH \text{ (tampão)} < pK_a + 2$. Em geral, o pH do tampão fica entre $pK_a \pm 1$.
- O pH de uma solução tampão varia pouco com a adição de H_3O^+ (ácido forte), OH^- (base forte) e com a diluição da solução.
- As frações α das espécies variam muito com a adição de ácido ou base forte, devido à reação de neutralização.
- A concentração do tampão é a soma das concentrações analíticas das duas espécies:
$$C_t = C_{HA} + C_{A^-}$$

Tampões biológicos: sangue (pH = 7,4), sistema carbonato, plantas (pH 5-6) fosfato, bicarbonato

Tampões geológicos: mar na superfície (pH = 8,3); solo (pH entre 6,5-7,5) fosfato, bicarbonato

Equação de Henderson-Hasselblach:

- monoprótico: um par ac/b, um sistema tampão



ácido acético (pH entre 4-5);

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

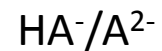
amônia (pH entre 9-10)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{A}^-] / [\text{HA}])$$

- diprótico: dois pares ac/b, dois sistemas tampão



$$\text{pH} = \text{pK}_{a1,l} + \log ([\text{HA}^-]/[\text{H}_2\text{A}])$$

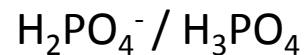


$$\text{pH} = \text{pK}_{a2,l} + \log ([\text{A}^{2-}]/[\text{HA}^-])$$

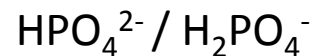
Sistema carbonato (pH entre 6-7)

- triprótico: três pares ac/b, três sistemas tampão

Ex. fosfato

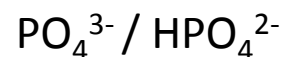


$$\text{pH} = \text{pK}_{a1,l} + \log ([\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4])$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{a2,l} + \log ([\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$$

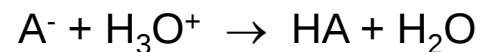
Sistema fosfato (pH próximo a 7)



$$\text{pH} = \text{pK}_{a3,l} + \log ([\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}])$$

Variação do pH com adição de ácido forte:

O ácido forte NEUTRALIZA a espécie básica:



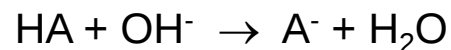
n_{A^-} = nº de mol de base adicionado a solução

n_{HA} = nº de mol de ácido adicionado a solução

n_{H^+} = nº de mol de ácido forte adicionado a solução

$$pH = pK_a + \log (n_{A^-} - n_{H^+}) / (n_{HA} + n_{H^+})$$

Variação do pH com adição de base forte:



n_{OH^-} = nº de mol de base forte adicionado a solução

$$pH = pK_a + \log (n_{A^-} + n_{OH^-}) / (n_{HA} - n_{OH^-})$$

Ex. Calcule o pH da solução tampão formada por CH_3COOH 0,1M e CH_3COONa 0,2M. Calcule esse pH: a) após a adição de 0,05 mol de HCl e b) após a adição de 0,03 mol de $NaOH$

Respt: $pH = 5,06$; a) $pH = 4,76$; b) $5,28$

Efeito da força iônica:

$$K_a = [A^-] [H_3O^+] / [HA] = K_a^0 / (\gamma_{H_3O^+} \gamma_{A^-})$$

$$pH = -\log(\gamma_{H_3O^+} [H_3O^+]) = -\log(a_{H_3O^+})$$

$$pH = pK_a^0 + \log(\gamma_{A^-}) + \log([A^-] / [HA])$$

Tampão de Ajuste da Força Iônica Total (TISAB): são soluções de I alta, adicionadas às soluções medida. Assim, I é constante e o pH determinado pode ser aproximado a:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pH = pK_a + \log([A^-] / [HA])$$

pK_a é determinado para o valor de T e I.

Soluções com propriedades “tampão”:

A condição protônica resulta em um termo constante:

- ácidos e bases fortes em concentração alta
- espécies anfóteras de sistemas polipróticos
- sais de “ácido e base fracos”

Preparo de soluções tampão

1] Preparo a partir do ácido HA e do sal básico MA ($M^+ = K^+, Na^+ \dots$):

C_{HA} e V_{HA} = concentração analítica e volume da solução inicial de HA

C_{MA} e V_{MA} = concentração analítica e volume da solução inicial de MA

Balanço de massa:

$$C_t = C_{HA} + C_{MA}$$

Em mol: $n_t = n_{HA} + n_{MA} = C_{HA} \times V_{HA} + C_{MA} \times V_{MA}$ eq.1

Ação da massa (eq. De Hend.-Hass.):

$$pH = pK_a + \log (C_{MA} \times V_{MA} / C_{HA} \times V_{HA})$$
 eq.2

Se C_{MA} e C_{HA} são conhecidas, calcula V_{MA} e V_{HA} a partir das eqs 1 e 2.

Ex. Calcule os volumes necessários para preparar 1L de tampão 0,1M com pH = 4,00, a partir de AcOH 2M ($pK_a = 4,76$) e de AcONa 1M.

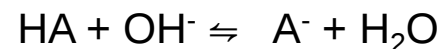
Respt: 43 mL de AcOH e 15 mL de AcONa

2] Preparo a partir do ácido HA e de base forte:

C_{HA} e V_{HA} = concentração analítica e volume da solução inicial de HA

C_B e V_B = concentração analítica e volume da solução inicial de base forte.

O preparo se faz com reação de NEUTRALIZAÇÃO:



Balanco de massa:

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

Em mol: $n_t = C_{HA} \times V_{HA}$ eq.1

Ação da massa (eq. De Hend.-Hass.):

$$pH = pK_a + \log (n_{A^-} / n_{HA}) \quad \text{eq.2}$$

$$n_{A^-} = C_B \times V_B$$

$$n_{HA} = C_{HA} \times V_{HA} - C_B \times V_B$$

Se C_{HA} e C_B são conhecidas, calcula V_{HA} e V_B a partir das eqs 1 e 2.

Ex. Calcule os volumes necessários para preparar 1L de tampão 0,1M com pH = 4,00, a partir de AcOH 1M (pKa = 4,76) e de NaOH 1M.

Respt: 100 mL de AcOH e 15 mL de NaOH

3] Preparo a partir do sal básico MA e de ácido forte:

C_{MA} e V_{MA} = concentração analítica e volume da solução inicial de MA

C_A e V_A = concentração analítica e volume da solução inicial de ácido forte.



Idem ao caso 2]: $n_t = C_{MA} \times V_{MA}$ eq.1

$$pH = pKa + \log (n_{A^-} / n_{HA}) \quad eq.2$$

$$n_{A^-} = C_{MA} \times V_{MA} - C_A \times V_A$$

$$n_{HA} = C_{MA} \times V_{MA}$$

Capacidade tamponante:

Ácida: é a quantidade de ácido forte, em mol, que adicionada a solução, gera um pH igual a $pK_a - 1$.

Básica: é a quantidade de base forte, em mol, que adicionada a solução, gera um pH igual a $pK_a + 1$.

Ex. Calcule a capacidade tamponante ácida das soluções a) CH_3COOH 0,1M + CH_3COONa 0,2M e b) mesma, após adição de 0,05 mol de HCl.

Respt: 0,173 mol e a) 0,12 mol

Índice tampão:

I.t. é a medida da variação de pH de um tampão em função da concentração da espécie básica. É um termo derivativo:

$$I.t. = \delta C_b / dpH$$

onde C_b é a concentração do contra-íon da base (p. ex. $[Na^+]$ em CH_3COONa).

Na região tampão, o I.t. pode ser aproximado a:

$$I.t. = 2,303 C_a K_a [H_3O^+] / (K_a + [H_3O^+])^2$$

C_a é a conc. da espécie ácida.

$$I.t. = 2,303 (C_a C_b) / C_t$$

I.t. é em $mol\ L^{-1}$ e diminui com a DILUIÇÃO da solução.

II.5. Mistura de ácidos ou de bases

Mistura ácido forte e ácido fraco:

HCl 0,05 mol L⁻¹ + HF 0,1 mol L⁻¹ (pKa = 3,17)

Equilíbrios: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Concentrações desconhecidas: H₃O⁺, OH⁻, F⁻ e HF

1) Ação da massa:

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

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

2) Balanço de carga (BC):

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

3) Balanço de massa (BM):

$$C_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-]$$

$$C_{\text{HF}} = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$$

Condição protônica (aproximações com 1º e 2º hipóteses):

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_{\text{HCl}} [\text{H}_3\text{O}^+] - C_{\text{HF}} K_a = 0$$

HCl 0,05 mol L⁻¹: pH = 1,3

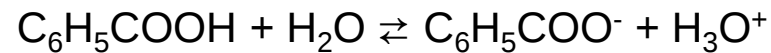
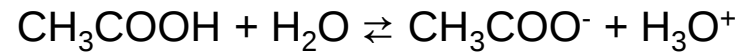
HF 0,1 mol L⁻¹: pH = 2,10

Respt: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 1,57

Mistura de dois ácidos fracos:

Ácido acético $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pK}_a = 4,76$) + ácido benzóico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pK}_a = 4,20$)

Equilíbrios: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$



Concentrações desconhecidas: H_3O^+ , OH^- , CH_3COOH , CH_3COO^- ,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

1) Ação da massa:

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

$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]; \quad K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$$

2) Balanço de carga (BC):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

3) Balanço de massa (BM):

$$C_{a1} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad C_{a2} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

Condição protônica (aproximações com 1º e 2º hipóteses):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(C_{a1} K_{a1} + C_{a2} K_{a2})}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}: \text{pH} = 3,03$$

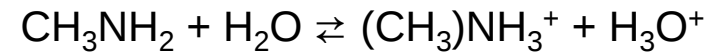
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}: \text{pH} = 2,76$$

Respt: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,70$; 0,86% de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ e 3,06% de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Mistura base forte e base fraca:

NaOH 0,05 mol L⁻¹ + metilamina 0,1 mol L⁻¹ (pK_b = 3,36)

Equilíbrios: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$



Balanço de carga (BC):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] + [(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+] = [\text{OH}^-]$$

Balanço de massa (BM):

$$C_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+] \quad \text{e} \quad C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = [\text{CH}_3\text{NH}_2] + [(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+]$$

Condição protônica (aproximações com 1º e 2º hipóteses):

$$[\text{OH}^-]^2 - C_{\text{NaOH}} [\text{OH}^-] - C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} K_b = 0$$

Respt: $[\text{OH}^-] = 2,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 12,42;

Mistura de bases fracas:

Ação da massa + BC + BM (1º e 2º hipóteses):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(C_{b1} K_{b1} + C_{b2} K_{b2} + \dots)}$$

Sempre verifique se as hipóteses são válidas!