

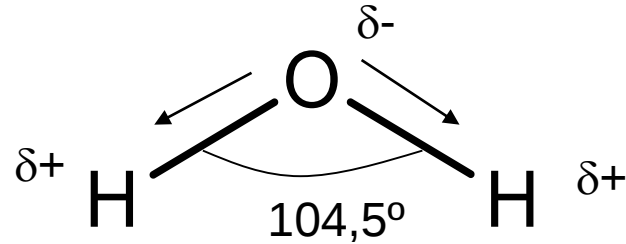
I.Generalidades sobre soluções

I.1. Água como solvente

I.2. Conceito de equilíbrio

I.3. Comportamento não ideal de soluções

I.1. Água como solvente

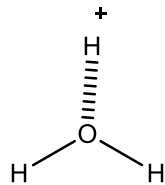


Molécula assimétrica:
momento dipolar

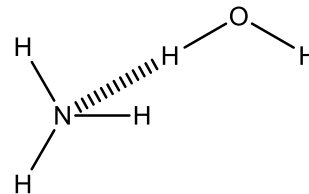
Água dissolve bem moléculas polares e íons

Forças intermoleculares:

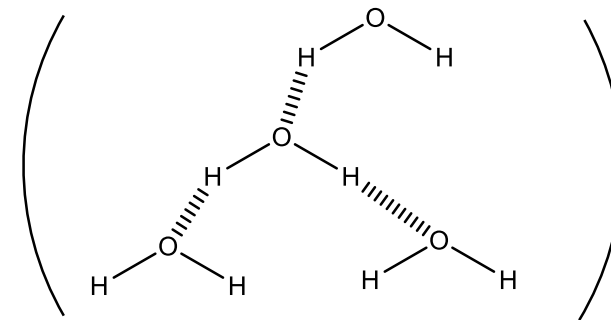
- Interações de London (muito fracas)
- Interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo
- Ligação H (muito forte)



Íon hidrônio
 $\text{LigH} = 350 \text{ kJ mol}^{-1}$



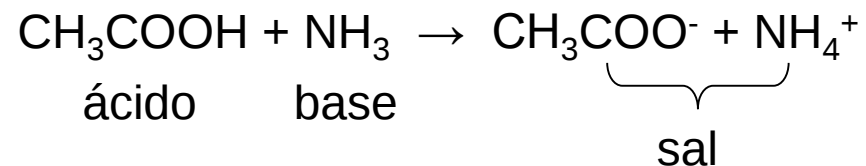
Amônia



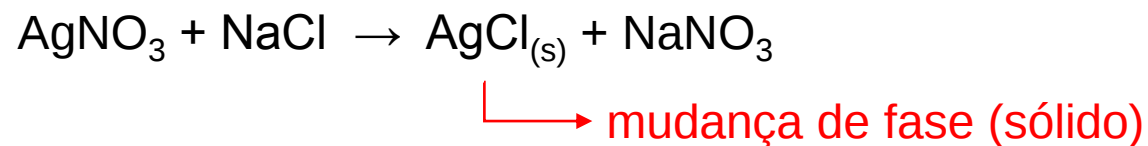
Edifício aquoso

Reações em meio aquoso:

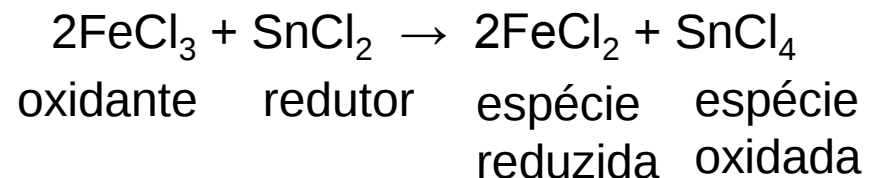
Neutralização:



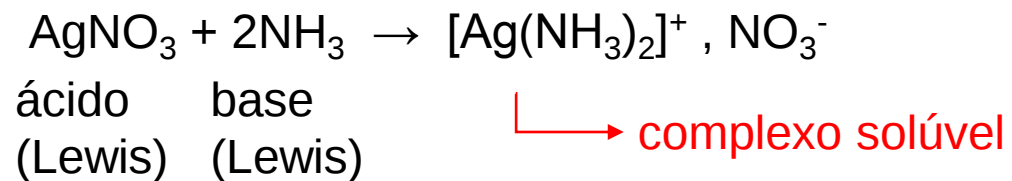
Precipitação:



Oxido-redução:



Complexação:

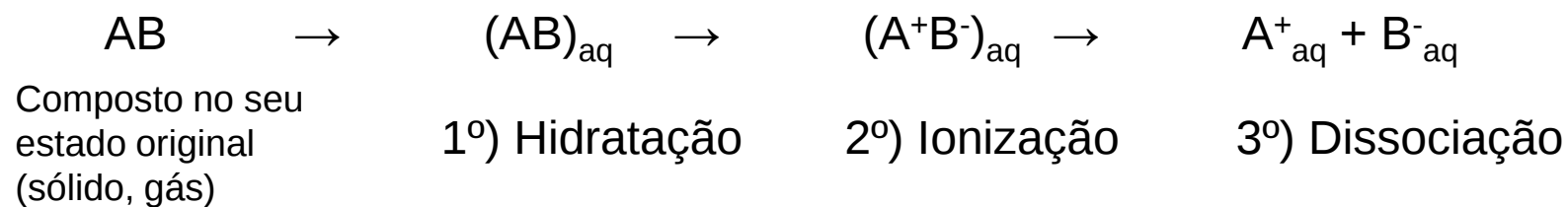


Dissolução e teoria eletrolítica:

(Arrhenius, prêmio Nobel 1903) Um eletrólito é um composto que ao se dissolver gera íons de cargas opostas.

A soma das cargas em uma solução contendo eletrólitos é zero. A solução é eletricamente neutra.

Etapas da dissolução:



Eletrólito forte: ao final se encontra totalmente dissolvido

Eletrólito fraco: UMA das etapas limita, dissolução parcial

1º) Hidratação

depende da afinidade do composto pela água (igual dissolve igual)

Agem as forças intermoleculares.

2º) ionização

Sais se ionizam facilmente, moléculas são mais difíceis.

3º) Dissociação

Depende da capacidade do eletrólito em se polarizar.

A água é um solvente dissociante: sua constante dielétrica, ϵ , é alta.

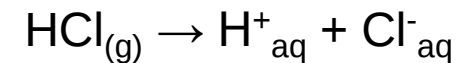
$$\epsilon_{\text{água}} = 78$$

NaCl solúvel

$$\epsilon_{\text{etanol}} = 24$$

NaCl parcialmente solúvel

Eletrólitos fortes na água:



Eletrólitos fracos na água:



Unidades e preparo de soluções

Molaridade	nº de mol por L de solução	mol L ⁻¹
Molalidade	nº de mol por kg de solução	mol kg ⁻¹
Percentual	massa (g) para 100g de solução	(%)
Teor	massa (g) por kg de solução	mg kg ⁻¹
Teor	massa (g) por L de solução	mg L ⁻¹

Mudança de unidade: análise dimensional

Concentração analítica = concentração teórica calculada.

Usar a DENSIDADE quando passa de volume para massa

$$d = \text{massa (g)} / \text{volume (mL)}$$

$$\text{mol L}^{-1} = \text{percentual} \times \text{densidade} \times (1/\text{massa molar})$$

$$\text{mol L}^{-1} = (\text{g})/(100\text{g}) \times (\text{g})/(10^{-3}\text{L}) \times (\text{mol})/(\text{g})$$

Ex. A soda cáustica líquida é uma solução de NaOH 50% (p/p), de densidade 1,5.

Calcule a molalidade e a molaridade da solução. Calcule o volume de NaOH 50% a transferir para um frasco de 100 mL para fazer uma solução 0.1 mol L⁻¹.

Rpst: 12,5 mol kg⁻¹ ou 18,75 mol L⁻¹, v= 0,53mL

Reagentes encontrados no comércio:



Vinagre:
Ácido acético
 CH_3COOH 4% (p/v)

Ação corrosiva fraca

ACIDO FRACO



Soda caustica:
Hidróxido de sódio
 NaOH 50% (p/p)

Ação corrosiva forte

BASE FORTE



Água boricada:
Ácido bórico
 H_3BO_3 3% (p/v)

Ação desinfetante

ACIDO FRACO



Água sanitária:
Hipoclorito de sódio
 NaClO 2% (p/p)

Ação corrosiva, desinfetante
e alvejante

BASE FRACA E OXIDANTE



Água oxigenada:
Peróxido de hidrogênio
 H_2O_2 3% (p/v)

Ação desinfetante e alvejante

OXIDANTE

Reagentes usados no Lab de Analítica I:

Reagente	Reagente concentrado	Características
Ácido nítrico 2M	HNO_3 65% (p/p) a partir de HNO_3 gasoso	solução ácida (forte) oxidante, pH=0
Ácido sulfúrico 2M	H_2SO_4 98%	solução ácida (forte), pH=0
Ácido clorídrico (HCl) 2 M	HCl 30% (p/p) a partir de HCl gasoso	solução ácida (forte), pH=0
Ácido acético 2 M	CH_3COOH 70% (p/p) a partir de CH_3COOH gasoso	solução ácida (fraco), pH=2
Amônia (NH_4OH) 2 M	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 70% a partir de NH_3 gasoso	solução básica (fraco), pH=12
Hidróxido de sódio 6 M	NaOH sólido	solução básica (forte), pH=14
Iodeto de potássio 1 M	KI sólido	Solução salina redutora
Permanganato de potássio 1 M	KMnO_4 sólido	solução salina oxidante (forte)
Nitrato de prata 1M	AgNO_3	solução salina
Cloreto de bário	BaCl_2	solução salina



I.2. Conceito de equilíbrio

1] Reação de dissolução de eletrólitos fracos: $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

2] Reação de neutralização:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{NH}_3 & \rightarrow & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{NH}_4^+ \\ \text{ácido} & & \text{base} & & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & \\ & & & & \text{sal} & & \end{array}$$

Considerações termodinâmicas:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R = \Delta G_R^0 + RT\ln(Q) \quad Q \text{ é o quociente da reação}$$

$$1] Q = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]; \quad 2] Q = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{NH}_4^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_3]$$

Reação favorável termodinamicamente: $\Delta G_R < 0$ no início da reação

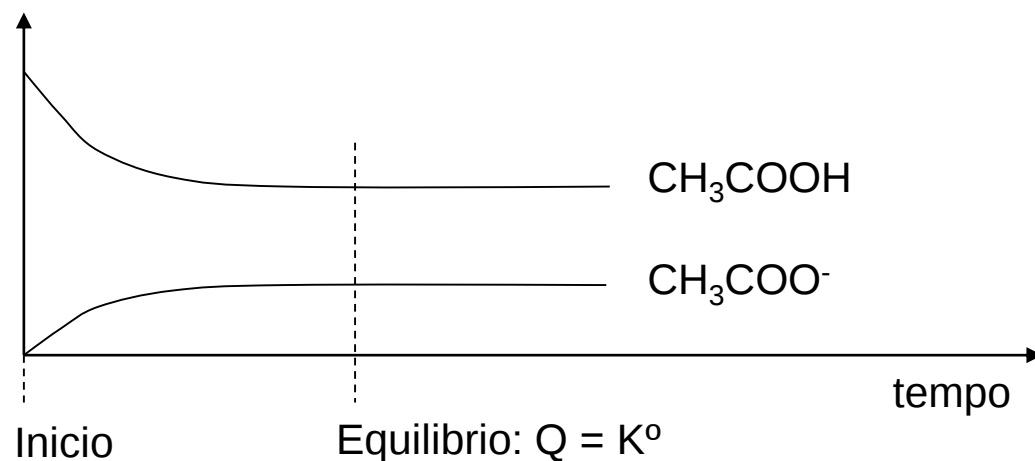
Avanço da reação: ΔG aumenta, até o equilíbrio: $\Delta G_{\text{eq}} = 0$

No equilíbrio, $Q = K^\circ$ **K° é a CONSTANTE termodinâmica da reação no equilíbrio**

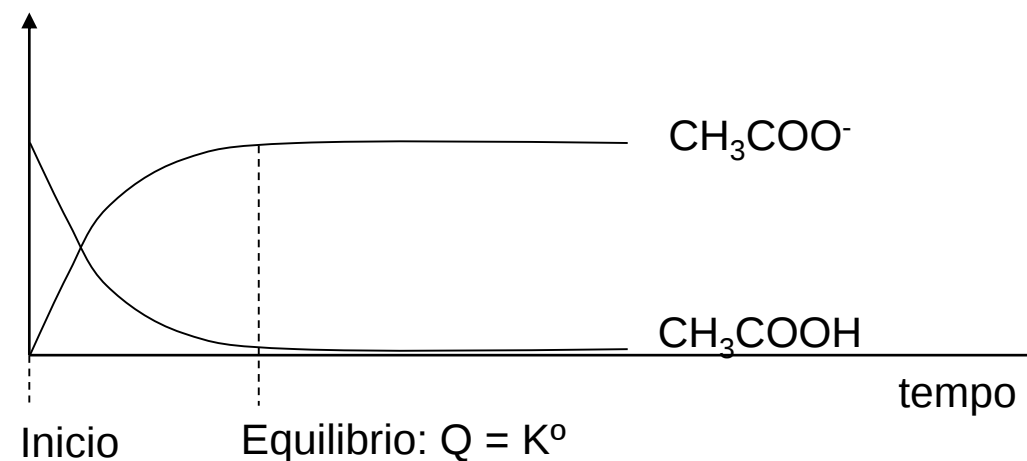
$$\Delta G_{\text{eq}} = 0 = \Delta G_R^0 + RT\ln(K^\circ);$$

$$\ln(K^\circ) = -\Delta G_R^0 / RT$$

Caso 1] Dissolução CH_3COOH



Caso 2] reação de neutralização



Se $K^\circ > 10^4$ (caso 2]), a reação é espontânea e quantitativa (1 mol de CH_3COOH gera 1 mol de CH_3COO^-)

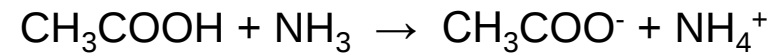
se $K^\circ < 1$ (caso 1]), a reação não é quantitativa, as concentrações finais não são conhecidas.

Variação de K° com a temperatura:

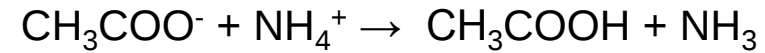
Equação de Van't Hoff ($T_2 > T_1$)

$$\ln(K^\circ_2/K^\circ_1) = (\Delta H^\circ_R / R) (1/T_1 - 1/T_2) \quad R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Cinética da reação no equilíbrio (caso 2]):



$$v_1 = k_1[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]$$



$$v_2 = k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]$$

LEI DA AÇÃO DA MASSA:

No equilíbrio, $v_1 = v_2$

$$K = ([\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{NH}_4^+]) / ([\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_3])$$

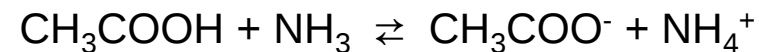
K depende do meio reacional e não somente da termodinâmica.

$$K = k_1/k_2$$

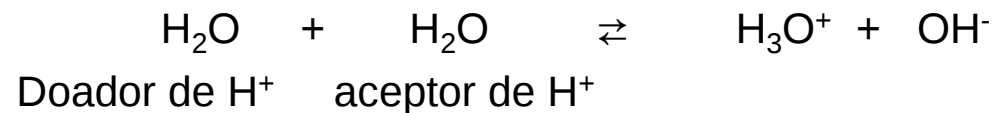
K deve ser usada para todos os cálculos de balanço de massa.

Reversibilidade do estado de equilíbrio:

A seta $\rightleftharpoons$ indica a mesma velocidade de ida/volta no equilíbrio



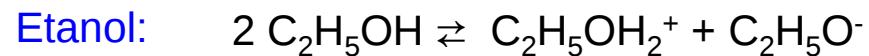
Autoprotólise da água:



Ação da massa: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ nas CNTP

$$\text{p}K_w = -\log(K_w) = 14$$

Solventes anfipróticos: -OH, -COOH, -NR₂H, -SH



Ação da massa: $K_{\text{et}} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 10^{-18,8}$ nas CNTP

$$\text{p}K_{\text{et}} = -\log(K_{\text{et}}) = 18,8$$

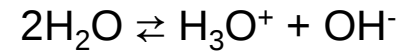
Variação do pK_w com T:

(Handbook of Chemistry
and Physics)

$t/^{\circ}\text{C}$	$-\log K_w$	
	H_2O	D_2O
0	14.938	15.972
5	14.727	15.743
10	14.528	15.527
15	14.340	15.324
20	14.163	15.132
25	13.995	14.951
30	13.836	14.779
35	13.685	14.616
40	13.542	14.462
45	13.405	14.316
50	13.275	14.176
55	13.152	14.044
60	13.034	13.918
65	12.921	13.798
70	12.814	13.683
75	12.712	13.574
80	12.613	13.470
85	12.520	13.371
90	12.428	13.276
95	12.345	13.186
100	12.265	13.099

Introdução aos balanços quantitativos

água pura:



1º) Ação da massa: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ eq.1

2º) Balanço de carga: $\Sigma(+) = \Sigma(-)$

Íons presentes: H_3O^+ , OH^-

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

Eqs 1+2:

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ M}$$

Como $I=0$ ($\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$),

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$$

Obs: na água pura, não há íons suficientes para o transporte da corrente (queda ohmica). Adiciona-se sais solúvel, o que modifica a atividade dos íons H_3O^+ e OH^- .

1.3. Comportamento não ideal de soluções

Força iônica

A força iônica é uma medida das forças eletrostáticas entre íons de uma solução.

$$I = 0,5 \sum (z_i^2 m_i)$$

z_i = carga do íon i

m_i = molalidade do íon i

Se $m_i = C_i$ = molaridade (solução de densidade 1), então

$$I = 0,5 \sum (z_i^2 m_i)$$

Cálculo de I para eletrólitos fortes:

Ex. Calcule I para uma solução de NaCl, de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e idem se fosse MgCl_2 .

Respt: $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $I = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Atividade de íons em solução aquosa

Desvio ao ideal:

μ_i = potencial químico do íon i

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{solução concentrada em íons}$$

Atividade do íon i: $a_i = \gamma_i m_i$ (adimensional)

γ_i = coeficiente de atividade de i

m_i = molalidade de i

Modelo de Debye-Hückel para calcular o coeficiente de atividade:

Para I baixa (até $10^{-3}M$)

$$\log(\gamma_i) = - A z_i^2 \sqrt{I}$$

Para I alta (até 0,1M)

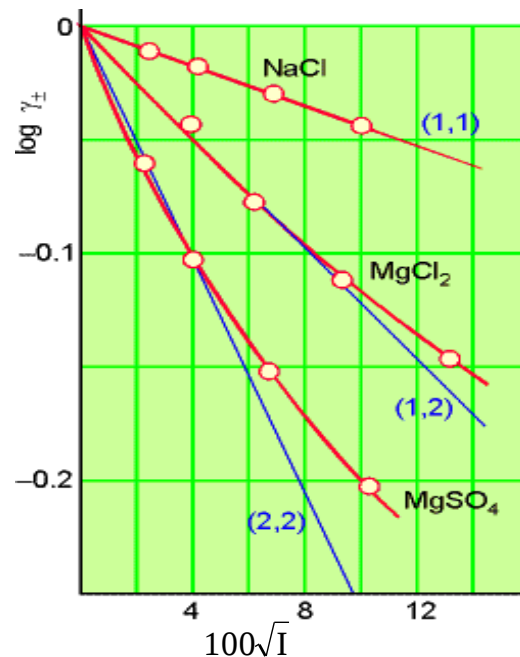
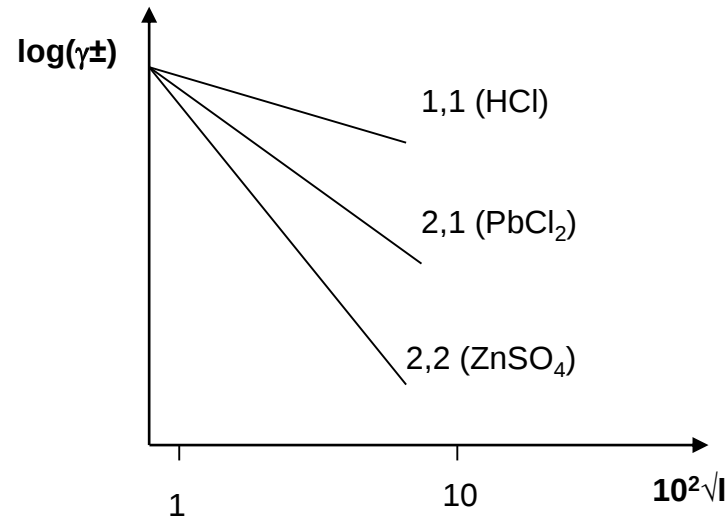
$$\log(\gamma_i) = - A z_i^2 \sqrt{I} / (1 + a_h B \sqrt{I})$$

a_h = raio do íon hidratado

Modelo de Davies para calcular o coeficiente de atividade:

Para I alta (acima de 0,1M) $\log(\gamma_i) = - A z_i^2 ((\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})) - 0,2 I)$

Variação do log do coeficiente de atividade médio em função de $\sqrt{I}$ para diferentes eletrólitos



Lei Limite de Debye-Hückel:

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A z^2 \sqrt{I}$$

$$\log(\gamma_{\pm}) = -0,51 z^2 \sqrt{I} \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$$

N_A = n° de Avogadro
 e_0 = carga (C)
 ε = cste dielétrica

$$A = [N_A e_0^2 / (4,606 \varepsilon RT)] \times B$$

Interação íon-íon

$$B = [8\pi N_A e_0^2 / (1000 \varepsilon kT)]^{0,5}$$

Movimento térmico

Lei de Debye-Hückel extendida (vermelho):

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A z^2 \sqrt{I} / (1 + a B \sqrt{I})$$

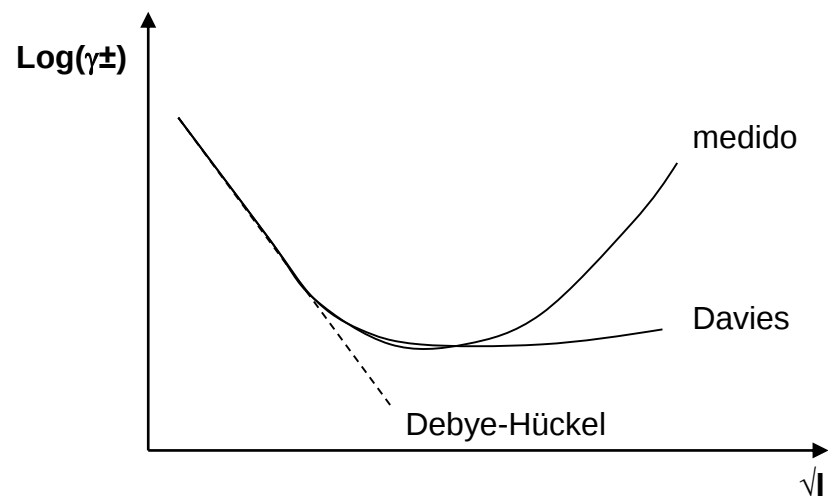
a = raio de hidratação dos íons

$B = 3,3$ a 25°C

— Lei de D.-H extendida

— Lei limite de D.-H

Variação do log do coeficiente de atividade médio em função de $\sqrt{I}$ em soluções concentradas

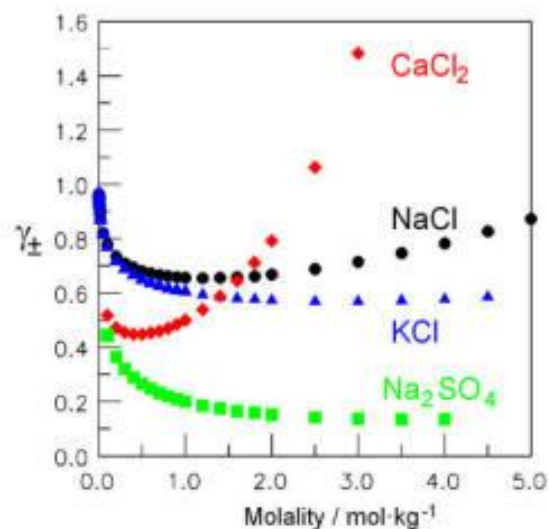


➤ **Equação de Davies (empírico):**

$$\log(\gamma_{\pm}) = -Az^2 \left[\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,2 I \right]$$

➤ **Efeito da solvatação ($I > 1$):**

$$\log(\gamma_{\pm}) = -Az^2 \sqrt{I} / (1 + aB\sqrt{I}) + RT \ln (n_{\text{H}_2\text{O}} \text{ solvatada} / n_{\text{H}_2\text{O}} \text{ livre})$$



Efeito da atividade nos equilíbrios:

Eletrólito fraco: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

$\Delta G = \Delta \mu$ (potencial químico), depende da atividade

$$\ln K^0 = -\Delta G^0 / RT$$

K^0 é a constante termodinâmica para $I=0$ (estado hipotético)

$$K^0 = a_A a_B / a_{AB} \quad a_{AB} = 1 \text{ (molécula)}$$

$$K^0 = (\gamma_A [A^+] \gamma_B [B^-] / [AB])$$

$$K^0 / (\gamma_A \gamma_B) = ([A^+] [B^-] / [AB])$$

Seja K , a constante para I qualquer

$$K = ([A^+] [B^-] / [AB])$$

$$K = K^0 / (\gamma_A \gamma_B)$$

Para γ inferior a 1 e $I < 2-3 \text{ mol L}^{-1}$, $K > K^0$

O equilíbrio se desloca para a direita, o eletrólito se dissocia mais.

II. Ácidos e Bases

II.1. Ácidos e bases fortes

II.2. Ácidos e bases fracos monopróticos: 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

II.1. Ácidos e bases fortes

balanços de carga e massa

- Conservação da massa: Concentração analítica = $\Sigma (C_i)$
para i espécies produzidas
- A solução é eletricamente neutra: $\Sigma z^+(C_+) = \Sigma z^-(C_-)$

Ácidos e bases fortes: são eletrólitos fortes que se dissociam totalmente

Consequencia (ácidos): $[H_3O^+] = \text{Concentração analítica do ácido, } C_a$
Mistura de ácidos fortes: $[H_3O^+] = \Sigma(C_a)$

Consequencia (bases): $[OH^-] = \text{Concentração analítica da base, } C_b$
Mistura de bases fortes: $[OH^-] = \Sigma(C_b)$

Cálculo da atividade de H_3O^+ e OH^- (ácidos e bases fortes)

1º) Calcular a força iônica da solução

(1) Ex. HCl 0,1M $I = 0,1\text{M}$

(2) Ex. HCl 0,1M+ NaCl 0,1M $I = 0,2\text{M}$

2º) Determinar o modelo matemático mais adequado para o coeficiente de atividade e calcular γ para cada íon (aqui: D-H).

Nos exercícios e provas, o modelo é dado.

(1) $\gamma_{\text{H}^+} = 0,826$ $\gamma_{\text{Cl}} = 0,754$

(2) $\gamma_{\text{H}^+} = 0,798$ $\gamma_{\text{Cl}} = 0,695$

3º) Aplica na equação da atividade

(1) $a_{\text{H}^+} = 8,3 \cdot 10^{-2}$ $a_{\text{Cl}} = 7,5 \cdot 10^{-2}$

(2) $a_{\text{H}^+} = 8,0 \cdot 10^{-2}$ $a_{\text{Cl}} = 0,14$

pH e pOH de ácidos fortes:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Para } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a$$

$$\text{Para } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq 1 \quad \text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{portanto} \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 + \log C_a$$

pOH e pH de Bases fortes:

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

$$\text{Para } \gamma_{\text{OH}^-} = 1, \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log C_b$$

$$\text{Para } \gamma_{\text{OH}^-} \neq 1, \quad \text{pOH} = -\log(a_{\text{OH}^-})$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_b$$

Ex. HCl 0,1 M + HNO₃ 0,1 M [H₃O⁺] = 0,2 M pH?

Rspt: I= 0,2M, $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,798$ (D-H), pH = 0,8

Ex: NaOH 1,00 M pH?

Rspt: I=1,00M, $\gamma_{\text{OH}^-} = 0,703$ (Davies), pOH= 0,153; pH=13,8

Soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes:

Quando a concentração analítica é próxima de 10^{-7}M : ex. $\text{HCl } 10^{-7}\text{M}$

1º) Ação da massa: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ eq.1

2º) Balanço de carga: Íons presentes: H_3O^+ , OH^- , Cl^-

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \text{eq.2}$$

2º) Balanço de massa: $[\text{Cl}^-] = C_a$ eq.3

Eqs 1+2+3:

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

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

Equação do segundo grau.

Como $I = 0$, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,92$