

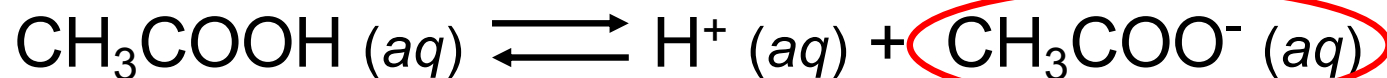
Equilíbrio ácido base

Efeito do íão comum

O **efeito do íão comum** é o desvio do equilíbrio causado pela adição de um composto que possui um íão comum à substância dissolvida.

A presença de um íão comum **suprime** a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca.

Considere uma mistura de CH_3COONa (electrólito forte) e CH_3COOH (ácido fraco).



íão
comum



Equilíbrio ácido base

Efeito do ião comum

Considere uma mistura do sal NaA com o ácido fraco HA.



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

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

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

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

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

Equação de
Henderson-Hasselbalch

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

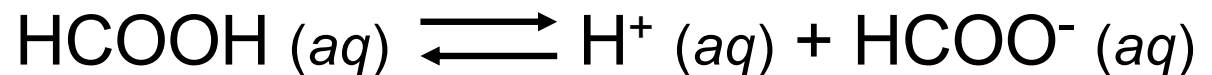
$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Equilíbrio ácido base

Efeito do ião comum

Qual é o pH de uma solução contendo 0.30 M HCOOH e 0.52 M de HCOOK? $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$

Mistura de um ácido fraco com a sua base conjugada (sol. tampão)



| | | | |
|----------------|------------|------|------------|
| Início (M) | 0.30 | 0.00 | 0.52 |
| Equilíbrio (M) | $0.30 - x$ | x | $0.52 + x$ |

Efeito do ião comum

$$0.30 - x \approx 0.30$$

$$0.52 + x \approx 0.52$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

Concentrações
iniciais de
ác/base
conjugada

$$\text{HCOOH} \quad \text{p}K_a = 3.74$$

$$\text{pH} = 3.74 + \log \frac{[0.52]}{[0.30]} = 3.98$$

Equilíbrio ácido base

Soluções Tampão

Uma ***solução tampão*** é uma solução de:

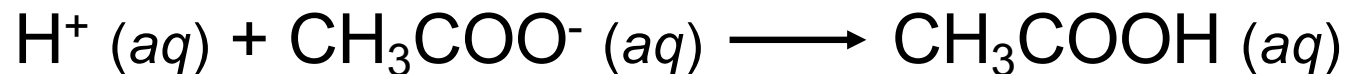
- um ácido fraco ou uma base fraca e
- um sal do ácido fraco ou da base fraca

Ambos têm de estar presentes!

Uma solução tampão tem a possibilidade de resistir a variações de pH após a adição de pequenas quantidades de ácido ou base.

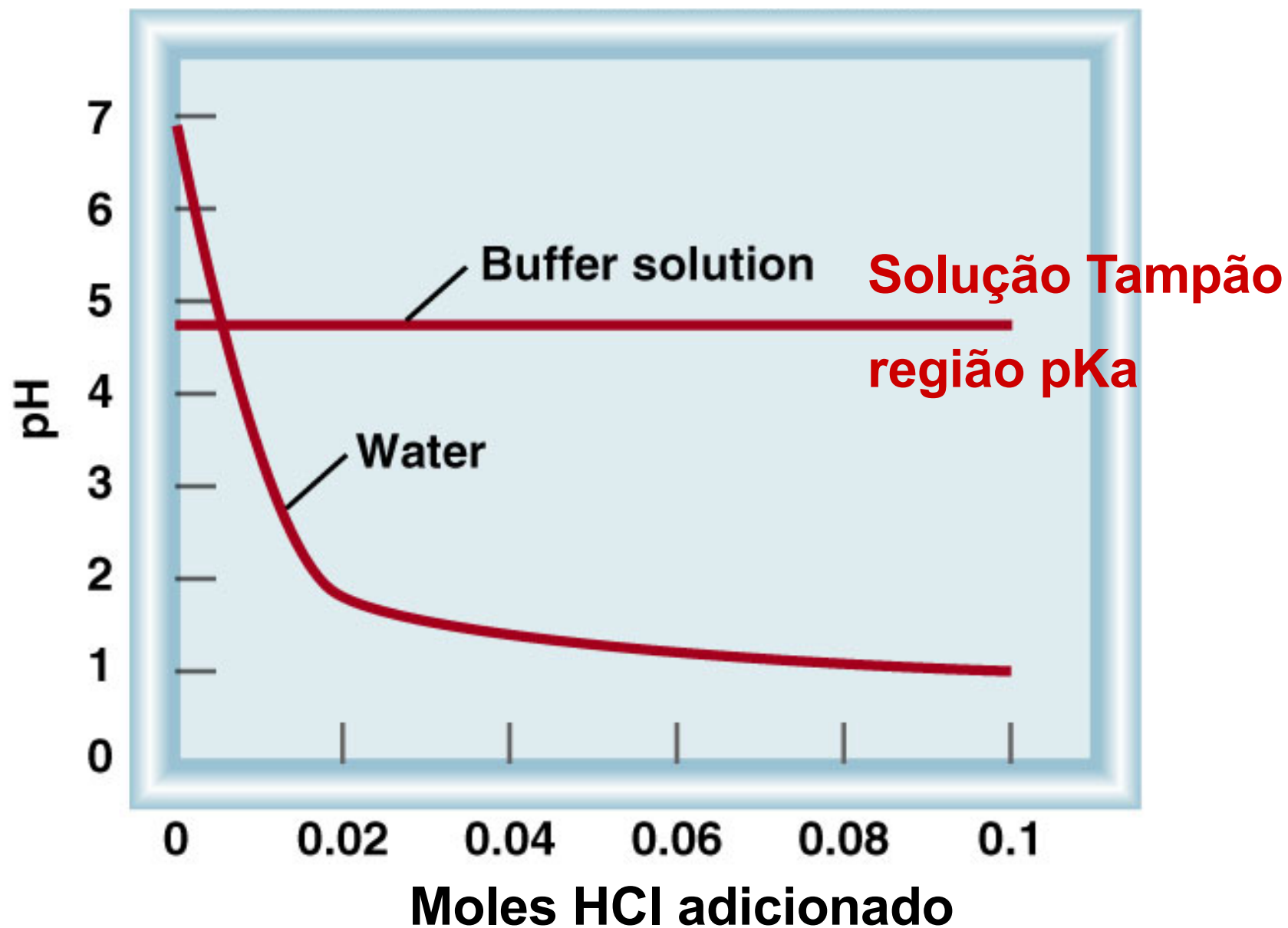
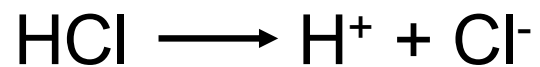
Considere uma mistura equimolar de CH_3COOH e CH_3COONa

Adição de ácido forte



Adição de base forte





Equilíbrio ácido base

Soluções Tampão

Qual dos seguintes sistemas é um sistema tampão? (a) KF/HF
(b) KBr/HBr, (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$

(a) HF é um ácido fraco e F^- é a sua base conjugada

Solução tampão

(b) HBr é um ácido forte

Não é uma solução tampão

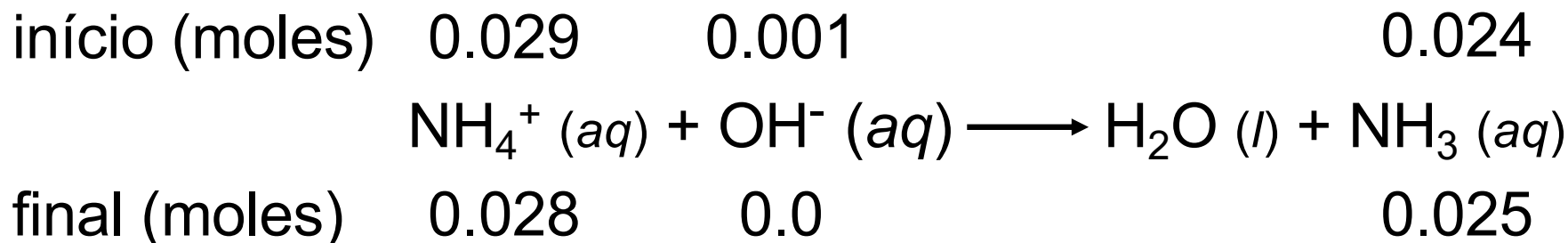
(c) CO_3^{2-} é uma base fraca e HCO_3^- é o seu ácido conjugado

Solução tampão

Calcule o pH do sistema tampão 0.30 M NH₃/0.36 M NH₄Cl. Qual será o pH depois da adição de 20.0 mL de NaOH 0.050 M a 80.0 mL da solução tampão? $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9.25}$



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{p}K_a = 9.25 \quad \text{pH} = 9.25 + \log \frac{[0.30]}{[0.36]} = 9.17$$



$$\text{volume final} = 80.0 \text{ mL} + 20.0 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.028}{0.10} \quad [\text{NH}_3] = \frac{0.025}{0.10} \quad \text{pH} = 9.25 + \log \frac{[0.25]}{[0.28]} = 9.20$$

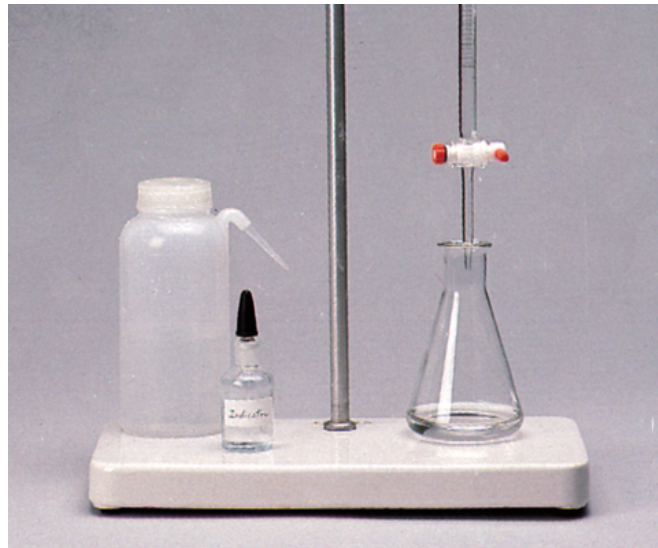
Equilíbrio ácido base

Titulações

Numa **titulação** uma solução de concentração rigorosamente conhecida é adicionada gradualmente a outra solução de concentração desconhecida até a reacção química entre as duas soluções estar completa.

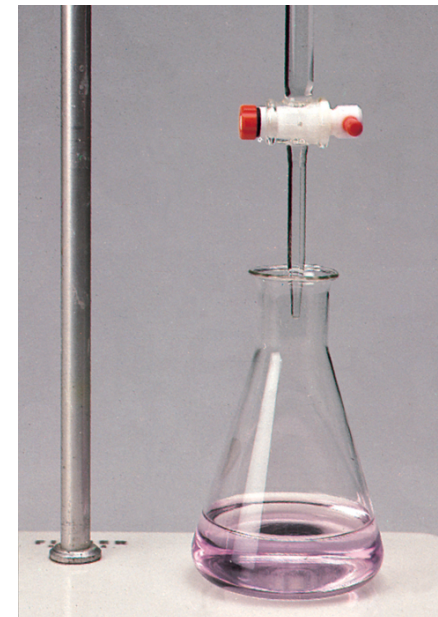
Ponto de equivalência – é o ponto no qual a reacção está completa

Indicador – é uma substância que muda de cor no (ou perto do) ponto de equivalência



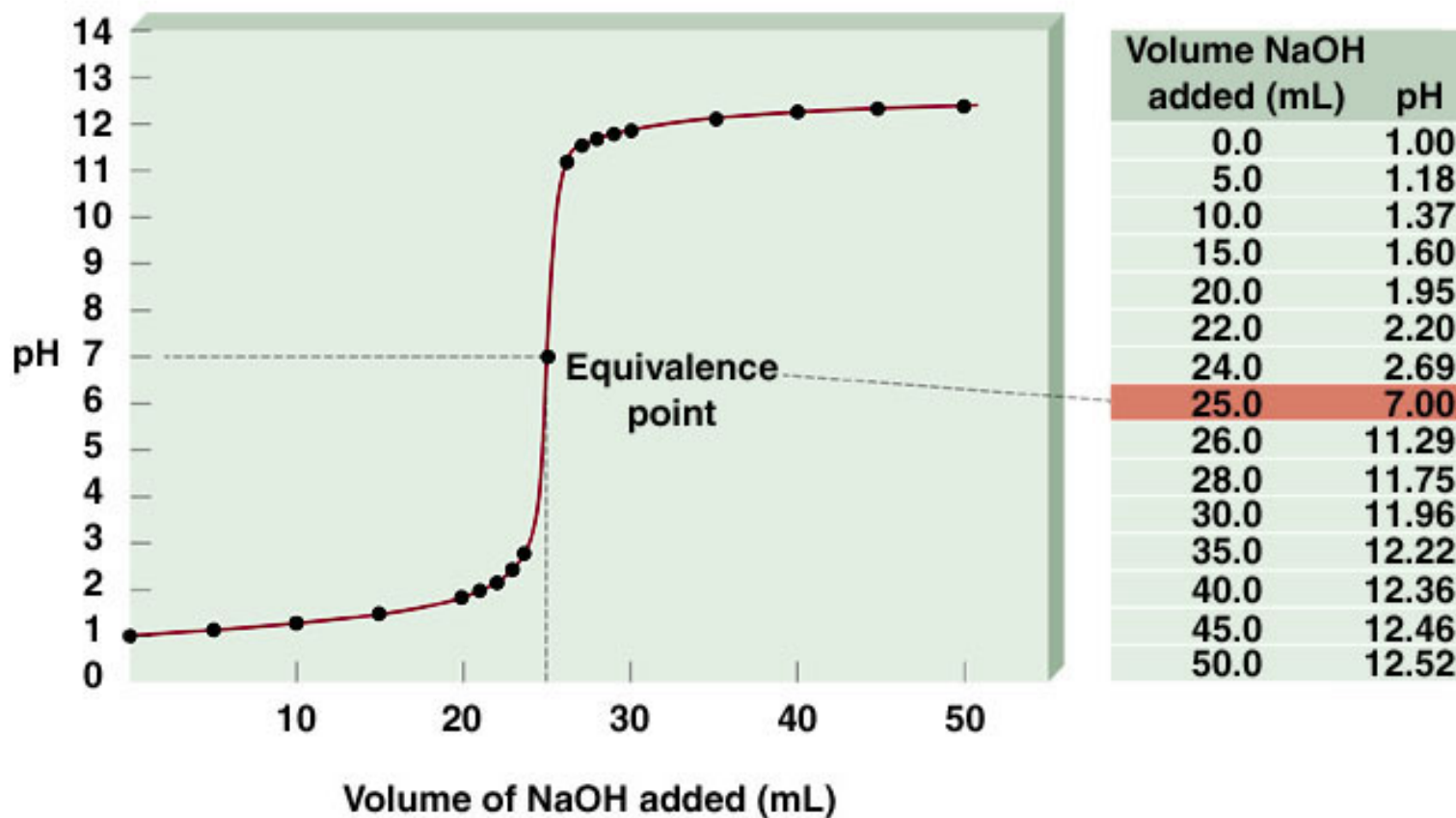
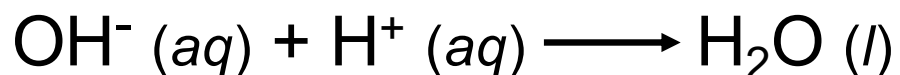
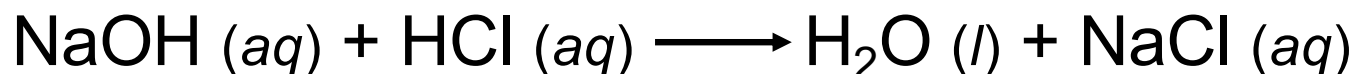
Adição lenta de base ao
ácido desconhecido
até...

o indicador mudar de cor
(rosa)



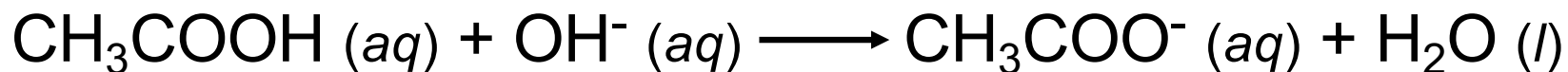
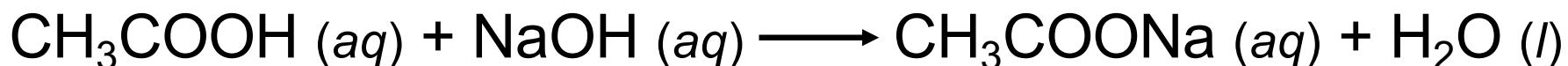
Equilíbrio ácido base

Titulações ácido forte/base forte

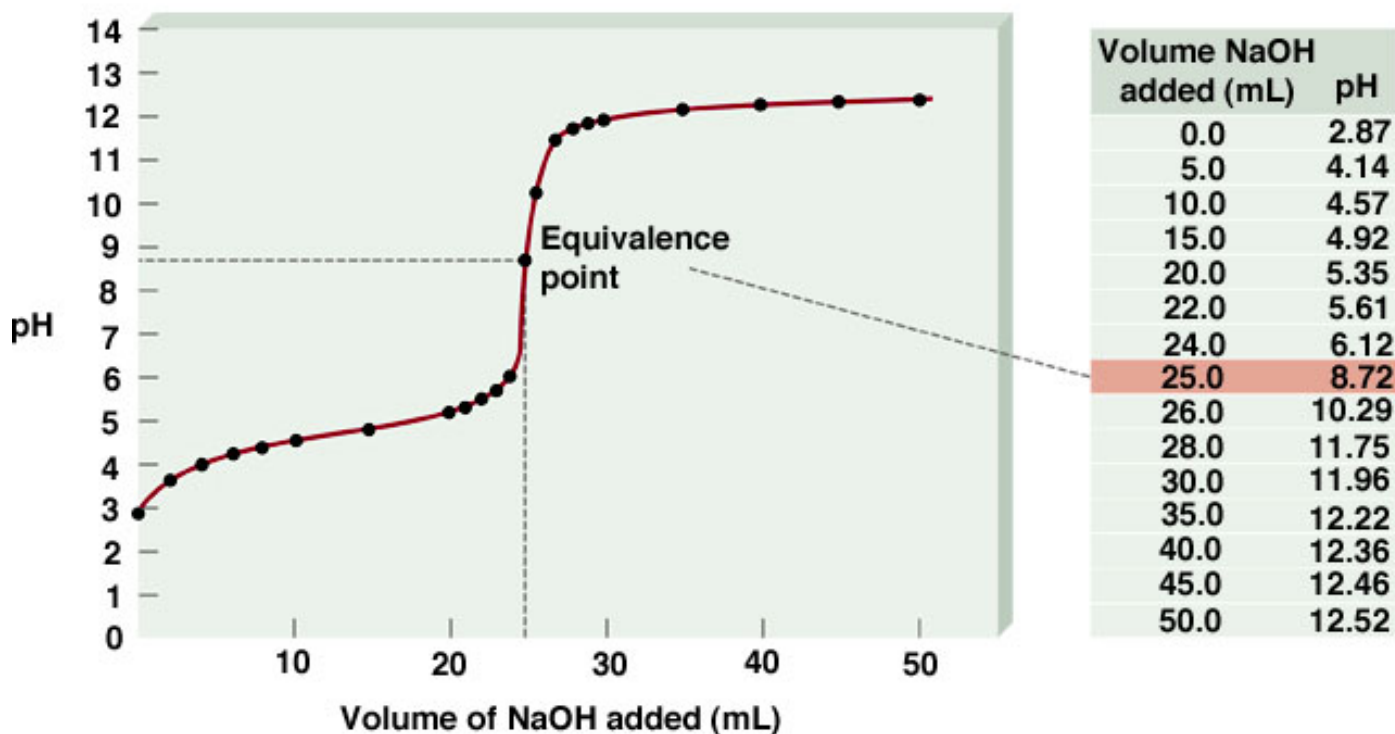
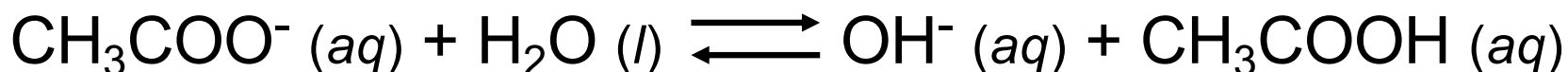


Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte



No ponto de equivalência ($\text{pH} > 7$):



Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte

V_{HA} = volume do ácido a titular;
 V_B = volume base adicionado;
 $V_T = V_{HA} + V_B$

Balanco de massas:
 $[HA]_0 = [A^-] + [HA]$

Balanco de cargas:
 $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$

Equilíbrios:
 $K_w = [H^+][OH^-]$

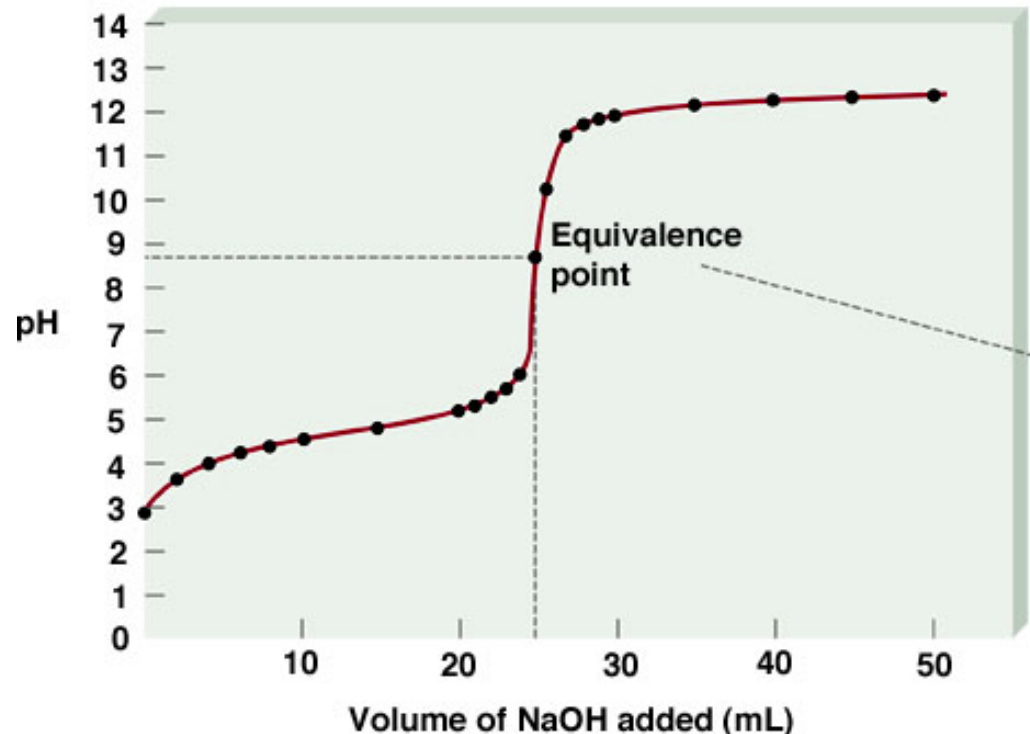
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Aproximações:

HA é um ácido fraco logo
HA é mais abundante que A^- em solução

Quando HA está presente fornece iões H^+ em quantidade muito superior àquela que vem da autoprotólise da H_2O

Quando predomina um excesso de base, os iões OH^- por ela fornecidos dominam sobre aqueles que possam vir da autoprotólise da H_2O



Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte

Antes de começar a titulação:

HA é um ácido fraco logo HA é mais abundante que A^- em solução

Quando HA está presente fornece iões H^+ em quantidade muito superior àquela que vem da autoprotólise da H_2O

Balanço de massas:

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

$$[HA]_0 = [HA]_t = C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]_0}$$

$$[HA] = [HA]_0 - [A^-] \approx [HA]_0$$

Balanço de cargas:

solução
ácido fraco

$$[H^+] = \sqrt{K_a[HA]_0} = \sqrt{K_a C_{HA}}$$

$$[H^+] = [A^-]$$

$$pH = 1/2pK_a - 1/2\log [HA]_0$$

Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte

Antes do ponto de equivalência:

Após a adição de alguma base, a concentração de A^- é predominantemente devida à reacção:



$[A^-]$ = concentração devida à reacção de HA com o titulante = $[B]V_B/V_T$
(despreza-se a contribuição da dissociação de HA)

$[HA]$ = n° de moléculas restantes – n° de moléculas convertidas em sal =
 $=([HA]_0 V_{HA}/V_T) - ([B]V_B/V_T)$

$$K_a = \frac{[H^+] [A^-]}{[HA]} \rightleftharpoons \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{Solução tampão}$$

Com $[A^-]$ e $[HA]$ calculados pelas expressões anteriores

Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte

Antes do ponto de equivalência, no ponto de meia titulação (quando volume de base = metade V_{pe}) :

Quando as concentrações de ácido e base conjugada são iguais:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$

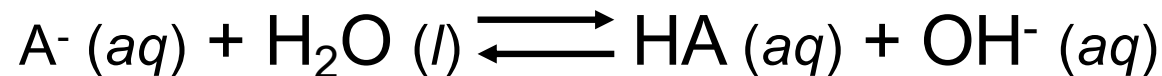
Deste modo o $\text{p}K_a$ pode ser obtido através de uma leitura directa do pH da mistura

Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte

No ponto de equivalência:

$[H^+]$ deve-se à influência de $[OH^-]$ no equilíbrio de autoprotólise da água e os íons $[OH^-]$ devem-se à transferência da H_2O para A^- :



$[A^-]$ = proveniente da neutralização de HA, uma vez que a contribuição do equilíbrio anterior deverá ser muito pequena

$$[A^-] = ([HA]_0 V_{HA} / V_T) - ([B] V_B / V_T)$$

A contribuição da autoprotólise da água para $[OH^-]$ deverá ser muito pequena quando comparada com o equilíbrio anterior, pelo que $[HA] = [OH^-]$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} \Leftrightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b [A^-]} \quad \text{sol. base fraca}$$

$$\dots \text{e como } K_a K_b = K_w \quad pH = 1/2 pK_a + 1/2 pK_w + 1/2 \log[A^-]$$

Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte

Após o ponto de equivalência:

O pH é determinado pela **base forte adicionada em excesso** (após o ponto de equivalência).

$$[\text{OH}^-] = ([\text{B}]V_{\text{B}} / V_{\text{T}}) - ([\text{HA}]_0 V_{\text{HA}} / V_{\text{T}})$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{w}} / [\text{OH}^-] \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{w}} + \log[\text{OH}^-]$$

V_{HA} = volume do ácido a titular

V_{B} = volume base adicionado

$$V_{\text{T}} = V_{\text{HA}} + V_{\text{B}}$$

Equilíbrio ácido base

Titulações ácido fraco/base forte

**[OH⁻] base adicionada
depois do p.e.**

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log[\text{OH}^-]$$

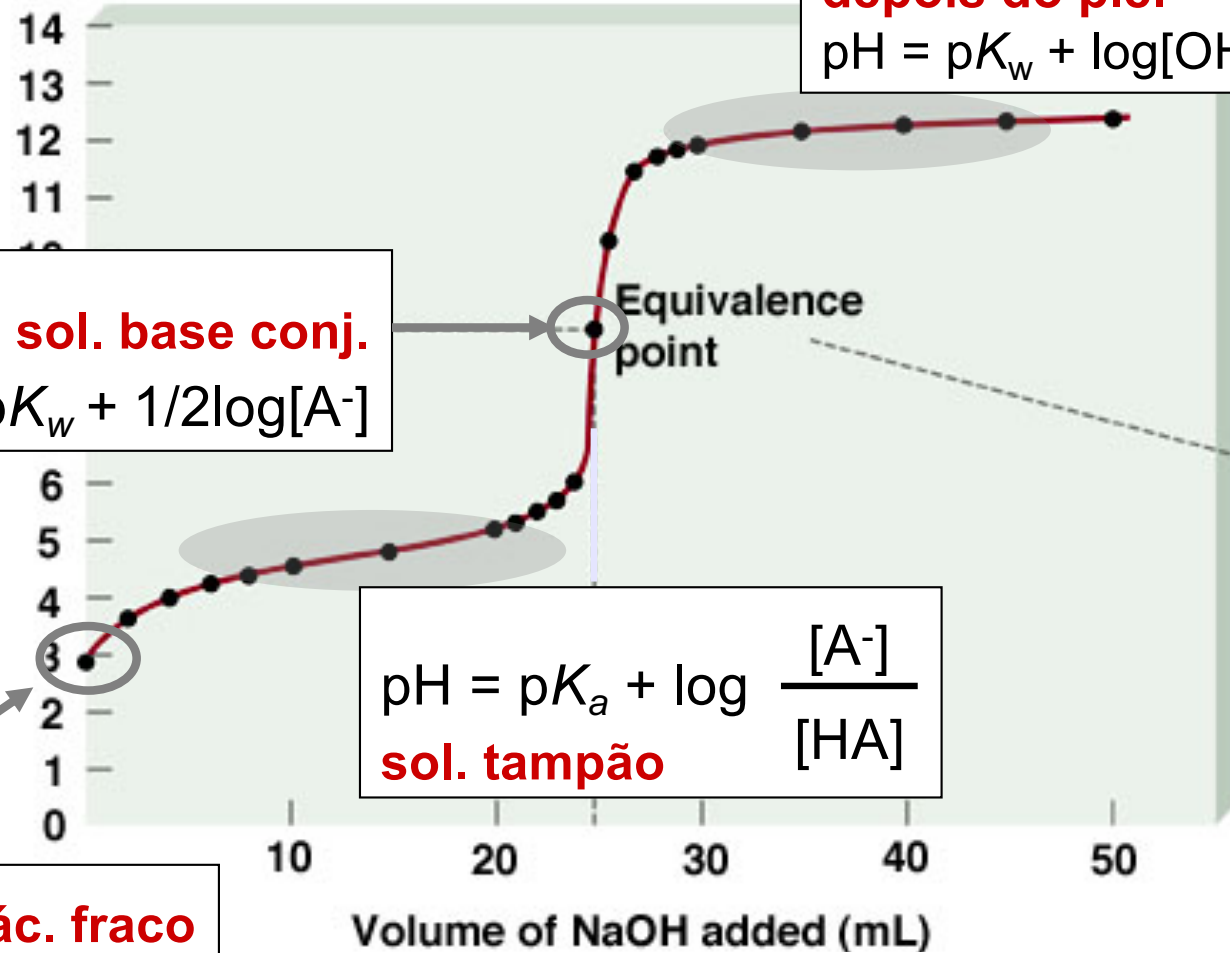
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b [\text{A}^-]} \quad \text{sol. base conj.}$$
$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_a + 1/2\text{p}K_w + 1/2\log[\text{A}^-]$$

Equivalence
point

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

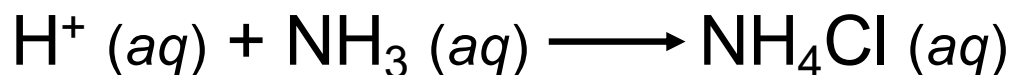
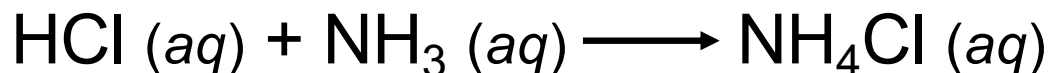
sol. tampão

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a [\text{HA}]_0} \quad \text{sol. ác. fraco}$$
$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_a - 1/2\log[\text{HA}]_0$$

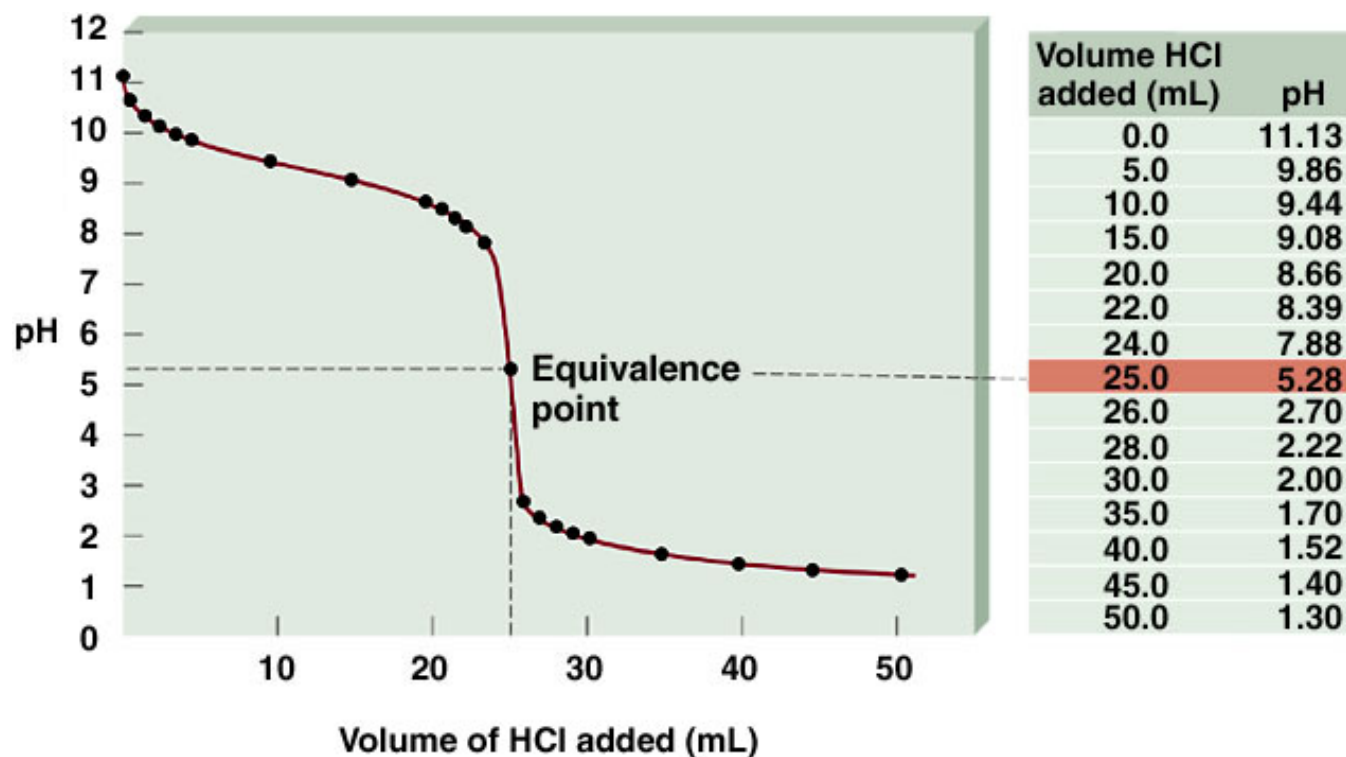
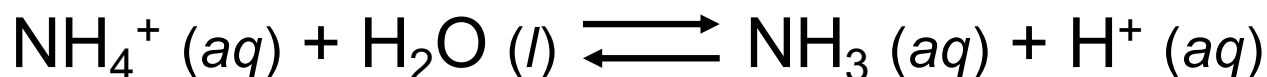


Equilíbrio ácido base

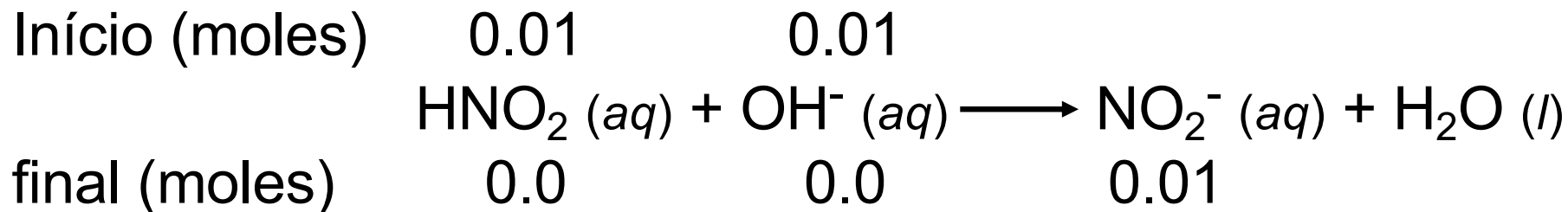
Titulações ácido forte/base fraca



No ponto de equivalência ($\text{pH} < 7$):



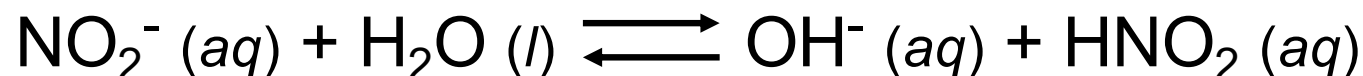
100 mL de HNO_2 0.10 M são titulados com uma solução de NaOH 0.10 M. Qual é o pH no ponto de equivalência?



Volume final = 200 ml

No p.e. pH de sol. base fraca

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{0.01}{0.200} = 0.05 \text{ M}$$



| | | | |
|----------------|------------|------|------|
| Início (M) | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Equilíbrio (M) | $0.05 - x$ | x | x |

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{x^2}{0.05-x} = 2.2 \times 10^{-11} \quad \text{pOH} = 5.98$$

$$0.05 - x \approx 0.05 \quad x \approx 1.05 \times 10^{-6} = [\text{OH}^-] \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.02$$

Equilíbrio ácido base

Indicadores ácido base



$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10 \quad \text{Predomina a cor do ácido (HIn)}$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 10 \quad \text{Predomina a cor da base (In}^-)$$

TABLE 16.1

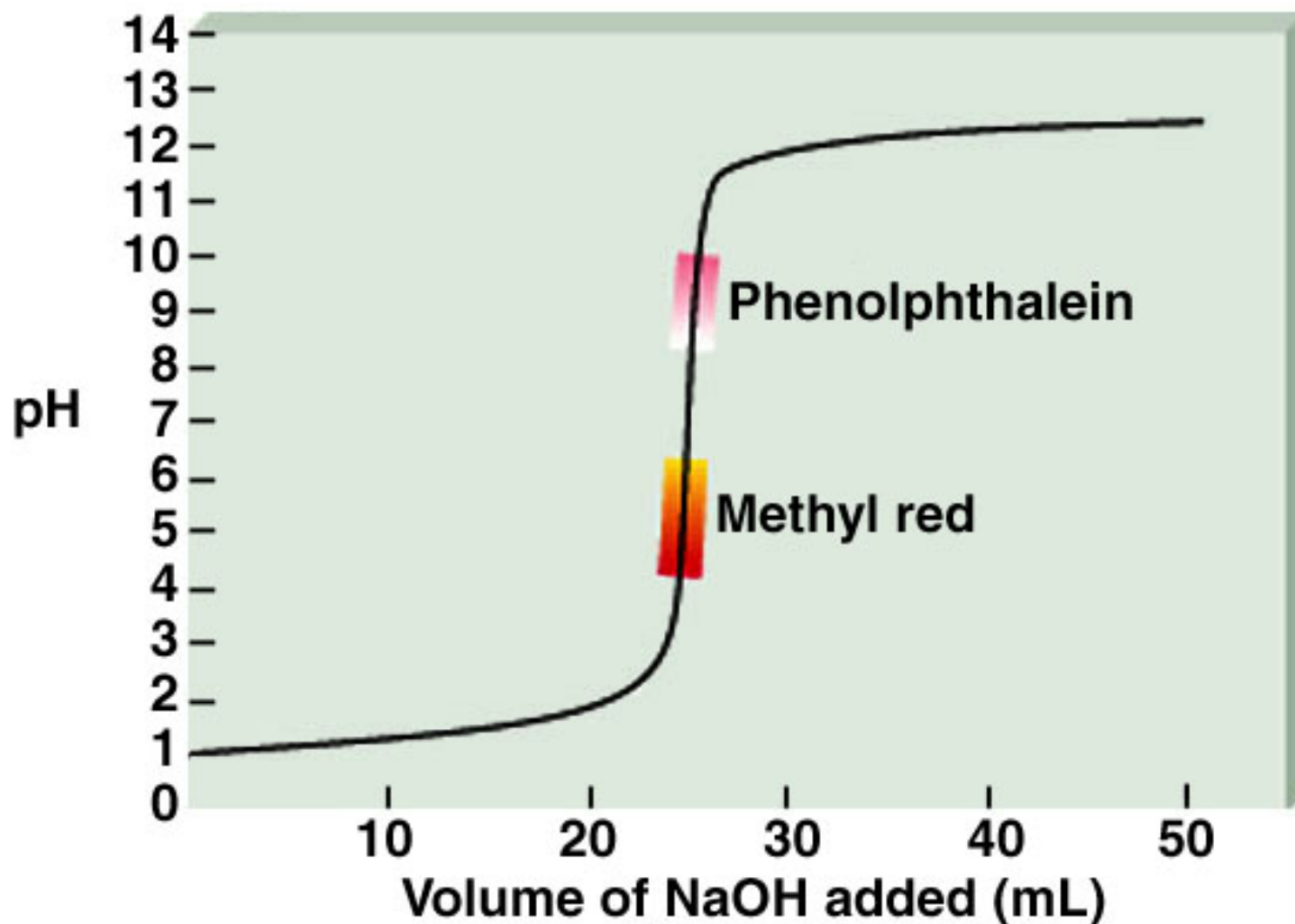
Some Common Acid-Base Indicators

| Indicator | Color | | pH Range* |
|-------------------|-----------|---------------|-----------|
| | In Acid | In Base | |
| Thymol blue | Red | Yellow | 1.2–2.8 |
| Bromophenol blue | Yellow | Bluish purple | 3.0–4.6 |
| Methyl orange | Orange | Yellow | 3.1–4.4 |
| Methyl red | Red | Yellow | 4.2–6.3 |
| Chlorophenol blue | Yellow | Red | 4.8–6.4 |
| Bromothymol blue | Yellow | Blue | 6.0–7.6 |
| Cresol red | Yellow | Red | 7.2–8.8 |
| Phenolphthalein | Colorless | Reddish pink | 8.3–10.0 |

* The pH range is defined as the range over which the indicator changes from the acid color to the base color.

Equilíbrio ácido base

Titulação de um ácido forte com base forte



Equilíbrio ácido base

Indicadores ácido base

Que indicador(es) escolheria para a titulação de HNO_2 com KOH ?

Ácido fraco titulado com base forte.

No ponto de equivalência, base conjugada de ácido fraco.

No ponto de equivalência, $\text{pH} > 7$

Vermelho de cresol ou fenolftaleína

TABLE 16.1

Some Common Acid-Base Indicators

| Indicator | Color | | pH Range* |
|-------------------|-----------|---------------|-----------|
| | In Acid | In Base | |
| Thymol blue | Red | Yellow | 1.2–2.8 |
| Bromophenol blue | Yellow | Bluish purple | 3.0–4.6 |
| Methyl orange | Orange | Yellow | 3.1–4.4 |
| Methyl red | Red | Yellow | 4.2–6.3 |
| Chlorophenol blue | Yellow | Red | 4.8–6.4 |
| Bromothymol blue | Yellow | Blue | 6.0–7.6 |
| Cresol red | Yellow | Red | 7.2–8.8 |
| Phenolphthalein | Colorless | Reddish pink | 8.3–10.0 |