

## EQUILÍBRIO IÔNICO

### Equilíbrio Iônico da água – 5

#### Cálculos de pH – (4)

- Diluição de um ácido forte
- Mistura de ácidos fortes
- Mistura de um ácido forte e um ácido fraco
- Mistura de dois ácidos fracos
- Cálculo do pH do HCl  $10^{-8}$  M
- pH de um indicador

Complemento 1: Balanço de cargas

Complemento 2: Balanço de massas

PROFESSOR: THÉ

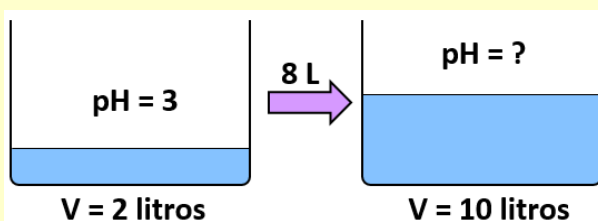
LIÇÃO: 106

## Equilíbrio Iônico da Água - 5

### a) Diluição de um ácido forte

#### EXEMPLO – 1

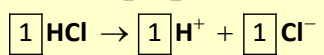
Há 2 litros de solução de HCl cujo pH é 3, adicionam-se 8 litros de  $H_2O$ . Qual o novo pH?



#### RESOLUÇÃO

##### 1) Solução I

$$pH = 3 \therefore [H^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$1 \text{ mol} \text{ — } 1 \text{ mol}$$

$$x \text{ — } 10^{-3} \text{ mol} \therefore x = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

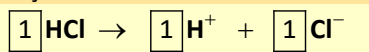
$$[HCl]_{\text{solução I}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

##### 2) Diluição

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$(10^{-3})(2) = (M_2)(10) \therefore M_2 = 0,2 \cdot 10^{-3}$$

##### 3) Solução II



$$0,2 \cdot 10^{-3} \quad 0,2 \cdot 10^{-3} \quad 0,2 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -(\log 0,2 \cdot 10^{-3}) = 3,7$$

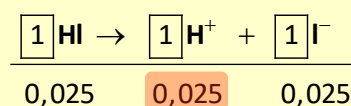
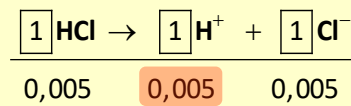
### b) Mistura de ácidos fortes

#### EXEMPLO – 2

Qual o pH de uma solução constituída por HCl  $0,005 \text{ mol/L}$  e HI  $0,025 \text{ mol/L}$ .

#### RESOLUÇÃO

Em 1 litro de solução:



Concentração total de íons  $H^+$

$$[H^+] = 0,005 + 0,025 = 0,030 = 0,03$$

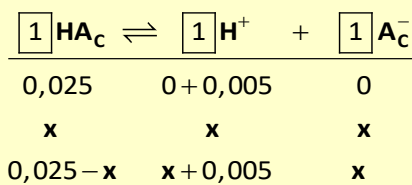
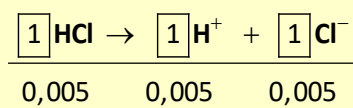
$$pH = -(\log 3 \cdot 10^{-2}) = 1,52$$

### c) Mistura de um ácido forte e um ácido fraco

#### EXEMPLO – 3

Qual o pH de uma solução constituída por HCl  $0,005 \text{ mol/L}$  e ácido acético  $0,025 \text{ mol/L}$  ( $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$ )

#### RESOLUÇÃO



$$K_a = \frac{[H^+][A_c^-]}{[HA_c]}$$

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{(x + 0,005)(x)}{(0,025 - x)} \therefore x = 10^{-4}$$

$$[H^+] = 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-3} \approx [H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$$

A concentração de  $H^+$  total é praticamente igual a concentração de  $H^+$  no ácido forte.

$$pH = -(\log 5 \cdot 10^{-3}) = -(0,7 - 3) \therefore pH = 2,3$$

#### d) Mistura de dois ácidos fracos

##### EXEMPLO – 4

Calcular o pH da solução formada pelos ácidos acético fórmico.

$$\text{HA}_c = 0,1 \text{ M} \left( K_1 = 2 \cdot 10^{-5} \right)$$

$$\text{HFor} = 0,1 \text{ M} \left( K_2 = 2 \cdot 10^{-4} \right)$$

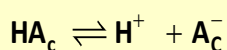
##### RESOLUÇÃO

|   | $\text{HA}_c \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}_c^-$ |       |
|---|--|-------|
| I | 0,1  | 0     |
| R | -x   | +x    |
| E | 0,1 - x  | x + y |

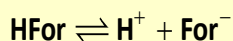
$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{(x+y)(x)}{0,1-x}$$

|   | $\text{HFor} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{For}^-$ |       |
|---|--|-------|
| I | 0,1  | 0     |
| R | y  | y     |
| E | 0,1 - y  | x + y |

$$2 \cdot 10^{-4} = \frac{(x+y)(y)}{0,1-y}$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_c^-]}{[\text{HA}_c]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{For}^-]}{[\text{HFor}]}$$

1) Balanço da carga

$$[\text{H}^+] = [\text{A}_c^-] + [\text{For}^-]$$

2) Das constantes de equilíbrio tiram-se  $[\text{A}_c^-]$  e  $[\text{For}^-]$ .

$$[\text{A}_c^-] = \frac{K_1 [\text{HA}_c]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{For}^-] = \frac{K_2 [\text{HFor}]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 [\text{HA}_c]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 [\text{HFor}]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_1 [\text{HA}_c] + K_2 [\text{HFor}]$$

$$[\text{H}^+]^2 = (2 \cdot 10^{-5})(0,1) + (2 \cdot 10^{-4})(0,1)$$

$$[\text{H}^+]^2 = 2 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 2 \cdot 10^{-6} + 20 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{22 \cdot 10^{-6}} \rightarrow [\text{H}^+] = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -(\log 4,7 \cdot 10^{-3}) = -(0,67 - 3) = 2,33$$

OBS.: Se fosse considerado apenas o ácido mais forte, teríamos:

|   | $\text{HFor} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{For}^-$ |   |
|---|--|---|
| I | 0,1  | 0 |
| R | x  | x |
| E | 0,1 - x  | x |

$$2 \cdot 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0,1-x}$$

$$x^2 = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 1,41 \cdot 10^{-2,5} \therefore \text{pH} = 2,35$$

Observar: a diferença é quase nenhuma.

#### e) Cálculo de pH do HCl $10^{-8} \text{ M}$

A concentração de  $\text{H}^+$  proveniente do HCl é da ordem da concentração  $\text{H}^+$  da água pura.

| $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ |           |           |
|---|-----------|-----------|
| $10^{-8}$   | $10^{-8}$ | $10^{-8}$ |

Então no equilíbrio da água temos:

| $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ |               |   |
|--|---------------|---|
| x  | $x + 10^{-8}$ | x |

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

$$10^{-14} = (x + 10^{-8})(x)$$

$$10^{-14} = x^2 + 10^{-8}x$$

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

$$x = \frac{-(10^{-8}) \pm \sqrt{(10^{-8})^2 - 4(1)(-10^{-14})}}{2(1)}$$

$$x = \frac{-(10^{-8}) \pm \sqrt{10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

$$x = \frac{-(10^{-8}) \pm \sqrt{10^{-16} + 400 \cdot 10^{-16}}}{2}$$

$$x = \frac{-(10^{-8}) \pm \sqrt{401 \cdot 10^{-16}}}{2} = \frac{-10^{-8} \pm 20,0 \cdot 10^{-8}}{2}$$

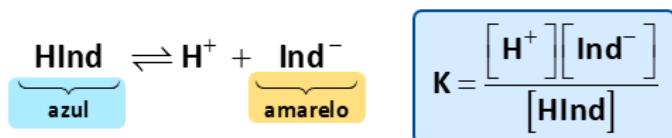
$$x = \frac{19 \cdot 10^{-8}}{2} = 9,5 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = x + 10^{-8} = 9,5 \cdot 10^{-8} + 10^{-8} = 10,5 \cdot 10^{-8}$$

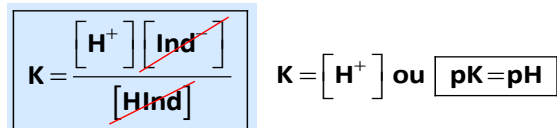
$$\text{pH} = -(\log 10,5 \cdot 10^{-8}) = -(1,02 - 8) = 6,98$$

### f) Indicador

É um ácido fraco ou uma base fraca, que na forma associada ele tem uma cor, e na forma dissociada outra cor.



Existe uma situação onde  $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$

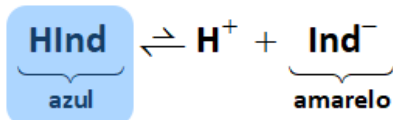


Por exemplo, se  $K = 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 5$  ocorre a viragem do indicador.



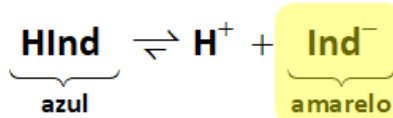
**Aumenta a intensidade do azul.**

**$\text{pH} < 5 \rightarrow$  meio mais ácido**



**Aumenta a intensidade do amarelo.**

**$\text{pH} > 5 \rightarrow$  meio menos ácido**



**pH = 6**

**pH = 5 (pH de viragem)**

**pH = 4**

**FAIXA DE VIRAGEM**

#### OBSERVAÇÃO:

A adição do indicador à solução praticamente não altera significativamente a concentração total de íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  porque são sempre ácidos ou bases fracos, além de serem usados em pequenas quantidades.

### COMPLEMENTO

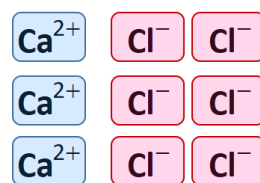
Muitos equilíbrios químicos apresentam tantas incógnitas que apenas a expressão da constante de equilíbrio não permite a determinação dessas incógnitas. Percebeu-se então que era possível estabelecer-se mais equações que são:

Balanco de carga elétrica e balanço de massa ou balanço material.

#### Balanco de Cargas

A) Uma fórmula que se ioniza (ou dissocia) apresenta o mesmo número de cargas positivas e negativas, porque as substâncias são neutras.

#### 3 fórmulas de $\text{Ca}^{2+} \text{Cl}_2^-$

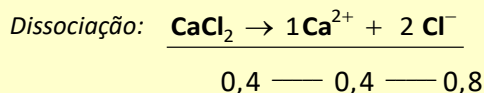


$$3(+2) = +6 \quad 6(-1) = -6$$

**NUMA SOLUÇÃO, O NÚMERO DE MOLS POR LITRO DE CARGAS POSITIVAS É IGUAL AO DE NEGATIVAS**

#### EXEMPLO – 1

Solução 0,4 molar de  $\text{CaCl}_2$



Cargas positivas:  $0,4 \text{ mol/L de íons } \text{Ca}^{2+}$

$$[0,4](+2) = 0,8 \text{ mol/L}$$

Cargas negativas:  $0,8 \text{ mol/L de íons } \text{Cl}^-$

$$[0,8](-1) = -0,8 \text{ mol/L}$$

A indicação do sinal é dispensável

Simplificadamente:  $2 [\text{Ca}^{2+}] = 1 [\text{Cl}^-]$

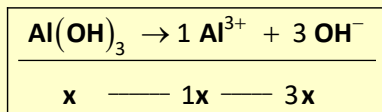
$$2(0,4) = 1(0,8)$$
$$(0,8) = (0,8)$$

**EXEMPLO – 2**

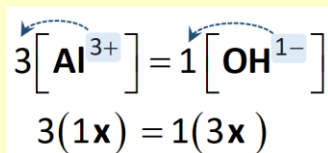
Qual a equação do balanço de carga numa solução de  $\text{Al}^{3+}(\text{OH}^-)_3$ ?

**RESOLUÇÃO**

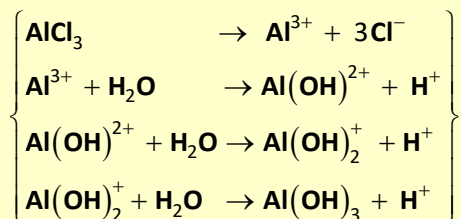
1) Dissociação de x mols de  $\text{Al}(\text{OH})_3$



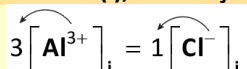
2) Balanço de carga:

**EXEMPLO – 3**

Qual equação das cargas para  $\text{AlCl}_3$ , dadas as reações:

**RESOLUÇÃO**

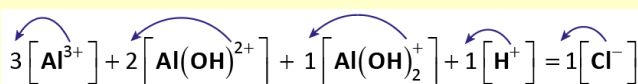
1) No início (i), o balanço de cargas é:



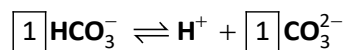
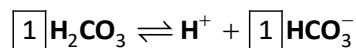
2) O íon cloreto,  $\text{Cl}^-$ , não sofre hidrólise, por isso sua concentração inicial é a mesma do início até o fim.

3) O íon alumínio se hidrolisa em etapas, então, uma parte do  $[\text{Al}^{3+}]$  se transforma em  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  que por sua vez, uma parte se transforma em  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  que por sua vez, uma parte se transforma em  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

4) Finalmente o total de cargas positivas será igual à soma de cada espécie que sobrou sem transformar em outra.

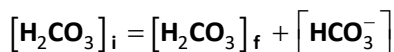


Espécies iônicas ou moleculares que produzem reações consecutivas.

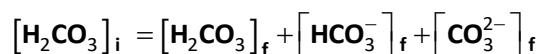
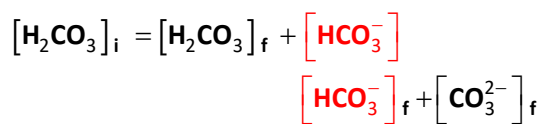


Acompanhando o **carbono**, observou-se na primeira reação que uma parte de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se transforma em  $\text{HCO}_3^-$  (restando ainda um pouco de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).

$$[X]_i = \text{concentração inicial} \quad [X]_f = \text{concentração final}$$



Agora parte do  $\text{HCO}_3^-$  (da primeira reação) se transforma em  $\text{CO}_3^{2-}$  (na segunda reação).



O carbono original está (*no final*) espalhado por três

fórmulas:  $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$ .