

Química das soluções

Profa. Denise Lowinshon
denise.lowinsohn@ufjf.edu.br
<http://www.ufjf.br/nupis>

Equilíbrio ácido base

Bibliografia

Brown, LeMay e Bursten, Química - A ciência central, 9ª edição, Editora Pearson – Prentice Hall, 2005.

A. Vogel, Química Analítica Qualitativa, Mestre Jou, 5ª edição, 1981.

Daniel C. Harris, Análise Química Quantitativa, Editora LTC, 5ª edição, 2001.

Skoog, West, Holler e Crouch, Fundamentos de Química Analítica Thomson, 2006

Equilíbrio ácido-base

O comportamento dos ácidos e das bases é muito importante em todas as áreas da Química e em outras áreas das ciências.

Processos industriais,
Laboratoriais e
Biológicos

Efeito do pH - O pH do meio é um parâmetro extremamente importante para muitas reações em Química Analítica.

Ácidos e bases: uma breve revisão

Ácido: gosto azedo e causa mudança de cor em pigmentos.

Base: gosto amargo e sensação escorregadia.

Arrhenius: Em meio aquoso, ácidos são definidos como substâncias que aumentam a $[H^+]$ e bases aumentam a $[OH^-]$

Ácidos = substâncias que produzem íons H_3O^+ (H^+), quando dissolvidos em água

Bases = substâncias que produzem íons OH^- , ao serem dissolvidos em água

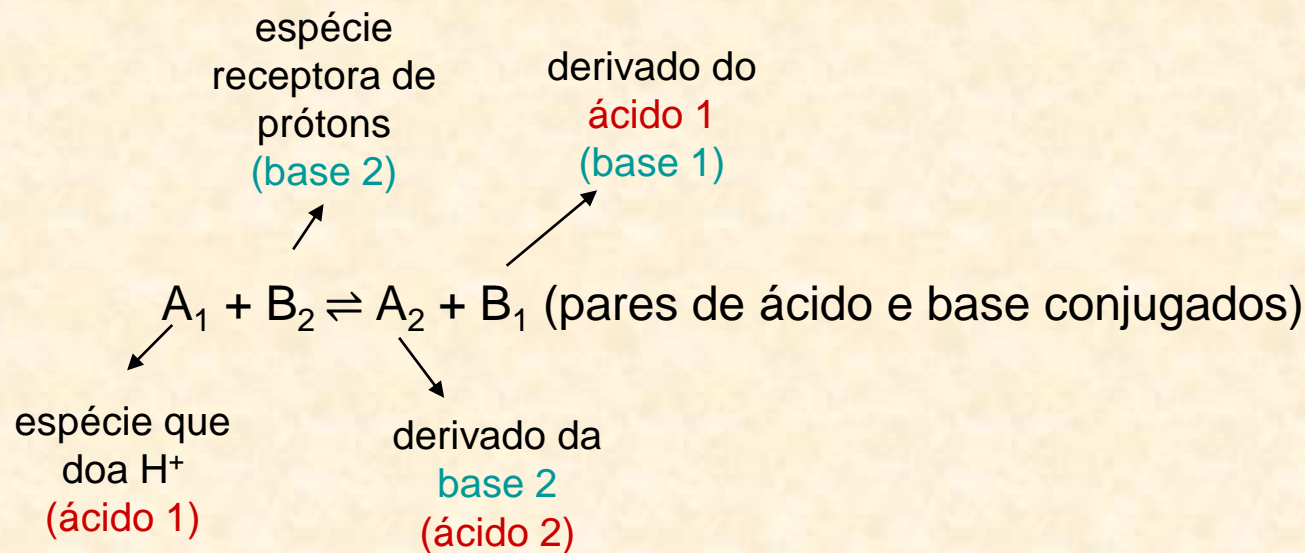
Arrhenius: ácido + base \rightarrow sal + água.

Problema: a definição se aplica a soluções aquosas.

Teoria de Brønsted-Lowry

Brønsted-Lowry: ácido - doador de próton e base - receptor de próton

Transferência do íon "H⁺" entre duas substâncias



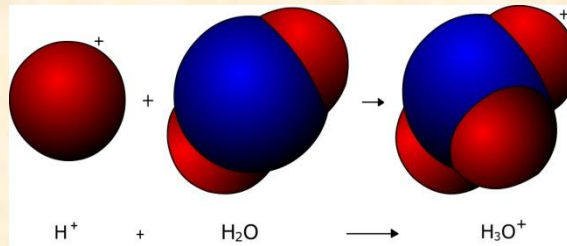
Ácido conjugado: é a espécie formada quando a base aceita um próton.

Base conjugada: é a espécie formada quando o ácido perde um próton.

Conceito mais utilizado em Química Analítica.

O íon H^+ em água

- O íon H^+ é um próton sem elétrons.
- Em água, o $H^+(aq)$ forma aglomerados.
- O íon H^+ interage com os pares de elétrons não ligantes das moléculas da H_2O para formar os íons de hidrogênio hidratados: **íon hidrônio**
- O aglomerado mais simples é formado pela interação de um próton com uma molécula de H_2O .



- Geralmente usamos $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ de maneira intercambiável.

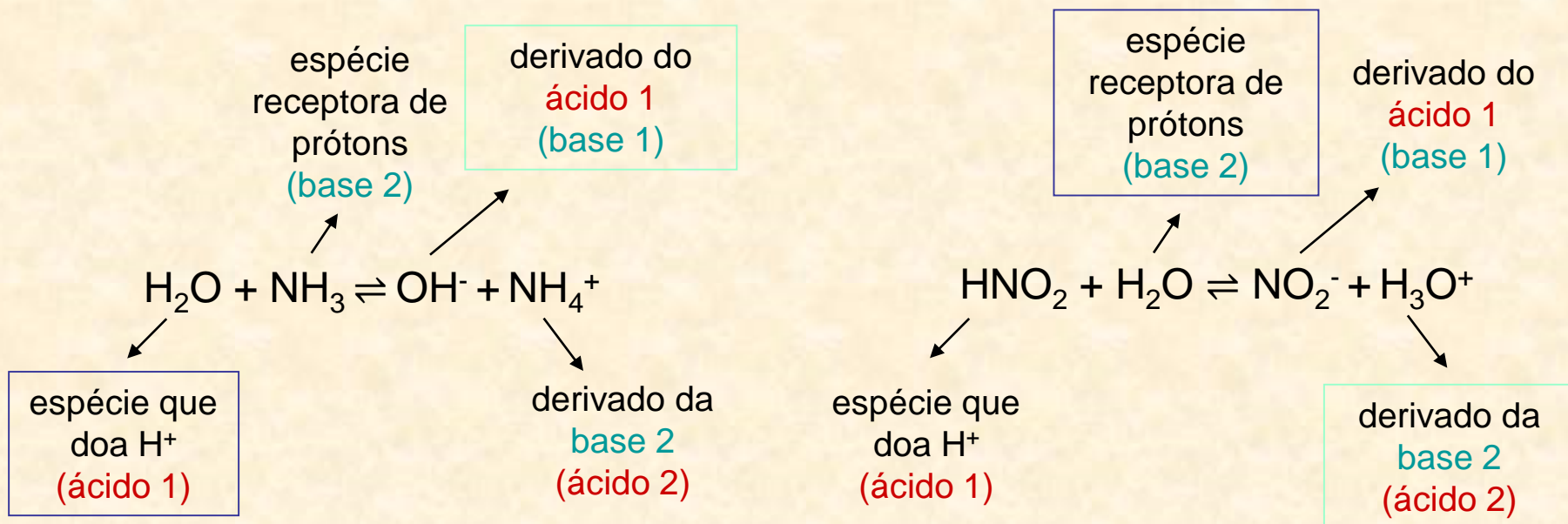
Teoria de Brønsted-Lowry

Ácidos: podem ser moléculas não carregadas (HCl), ânions (HSO_4^-), cátions (NH_4^+)

Bases: podem ser moléculas não carregadas (NH_3), ânions (Cl^-)

Substâncias **Anfóteras:** comportamento como ácidos ou como bases (H_2O)

Exemplos:



Forças relativas de ácidos e bases

- Quanto mais forte é o ácido, mais fraca é a base conjugada.
- O H^+ é o ácido mais forte que pode existir no equilíbrio em solução aquosa.
- O OH^- é a base mais forte que pode existir no equilíbrio em solução aquosa.

	ÁCIDO	BASE		
100% ionizado em H_2O	Forte	HCl	Cl^-	Desprezível
		H_2SO_4	HSO_4^-	
		HNO_3	NO_3^-	
	$H_3O^+(aq)$	H_2O		
Força ácida aumenta ↑	Fraco	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Fraco
		H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	
		HF	F^-	
		$HC_2H_3O_2$	$C_2H_3O_2^-$	
		H_2CO_3	HCO_3^-	
		H_2S	HS^-	
		$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	
		NH_4^+	NH_3	
		HCO_3^-	CO_3^{2-}	
		HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
	H_2O	OH^-		
Desprezível	Desprezível	OH^-	O^{2-}	Forte
		H_2	H^-	
		CH_4	CH_3^-	
				100% protonado em H_2O

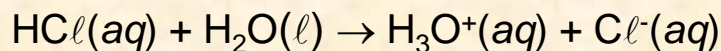
Força básica aumenta ↓

Ácidos e bases fortes e fracas

Ácidos

Fortes → são completamente dissociados (ex: HCl , HNO_3)

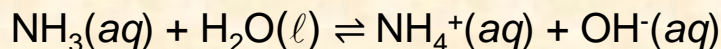
Fracos → são pouco dissociados (ex: H_3PO_4 , CH_3COOH)



Bases

Fortes → são completamente dissociados (ex: NaOH)

Fracos → são pouco dissociados (ex: NH_3)



As substâncias com *acidez desprezível* são aquelas como o CH_4 , que contém hidrogênio, mas não demonstram qualquer comportamento ácido em água. Suas bases conjugadas são fortes, reagindo completamente, abstraindo prótons das moléculas de água para formar íons OH^- .

Substâncias anfipróticas

Substâncias que possuem ambas propriedades ácidas e básicas. Podem se comportar como ácido ou com base dependendo do meio.

Ex.: H_2PO_4^- , HCO_3^- , H_2O

Solventes anfipróticos: solventes que dependendo do meio apresentam comportamento ácido ou básico.

Solvente prótico: solvente que apresenta H^+ reativo.

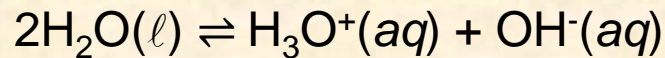
Todo solvente prótico sofre *auto protólise* .

Solvente aprótico: solvente que não apresenta H^+ reativo.

Auto protólise ou **auto ionização:** reação espontânea entre moléculas de uma mesma substância para formar par de íons.

Produto iônico da água

Dois pesquisadores (1894) descobriram que mesmo a água mais bem purificada ainda possui condutividade. A água deve, portanto, estar ionizada segundo a equação:



A 25°C

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K_{eq}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

A concentração da água em soluções aquosas diluídas é enorme quando comparada com a concentração de íons de H^+ e OH^- .

CONSTANTE

auto ionização da água

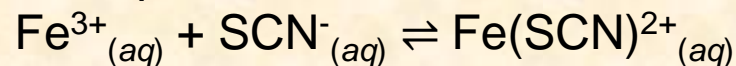
Teoria de Lewis

Ácido = receptor de par de elétrons

Base = doador de par de elétrons

Ácidos e bases de Lewis não necessitam conter prótons.


Exemplo:



Ácido de Lewis:
recebe par de elétrons

Base de Lewis:
doa par de elétrons

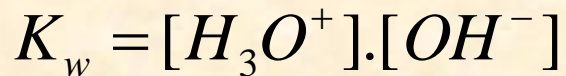
A definição de Lewis é a definição mais geral de ácidos e bases.



Escala de pH \rightarrow $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Na maioria das soluções a $[\text{H}^+(\text{aq})]$ é bem pequena.

SÖRENSEN estabeleceu, em 1909, a atual escala de pH, baseada no valor da constante de dissociação ou auto-protonação da água



$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14 (25^\circ \text{C})$$

Solução neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

Solução ácida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e
 $[\text{OH}^-] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

Solução alcalina: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e
 $[\text{OH}^-] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

- A maioria dos valores de pH e de pOH está entre 0 e 14.
- Não há limites teóricos nos valores de pH ou de pOH. (por exemplo, o pH de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ é -0,301.)

	[H ⁺] (mol/L)	pH	pOH	[OH ⁻] (mol/L)
	1 (1×10 ⁻⁰)	0,0	14,0	1×10 ⁻¹⁴
Mais ácido ↑	1×10 ⁻¹	1,0	13,0	1×10 ⁻¹³
Suco gástrico -----	1×10 ⁻²	2,0	12,0	1×10 ⁻¹²
Suco de limão -----	1×10 ⁻³	3,0	11,0	1×10 ⁻¹¹
Refrigerante do tipo cola, vinagre -----	1×10 ⁻⁴	4,0	10,0	1×10 ⁻¹⁰
Vinho -----	1×10 ⁻⁵	5,0	9,0	1×10 ⁻⁹
Tomates -----	1×10 ⁻⁶	6,0	8,0	1×10 ⁻⁸
Banana -----	1×10 ⁻⁷	7,0	7,0	1×10 ⁻⁷
Café -----	1×10 ⁻⁸	8,0	6,0	1×10 ⁻⁶
Chuva -----	1×10 ⁻⁹	9,0	5,0	1×10 ⁻⁵
Saliva -----	1×10 ⁻¹⁰	10,0	4,0	1×10 ⁻⁴
Leite -----	1×10 ⁻¹¹	11,0	3,0	1×10 ⁻³
Sangue humano, lágrimas	1×10 ⁻¹²	12,0	2,0	1×10 ⁻²
Clara de ovos, água do mar	1×10 ⁻¹³	13,0	1,0	1×10 ⁻¹
Bicarbonato de sódio -----	1×10 ⁻¹⁴	14,0	0,0	1 (1×10 ⁻⁰)
Borax -----				
Leite de magnésia -----				
Água de cal -----				
Amônia doméstica -----				
Alvejante doméstico -----				
NaOH, 0,1 mol/L -----				
Mais básico ↓				

Praticando.....

Calcule a concentração de H^+ e o pH em:

- a) Uma solução na qual $[OH^-] = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$
- b) Uma solução na qual $[OH^-] = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$

Indique se a solução é ácida, básica ou neutra.

Em uma amostra de suco de limão $[H^+] = 3,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Qual é o pH?

Uma solução para limpar janelas comumente disponível tem $[H^+] = 5,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

Qual é o pH?

Uma amostra de suco de maçã que foi espremido recentemente tem pH de 3,76.

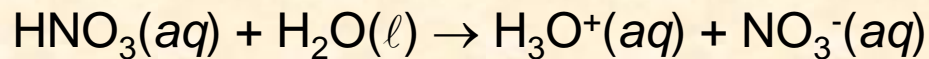
Calcule $[H^+]$.

Uma solução formada pela dissolução de um comprimido antiácido tem pH de 9,18.

Calcule $[H^+]$.

Ácidos fortes

- Os ácidos comuns mais fortes são HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , e H_2SO_4 .
- Ácidos fortes são eletrólitos fortes.
- Todos os ácidos fortes encontram-se completamente dissociados em solução aquosa. Não restam moléculas do ácido não dissociadas. O equilíbrio da reação está totalmente deslocado no sentido dos produtos:



Cálculo do pH de uma solução de ácido forte de concentração $0,010 \text{ mol L}^{-1}$

[] → A concentração expressa entre colchetes representa a concentração (mol L^{-1}) no equilíbrio da solução.

C_a → Concentração analítica, representa a quantidade real de uma substância adicionada em um determinado solvente para formar uma solução de concentração conhecida “ C_a ”.

	$\text{HNO}_3(aq)$	→	$\text{H}^+(aq)$	+	$\text{NO}_3^-(aq)$
Inicial	$0,010 \text{ mol L}^{-1}$		-		-
Equilíbrio	-		$0,010 \text{ mol L}^{-1}$		$0,010 \text{ mol L}^{-1}$

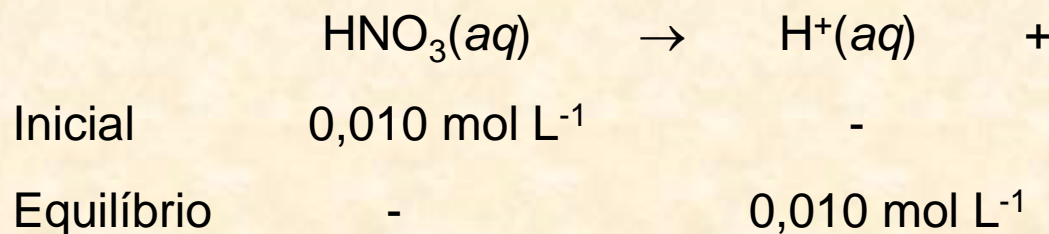
$C_{a_{\text{HNO}_3}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ → quantidade total de HNO_3 presente na solução

Concentrações no equilíbrio: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{NO}_3^-] = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ → desprezando auto ionização da H_2O

Cálculo do pH de uma solução de ácido forte de concentração $0,010 \text{ mol L}^{-1}$

[] → A concentração expressa entre colchetes representa a concentração (mol L^{-1}) no equilíbrio da solução.

Ca → Concentração analítica, representa a quantidade real de uma substância adicionada em um determinado solvente para formar uma solução de concentração conhecida “Ca”.



$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{NO}_3^-] = C_{a\text{HNO}_3} \\ \text{pH} &= -\log(\text{Ca}) = -\log 0,010 \\ \text{pH} &= 2,0 \end{aligned}$$

$C_{a\text{HNO}_3} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ → quantidade total de HNO_3 presente na solução

Concentrações no equilíbrio: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{NO}_3^-] = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ → desprezando auto ionização da H_2O

Praticando.....

Qual é o pH de uma solução de $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 ?

Uma solução aquosa de HNO_3 tem pH de 2,34. Qual é a concentração do ácido?

Uma solução de HNO_3 foi preparada a partir de 0,85 mL do ácido concentrado em 250 mL de água destilada. Qual é o pH da solução preparada sabendo-se que o ácido concentrado tem 69,5% m/m e densidade $1,40 \text{ g cm}^{-3}$. (P. M. = 63 g mol^{-1})

Qual é a $[\text{H}^+]$ e pH de cada uma das seguintes soluções?

- 0,0020 mols de HCl em 500 mL de solução
- 0,15g de HNO_3 (P.M. = 63 g mol^{-1}) em 300 mL de solução
- 10,0 mL de HCl 15 mol L^{-1} em 750 mL de solução

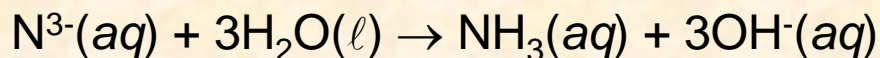
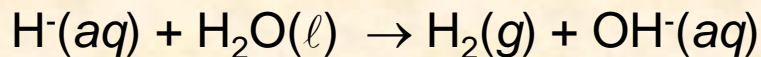
Bases fortes

- A maioria dos hidróxidos iônicos são bases fortes (por exemplo, NaOH, KOH, e Ca(OH)₂).

- As bases fortes são eletrólitos fortes e dissociam-se completamente em solução.

- Para um hidróxido ser uma base, ele deve ser solúvel.

- As bases não têm que conter o íon OH⁻:



Cálculo do pH de uma solução de base forte

	$\text{NaOH}(aq)$	\rightarrow	$\text{Na}^+(aq)$	$+$	$\text{OH}^-(aq)$
Inicial	0,010 mol L ⁻¹		-		-
Equilíbrio	-		0,010 mol L ⁻¹		0,010 mol L ⁻¹

$C_{\text{NaOH}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow$ quantidade total de NaOH presente na solução

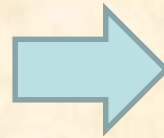
Concentrações no equilíbrio: $[\text{Na}^+] \cong [\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow$ desprezando auto ionização da H₂O

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}}$$

$$\text{pOH} = -\log(C) = -\log 0,010$$

$$\text{pOH} = 2,0$$



$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$14 = \text{pH} + 2,0$$

$$\text{pH} = 12,0$$

Praticando.....

Calcule o pH de:

- a) Uma solução de $0,028 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH
- b) Uma solução de $0,0011 \text{ mol L}^{-1}$ de Ca(OH)_2

Calcule a concentração de uma solução de:

- a) KOH para a qual o pH é 11,89
- b) Ca(OH)_2 para a qual o pH é 11,68

Considerações

Se a concentração do ácido forte (C_a) ou da base forte (C_b) for:

1) $C_a \geq 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ - **Cálculo simplificado:**

$\text{pH} = -\log C_a$ (ácido forte) ou $\text{pOH} = -\log C_b$ (base forte)

2) $C_a \leq 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ - **Equilíbrio da auto ionização da água.**

3) $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \leq C_a \leq 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ – Efeito da auto ionização do solvente e do ácido ou da base são comparáveis – **cálculo sistemático**