

Auto-ionização da água

O produto iônico da água

- Em água pura, estabelece-se o seguinte equilíbrio



- a 25 °C

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

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

- O descrito acima é chamado de auto-ionização da água.

Auto-ionização da água

O produto iônico da água

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

- Calcular a concentração de H^+ e OH^- em uma solução neutra.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = x \cdot x = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 = 1.0 \times 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- Calcular a concentração de H^+ em uma solução na qual $[\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol/L}$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0,010} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

A escala de pH

- Na maioria das soluções a $[H_3O^+]$ é bem pequena.
- Definimos

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[H^+] \quad pOH = -\log[OH^-]$$

- Calcular o pH uma solução neutra.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = x \cdot x = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1,0 \times 10^{-7} = 7,00$$

- Em água neutra a 25 °C, $pH = pOH = 7,00$.
- Em soluções ácidas, a $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7}$, então o $pH < 7,00$.
- Em soluções básicas, a $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7}$, então o $pH > 7,00$.

A escala de pH

- A maioria dos valores de pH e de pOH está entre 0 e 14, mas não são limites: o pH de HCl 2,0 mol/L é $-0,301$.
- Calcular o pH de uma solução na qual $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L
$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$
- Calcular o pH de uma solução na qual $[H^+] = 2,0 \times 10^{-3}$ mol/L
$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (2,0 \times 10^{-3}) = 2,70$$
- Calcule a $[H^+]$ para uma solução com $\text{pH} = 3,76$
$$\text{pH} = -\log [H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[H^+] = 10^{-3,76} = 1,73 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

A escala de pH

Outras escalas 'p'

- Em geral, para um número X ,

$$pX = -\log X$$

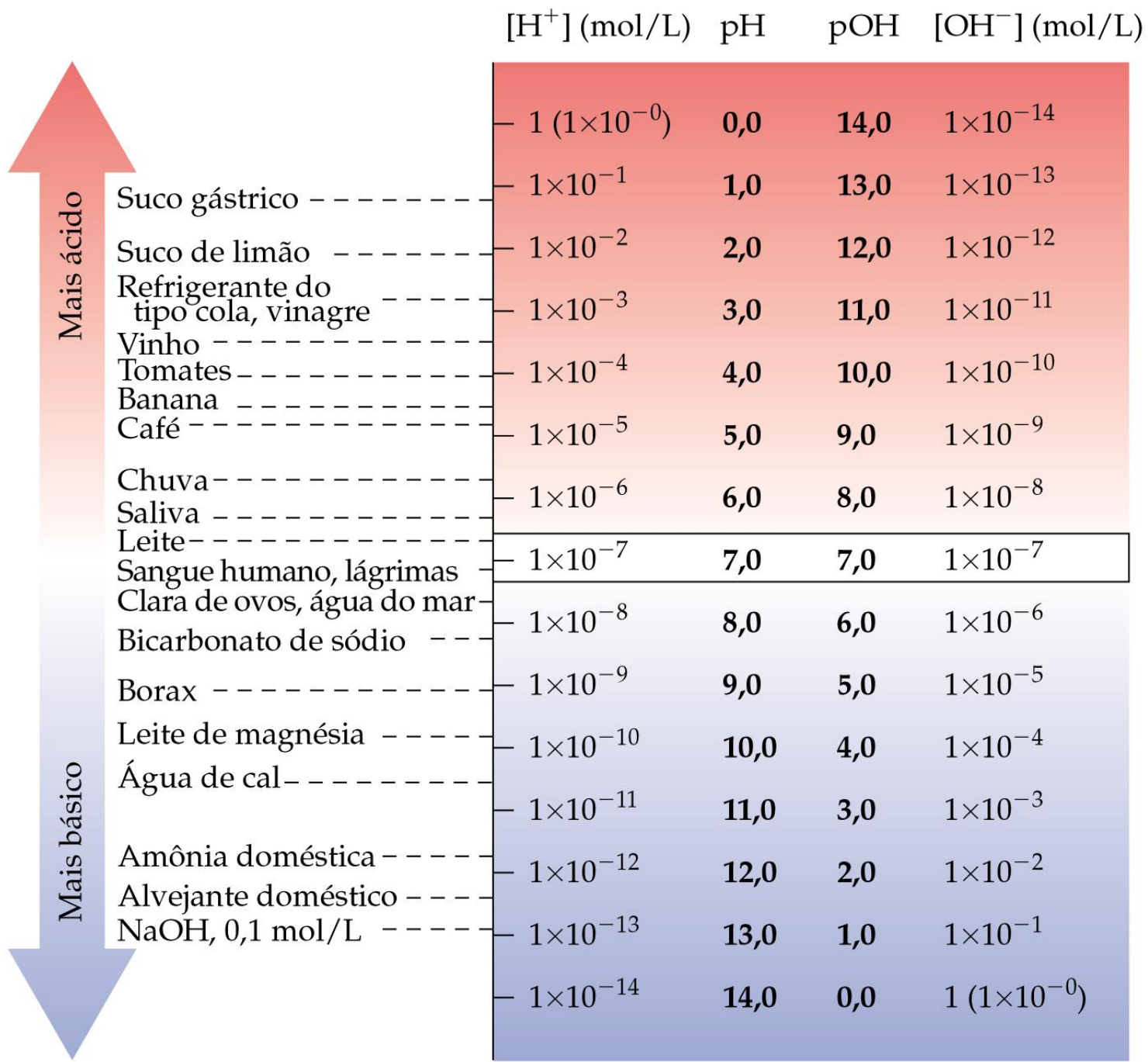
- Por exemplo, $pK_w = -\log K_w$.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = -\log([H^+][OH^-]) = 14$$

$$\therefore -\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$











A escala de pH

Medindo o pH

- O método mais preciso de medir o pH é usar um medidor de pH.
- Entretanto, alguns corantes mudam de cor quando o pH varia.
 - Esses são *indicadores de pH*.
- Os indicadores são menos precisos que os medidores de pH.
- Muitos indicadores não têm uma mudança acentuada como uma função do pH.
- A maioria dos indicadores tende a ser vermelho em soluções mais ácidas.

A escala de pH

	Faixa de pH para a variação de cor							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Violeta de metila	Amarelo		Violeta					
Azul de timol	Vermelho		Amarelo	Amarelo		Azul		
Alaranjado de metila		Vermelho		Amarelo				
Vermelho de metila		Vermelho		Amarelo				
Azul de bromotimol			Amarelo		Azul			
Fenolftaleína				Incolor		Rosa		
Amarelo de alizarina R					Amarelo		Vermelho	

Ácidos e bases fortes

Ácidos fortes

- Os ácidos comuns mais fortes são HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃, HClO₄, e H₂SO₄.
- Ácidos fortes são eletrólitos fortes.
- Todos os ácidos fortes ionizam completamente em solução:



- Uma vez que H⁺ e H₃O⁺ são usados de maneira intercambiável, escrevemos:



Ácidos e bases fortes

Ácidos fortes

- Em soluções, o ácido forte é geralmente a única fonte de H^+ . (Se a concentração do ácido for menor do que 10^{-6} mol/L, a auto-ionização da água precisa ser considerada.)
- Assim, a $[H^+]$ em uma solução de ácido forte é a concentração inicial do ácido.
- Calcule o pH de uma solução de $HClO_4$ 0,040 mol/L
$$pH = -\log [H^+] = -\log (0,040) = 1,4$$
- Calcule a $[H^+]$ de uma solução aquosa de HCl com $pH = 2,34$
$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,34} = 0,0046 \text{ mol/L ou } 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Ácidos e bases fortes

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.
- O pOH (e, conseqüentemente, o pH) de uma base forte é dado pela concentração em quantidade de matéria inicial da base. *Tenha cuidado com a estequiometria.*
- Para um hidróxido ser uma base, ele deve ser solúvel.
- As bases não têm que conter o íon OH⁻:



Ácidos e bases fortes

Bases fortes

- Calcule o pH de uma solução de NaOH 0,028 mol/L.

Método 1:

$$K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-14} \div 0,028 = 3,57 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 3,57 \times 10^{-13} = \mathbf{12,45}$$

Método 2:

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

$$\text{pOH} = -\log [0,028] = 1,55$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 1,55 = \mathbf{12,45}$$

Ácidos fracos

- Os ácidos fracos são apenas parcialmente ionizados em solução.
- Existe uma mistura de íons e ácido não-ionizado em solução.
- Conseqüentemente, os ácidos fracos estão em equilíbrio:



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



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

↑
ácido não-ionizado

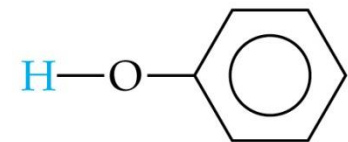
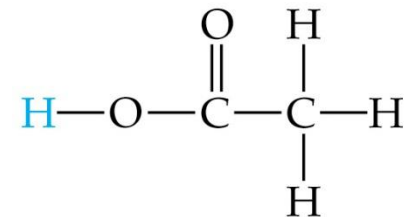
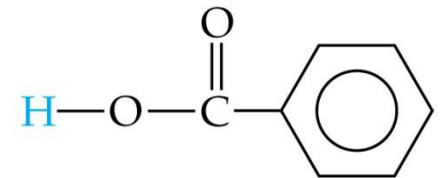
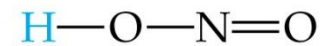
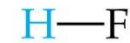
↑
íons

Ácidos fracos

- K_a é a constante de dissociação de ácido.
- Lembre que a $[H_2O]$ é omitida na expressão de K_a (a H_2O é um líquido puro)
- Quanto maior o K_a , mais forte é o ácido (neste caso, mais íons estão presentes no equilíbrio em relação às moléculas não-ionizadas)
- Se $K_a \gg 1$, o ácido está completamente ionizado e o ácido é um ácido forte



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



Ácidos fracos

Cálculo de K_a a partir do pH

- Cálculos de equilíbrio
- O pH fornece a concentração no equilíbrio de H^+ : $pH = -\log[H^+]$

Calcule o K_a do ácido fórmico ($HCHO_2$) 0,10 mol/L (pH = 2,38)



$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,38} = 4,17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = [CHO_2^-] = 4,17 \times 10^{-3} \text{ mol/L ;}$$

$$[HCHO_2] = 0,10 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{(4,17 \times 10^{-3}) \times (4,17 \times 10^{-3})}{(0,10)} = 1,74 \times 10^{-4}$$

Ácidos fracos

Ionização percentual

- A ionização percentual é outro método para estimar a força do ácido.
- A ionização percentual relaciona a concentração de H^+ no equilíbrio, $[H^+]_{eq}$, com a concentração inicial de HA, $[HA]_0$.
- Quanto maior a ionização percentual, mais forte é o ácido.

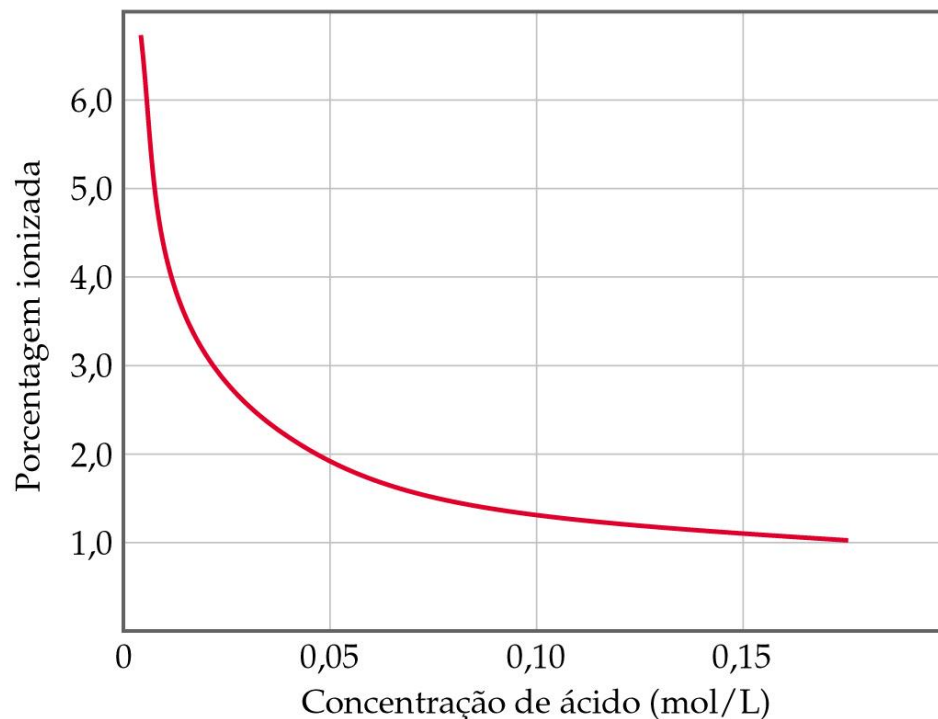


$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Ácidos fracos

Ionização percentual

- A ionização percentual de um ácido fraco diminui à medida que a concentração em quantidade de matéria da solução aumenta.
- Para o ácido acético, uma solução 0,05 mol/L está 2,0 % ionizada, enquanto uma solução 0,15 mol/L está 1,0 % ionizada.



Ácidos fracos

Ionização percentual

- Calcule a porcentagem de ácido ionizado na solução de ácido fórmico (HCHO_2) $0,10 \text{ mol/L}$ ($\text{pH} = 2,38$) – cont. exercício anterior.

Se a dissociação fosse completa (100%), a concentração de H^+ seria de $0,10 \text{ mol/L}$.

Mas a concentração encontrada foi de apenas $4,17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

100 % ----- $0,10 \text{ mol/L}$

X % ----- $4,17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $X = 4,17 \%$

Ácidos fracos

Usando K_a para calcular o pH

- Usando K_a , a concentração de H^+ (e, conseqüentemente, o pH) pode ser calculada.

Calcule o pH de uma solução de ácido acético (CH_3COOH)

0,30 mol/L ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) e a porcentagem de ionização (< 5%?).



$$K_a = \frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x) \times (x)}{(0,30)} \Rightarrow x^2 = 1,8 \times 10^{-5} \times 0,30$$

$$x = [H^+] = [OH^-] = \sqrt{5,4 \times 10^{-6}} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

100 % ----- 0,30 mol/L

X % ----- $2,33 \times 10^{-3}$ mol/L

$$X = 0,77\%$$