

AULA 8

Equilíbrio Ácido – Base

Equilíbrio Ácido - Base envolvendo soluções de ácidos polipróticos e bases poliácidas

Objetivos

- ✓ Definir e reconhecer um ácido poliprótico e uma base poliácida.
- ✓ Calcular o pH de soluções de ácidos poliprótico e bases poliácidas.

1. Soluções que contém um ácido poliprótico fraco

Os ácidos polipróticos são capazes de doar mais de um próton, ou seja, possuem dois ou mais hidrogênios ionizáveis.

Para uma solução aquosa de ácidos polipróticos podemos escrever equações das várias reações de equilíbrio, já que são várias as etapas de ionização. O número de reações em equilíbrio está ligado ou associado ao número de hidrogênios ionizáveis presentes no ácido poliprótico.

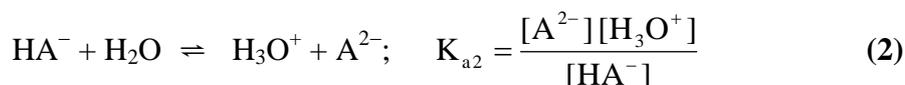
As ionizações são sucessivas e os valores das constantes diminuem de uma etapa para outra, pois as sucessivas etapas de ionização são reprimidas pelo íon hidrônio formado nas etapas anteriores.

Em geral, as constantes de ionização destes ácidos são bastante diferentes entre si, ou seja, normalmente, a primeira constante é bem maior que a segunda, que é bem maior que a terceira e assim sucessivamente. No entanto, alguns ácidos apresentam valores muito semelhantes para as diversas constantes de ionização. A grandeza da diferença das constantes de ionização dos ácidos polipróticos é uma função da estrutura do ácido.

Consideremos um ácido fraco H_2A de concentração analítica $C_a \text{ mol L}^{-1}$.

Os equilíbrios envolvidos são:

- Ionização do ácido e da água:



- Balanço de massa:

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (4)$$

- Balanço de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Algumas simplificações podem ser feitas antes de demonstrarmos a equação geral para um ácido diprótico.

- 1) Se a solução é ácida a concentração de OH^- deve ser muito pequena e, portanto, pode ser desprezada em (5)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] \quad (5')$$

- 2) Se a segunda constante de dissociação for muito menor que a primeira, a concentração de $[\text{A}^{2-}]$ pode ser desprezada. Sendo assim as equações (4) e (5') tornam-se

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] \quad (4')$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] \quad (5'')$$

Esta aproximação só é válida se $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4$

Substituindo (5'') em (4') e rearranjando

$$[\text{H}_2\text{A}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4'')$$

Substituindo (4'') e (5'') em (1) tem-se

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Reagrupando:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a1}(C_a - [\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Assim, a equação final passa a ser:

$$[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_a = 0 \quad (6)$$

Com estas simplificações a situação fica equivalente a um ácido monoprotico fraco, pois a segunda dissociação do ácido diprotico foi desprezada. Com esta simplificação supomos que $[H_3O^+] = [HA^-]$ e, portanto, $K_{a2} = [A^{2-}]$.

Entretanto, uma equação completa pode ser obtida para ácidos diproticos. Inicialmente as concentrações de HA^- e de A^{2-} deverão ser expressas em função da concentração de H_2A .

De (1) tem-se

$$[HA^-] = \frac{K_{a1} [H_2A]}{[H_3O^+]} \quad (7)$$

De (2) tem-se

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2} [HA^-]}{[H_3O^+]} \quad (8)$$

Substituindo (7) em (8) tem-se

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2} [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \quad (9)$$

Substituindo (3), (7) e (9) em (5) tem-se

$$[H_3O^+] = \frac{2K_{a1}K_{a2} [H_2A]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1} [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1} [H_2A] \left(1 + \frac{2K_{a2}}{[H_3O^+]} \right) + K_w \quad (10)$$

Para obtermos a concentração de H_2A vamos substituir as expressões (7) e (9) em (4)

$$C_a = [H_2A] \frac{K_{a1} [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2} [H_2A]}{[H_3O^+]^2}$$

$$C_a = [H_2A] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right)$$

$$[H_2A] = \frac{C_a [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (11)$$

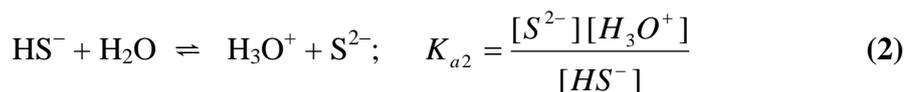
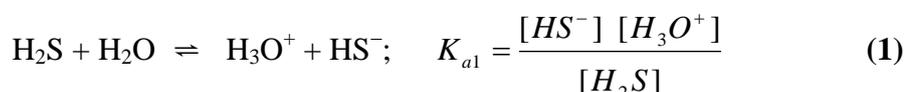
Substituindo (11) em (10) tem-se um equação de quarto grau que é a equação geral para ácido diprotico fraco.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^4 + K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_w - K_{a1}C_a) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_{a1} K_w + 2 K_{a1}K_{a2} C_a) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_wK_{a1}K_{a2} = 0 \quad (12)$$

Quando os valores de K_{a1} e K_{a2} forem muito próximos é necessário usar a equação completa para ácidos polipróticos.

Exemplo - Calcule o pH de uma solução de ácido sulfídrico, H_2S , $0,0600 \text{ mol L}^{-1}$. $K_{a1} = 5,7 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$.

- Ionização do ácido e da água:



- Balanço de massa:

$$C_a = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad (4)$$

- Balanço de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

Se $[\text{OH}^-]$ for muito pequeno e $K_{a1} \gg K_{a2}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a (C_a - [\text{H}_3\text{O}^+])}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a1}C_a = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,23$$

$$[\text{HS}^-] = 5,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,71 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,05994 \text{ mol L}^{-1}$$

Testando as simplificações



Cálculo do erro:

$$5,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$1,71 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 2,92 \times 10^{-4} \%$$



Cálculo do erro:

$$5,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$2,4 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 4,1 \times 10^{-7} \%$$

$$0,06 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 100 \%$$

$$1,2 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow X$$

$$X = 2,0 \times 10^{-10} \%$$

Como todos os erros calculados são menores que 3% todas as simplificações são válidas.

2. Soluções que contém uma base poliácida fraca

As bases poliácidas são capazes de receber mais de um próton.

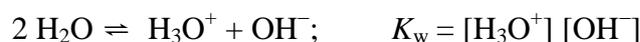
Para uma solução aquosa de bases poliácidas podemos escrever equações das várias reações de equilíbrio. O número de reações em equilíbrio está ligado ou associado ao número de hidrogênios que a base é capaz de receber.

Os valores das constantes diminuem de uma etapa para outra, pois as sucessivas etapas são reprimidas pelo íon hidroxila formado nas etapas anteriores.

Em geral, as constantes de dissociação destas bases são bastante diferentes entre si, ou seja, normalmente, a primeira constante é bem maior que a segunda e assim sucessivamente. Para algumas bases, no entanto, estas constantes são muito semelhantes.

No caso de uma dibase, B, tem-se os seguintes equilíbrios:





O raciocínio para o cálculo de pOH é o mesmo de um ácido poliprótico. Tente descrevê-lo.

3. Soluções que contém um anfótero

Anfóteros são espécies que tanto podem reagir como ácido ou como base. Muitos anfóteros são derivados de ácidos polipróticos e de bases poliácidas. Como exemplos temos bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , fosfatobiácido de sódio, NaH_2PO_4 e o sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético – EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

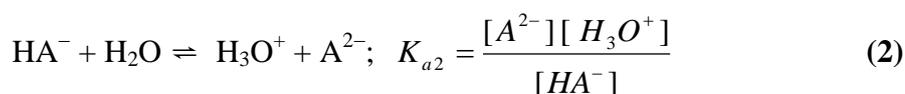
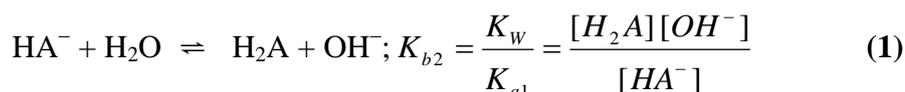
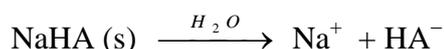
Considere uma solução de um sal NaHA de concentração analítica $C_s \text{ mol L}^{-1}$: As soluções destas espécies podem ser ácidas ou básicas, dependendo da grandeza das constantes.

Se $K_b > K_a \rightarrow$ Solução básica

Se $K_a > K_b \rightarrow$ Solução ácida

Os equilíbrios envolvidos são:

- Dissociação do sal e ionização da espécie HA e da água:



- Balanço de massa:

$$C_s = [\text{Na}^+] \quad (4)$$

$$C_s = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (5)$$

- Balanço de carga:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Substituindo (4) em (6) temos:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] + C_S &= [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \\
 C_S &= [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7)
 \end{aligned}$$

Substituindo (5) em (7) temos

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] &= [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \\
 [\text{H}_2\text{A}] &= [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (8)
 \end{aligned}$$

De (1) temos

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{K_w [\text{HA}^-]}{K_{a1} [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] = \frac{K_w [\text{HA}^-]}{K_{a1} \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HA}^-]}{K_{a1}} \quad (9)$$

De (2) temos

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2} [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (10)$$

Substituindo (9), (10) e (3) em (8) temos

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HA}^-]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2} [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Multiplicando esta expressão por $[\text{H}_3\text{O}^+]$ temos

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HA}^-]}{K_{a1}} = K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w - [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Rearranjando esta expressão temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1} (K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w)}{[\text{HA}^-] + K_{a1}} \quad (11) \quad \text{Equação completa para anfóteros}$$

Neste ponto, se considerarmos que as reações entre HA^- e a água, que envolvem as constantes K_{b2} e K_{a2} , não ocorrem em grande extensão, podemos considerar que $[\text{H}_2\text{A}]$ e $[\text{A}^{2-}]$ são desprezíveis, logo a equação torna-se

$$[\text{HA}^-] = C_S \quad (12)$$

Substituindo a equação (12) em (11) temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1} (K_{a2} C_S + K_w)}{C_S + K_{a1}} \quad (13)$$

Com essa equação podemos determinar a concentração de íons H_3O^+ para espécies que podem agir como ácido ou base.

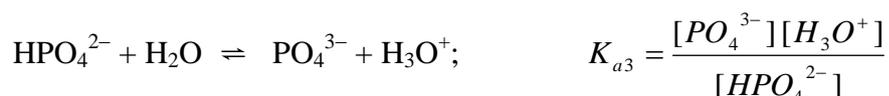
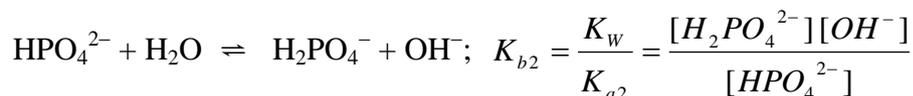
Exemplo 1 - Calcular o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio, NaHCO_3 . $K_{a1} = 4,4 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1}(K_{a2} C_S + K_W)}{C_S + K_{a1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 8,34$$

Exemplo 2 - Calcular o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfatomonoácido de sódio, Na_2HPO_4 . $K_{a1} = 6,8 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$ para o H_3PO_4

Os equilíbrios envolvidos são:



Então, para este anfótero vamos considerar as constantes K_{b2} , que está relacionada com K_{a2} , e K_{a3} . Portanto,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a2}(K_{a3} C_S + K_W)}{C_S + K_{a2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,91 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 9,71$$

Generalizando, a equação (13) pode ser escrita como:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{an}(K_{an+1} C_S + K_W)}{C_S + K_{an}}$$

AUTO AVALIAÇÃO

1. Calcule o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico.
2. Calcule o pH de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio.
3. Calcule o pH de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em fosfatoácido de sódio.
4. Calcule o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em bicarbonato de sódio.

