Ácidos, bases e sais polipróticos

QUIMICA ANALÍTICA AVANÇADA

Ácidos polipróticos

$H_2A + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HA^-$ (1)

$HA^- + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + A^{2-}$ (2)

Constantes de dissociação ácida:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (3)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (4)$$

Balanço de massas:

$C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$ (5)

C_a é a concentração analítica de H_2A.

Balanço de cargas:

$[H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$ (6)

Isolando $[H_2A]$ em (3), $[A^{2-}]$ em (4) e substituindo em (5):

$$C_a = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}} + [HA^-] + \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

$$C_a = [HA^-]\left(\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}\right) \qquad (7)$$

Na eq. (6), substituindo $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ e $[A^{2-}]$:

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

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + [HA^-] + 2\left(\frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]}\right)$$

$$[H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} = [HA^-]\left(1 + \frac{2K_{a2}}{[H_3O^+]}\right) \qquad (8)$$

Dividindo a eq. (7) pela eq. (8):

$$\frac{C_a[H_3O^+]}{[H_3O^+]-K_w} = \frac{[H_3O^+]^2+K_{a1}[H_3O^+]+K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}([H_3O^+]+2K_{a1})} \qquad (9)$$

Desenvolver!! ☺

$$[H_3O^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_w - K_{a1}C_a)[H_3O^+]^2 - (K_{a1}K_w - 2K_{a1}K_{a2}C_a) - K_{a1}K_{a2}K_w = 0 \qquad (10)$$

Ignorando a contribuição da água, elimina-se todos os termos que envolvem K_w:

$$[H_3O^+]^3 + K_{a1}[H_3O^+]^2 + (K_{a1}K_{a2} - K_{a1}C_a)[H_3O^+] - 2K_{a1}K_{a2}C_a = 0 \qquad (11)$$

Se $K_{a1} >> K_{a2}$, os termos envolvendo K_{a2} em (11) podem ser eliminados:

$$[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_a = 0 \qquad (12)$$

Se $[H_3O^+] < 5\%$ de C_a:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_aC_a}$$

Ácidos e Bases Polifuncionais

$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$

$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-$ (1)

$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + CO_3^-$ (2)

$$K_h = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \quad (3)$$

$$K_h = \frac{[H_2CO_3][OH^-]\,[H_3O^+]}{[HCO_3^-]\quad[H_3O^+]}$$

Kw

Ka1

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (4)$$

Balanço de massas:

$C_s = [Na^+] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ (5)

Balanço de cargas:

$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ (6)

Substituindo (5) em (6):

$[H_3O^+] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ (7)

$[H_3O^+] + [H_2CO_3] = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$ (8)

Como $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ (9)

Substituindo (9) em (3):

$$[H_2CO_3]\frac{K_w}{[H_3O^+]}K_{a1} = K_w[HCO_3^-] \qquad [H_2CO_3] = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{K_{a1}} \qquad (10)$$

Isolando $[CO_3^{2-}]$ em (4):

$$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]\frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} \qquad (11)$$

Substituindo (9), (10) e (11) em (8)

$$[H_3O^+] + [HCO_3^-]\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + \left([HCO_3^-]\frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}\right)$$

Multiplicando por $K_{a1}[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2K_{a1} + K_{a1}[H_3O^+]\left([HCO_3^-]\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}}\right) = \frac{K_w}{[H_3O^+]}K_{a1}[H_3O^+] + \left([HCO_3^-]\frac{K_{a2}}{[H_3O^+]}\right)K_{a1}[H_3O^+]$$

$$K_{a1}[H_3O^+]^2 + [HCO_3^-][H_3O^+]^2 = K_wK_{a1} + K_{a1}K_{a2}[HCO_3^-]$$

$$(K_{a1} + [HCO_3^-])[H_3O^+]^2 = K_{a1}\,K_w + K_{a1}\,K_{a2}[HCO_3^-]$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{a1}K_w + K_{a1}K_{a2}[HCO_3^-]}{K_{a1} + [HCO_3^-]} \qquad (12)$$

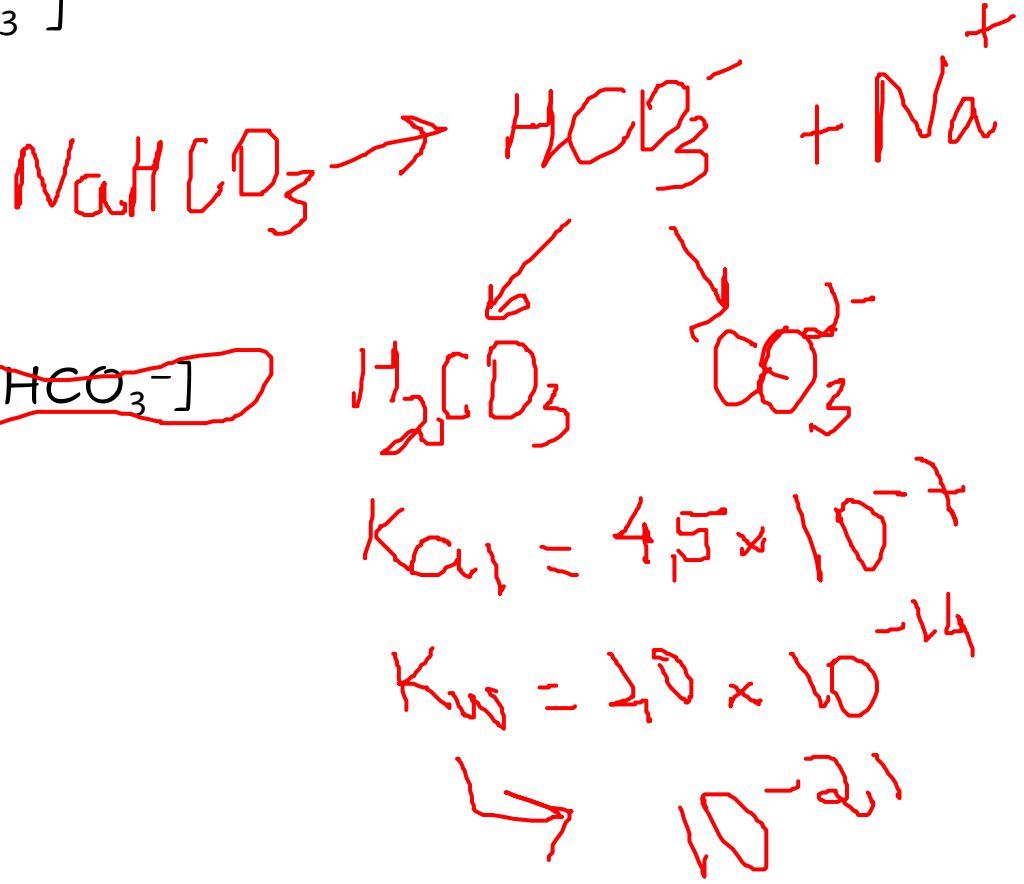
Se $[H_2CO_3] + [CO_3^{2-}] < 5\%$ de $[HCO_3^-]$ e $C_s = [HCO_3^-]$

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

Se $C_s >> K_{a1}$ ∴ $K_{a1} + C_s \sim C_s$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1}K_{a2}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$



1. Calcule o pH de uma solução contendo CH_3COOH 0,025 M mais NaCl 0,05 M

2. Calcule o pH de uma solução 0,1 Mol/L Na_2CO_3

3. Calcule o pH de uma solução 0,0100 Mol/L de $NaHCO_3$