

# TITULAÇÃO DE $\text{H}_2\text{SO}_4$ COM NAOH

**REAÇÃO ENTRE UM ÁCIDO FORTE E UMA BASE FORTE**

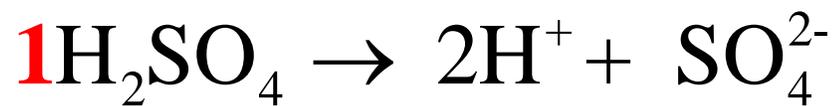
**LABORATÓRIO DO DIA 13/9/2022**

**EQUILÍBRIOS ÁCIDO/BASE**

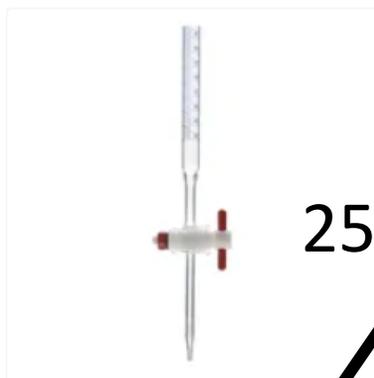
Completar o balão com água no dia em que for realizar a análise

Se completou e viu que não dá para fazer a titulação, pipete as 3 amostras para erlenmeyers de 125mL. Só dá para fazer 3 análises. Cada alíquota tem 25 mL. Vermelho de metila

25 mL de  $H_2SO_4$  + 3 ou 4 gotas de indicador Vermelho de Metila



$$n_{OH^-} = 2 \times n_{H_2SO_4}$$



R\$138<sup>50</sup>





**NaOH**

**$H_2SO_4$  + indicador = vermelho de metila**

**Início da titulação o meio é ácido e o indicador tem cor vermelha**

**Ponto estequiométrico , pH = 7**

**1 Gota de NaOH em excesso**

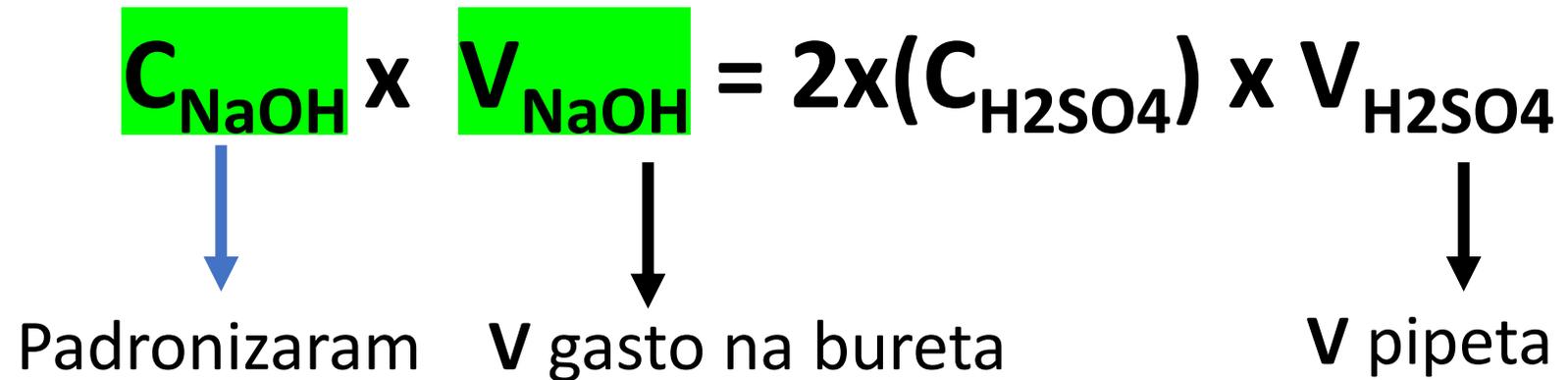
**E o pH passa de 7,0 para, por exemplo, para 8,0 ou 9,0**

**1 Gota de NaOH a mais, o pH varia bruscamente e a solução fica alcalina, indicador muda para amarelo.**

$$n_{\text{OH}^-} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 2 \times (C_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$



Padronizaram      V gasto na bureta      V pipeta

**Produto da reação: formação sal**



**Na<sup>+</sup> : Na<sup>+</sup> altera o equilíbrio iônico da água?**

**Não altera!!!**

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : altera o equilíbrio iônico da água?**

**Não altera!!!**

**pH no ponto estequiométrico = 7,0**

## INDICADORES ÁCIDO-BASE

Nome	Intervalo de viragem	Cor
Azul de timol	1,2 – 2,8	Vermelho-Amarelo
	8,9 – 9,6	Amarelo-Azul
Amarelo de metila	2,9 – 4,0	Vermelho- Amarelo
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	Vermelho-Laranja
Bromocresol	3,8 – 5,4	Amarelo-Azul
Vermelho de metila	4,2 – 6,3	Vermelho-Amarelo
Roxo de bromocresol	5,2 – 6,8	Amarelo-Roxo
Azul de bromotimol	6,2 – 7,6	Amarelo-Azul
Vermelho fenol	6,8 – 8,4	Amarelo-Vermelho
Roxo cresol	7,6 – 9,2	Amarelo–Roxo
Fenoftaleina	8,3 – 10,0	Incolor-Vermelho
Timolftaleina	9,3 – 10,5	Incolor-Azul
Amarelo de Alizarina	10-12	Incolor-Amarelo



**NaOH**

**Produto é  $\text{H}_3\text{CCOO}^-\text{Na}^+$**

**$\text{H}_3\text{CCOOH}$  + indicador = Fenolftaleína**

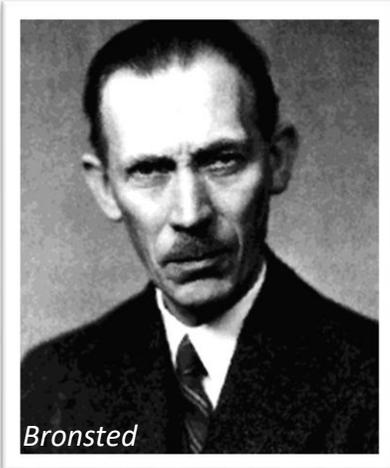
**Início da titulação o meio é ácido e o  
indicador é incolor**

Íon cloreto não interfere no equilíbrio de ionização da água!!!

Íon acetato interfere no equilíbrio de ionização da água!!! atua recebendo um próton? Então ele é uma base?

1923

# BRØNSTED – LOWRY : Transferência de prótons

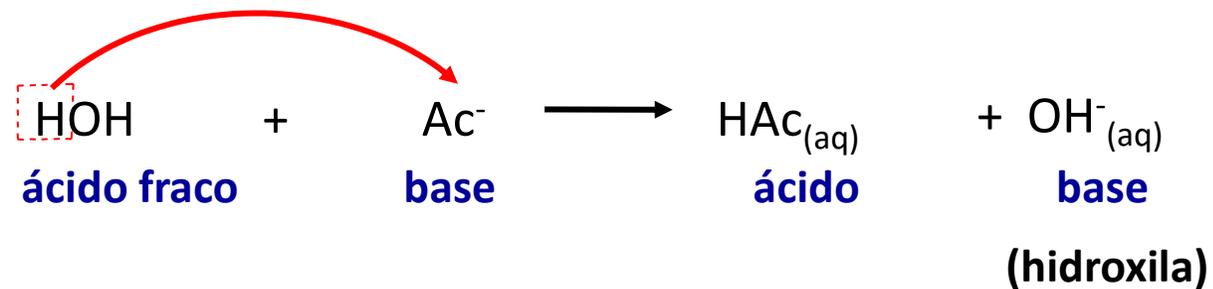
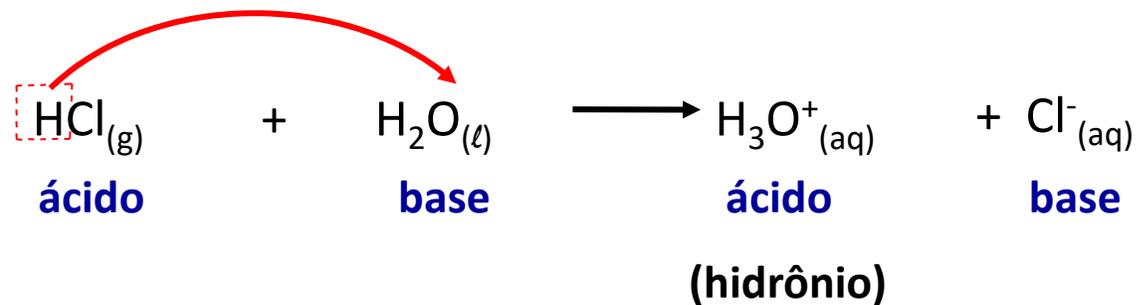


Johannes N. Bronsted (1879-1947) Copenhagen (Dinamarca)  
Thomas M. Lowry (1874-1936) Cambridge (Inglaterra)

ácido: doador

base: receptor

prótons



JRM/SHPS

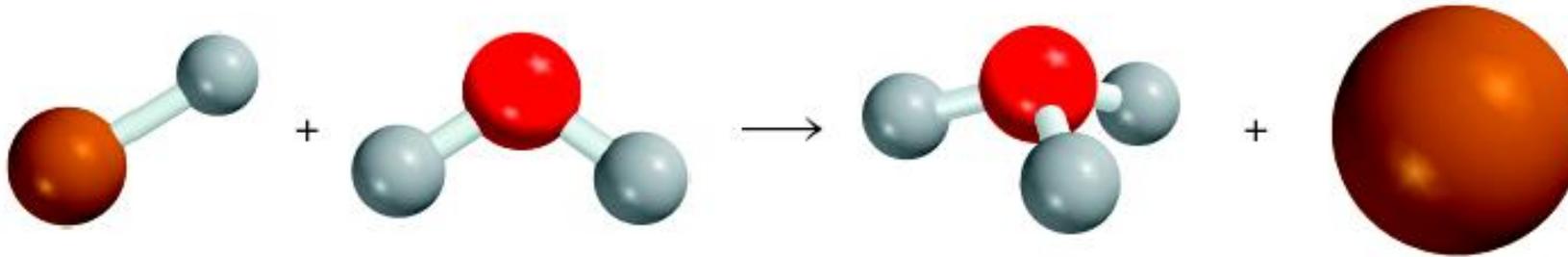
# Ácidos e Bases

	Ácido	Base	Problema
<b>Arrhenius</b>	Doador $H^+$	Doador $OH^-$	$NH_3$ reage com ácido
<b>Bronsted</b>	Doador $H^+$	Aceptor $H^+$	$BF_3$ reage com $NH_3$
<b>Lewis</b>	Aceptor par elétrons	Doador par elétrons	OK até hoje

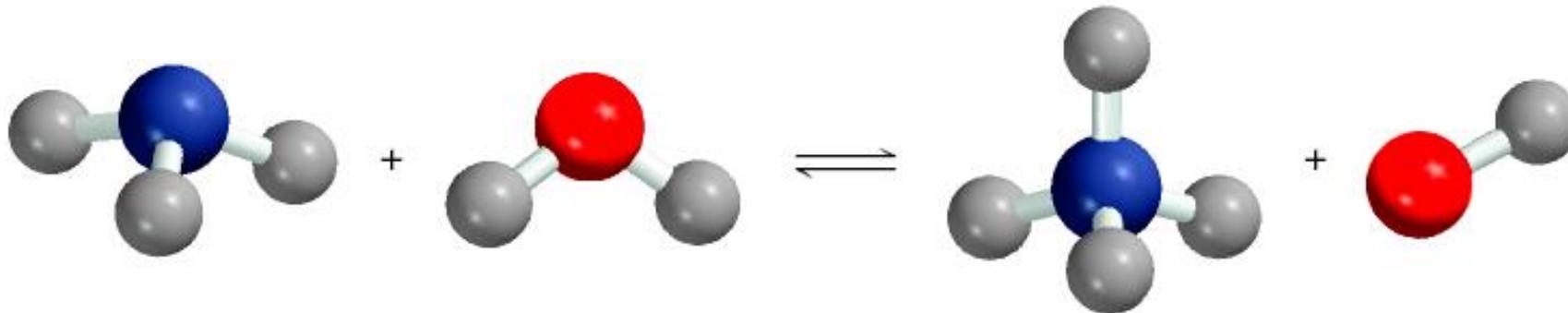
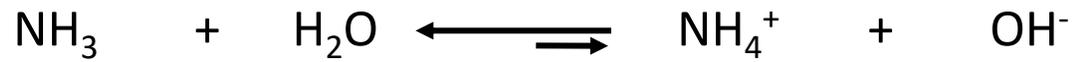
*Como explicar a influência de ânions de ácidos fracos e cátions de bases fracas no equilíbrio iônico da água?*

[https://www.google.com.br/search?q=hidr%C3%B3xido+de+alum%C3%ADnio&biw=1138&bih=512&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjGmJQubTOAhXGipAKHcGyB74Q\\_AUIBygC#tbm=isch&q=hidr%C3%B3xido+de+alum%C3%ADnio+e+base+de+lewis&imgcr=rrUUvVIT5CcGfM%3A](https://www.google.com.br/search?q=hidr%C3%B3xido+de+alum%C3%ADnio&biw=1138&bih=512&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjGmJQubTOAhXGipAKHcGyB74Q_AUIBygC#tbm=isch&q=hidr%C3%B3xido+de+alum%C3%ADnio+e+base+de+lewis&imgcr=rrUUvVIT5CcGfM%3A)

**\*Ácido é uma substância doadora de prótons\***

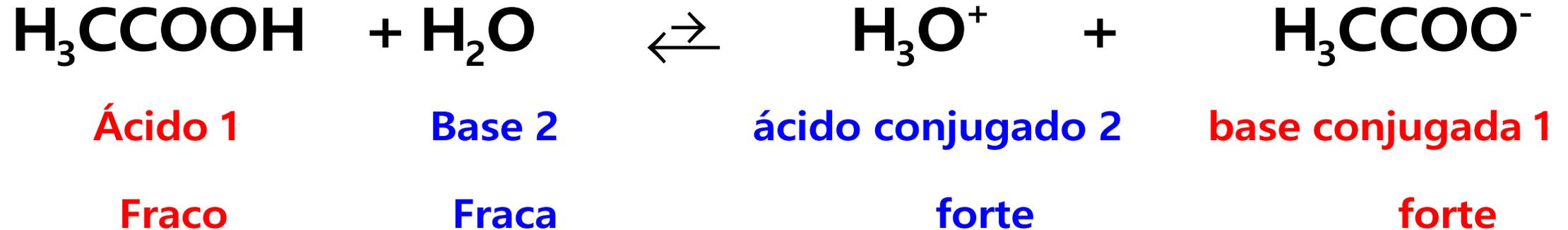


**\*Base é uma substância aceptora de protons\***



**\* Em solução aquosa, o proton existe como um íon hidratado, *íon hidrônio* ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )\***

H<sub>2</sub>O agindo como base, aceitando um próton



H<sub>2</sub>O agindo como ácido, doando um próton



# Conceito Ácido – Base de Lewis

## TEORÍA DE GILBERT N. LEWIS

### ▶ Ácido de Lewis:

Una especie (átomo, ión o molécula) que es un aceptor de pares de electrones

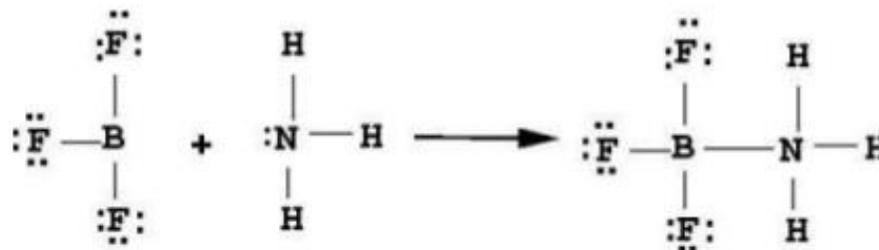
### ▶ Base de Lewis:

Una especie que es un dador de electrones



Gilbert N. Lewis

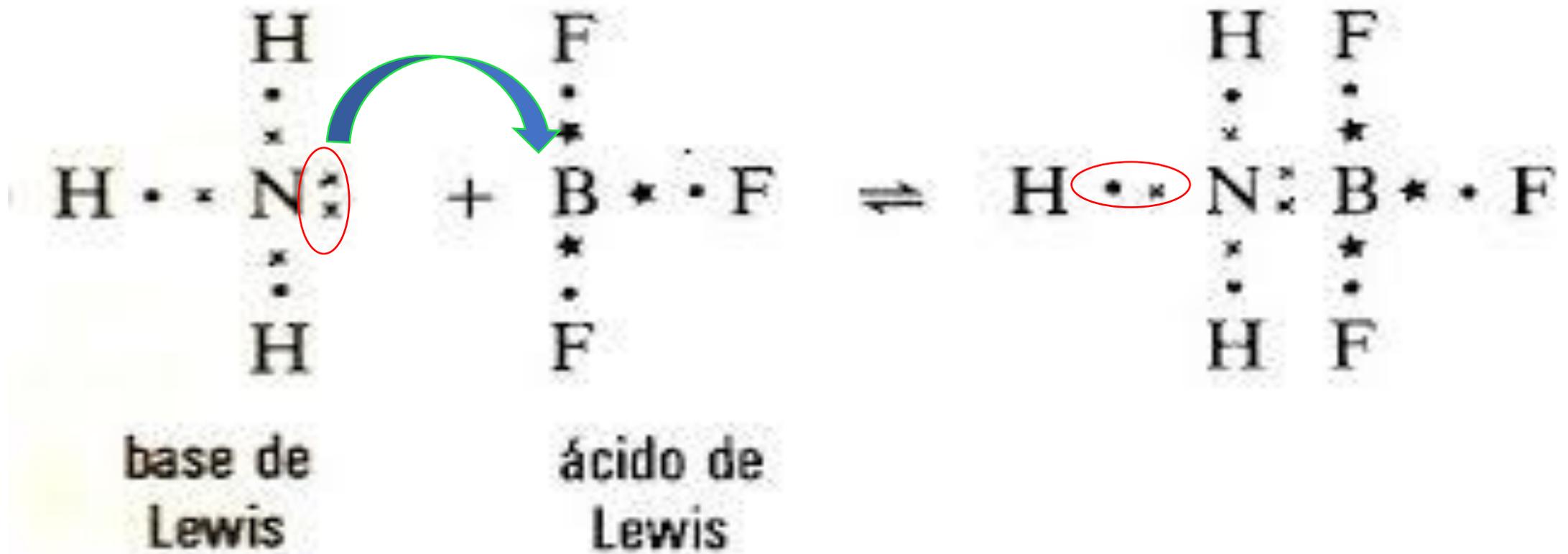
Ejemplo:

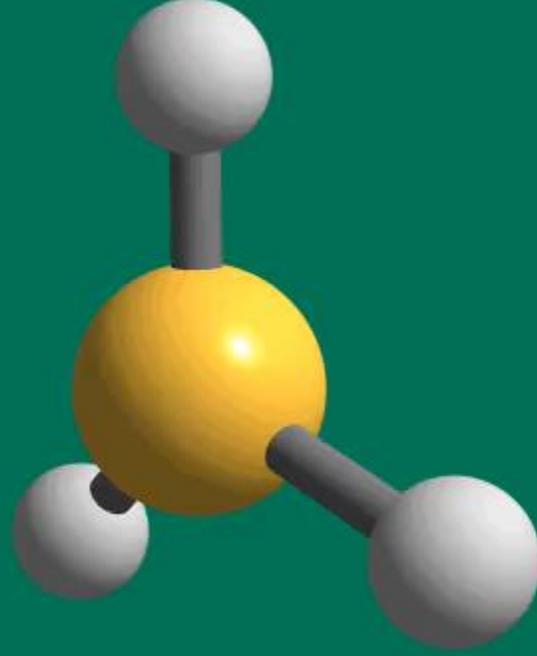
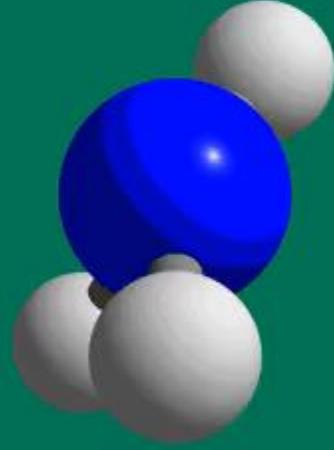
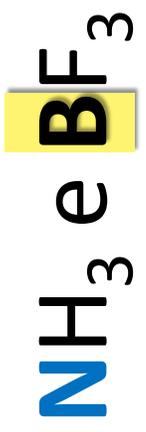


Ácido

Base

Aducto





# Consequências da Teoria Ácido Base de Bronsted - Lowry

É possível usar o ânion acetato como uma base (mais fraca que o NaOH)

$\text{H}_3\text{CCOO}^- \text{Na}^+$  funciona como base

$\text{H}_3\text{CCOOH}$  funciona como ácido

TAMPÃO

Também é possível usar o cátion amônio como um ácido (mais fraco que o HCl)

$\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$  funciona como ácido

$\text{NH}_4\text{OH}$  funciona como base

TAMPÃO

Reação que não pode se processar nem em meio extremamente ácido e nem em meio extremamente alcalino.

Exemplo: identificação de íons  $K^+$  com  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$   
pH 4,76

Substância que consoma ácido: Sal  $\rightarrow$   $H_3CCOONa$

Não pode ser uma base forte, senão lascou...

+

Substância que consoma base: Ácido  $\rightarrow$  Ácido Fraco

Não pode ser um ácido forte, senão lascou...

**(TAMPÃO)**

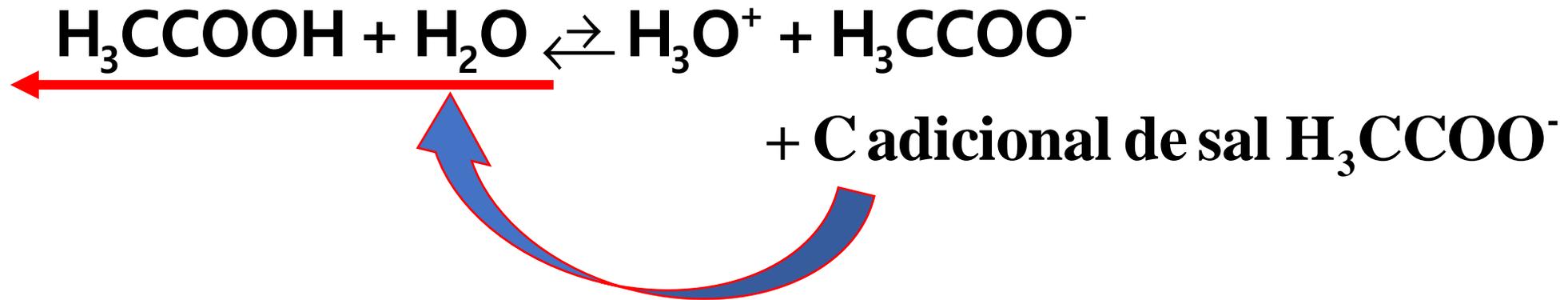
## Como calcular o pH de uma solução tampão?

**Passo 1:** Calcular as concentrações do ácido e do respectivo sal, se necessário.

**Passo 2.** Escrever o equilíbrio de ionização do ácido, usando para isso a equação da constante de ionização.

**Passo 3.** Isolar a incógnita, concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e expressar a constante como função do  $K_a$  e da relação de concentrações Ácido/sal de ácido fraco

**Exemplo: Tampão ácido acético/ acetato de sódio** 



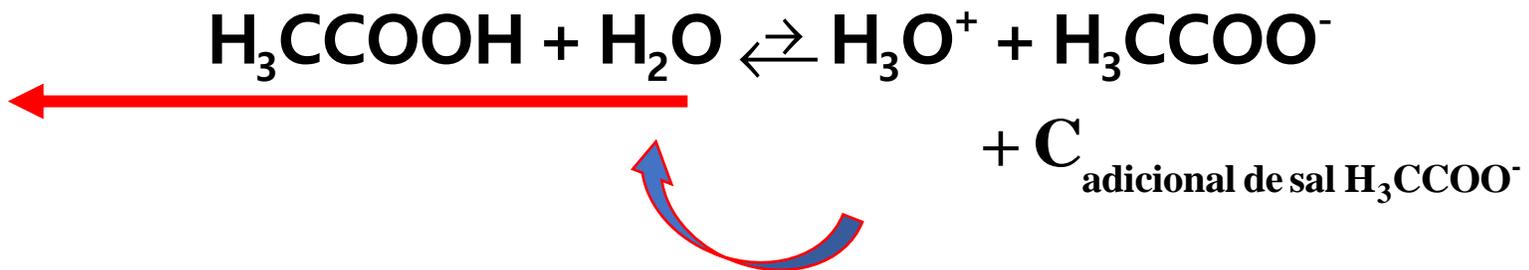
Então, na presença de acetato de sódio :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{sal}}} \quad \text{e} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \times C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{sal}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{H}_3\text{CCOOH}} \\ C_{\text{Sal}} \end{array} \right\}$$

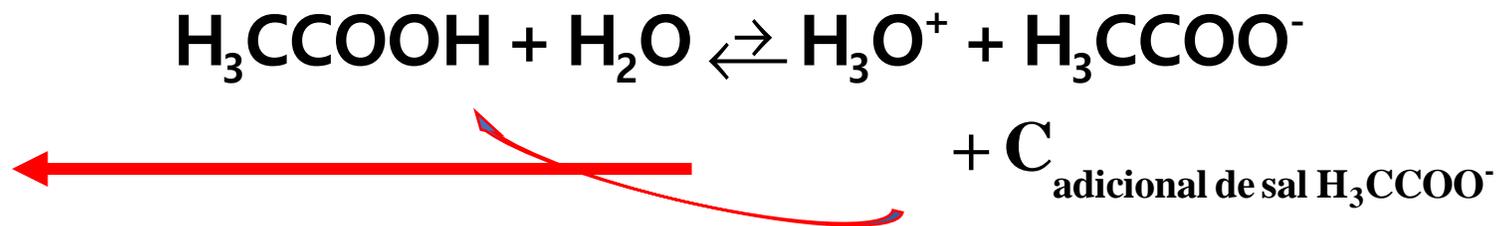
#### TAMPÃO

A ionização do ácido é reprimida, devido à presença do sal. Então não estamos trabalhando com as concentrações que vem do equilíbrio, como nos casos de Ionização do ácido em água e sim com as concentrações analíticas do ácido e do sal.



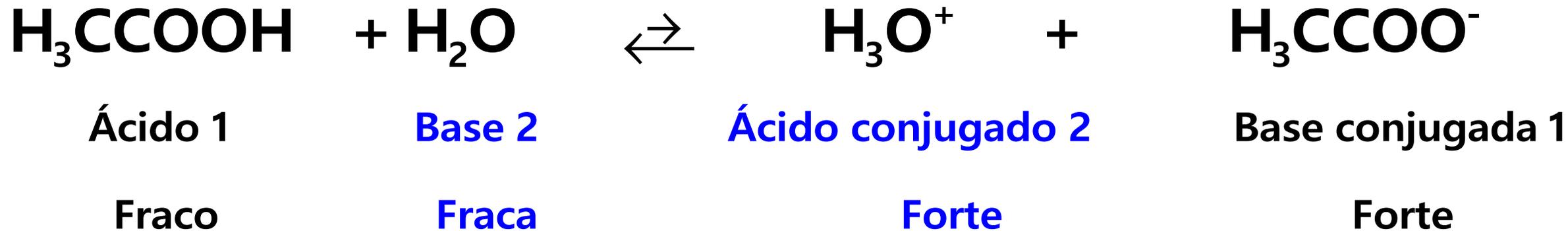
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times C_{\text{sal}}}{C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}} \quad \text{e} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \times C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{sal}}}$$

Percebam que se houver adição de  $\text{H}_3\text{O}^+$  na solução, este irá protonar o íon acetato e haverá formação de ácido acético na mesma proporção da  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  adicionada. **A concentração do sal, acetato, vai diminuir e do ácido aumentar.** Vai se formar o ácido acético, mas a ionização do ácido acético é muito pequena devido à presença do sal em solução. Assim a variação de pH é minimizada. Este é o efeito do íon comum: o ânion acetato reprime a ionização do ácido acético.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times C_{\text{sal}}}{C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}} \quad \text{e} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \times C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{sal}}}$$

Percebam que se houver adição de  $\text{OH}^-$  na solução, **haverá consumo de ácido Acético e formação acetato de sódio na mesma proporção do  $\text{OH}^-$  adicionado.** **A concentração de acetato vai aumentar e a de ácido Acético vai diminuir.** O que varia é a relação de concentrações ácido/sal.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \times C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{H}_3\text{CCOO}^-}}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{K_a \times C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{H}_3\text{CCOO}^-}}\right)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{H}_3\text{CCOO}^-}}$$

**Equação de Henderson - Hasselbalch**

# Considerando agora, um tampão do tipo $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

**Passo 1:** Calcular as concentrações da base e do respectivo sal, se necessário.

**Passo 2.** Escrever o equilíbrio de ionização da base, usando para isso a equação da constante de ionização.

**Passo 3.** Isolar a incógnita, concentração de  $\text{OH}^-$  e expressa-la como função da constante  $K_b$  e da relação de concentrações Base/sal de base fraca

**NA PRESENÇA DE SAL  
DE AMÔNIO**



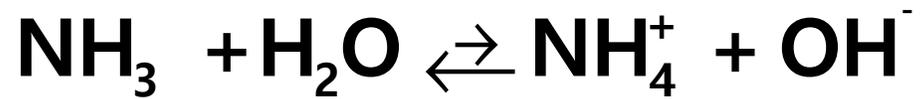
$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3}}$$

e

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b \times C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

## TAMPÃO

A ionização da base é reprimida, devido à presença do sal. Então não estamos trabalhando com as concentrações que vem do equilíbrio, como nos casos de Ionização da base em água e sim com as concentrações analíticas da base e do sal.



$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \times [\text{OH}^-]}{C_{\text{NH}_3}} \quad \text{e} \quad [\text{OH}^-]_{(\text{eq})} = \frac{K_b \times C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

Percebam que se houver **adição de  $\text{H}_3\text{O}^+$**  na solução, haverá consumo de  **$\text{NH}_3$**  da solução com **formação de  $\text{NH}_4^+$**  na mesma proporção da concentração de  **$\text{H}_3\text{O}^+$  adicionada**. **A concentração de sal de amônio aumenta e a de base diminui**. Por outro lado, se houver **adição de íons  $\text{OH}^-$** , haverá consumo de  **$\text{NH}_4^+$**  com **formação de  $\text{NH}_3$** . Neste caso, a **concentração da base aumenta e a de sal de amônio diminui**. Temos o Efeito do íon comum. O Sal de amônio é um íon comum ao equilíbrio de ionização base fraca,  $\text{NH}_3$ . O que varia é a relação de concentrações base  **$\text{NH}_3$ /Sal de  $\text{NH}_4^+$** .



$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3}} \quad \text{e} \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_b \times C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\text{pK}_w - \text{pH} = \text{pK}_b - \log \frac{[\text{NH}_{3(\text{eq})}]}{[\text{NH}_{4(\text{eq})}^+]}$$

$$14 - \text{pH} = \text{pK}_b - \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} \quad \text{e} \quad -\text{pH} = -14 + \text{pK}_b - \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

**Equação de Henderson - Hasselbalch**



**1. NaOH**

**2. Produto é  $\text{H}_3\text{CCOO}^-\text{Na}^+$  e qual o pH esperado no ponto final.**

$\text{H}_3\text{CCOOH} +$ **3. indicador** = Fenolftaleína

Início da titulação o meio é ácido e o indicador é incolor

- Titulação de Ácido Forte com Base forte
- Titulação de Base Forte com Ácido Forte
  
- Titulação de Ácido Fraco com Base Forte  
Formação de Tampão ao longo titulação  
Ponto Final: Hidrólise do ânion,  $\text{pH} > 7$
  
- Titulação de Base Fraca com Ácido Forte  
Formação de Tampão ao longo da titulação  
Hidrólise do cátion,  $\text{pH} < 7$

Faixa de pH em que atuam como solução Tampão???

Depende do  $K_a$  do ácido e

do  $K_b$  da base

## Tampão $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

**Situação 1.**  $C_{\text{NH}_3} = 10 \times C_{\text{NH}_4^+}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + 1$$

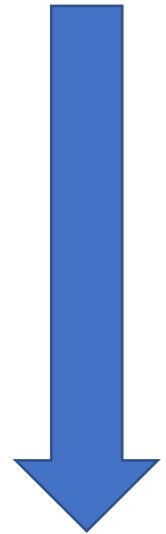
**Situação 2.**  $C_{\text{NH}_3} = \frac{1}{10} C_{\text{NH}_4^+}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b - 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b \pm 1$$

## Tampão $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_{\text{H}_3\text{CCOOH}}}{C_{\text{H}_3\text{CCOO}^-}}$$



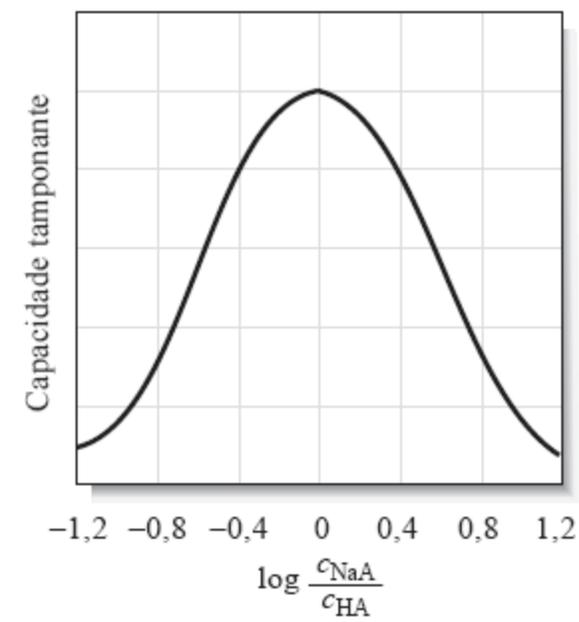
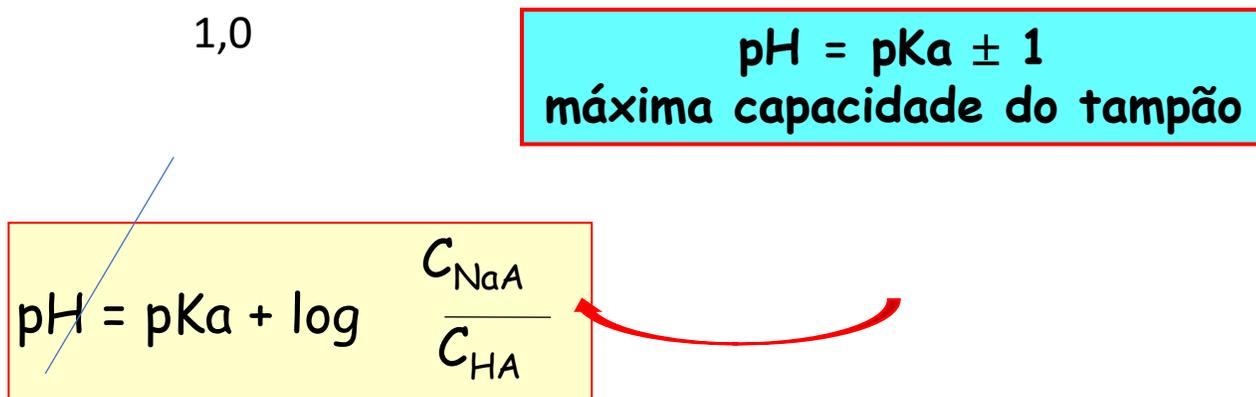
$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

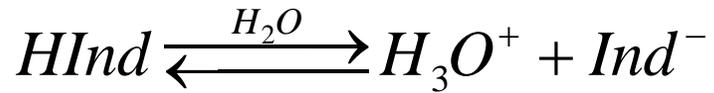
# Propriedades das Soluções Tampão

## ➔ Capacidade tamponante

É dada pelo número de mols do ácido forte ou da base forte que 1 L de tampão pode absorver sem variar o pH de mais de 1 unidade.

- ✓ A capacidade de um tampão de prevenir variações significativas de pH está relacionada com a **concentração das espécies tamponantes** e com a **razão entre as suas concentrações**.





$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$[\text{HInd}] = 10x [\text{Ind}^-]$$

$$[\text{Ind}^-] = 10x [\text{HInd}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

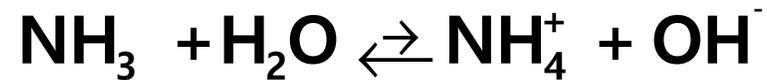
$$pH = pka + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

$$\rightarrow pH_{\text{viragem}} = pka \pm 1$$

**pK da Fenolftaleína = 9,2**

SHPS 2022

Calcule o pH de uma solução 0,200 mol L<sup>-1</sup> em NH<sub>3</sub> e 0,300 mol L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub>Cl



$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} + x C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3}} \quad \text{e} \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_b \times C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} = 4,75 - \log \frac{0,2}{0,3} = 4,93$$

$$\text{pH} = 14 - 4,93 = 9,07$$

Calcule a variação no pH que ocorre quando uma porção de 100 mL de (a) NaOH  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  e (b) HCl  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  é adicionada a 400 mL da solução tampão que foi descrita no Exemplo 9-12.

$$C_{\text{NH}_3} = 0,20\text{M} \text{ e } C_{\text{NH}_4^+} = 0,30\text{M}$$

**(a)**

$$C_{\text{NH}_4^+} = \frac{(400 \times 0,30\text{M}) - (100 \times 0,05)}{500} = 0,23\text{molL}^{-1}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{(400 \times 0,20) + (100 \times 0,05)}{500} = 0,17\text{molL}^{-1}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} = 4,75 - \log \frac{0,17}{0,23} = 4,88$$

$$\text{pH} = 14 - 4,88 = 9,12$$

**pH variou de 9,07 para 9,12 = 0,05 unidades de pH**

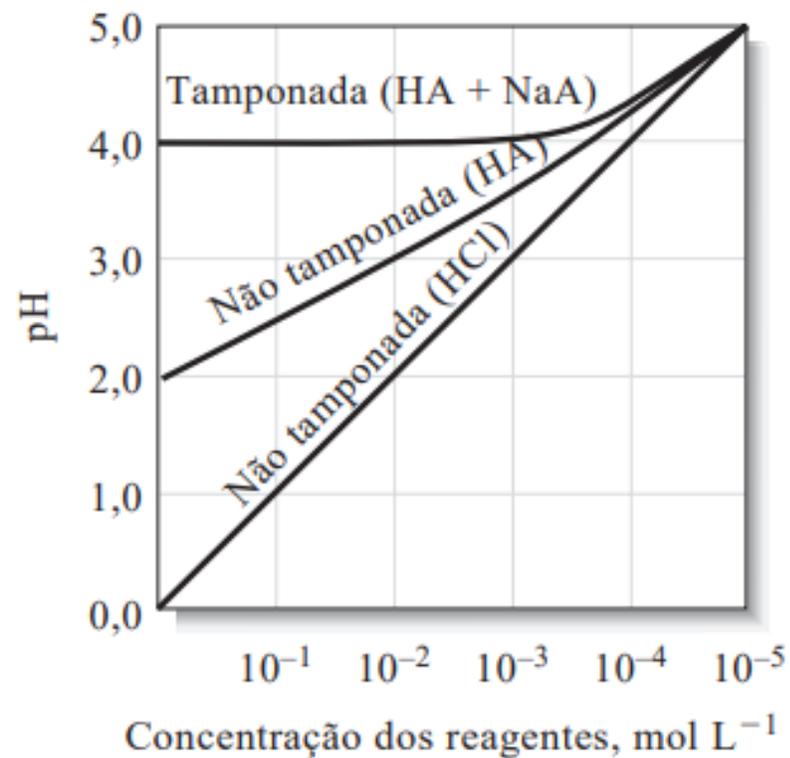
$$C_{\text{NH}_4^+} = \frac{(400 \times 0,30\text{M}) + (100 \times 0,05)}{500} = 0,25\text{molL}^{-1}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{(400 \times 0,20) - (100 \times 0,05)}{500} = 0,15\text{molL}^{-1}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{[\text{NH}_3(\text{eq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{eq})]} = 4,75 - \log \frac{0,15}{0,25} = 4,97$$

$$\text{pH} = 14 - 4,97 = 9,03$$

**pH variou de 9,07 para 9,03 = 0,04 unidades de pH**



**Figura 9-4** O efeito da diluição sobre o pH de soluções tamponadas e não tamponadas. A constante de dissociação para HA é  $1,00 \times 10^{-4}$ . A concentração inicial dos solutos é  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ .

*A Composição de Soluções Tampão em Função do pH; Coeficientes Alfa*

Grau de ionização de um ácido ou base fraca ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{[\text{Ácido ou Base na forma ionizada}]}{\text{Concentração Analítica do ácido ou da Base}}$$

**SISTEMA TAMPÃO CONSIDERADO =  $\text{H}_3\text{CCOOH} + \text{H}_3\text{CCOO}^-$**

$$C_T = C_{\text{HOAc}} + C_{\text{NaOAc}} \quad (1)$$

**$C_{\text{Total}}$  = Concentração Analítica**

**Em meio extremamente ácido todo o Ácido Acético está na forma protonada. Conforme o pH aumenta, haverá ácido Acético protonado +Acetato**

$$\alpha = \frac{[\text{HOAc}]}{C_T} \times 100\% \quad (2)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{NaOAc}]}{C_T} \times 100\% \quad (3)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1 \quad (100\%)$$

↓  
**Dependem só da  $[\text{H}^+]$  e de Ka**

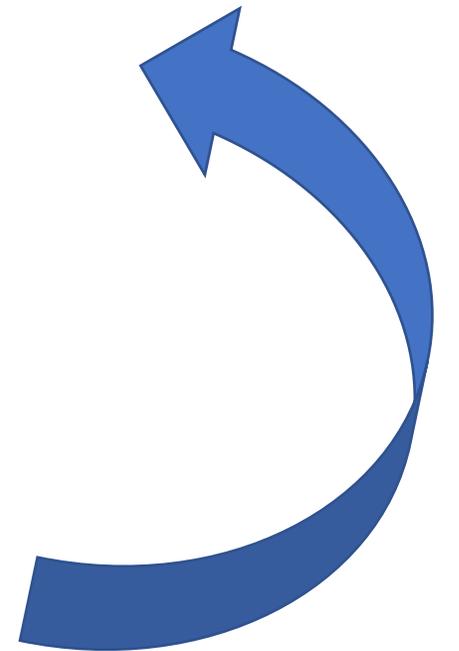
A concentração total de ácido acético,  $c_T$ , se encontra na forma de HOAc ou OAc<sup>-</sup>.

$$[\text{OAc}^-] = \frac{K_a [\text{HOAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4)$$

$$\frac{[\text{HOAc}]}{c_T} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (5A)$$

$$c_T = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-] \quad (1)$$

$$c_T = [\text{HOAc}] + \frac{K_a [\text{HOAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{HOAc}] \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \quad (5)$$



Mas, por definição,  $[\text{HOAc}]/c_T = \alpha_0$  (ver Equação 9-31), ou

$$(6) \quad \alpha_0 = \frac{[\text{HOAc}]}{c_T} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

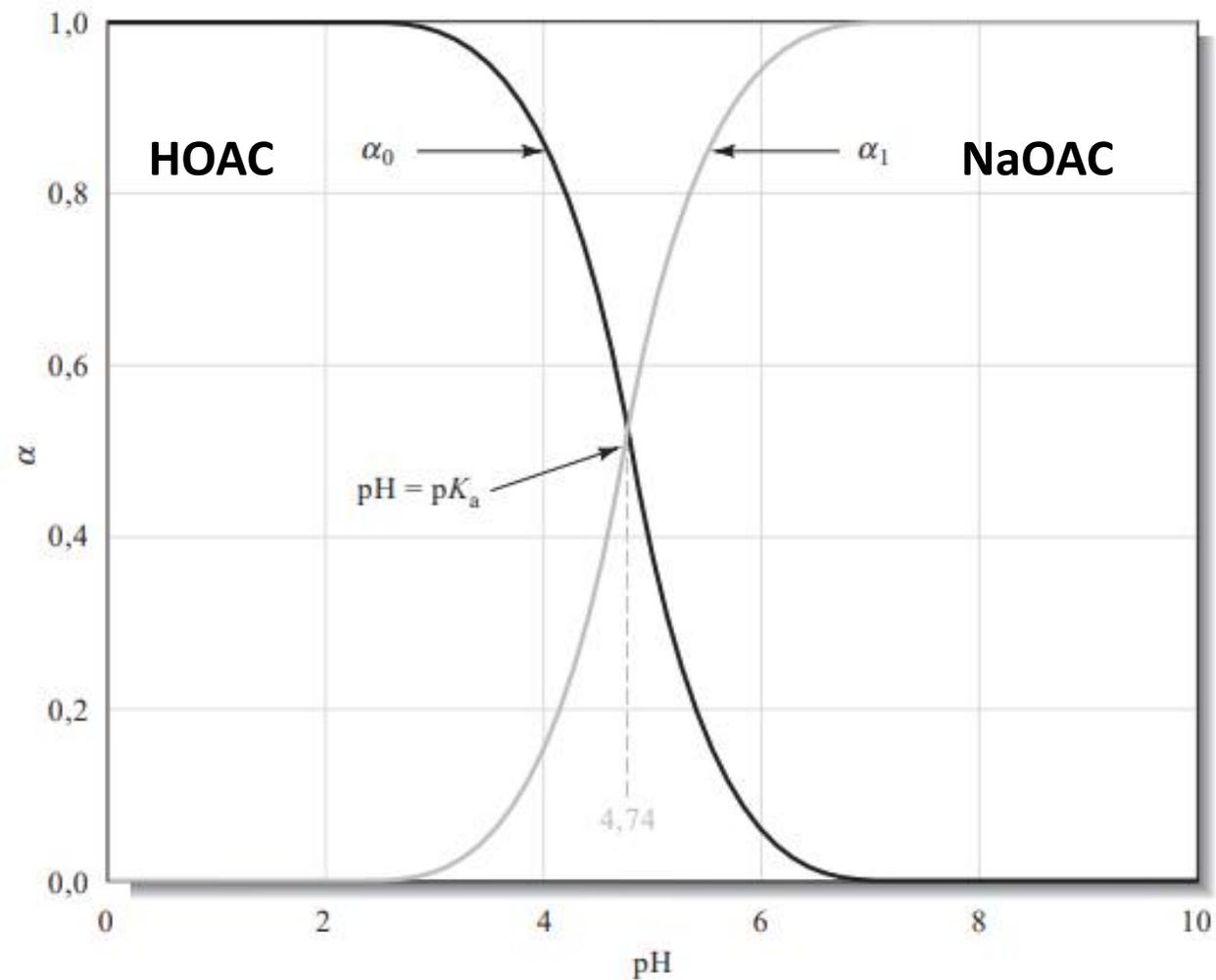
A fim de obter uma expressão para  $\alpha_1$ , rearranjamos a expressão da constante de dissociação para

$$[\text{HOAc}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{K_a} \quad (7)$$

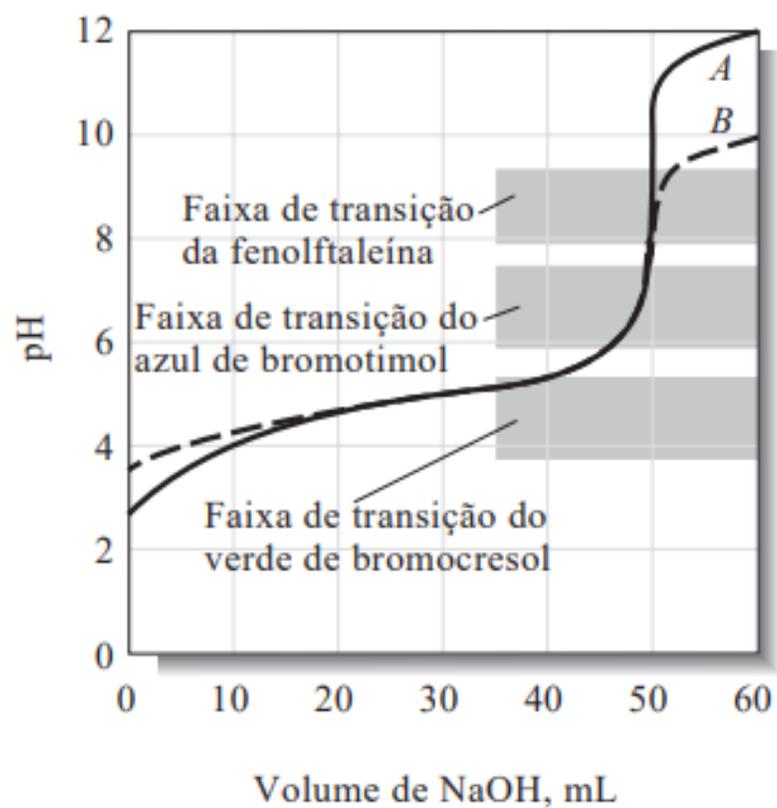
$$c_T = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{K_a} + [\text{OAc}^-] = [\text{OAc}^-] \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}{K_a} \right)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{OAc}^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

**Figura 9-5** Variação de  $\alpha$  com o pH. Observe que a maior parte da transição entre  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$  ocorre entre  $\pm 1$  unidade de pH do ponto de interseção das duas curvas. O ponto de interseção onde  $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$  ocorre quando o  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HOAc}} = 4,74$ .



**Figura 14-5** Curva para a titulação de ácido acético com hidróxido de sódio. Curva *A*: ácido  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com uma base  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Curva *B*: ácido  $0,001000 \text{ mol L}^{-1}$  com uma base  $0,001000 \text{ mol L}^{-1}$ .

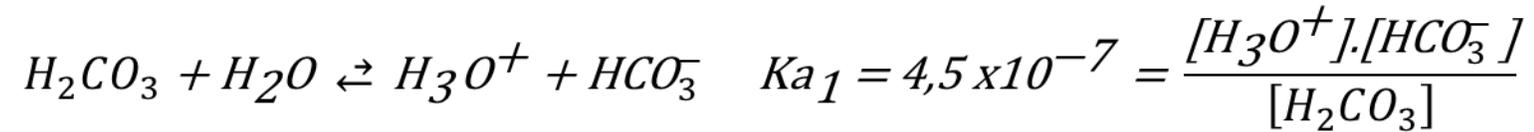


# Ácidos Polipróticos – Tratamento Avançado

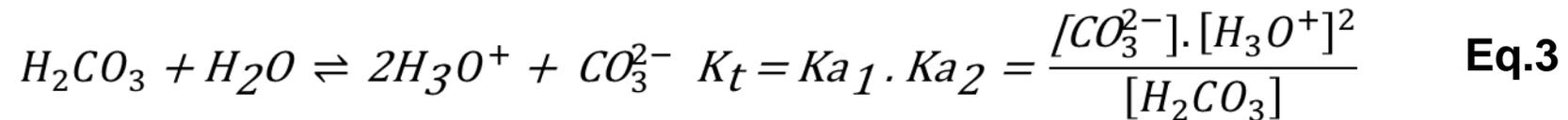
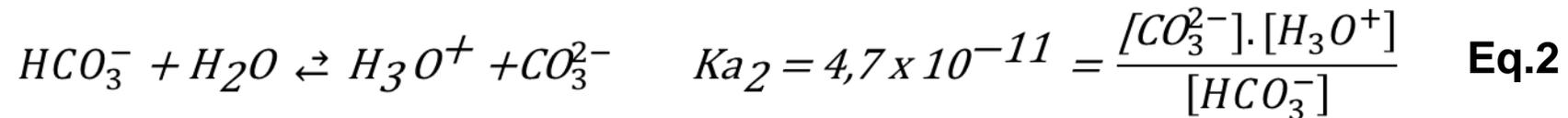
Sempre, para qualquer ácido que não esteja totalmente ionizado em solução, teremos um equilíbrio, um percentual de ácido não ionizado, um percentual de ácido ionizado e para ácidos polipróticos, as respectivas bases conjugadas provenientes das etapas de ionização!!!!

Tudo se parece a uma orquestra onde vários instrumentos são tocados simultaneamente e, neste caso, **o Maestro é o pH!!!!**

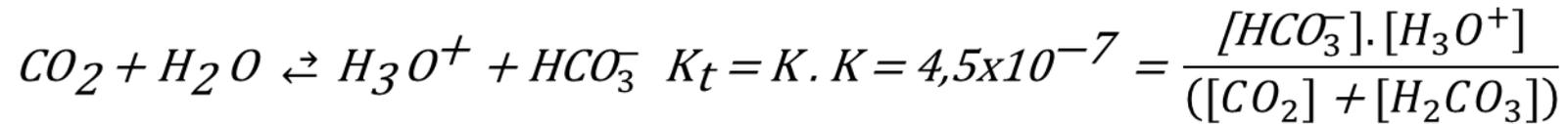
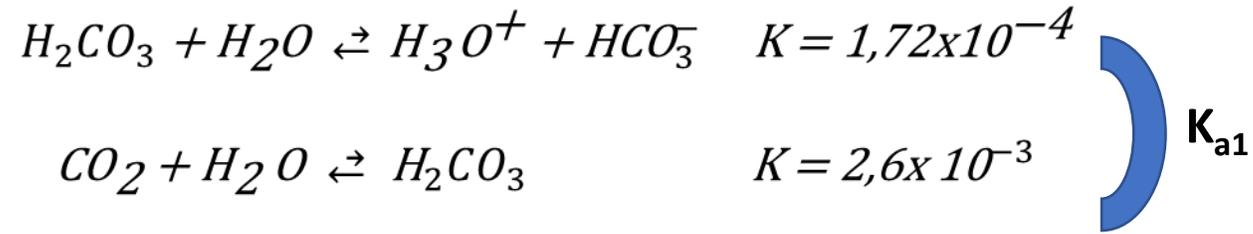
# Ácido Carbônico



**Eq. 1**



Na realidade deve-se considerar que:



**Assim, fica fácil de observar, que dependendo do pH teremos diversas percentagens de cada espécie em equilíbrio!!!!!!**

Sendo assim, denominemos a concentração,  $C_A$ , como a concentração analítica do ácido  $\therefore$  a soma de todas as espécies em equilíbrio tem de ser igual à concentração analítica,  $C_A$

$$C_A = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Equação 4}$$

onde  $C_A$  é a Concentração Analítica da Espécie considerada:

*Vamos escrever a equação 4 como função da  $[\text{CO}_3^{2-}]$*

$$C_A = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \times K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{1}$$

Vem da Equação 3

Vem da Equação 2

Encontrar o denominador comum; colocar a  $[\text{CO}_3^{2-}]$  em evidência;

considerar que  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_A}$  corresponde à fração de  $\text{CO}_3^{2-}$  que existe em determinado

valor de pH, sendo denominada de  $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ :

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_A} = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} \times K_{a2}}$$

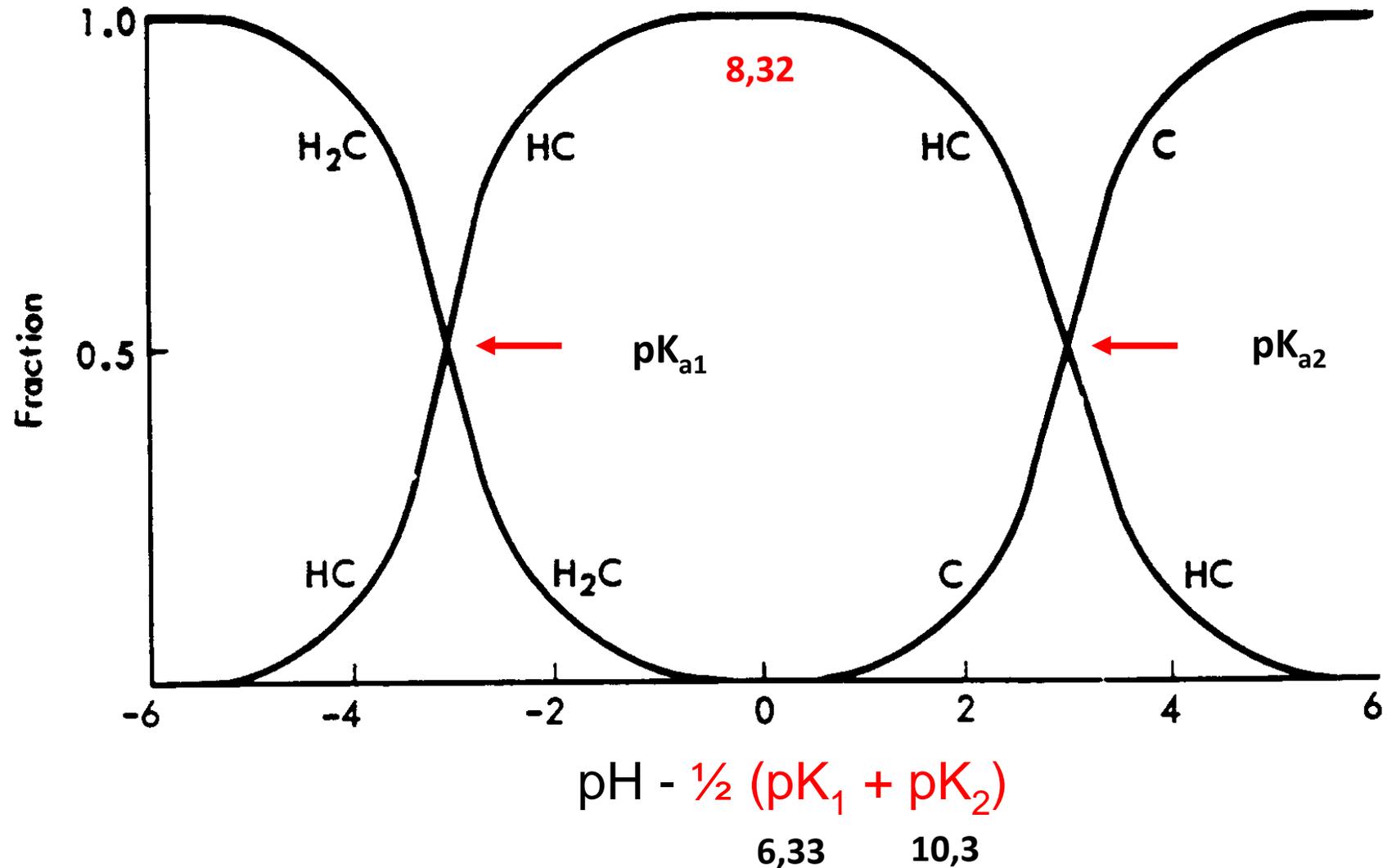
Efetuando-se considerações similares tem-se:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_A} = \alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{a1} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1} \times k_{a2}}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_A} = \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1} \times k_{a2}}$$

Variando-se o pH do meio é possível construir a curva de distribuição das espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  como função do pH

# Diagrama de Distribuição das espécies para um ácido diprótico, $\text{H}_2\text{CO}_3$



Em uma mistura de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ , o cálculo de pH é simples, assim como é simples o cálculo de pH em uma mistura  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ .

**A questão é como calcular o pH em uma solução contendo apenas  $\text{NaHCO}_3$  e entender porque o pH independe da concentração de bicarbonato!!!!**

$$\text{pH} = \frac{(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)}{2}$$

Para tanto, tem-se de considerar o equilíbrio de ionização do  $\text{HCO}_3^-$ , e a hidrólise do  $\text{HCO}_3^-$  para formar  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , como descrito abaixo:



**pH é governado pela  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  no equilíbrio:**

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{produzida}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{consumida}}$$

pH é governado pela  $[H_3O^+]$  no equilíbrio:

$$[H_3O^+]_{eq} = [H_3O^+]_{produzida} - [H_3O^+]_{consumida}$$

$$[H_3O^+]_{eq} = [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2CO_3]$$

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{K_{a2} \times [HCO_3^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]}{K_{a2}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} \times [HCO_3^-] + K_w}{1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_{a2}}}}$$

Simplificações no numerador e denominador da equação anterior:

$[\text{HCO}_3^{1-}] = 0,01 \text{ mol/L}$  ou valor superior :

$K_{a_2} \times [\text{HCO}_3^-] = 4,7 \times 10^{-13}$  que é aproximadamente  $47x >$  do que Kw

Numerador corresponderá a :  $K_{a_2} \times [\text{HCO}_3^-]$

Denominador : Se  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_{a_1}}$  for  $\gg \gg 1$  então  $1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_{a_1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_{a_1}}$

Deste modo,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2} \times [HCO_3^-]}{[HCO_3^-] K_{a_1}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pka_1 + pka_2)$$