

ÁCIDOS E BASES

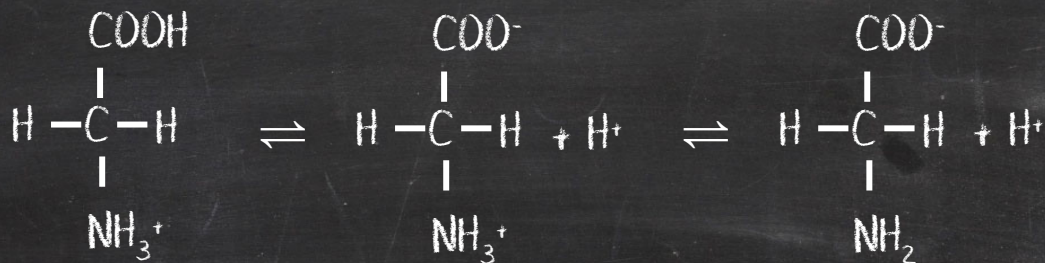
Ácidos polipróticos

Ácidos Polipróticos

Ácidos que possuem dois ou mais prótons dissociáveis



Calcule o pH de uma solução 1 mol L^{-1} de glicina
($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) $K_{a1} = 4,47 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 1,66 \times 10^{-10}$;



$$\text{p}K_{a1} = 2,35$$

$$\text{p}K_{a2} = 9,78$$

Calcule o pH de uma solução 1 mol L⁻¹ de glicina (C₂H₅NO₂) K_{a1} = 4,47x10⁻³; K_{a2} = 1,66x10⁻¹⁰



$$K = \frac{[\text{A}^{2-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

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

Balanço de carga

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

$$[A^{2-}] = \frac{2[AH_2^-][K_{a1}][K_{a2}]}{[H^+]^2}$$

$$[HA^-] = \frac{[CH_2A][K_{a1}]}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{[CH_2A][K_{a1}]}{[H^+]} + \frac{2[CH_2A][K_{a1}][K_{a2}]}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [CH_2A] \left[1 + \frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right]}$$

Balanco de massa

$$C_i = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$[HA^-]_{al} = \frac{[H_2A][H^+] K_{al}}{[H_2A]}$$

$$[A^{2-}]_{al} = \frac{[HA^-] K_{a2}}{[H^+]} = \frac{[H_2A] K_{al} K_{a2}}{[H^+]^2}$$

$$C_i = [H_2A] + \frac{[H_2A] K_{al}}{[H^+]} + \frac{[H_2A] K_{al} K_{a2}}{[H^+]^2}$$

$$[H_2A] = C_i \left[\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{al} [H^+] + K_{al} K_{a2}} \right]$$

Vamos entender as equações

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [H_2A]} \left[1 + \left[\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right] \right]$$

Influência da primeira
dissociação na
Concentração de H^+

Influência da segunda
dissociação na
Concentração de H^+

Se a constante da segunda dissociação for pequena
a contribuição de H^+ para a solução é muito baixa,
prevalecendo somente o H^+ da primeira.

Como saber se o valor da 2ª dissociação é significativa?

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [H_2A]} \left[1 + \left[\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right] \right]$$


$$[H^+] = (C_i * K_{a1})^{1/2}$$

$$\left[1 + \left[\frac{2K_{a2}}{(C_i * K_{a1})^{1/2}} \right] \right]$$

Portanto, se a somatória não for significativa a segunda dissociação não influencia o pH da solução

Calcule o pH de uma solução 1 mol L^{-1} de glicina
($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) $K_{a1} = 4,47 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 1,66 \times 10^{-10}$;

$$\left[1 + \left[\frac{2K_{a2}}{(C_i * K_{a1})^{1/2}} \right] \right] \rightarrow \left[1 + \left[\frac{2 * 1,66 \times 10^{-10}}{(1 * 4,47 \times 10^{-3})^{1/2}} \right] \right]$$



Segunda dissociação não
influência o pH da solução,
Considerar a solução como ácido
monoprótico.

$$\leftarrow \left[1 + \left[4,97 \times 10^{-9} \right] \right]$$

Calcule o pH de uma solução 1 mol L^{-1} de glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)

$$K_{a1} = 4,47 \times 10^{-3}; K_{a2} = 1,66 \times 10^{-10};$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \rightarrow K_{a1} = \frac{X * X}{1 - X}$$

$$\text{pH} = 1,19$$

$$(4,47 \times 10^{-3} * 1) - (4,47 \times 10^{-3} * X) = X^2$$

$$X^2 + 4,47 \times 10^{-3} * X - 4,47 \times 10^{-3} = 0$$

$$X = 6,46 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Eq. 2 Grau
Baskara

E se a segunda dissociação for
Significativa?

Resolvemos com uma estratégia Chamada "Cálculo por aproximações sucessivas"

1º) Definimos um valor de pH inicial para os cálculos.

"Esse valor é baseado na contribuição de H^+ da primeira dissociação. Ou seja, calculamos como se fosse um ácido monoprótico."

Resolvemos com uma estratégia Chamada
"Cálculo por aproximações sucessivas"

2º) Calculamos o valor de $[H_2A]$ e $[H^+]$

$$[H_2A] = C_i \left[\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} * [H^+] + K_{a1} * K_{a2}} \right]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [H_2A]} \left[1 + \left[\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right] \right]$$

Resolvemos com uma estratégia Chamada
"Cálculo por aproximações sucessivas"

3º) Com o novo valor de $[H^+]$ recalcule $[H_2A]$ e $[H^+]$,
inserindo novamente nas fórmulas

$$[H_2A] = C_i \left[\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} * [H^+] + K_{a1} * K_{a2}} \right]$$

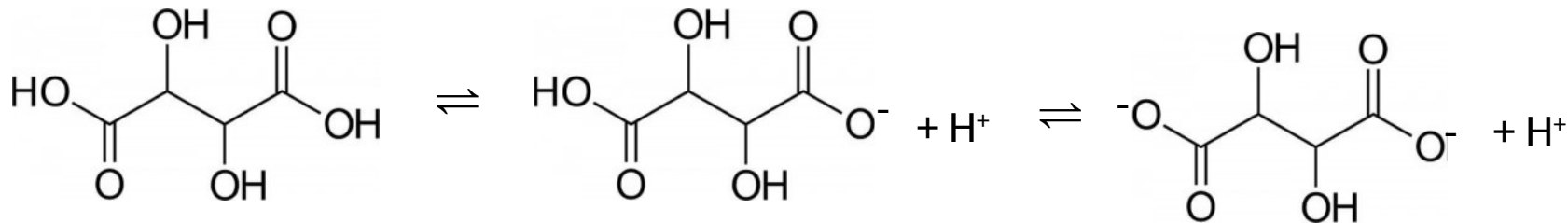
$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [H_2A]} \left[1 + \left[\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right] \right]$$

Resolvemos com uma estratégia Chamada
"Cálculo por aproximações sucessivas"

4º) Repetir o processo até que a diferença do $[H^+]$ utilizado na equação e o $[H^+]$ calculado tenham diferença percentual menor que 1%.

Qual o pH de uma solução de ácido tartárico $0,001 \text{ mol L}^{-1}$. O ácido tartárico é um ácido diprótico (H_2A) e as constantes são:

$$K_{a1} = 9,1 \times 10^{-4}; K_{a2} = 4,25 \times 10^{-5}$$



$$\left[1 + \left[\frac{2K_{a2}}{(C_i * K_{a1})^{1/2}} \right] \right] \rightarrow \left[1 + \left[\frac{2 * 4,25 \times 10^{-5}}{(0,001 * 9,1 \times 10^{-4})^{1/2}} \right] \right]$$



Segunda dissociação influencia o pH da solução. Alteração na segunda casa decimal (1,09 = 9%).

$$\left[1 + \left[8,9 \times 10^{-2} \right] \right]$$

Portanto, calcular por aproximações sucessivas.

Qual o pH de uma solução de ácido tartárico $0,001 \text{ mol L}^{-1}$. O ácido tartárico é um ácido diprótico (H_2A) e as constantes são:

$$K_{a1} = 9,1 \times 10^{-4}; K_{a2} = 4,25 \times 10^{-5}$$

1º) Definimos um valor de pH inicial para os cálculos.

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \rightarrow K_{a1} = \frac{X * X}{0,001 - X}$$

$$(9,1 \times 10^{-4} * 0,001) - (9,1 \times 10^{-4} * X) = X^2$$

$$X^2 + 9,1 \times 10^{-4} * X - 9,1 \times 10^{-7} = 0$$

$$X = 6,02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Eq. 2 Grau
Baskara

2º) Calculamos o valor de $[H_2A]$ e $[H^+]$

$$[H_2A] = C_i \left[\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} * [H^+] + K_{a1} * K_{a2}} \right]$$

$$[H_2A] = 0,001 \left[\frac{(6,02 \times 10^{-4})^2}{(6,02 \times 10^{-4})^2 + 9,1 \times 10^{-4} * 6,02 \times 10^{-4} + 9,1 \times 10^{-4} * 4,25 \times 10^{-5}} \right]$$

$$[H_2A] = 3,82 \times 10^{-4}$$

2º) Calculamos o valor de $[H_2A]$ e $[H^+]$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [H_2A] \left[1 + \frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right]}$$

$$[H^+] = \sqrt{9,1 \times 10^{-4} * 3,82 \times 10^{-4} \left[1 + \frac{2 * 4,25 \times 10^{-5}}{6,02 \times 10^{-4}} \right]}$$

$$[H^+] = 6,30 \times 10^{-4}$$

Novo valor de H^+ diferente
da previsão inicial

3º) Com o novo valor de $[H^+]$ recalcule $[H_2A]$ e $[H^+]$, inserindo novamente nas fórmulas

$$[H_2A] = C_i \left[\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} * [H^+] + K_{a1} * K_{a2}} \right]$$

$$[H_2A] = 3,93 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [H_2A] \left[1 + \frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right]}$$

$$[H^+] = 6,37 \times 10^{-4}$$

4º) Repetir o processo até que a diferença do $[H^+]$ utilizado na equação e o $[H^+]$ calculado tenham diferença percentual menor que 1%.

$$[H^+] = 6,37 \times 10^{-4} \text{ ————— } 100\%$$

$$[H^+] = 6,30 \times 10^{-4} \text{ ————— } 99\%$$



Variação menor que 1%
Não é necessário recálculo

