

# ÁCIDOS E BASES

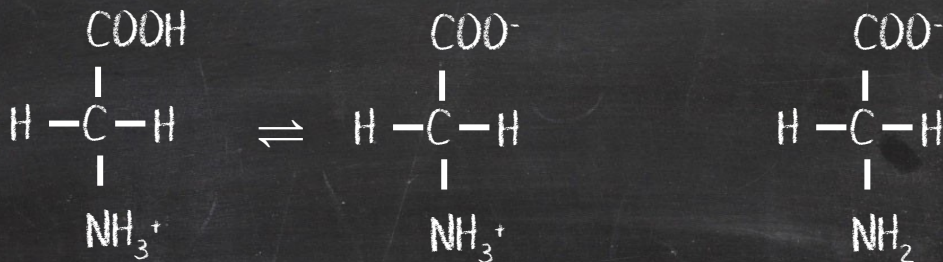
Ácidos polipróticos

# Ácidos Polipróticos

Ácidos que possuem dois ou mais prótons dissociáveis



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



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

Calcule o pH de uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de glicina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) K<sub>a1</sub> = 4,47x10<sup>-3</sup>; K<sub>a2</sub> = 1,66x10<sup>-10</sup>



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

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

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

Balanco de carga

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

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

$$[HA^-] = \frac{[H_2A][A^-][K_{a1}]}{[H^+][A^-]}$$

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

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

Balanco de massa

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

$$[HA^-] = \frac{[H_2A][H^+]K_{a1}}{[H^+]^2}$$

$$[A^{2-}] = \frac{[H_2A]K_{a1}^2K_{a2}}{[H^+]^2}$$

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

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

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  $1 \text{ mol L}^{-1}$  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  $1 \text{ mol L}^{-1}$  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

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

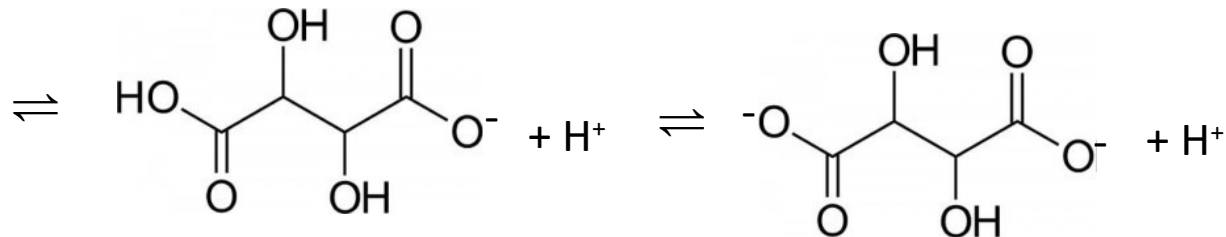
$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} * [H_2A]} \left[ 1 + \left[ \frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right] \right]$$

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 ( $\text{H}_2\text{A}$ ) 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 ( $\text{H}_2\text{A}$ ) 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

