

# Química Analítica

## Aula 5

Reações ácido-base

Prof. Jan Schripsema

(jan@uenf.br)

20-Sep-21

1

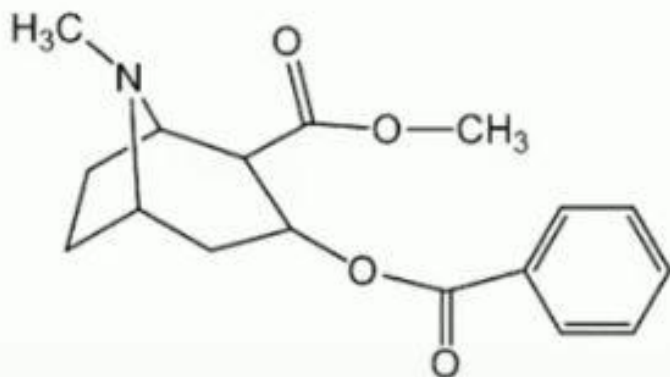


Grupo Metabolômica

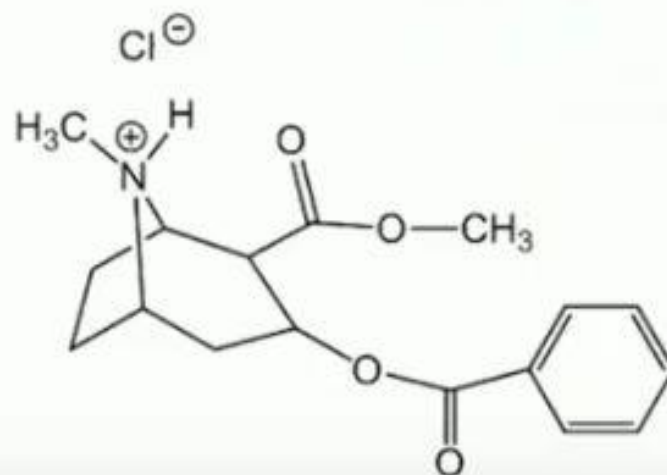


# Extração Acido - Base

Os alcaloides na forma de base livre são solúveis em solventes orgânicos



Os alcaloides na forma de sal são solúveis em soluções aquosas

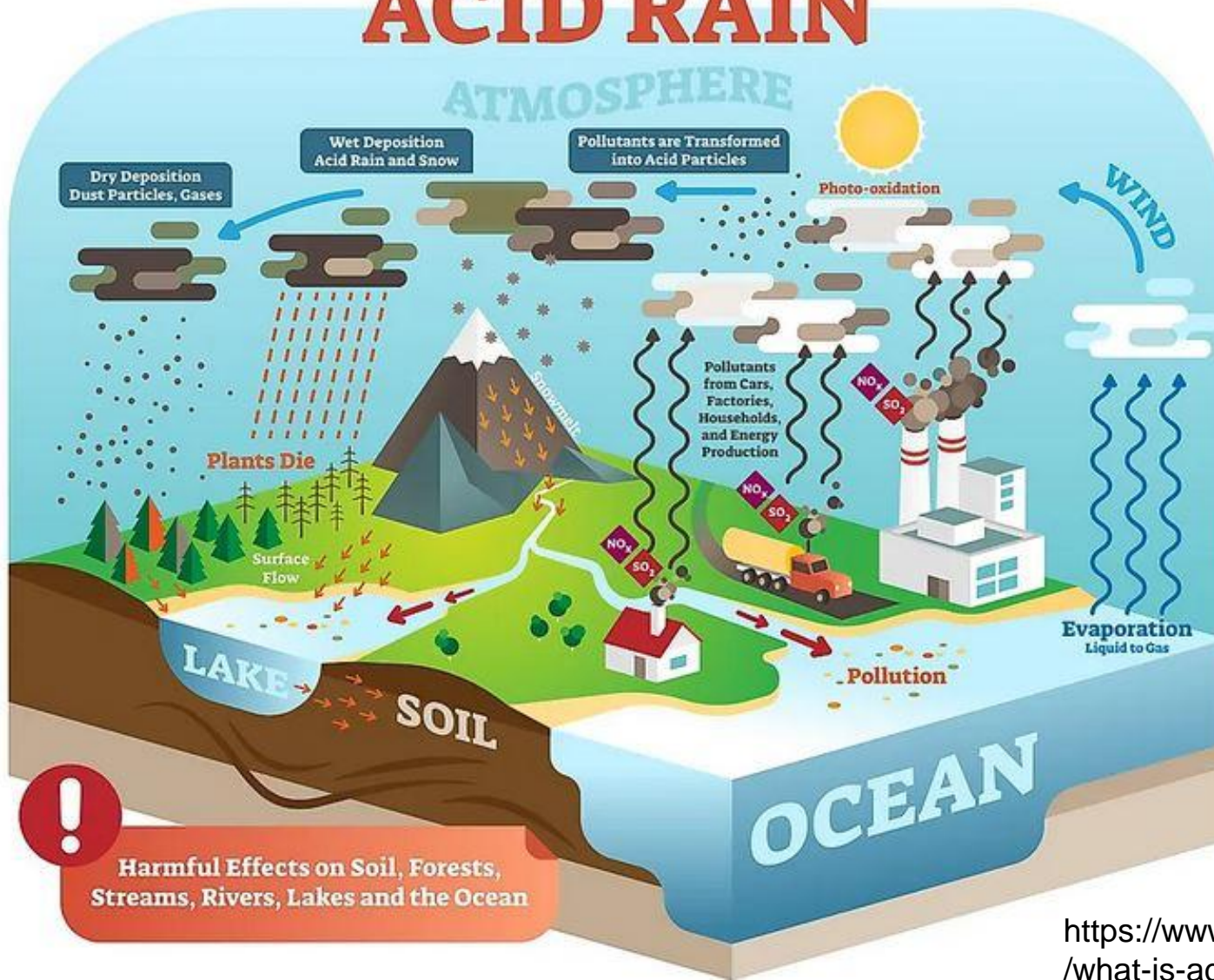


## Extração de Alcaloides

<https://www.youtube.com/watch?v=vW3bgYcsTTA>



# ACID RAIN



Chuva Ácida |  
**ANIMAÇÃO**  
<https://www.youtube.com/watch?v=3zn8Aq3l8bk&t=12s>

<https://www.worldatlas.com/what-is-acid-rain.html>

20-Sep-21

3



Grupo Metabolômica



# Chuva Ácida



<https://www.worldatlas.com/articles/how-is-acid-rain-formed.html>

Notre Dame - Paris



20-Sep-21

4



Grupo Metabolômica



# Ácidos e Bases

- Termos como ‘ácido’ e ‘base’ são importantes não só para descrever os efeitos ambientais das substâncias químicas, mas também são essenciais na análise de amostras.
- Na verdade, muitas substâncias químicas encontradas em amostras industriais, biológicas e ambientais têm propriedades de ácido ou de base.
- Por isso, não é de surpreender que as reações ácido-base sejam importantes em um laboratório de análises.



# Ácidos e Bases

## O que é um ácido?

- No *modelo de Arrhenius*, um *ácido* é uma substância química que resulta em um aumento de íons hidrogênio em solução aquosa, enquanto a base é uma substância química que resulta em um aumento de íons hidróxido.
- Por exemplo, o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) encontrado na chuva ácida é um ácido de Arrhenius, pois produz íons hidrogênio em água.



**Ionização  
Dissociação**

Tese: 1884  
Nobel: 1903

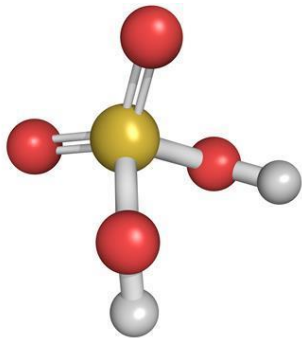


Svante August Arrhenius  
1859-1927



# Ácidos e Bases

- O ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que pode aparecer na chuva também é um ácido de acordo com essa definição, porque também produz íons hidrogênio em água (nesse caso, envolvendo até duas reações sequenciais).



# Ácidos e Bases



## O que é uma base?

- Nesse mesmo modelo, o hidróxido de sódio (NaOH) pode ser definido como uma *base*, porque produz íons hidróxido em água.

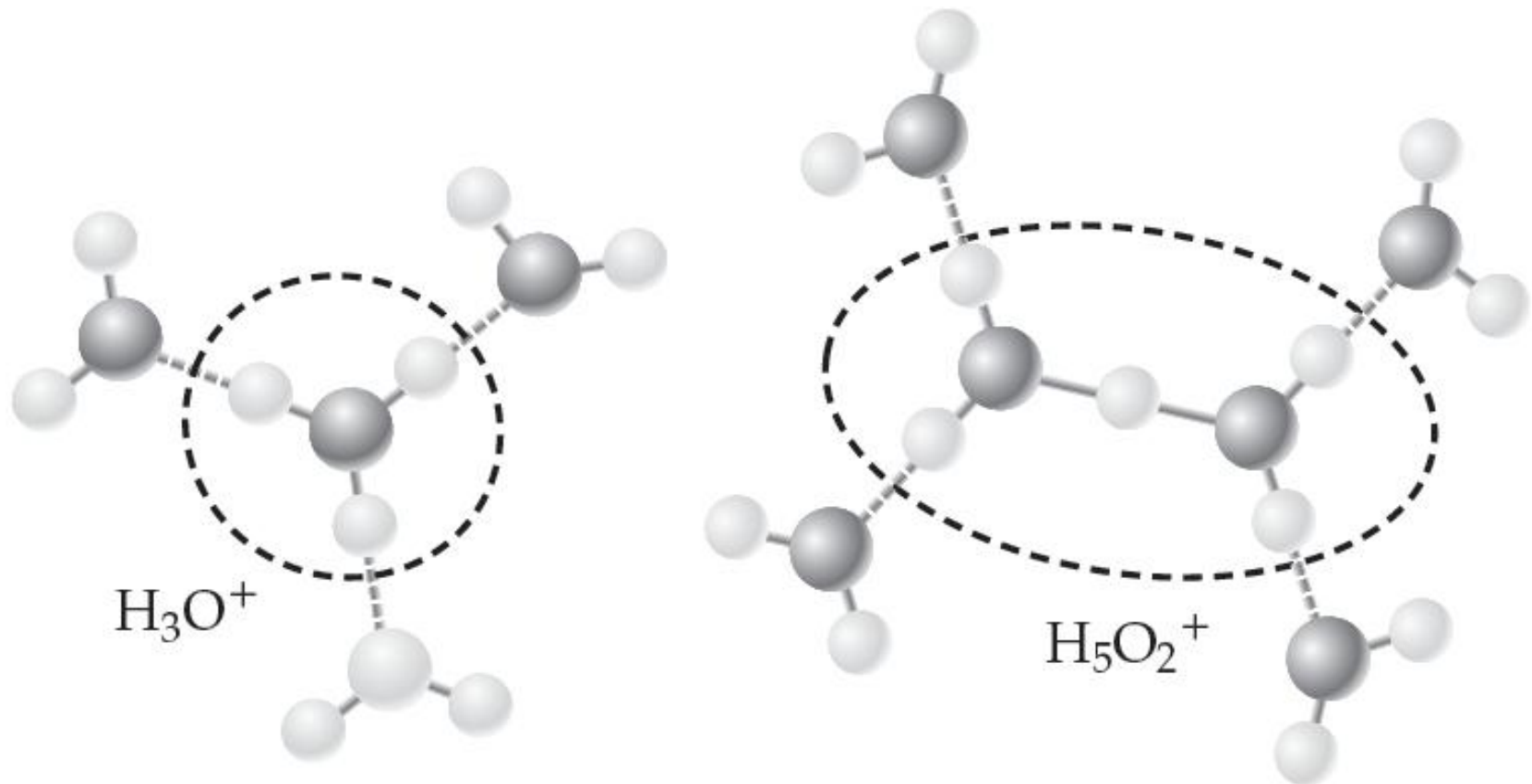


- Os íons hidrogênio são cercados por várias moléculas de solvente.
- Algumas das estruturas produzidas por esses íons em água são mostradas na figura a seguir.





# Ácidos e Bases



20-Sep-21

9



Grupo Metabolômica



# Ácidos e Bases

## Ácido de Brønsted-Lowry

- Como o modelo de Arrhenius não fornece um meio para descrever esse efeito do solvente, ele não é um meio totalmente acurado de descrever o que realmente acontece quando um ácido e uma base reagem em uma solução.
- Uma segunda — e mais útil — abordagem para descrever ácidos e bases é o modelo de *Brønsted-Lowry*.
- Esse modelo define um **ácido de Brønsted-Lowry** como uma substância química que doa um próton (ou um íon hidrogênio) para outra substância.



# Ácidos e Bases



Johannes Brønsted  
1879-1947



Thomas Martin Lowry  
1874-1936

## Base de Brønsted-Lowry

- De modo análogo, uma **base de Brønsted-Lowry** é uma substância química que pode receber um próton de outra substância (um ácido).
- Examinaremos novamente o que acontece quando o ácido nítrico é colocado em água:



# Ácidos e Bases

- As equações anteriores exemplificam uma **reação ácido-base completa**. No modelo de Brønsted-Lowry, uma reação ácido-base é um processo que envolve a transferência do íon hidrogênio do ácido ( $\text{HNO}_3$ ) para a base ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- O produto  $\text{NO}_3^-$  é chamado de **base conjugada** do ácido nítrico porque pode aceitar um íon hidrogênio de  $\text{H}_3\text{O}^+$  para novamente formar  $\text{HNO}_3$ , enquanto  $\text{H}_3\text{O}^+$  é o **ácido conjugado** da água porque pode doar um íon hidrogênio para  $\text{NO}_3^-$  e devolver uma molécula de água.



# Ácidos e Bases

## Por que ácidos e bases são importantes em análise química?

- Porque podemos usar as propriedades de ácido ou de base das amostras para nos ajudar a analisá-las ou prepará-las para análise.
- A dependência que muitas reações têm da concentração de íons hidrogênio é a razão pela qual a chuva ácida exerce tantos efeitos indesejáveis sobre os sistemas naturais. Essa dependência também pode ser utilizada pelos químicos para controlar e ajustar a extensão de tais reações durante uma análise química.



# Ácidos fortes e fracos

- Um 'ácido forte' pode ser definido como aquele que sofre uma dissociação essencialmente completa para formar íons hidrogênio (um processo chamado *dissociação ácida*) em um determinado solvente.
- Um 'ácido fraco' é aquele que se dissocia apenas em parte para formar íons hidrogênio.
- Exemplos de ambos os tipos de ácido são apresentados na tabela a seguir.

**Hydrochloric Acid (Part I) - Periodic Table of Videos**

<https://www.youtube.com/watch?v=U6viBSkLkSk>



# Ácidos fortes e fracos

## Ácidos fortes<sup>a</sup>

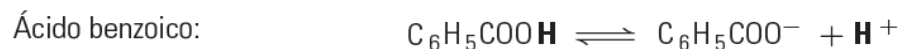


## Ácidos fracos

## Constante de dissociação de ácido, $K_a$ (25 °C)<sup>c</sup>



$$1,75 \times 10^{-5}$$



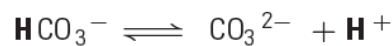
$$6,28 \times 10^{-5}$$



$$5,79 \times 10^{-10} (K_{a1})$$



$$4,46 \times 10^{-7} (K_{a1})$$



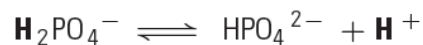
$$4,69 \times 10^{-11} (K_{a2})$$



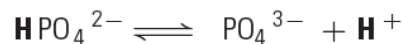
$$6,8 \times 10^{-4}$$



$$7,11 \times 10^{-3} (K_{a1})$$



$$6,34 \times 10^{-8} (K_{a2})$$



$$4,22 \times 10^{-13} (K_{a3})$$



# Ácidos fortes e fracos

- Outra forma de descrever a força de um ácido é usar uma constante de equilíbrio especial conhecida como **constante de dissociação ácida**, ou constante de acidez ( $K_a$ ). Suponha que temos a reação geral



- A constante de dissociação de A nessa reação é escrita como

$$K_a^o = \frac{(a_A)(a_{BH})}{(a_{AH})(a_B)}$$





# Ácidos fortes e fracos

- Alguns exemplos das constantes de equilíbrio são apresentados a seguir para a reação ácido-base de ácido nítrico e água:

$$K_a^o = \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}^+})(a_{\text{NO}_3^-})}{(a_{\text{HNO}_3})(a_{\text{H}_2\text{O}})} \quad \text{ou} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]}$$



# Bases fortes e fracas

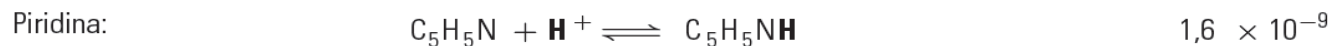
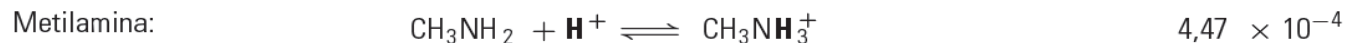
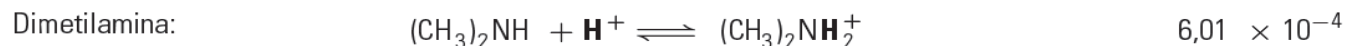
- Exemplos de bases fortes e fracas em água:

## Bases fortes<sup>a</sup>



## Bases fracas

## Constante de ionização de base, $K_b$ (25 °C)<sup>b</sup>



# Bases fortes e fracas

- A força relativa de uma base é determinada por sua capacidade de aceitar um íon hidrogênio.
- Podemos descrever a força de uma base e sua capacidade de aceitar um íon hidrogênio de um ácido usando uma constante de equilíbrio conhecida como **constante de ionização de base** (também chamada de *constante de basicidade* ou *constante de protonação*).

$$K_b^o = \frac{(a_{\text{NH}_4^+})(a_{\text{OH}^-})}{(a_{\text{NH}_3})(a_{\text{H}_2\text{O}})} \quad \text{ou} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



# Propriedades ácidas e básicas da água

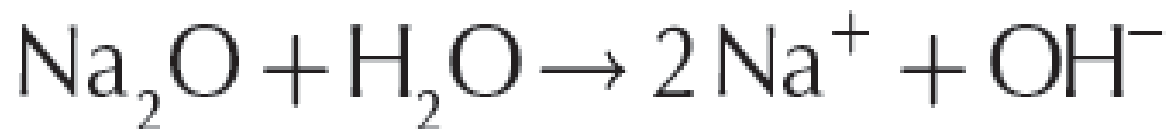
- **Autoprotólise.** Tipo especial de reação ácido-base em que a mesma substância é tanto o ácido quanto a base.
- A autoprotólise da água é um processo importante que ocorre em qualquer solução aquosa. Podemos descrever esse processo usando uma constante de equilíbrio conhecida como **constante de autoprotólise** da água ou  $K_w$ .

$$K_w^o = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{OH}^-})}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad \text{ou} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$



# Propriedades ácidas e básicas da água

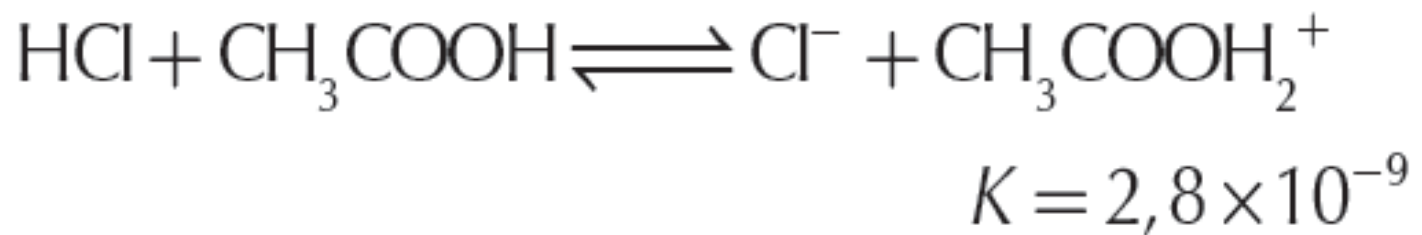
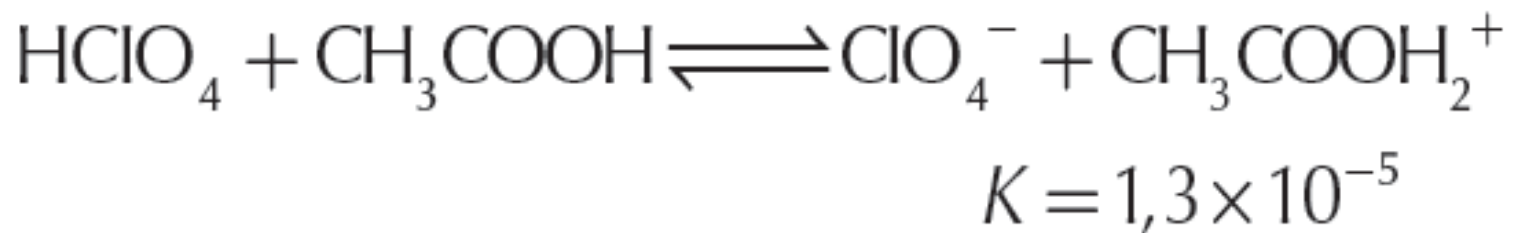
- **O efeito nivelador.** Capacidade da água de igualar a força de ácidos fortes.
- Esse fenômeno ocorre sempre que uma base mais forte que o íon hidróxido é colocada em água. Por exemplo,



- Mesmo que não possamos diferenciar ácidos de bases fortes em água, podemos classificá-los de acordo com sua força se usarmos outros solventes diferentes da água.



# Propriedades ácidas e básicas da água



# Propriedades ácidas e básicas da água

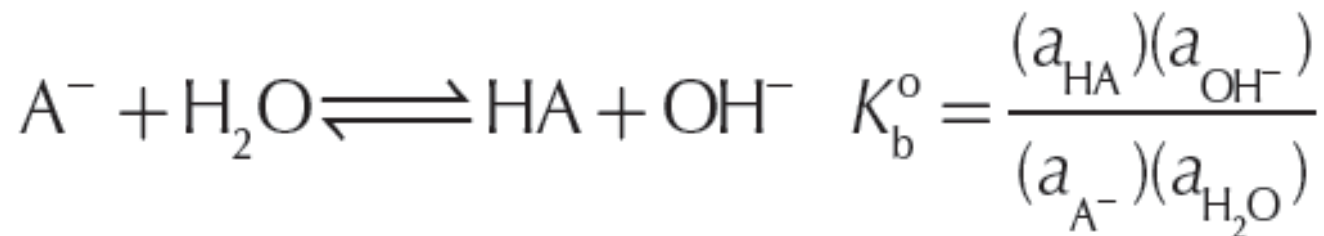
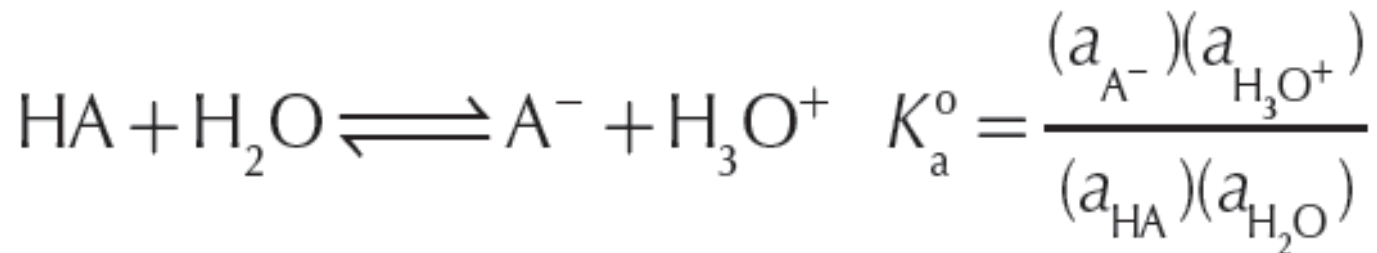
- **Relação de  $K_a$  para  $K_b$ .** Bases fortes têm ácidos conjugados mais fracos que a água, enquanto bases fracas possuem ácidos conjugados mais fortes.
- Também é possível mostrar a relação entre um ácido e sua base conjugada de uma forma mais quantitativa. Essa relação é a seguinte para uma solução diluída,

$$K_w = K_a \cdot K_b$$



# Propriedades ácidas e básicas da água

- Essa equação simplesmente reflete o fato de que um ácido em uma solução aquosa reage com água para formar  $\text{H}_3\text{O}^+$ , enquanto uma base em uma solução aquosa reage com água para formar  $\text{OH}^-$ .





# Propriedades ácidas e básicas da água

- Se multiplicarmos as expressões de equilíbrio para essas duas reações ( $K_a^o \cdot K_b^o$ ) e anularmos os termos comuns em seus numeradores e denominadores,

$$K_a^o \cdot K_b^o = \frac{(a_{A^-})(a_{H_3O^+})}{(a_{HA})(a_{H_2O})} \cdot \frac{(a_{HA})(a_{OH^-})}{(a_{A^-})(a_{H_2O})}$$

ou

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$\therefore K_a^o \cdot K_b^o = (a_{H_3O^+})(a_{OH^-}) = K_w^o$$

(supondo que  $a_{H_2O} = 1$ )



# O que é pH?

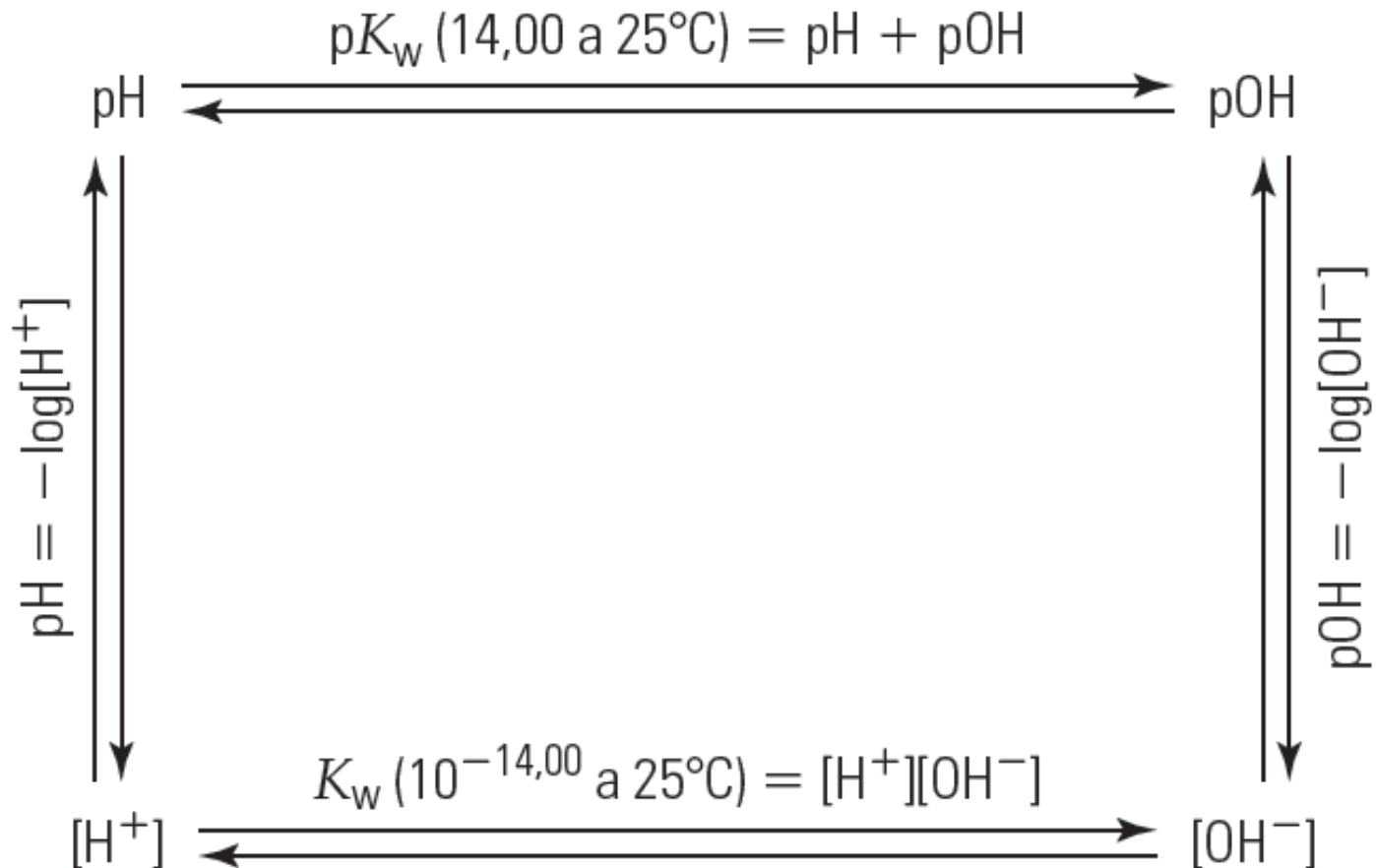
- **Definição notacional de pH,**

$$\text{pH} = -\log (a_{\text{H}^+}) \approx -\log([\text{H}^+ ])$$

- No caso da água, é realmente a atividade ou a concentração de íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) que é descrita por esses valores de pH.
- As equações gerais de conversão entre os parâmetros são mostradas na figura a seguir.



# O que é pH?



# O que é pH?

- Muitas vezes é conveniente trabalhar com o pH e com os valores relacionados

$$pK_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

- Quando a equação acima é combinada com  $K_w \approx 1,0 \times 10^{-14}$  a 25 °C (ou  $pK_a = 14,00$ ), obtemos o seguinte resultado.

$$\text{A } 25 \text{ } ^\circ\text{C } 14,00 = \text{pH} + \text{pOH}$$

- O uso das equações acima é mais conveniente quando já sabemos o pH de uma solução aquosa.



# O que é pH?

- **A escala de pH.** De acordo com a equação anterior, a soma dos valores de pH e pOH de uma solução aquosa deve ser igual a 14,00 a 25 °C. Essa relação é a **base da escala de pH**, frequentemente utilizada com água e amostras aquosas.
- Uma solução aquosa com pH inferior a 7,0 é considerada *ácida*; uma com pH superior a 7,0 é chamada *básica* e uma que tem ou se aproxima de um pH 7,0 é considerada *neutra*.



# O que é pH?

- Visto que o pH é um valor logarítmico, mesmo uma pequena alteração pode representar uma mudança significativa na concentração de íons hidrogênio.
- Uma alteração de uma unidade no pH corresponderá a uma mudança de dez vezes na concentração de íon hidrogênio.
- Essa é uma razão por que uma diminuição no pH da chuva é preocupante.



# Fatores que afetam o pH?

- Há vários fatores que afetam o pH de uma solução:
- o tipo de ácido ou de base que está presente na solução;
- a concentração do ácido ou da base;
- o solvente;
- visto que a temperatura pode afetar um equilíbrio químico, ela afetará as reações ácido-base, o pH e a atividade de íons hidrogênio resultante dessas reações.



# Ácidos e bases monopróticos fortes

- **Soluções concentradas.** Podemos ignorar a produção de íons hidrogênio ou íons hidróxido de água, então, a concentração de íon hidrogênio (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) produzida por uma solução relativamente concentrada de um **ácido monoprótico** forte (HA) será quase igual à concentração analítica do ácido ( $C_{\text{HA}}$ ). Para um ácido monoprótico forte:

$$[\text{H}^+] \approx C_{\text{HA}} \text{ por } C_{\text{HA}} > 10^{-6} \text{ M}$$





# Ácidos e bases monoprotônicos fortes

Uma relação semelhante pode ser escrita para uma solução relativamente concentrada de uma **base monoprotônica** forte (B). Para uma base monoprotônica forte:

$$[\text{OH}^-] \approx C_B \text{ por } C_B > 10^{-6} \text{ M}$$

- **Soluções diluídas.** Quando se trabalha em concentrações ácido-base muito baixas, devemos considerar os efeitos da autoprotólise, mesmo ao lidar com ácidos ou bases fortes.



# Ácidos e bases monopróticos fortes

Para obter uma resposta mais realista para o pH do ácido nítrico de  $1 \times 10^{-8} M$ , precisamos considerar tanto o ácido nítrico quanto a água como fontes de íons hidrogênio. Isso pode ser feito usando-se a seguinte relação de equilíbrio de massa:

$$[H^+] = [H^+]_{HNO_3} + [H^+]_{Água}$$

Agora podemos reescrever a equação acima fazendo as seguintes substituições nessa fórmula:



# Ácidos e bases monopróticos fortes

## Substituição

## Alteração na Equação 8.27

$$(1) [H^+]_{\text{HNO}_3} = C_{\text{HA}}$$

$$\Rightarrow [H^+] = C_{\text{HA}} + [H^+]_{\text{Água}}$$

$$(2) [H^+]_{\text{Água}} = [\text{OH}^-]_{\text{Água}}$$

$$\Rightarrow [H^+] = C_{\text{HA}} + [\text{OH}^-]_{\text{Água}}$$

$$(3) [\text{OH}^-]_{\text{Água}} = [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [H^+] = C_{\text{HA}} + [\text{OH}^-]$$

$$(4) [\text{OH}^-] = K_w/[H^+]$$

$$\Rightarrow [H^+] = C_{\text{HA}} + K_w/[H^+]$$



# Ácidos e bases monopróticos fortes

Para um ácido monoprótico forte diluído:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HA}} + K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$$

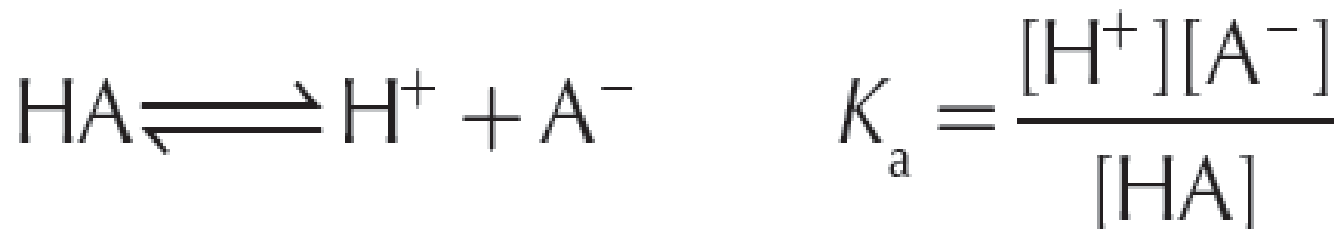
$$\text{ou } 0 = [\text{H}^+]^2 - C_{\text{HA}} [\text{H}^+] - K_{\text{w}}$$

Agora podemos determinar os valores possíveis de  $[\text{H}^+]$  usando a fórmula quadrática. A resposta final obtida é  $[\text{H}^+] = 1,05 \times 10^{-7} \text{ M}$ , ou  $\text{pH} = -\log(1,05 \times 10^{-7}) = 6,98$ . Esse pH 6,98 para uma solução diluída de ácido nítrico agora faz sentido.



# Ácidos e bases monopróticos fracos

- **Soluções simples.** Começaremos com o caso em que temos uma solução relativamente concentrada, preparada a partir de um ácido monoprótico fraco como o ácido acético misturado à água. É possível solucionar o pH dessa solução ao escrevermos a reação e a expressão de dissociação de ácido para o nosso ácido fraco (HA).



# Ácidos e bases monopróticos fracos

Agora podemos fazer as seguintes substituições para relacionar os termos na equação anterior às constantes para esse sistema ou para  $[H^+]$ .

**Substituição**

**Alteração na Equação 8.31**

$$(1) [HA] = C_{HA} - [A^-]$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H^+][A^-]}{C_{HA} - [A^-]}$$

$$(2) [A^-] = [H^+]$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H^+][H^+]}{C_{HA} - [H^+]}$$



# Ácidos e bases monoproticos fracos

Quando fazemos essas substituições e rearranjos, temos as seguintes expressões equivalentes:

$$\text{Para um ácido monoprotico fraco: } K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}$$

$$\text{ou } 0 = [H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_{HA}$$

Se preparássemos uma solução que tivesse uma concentração total de ácido acético de  $0,10 \text{ M}$  ( $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ ), por exemplo, o valor estimado de  $[H^+]$  da equação acima seria  $1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ , ou  $\text{pH} = -\log (1,31 \times 10^{-3}) = 2,88$ .



# Ácidos e bases monopróticos fracos

O processo de determinar o pH de uma solução não diluída de uma base fraca é semelhante àquele que acabamos de usar para um ácido fraco, para uma base monoprotica fraca:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_B - [\text{OH}^-]} = \frac{(K_w / [\text{H}^+])^2}{C_B - K_w / [\text{H}^+]}$$

OU

$$0 = K_b C_B [\text{H}^+]^2 + K_b K_w [\text{H}^+] - K_w^2$$





# Ácidos e bases monopróticos fracos

Nesses cálculos, é importante lembrar que um erro sistemático é introduzido sempre que usamos  $[H^+]$  em lugar de atividade de íons hidrogênio para estimar o pH.

o uso de  $[H^+]$  em vez da atividade para cálculos de pH tende a ser uma aproximação mais adequada para soluções ácido-base fracas do que para as de ácidos e bases fortes.

Outra fonte de erros é a suposição incorreta de que a autoprotólise da água é uma fonte insignificante de  $H^+$  ou  $OH^-$  comparado com o nosso ácido ou a nossa base fraca.



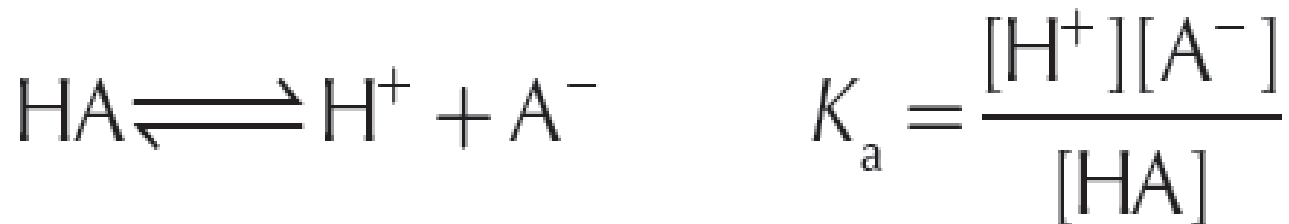
# Ácidos e bases monoprotônicos fracos

- **Misturas de ácidos e bases conjugados.** O que fazer se quisermos ajustar o pH em algum outro valor? Tal ajuste pode ser feito colocando-se na solução uma quantidade conhecida do ácido conjugado e da base conjugada para nosso sistema.

Podemos analisar esse tipo de solução por meio de uma mistura ácido monoprotônico fraco/base conjugada como exemplo. Se ignorarmos a dissociação da água, a reação ácido-base principal será a seguinte:



# Ácidos e bases monopróticos fracos



Podemos agora usar algumas outras equações e fazer substituições na equação acima para resolver  $[\text{H}^+]$ .

Substituição	Alteração na Equação 8.34
(1) $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$	$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}$
(2) $[\text{A}^-] = (C_{\text{A}^-} + [\text{H}^+])$	$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+](C_{\text{A}^-} + [\text{H}^+])}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}$



# Ácidos e bases monopróticos fracos

Para a mistura de um ácido fraco monoprótico e de sua base conjugada:

$$K_a = \frac{[H^+](C_{A^-} + [H^+])}{C_{HA} - [H^+]}$$

ou

$$0 = [H^+]^2 + (C_{A^-} + K_a) [H^+] - K_a C_{HA}$$

Temos agora uma equação em termos de  $[H^+]$  que pode ser resolvida usando-se a fórmula quadrática, em que  $x = [H^+]$ ,  $A = 1$ ,  $B = (C_{A^-} + K_a)$  e  $C = -K_a C_{HA}$ .



# Soluções Tampão

- **O que é um tampão?** Vimos como é possível controlar o pH de uma solução usando misturas de ácidos com suas bases conjugadas. Esse tipo de mistura é conhecido como **solução tampão** (ou '*buffer*'), e resulta em uma solução que tende a manter o mesmo pH, ainda que pequenas quantidades extras de ácido, base ou água sejam adicionadas a ela.

Praticamente toda mistura ácido fraco–base conjugada pode ser usada como uma solução tampão (com exceção do sistema água/OH<sup>-</sup>).

## Sistema Tampão

<https://www.youtube.com/watch?v=CaQuJIAm6Ww>



# Soluções Tampão

Tipo de tampão	Composição	Concentração de tampão	Densidade (g/mL a 25 °C)	pH (a 25 °C)	Alteração de pH conforme temperatura (dpH/dT)	Índice tampão (dB/dpH)
Tartarato	Solução saturada de tartarato de potássio ( $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )	0,0341 <i>m</i> tartarato ou 0,034 <i>M</i> tartarato	1,0036	<b>3,557</b>	-0,0014 pH unidade/°C	0,027 eq/pH unidade
Ftalato	Solução contendo 10,12 g/L de ftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )	0,05 <i>m</i> ftalato ou 0,04958 <i>M</i> ftalato	1,0017	<b>4,008</b>	+0,0012 pH unidade/°C	0,016 eq/pH unidade
Fosfato D	Solução contendo 3,39 g L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 3,53 g L $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,050 <i>m</i> fosfato <sup>a</sup> ou 0,04980 <i>M</i> fosfato	1,0028	<b>6,865</b>	-0,0028 pH unidade/°C	0,029 eq/pH unidade
Fosfato E	Solução contendo 1,179 g L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 4,30 g L $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,039125 <i>m</i> fosfato <sup>b</sup> ou 0,038985 <i>M</i> fosfato	1,0020	<b>7,413</b>	-0,0028 pH unidade/°C	0,016 eq/pH unidade
Borato	Solução contendo 3,80 g/L de borato de sódio decahidrato ( $\text{Na}_2\text{BO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ )	0,010 <i>m</i> borato ou 0,009971 <i>M</i> borato	0,9996	<b>9,180</b>	-0,0082 pH unidade/°C	0,020 eq/pH unidade



# Soluções Tampão

- **Equação de Henderson-Hasselbalch.** Outra maneira de estimar o pH de muitas soluções tampão é reorganizar a expressão da constante de dissociação do ácido para a conversão de um ácido fraco (HA) em sua base conjugada ( $A^-$ ), de modo que essa expressão passe a ser feita em termos de pH.

Essa tarefa pode ser executada tomando-se o logaritmo da expressão da constante de dissociação do ácido, como mostrado a seguir. Em equilíbrio:



# Soluções Tampão

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \log(K_a) = \log(H^+) + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$
$$\Rightarrow -\log(H^+) = -\log(K_a) + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$
$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

A expressão final mostrada nessa equação é conhecida como **equação de Henderson-Hasselbalch**.





# Soluções Tampão

Embora a equação de Henderson-Hasselbach possa ser bastante útil quando lidamos com tampões, é importante lembrar que existem várias suposições levantadas nessa equação.

Uma de suas limitações é que ela ignora os efeitos da água como fonte de íons hidrogênio.

É também essencial ter em mente que essa equação só descreve o ácido fraco e a sua base conjugada quando eles estão *em equilíbrio*.



# Soluções Tampão

Se esses pressupostos básicos são aplicáveis, a equação de Henderson-Hasselbalch pode ser usada para fornecer uma primeira estimativa das quantidades relativas de ácido *versus* de base conjugada a serem combinadas para produzir um dado pH para nosso tampão. Isso se faz rearranjando-se a equação da seguinte forma:

$$\log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = \text{pH} - \text{p}K_a \quad \text{ou} \quad \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}$$



# Soluções Tampão

- **Capacidade tamponante.** A capacidade que um tampão tem de proteger uma amostra ou uma solução contra grandes alterações no pH após a adição de um ácido ou de uma base é descrita por um termo conhecido como **capacidade tamponante**.
- Trata-se dos mols de ácido forte ou de base forte que devem ser adicionados por litro de tampão para produzir uma mudança de pH de 1,0 unidade no tampão.



# Soluções Tampão

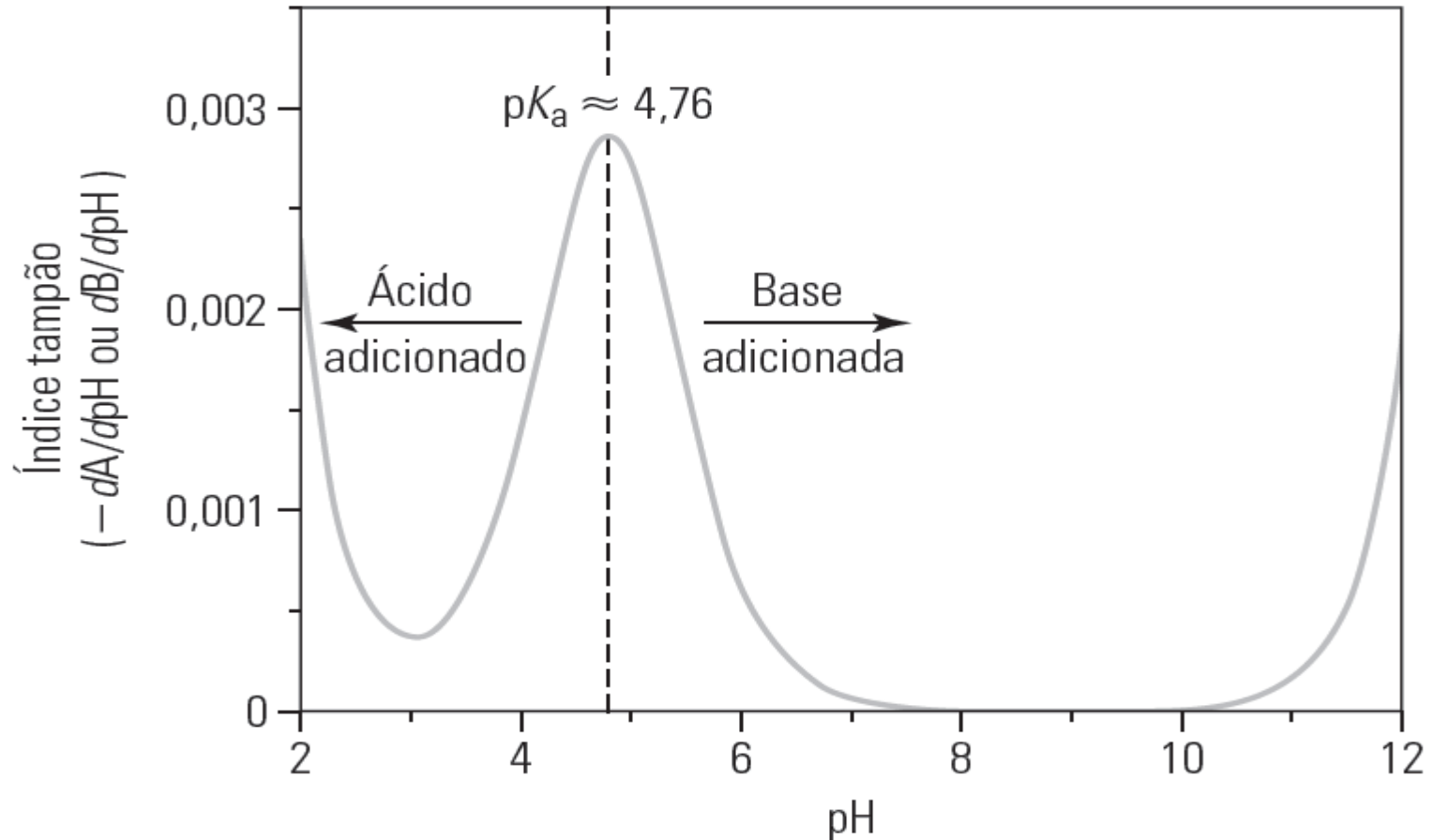
- Um termo intimamente relacionado com a capacidade tamponante é o índice tampão ( $\beta$ ). O índice tampão é representado por:

$$\text{índice tampão } (\beta) = -\frac{dA}{dpH} = \frac{dB}{dpH}$$

A figura a seguir mostra como o índice tampão se altera com o pH de um tampão de ácido monoprótico típico, como, por exemplo, uma mistura de ácido acético e acetato.



# Soluções Tampão



# Sistemas ácido-base polipróticos

- **O que é um sistema poliprótico?** Até aqui, consideramos apenas ácidos e bases que podem doar ou aceitar um único íon hidrogênio, mas também é possível para um ácido ou para uma base rejeitar um íon hidrogênio ou aceitar mais de um. Substâncias que podem agir dessa maneira são chamadas de **ácidos polipróticos** ou **bases polipróticas**.
- Podem ser pequenos compostos inorgânicos e orgânicos, como o ácido carbônico e o ácido cítrico, ou biomoléculas que variam em tamanho, de aminoácidos individuais a agentes maiores, como peptídeos e proteínas.



# Sistemas ácido-base polipróticos

- Uma característica que todos esses compostos têm em comum é que cada um dos sítios de seu ácido ou base pode ser descrito usando-se os mesmos tipos de reação ácido-base usados para ácidos e bases monopróticos.
- No entanto, esses compostos diferem de ácidos e bases monopróticos no sentido de que agora temos dois ou mais sítios que podem atuar como um ácido ou uma base, cada qual com seu próprio valor de  $K_a$  ou  $K_b$ .



# Sistemas ácido-base polipróticos

- **Composição fracionária da espécie.** Para ajudar a prever o comportamento de um ácido ou de uma base poliprótica, é útil determinar a fração desse composto que estará presente em cada uma das várias espécies possíveis em um determinado pH ou outro conjunto de condições.

$$\text{Fração de HA : } \alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{HA}}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

$$\text{Fração de A}^- : \alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$





# Sistemas ácido-base polipróticos

- Podemos simplificar essas expressões. Esse processo nos permite reescrever essas equações nas seguintes formas:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{1}{1 + K_a / [\text{H}^+]} \quad \text{OU} \quad \alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{K_a / [\text{H}^+]}{1 + K_a / [\text{H}^+]} \quad \text{OU} \quad \alpha_{\text{A}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

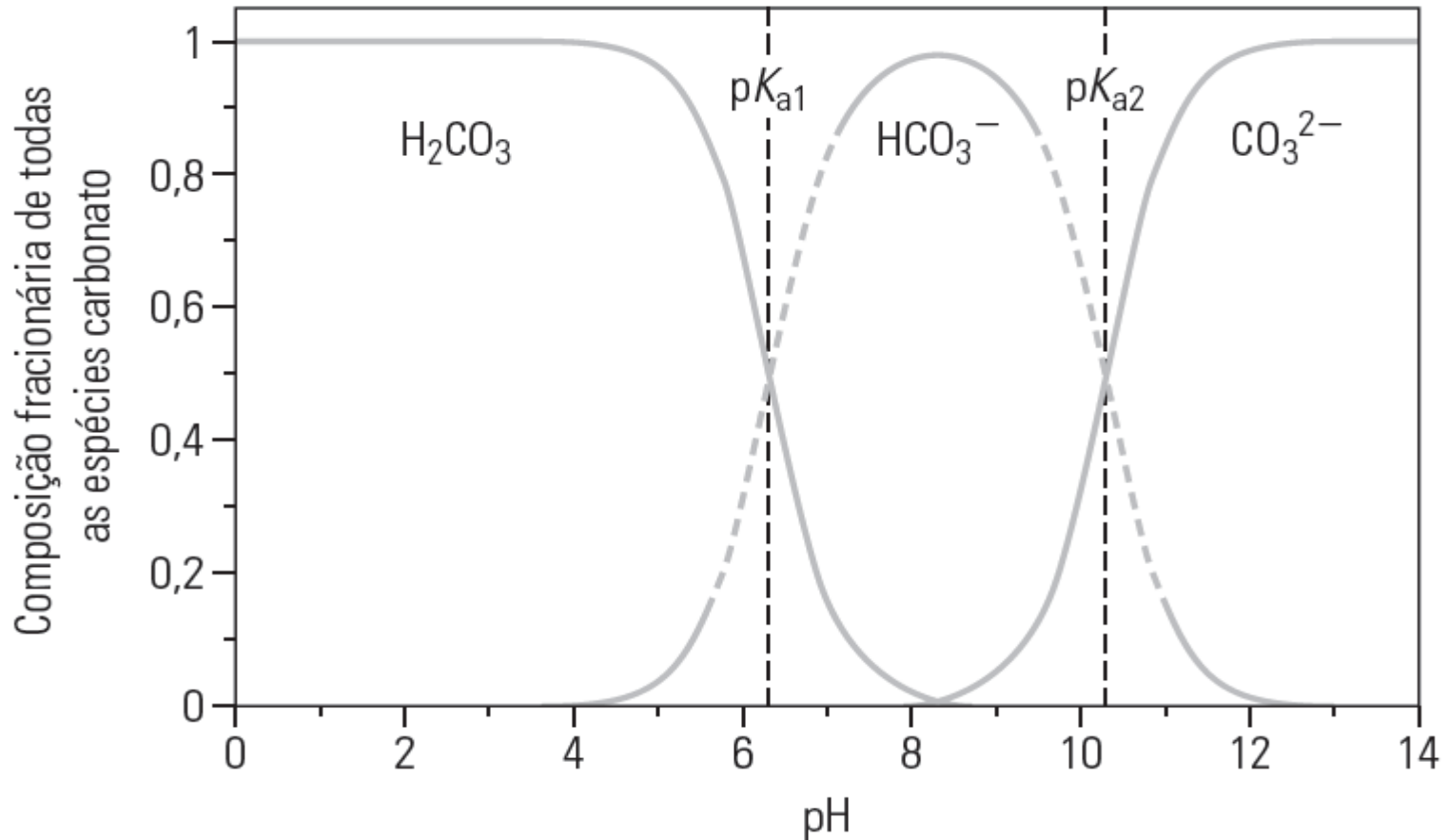


# Sistemas ácido-base polipróticos

- Uma aplicação útil da equação de composição fracionária da espécie de um ácido poliprótico é que ela nos permite verificar como as quantidades relativas dos produtos mudam de acordo com o pH.
- Esse objetivo pode ser atingido usando-se um *diagrama de composição fracionária da espécie*, como ilustrado na figura a seguir para o ácido carbônico.



# Sistemas ácido-base polipróticos



# Sistemas ácido-base polipróticos

- O que fazer se tiver uma base poliprótica em vez de um ácido? O mesmo procedimento deve ser usado.

Sabemos agora que o valor de  $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}$  em um determinado pH pode ser encontrado pela seguinte equação de composição fracionária da espécie para  $\text{SO}_4^{2-}$ .

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$
$$\approx \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

(para  $K_{a1} \gg K_{a2}$ )



# Sistemas ácido-base polipróticos

- **O pH em sistemas polipróticos.** Primeiro, poderíamos ter uma solução em que começamos somente com a forma mais ácida de nosso agente. No caso do ácido carbônico, essa situação ocorreria se adicionássemos apenas  $\text{H}_2\text{CO}_3$  à água.
- Podemos tratar o ácido carbônico como se fosse um ácido monoprótico fraco nessa situação.



# Sistemas ácido-base polipróticos

- A segunda situação ocorre quando preparamos uma solução que inicialmente tem apenas a forma mais básica de um sistema ácido-base poliprótico.
- Ao aceitar íons hidrogênio da água, o carbonato forma uma pequena quantidade de bicarbonato e outra insignificante de ácido carbônico.
- Como resultado, podemos determinar o pH dessa solução tratando o carbonato como uma base monoprotica fraca.



# Sistemas ácido-base polipróticos

- Uma terceira situação ocorre quando preparamos uma solução que contém uma mistura de duas formas ácido-base intimamente relacionadas. Tal situação ocorre se produzirmos uma solução que contenha ácido carbônico e sua base conjugada, o bicarbonato, que são ligados pelo primeiro valor de  $K_a$  para o ácido carbônico.
- Podemos encontrar o pH usando a mesma abordagem que vimos serem usadas anteriormente para misturas de ácidos monopróticos e suas bases conjugadas.



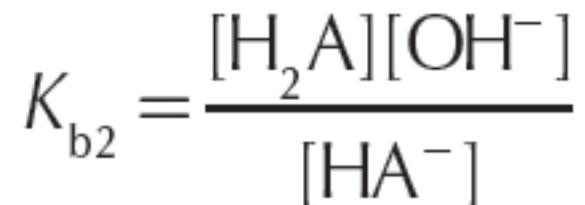
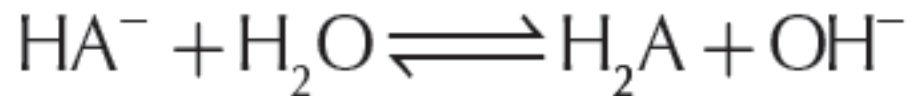
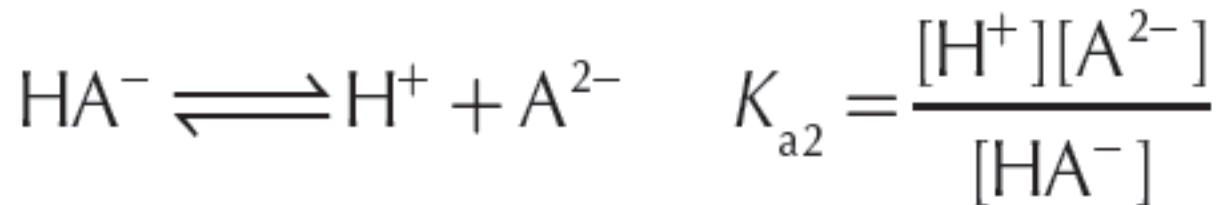
# Sistemas ácido-base polipróticos

- Outra situação possível em um sistema poliprótico é a presença de uma solução que contém inicialmente uma das formas intermediárias do sistema poliprótico.
- Para estimarmos o pH de tal solução, devemos começar escrevendo todas as reações que envolvem nossa forma intermediária,  $\text{HA}^-$ , ao considerarmos essa forma como um sal de sódio em água:





# Sistemas ácido-base polipróticos



# Sistemas ácido-base polipróticos

Para obter uma equação adicional para descrever esse sistema, podemos escrever a equação de equilíbrio de carga dada a seguir



Mas também sabemos que a concentração de íons sódio deve ser igual à concentração analítica de  $\text{HA}^-$  ( $C_{\text{HA}^-}$ ) que foi adicionada à solução. Também sabemos que a quantidade de  $\text{HA}^-$  remanescente pode ser determinada subtraindo-se as concentrações de  $\text{A}^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{A}$  dessa concentração analítica, ou  $[\text{HA}^-] = C_{\text{HA}^-} - [\text{H}_2\text{A}] - [\text{A}^{2-}]$ .



# Sistemas ácido-base polipróticos

$$[H^+] + C_{HA^-} = (C_{HA^-} - [H_2A] - [A^{2-}]) + [OH^-] + 2[A^{2-}]$$

ou

$$0 = [H^+] + [H_2A] - [OH^-] - [A^{2-}]$$

Agora podemos fazer mais algumas substituições para reduzir o número de termos desconhecidos nessa equação.

$$0 = [H^+] + \frac{[HA^-][H^+]}{K_{a1}} - \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H^+]}$$



# Sistemas ácido-base polipróticos

Tomar a raiz quadrada de ambos os lados dessa última equação leva ao resultado

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} (K_w + K_{a2} [HA^-])}{K_{a1} + [HA^-]}}$$

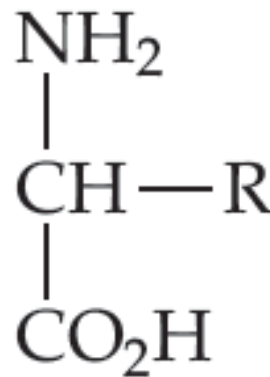
Podemos assumir de modo geral que a concentração de  $HA^-$  em nossa solução final é aproximadamente igual à sua concentração analítica.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1} (K_w + K_{a2} C_{HA^-})}{K_{a1} + C_{HA^-}}}$$

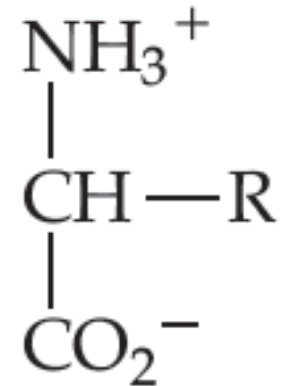


# Zwitteríons

Uma situação alternativa que você poderá encontrar é um sistema poliprótico no qual ambos os grupos, ácidos e básicos, estão presentes em uma mesma espécie. Alguns exemplos de tais compostos são os aminoácidos, que apresentam a seguinte estrutura geral.



Forma 'neutra'



Forma de zwitterion



# Zwitteríons

- Uma substância química que possui uma carga líquida igual a zero, mas que contém grupos com um número equivalente de cargas positivas e negativas, é conhecida como **zwitterion**.
- Ponto isoelétrico para uma zwitterion: 
$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$
- Zwitterions são importantes não só como analitos, mas também como reagentes.



# Literatura

Fonte dos Slides:

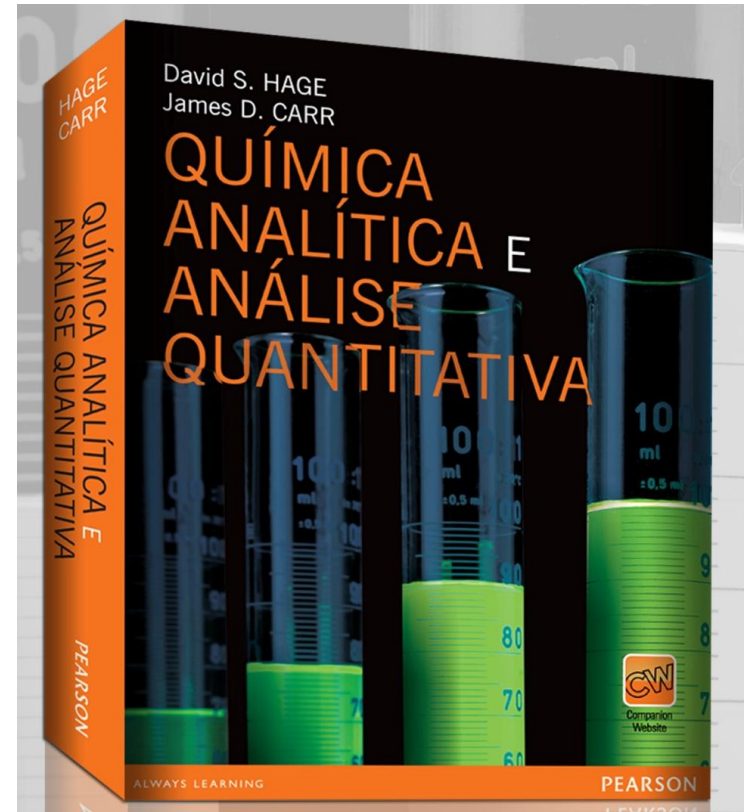
Química Analítica e Análise Quantitativa  
Hage/Carr - Pearson/Prentice Hall

Outra literatura:

Análise Química Quantitativa Vogel -  
Jeffery/Bassett/Mendham/Denney  
LTC Editora

Química - A Ciência Central, 9ª Edição - Pearson/Prentice Hall

Química Geral - Vol. 1 - Brady/Humiston – 2ª Edição – LTC Editora



# Prova

Fazer em casa. Escrever a mão e enviar fotografia da prova antes da próxima aula. Indicar como os cálculos são feitos (algarismos significativos / incerteza absoluta).

- Qual o pH de uma solução contendo 1M HCl.
  - Qual o pH de uma solução contendo 1M NaOH.
- Uma solução 0,25 M de um ácido fraco monoprotico tem um pH = 2,35. Qual o  $K_a$  deste ácido?
- Calcula o pH durante a titulação de 25,00 cm<sup>3</sup> de HCl 0,10 M com uma solução de NaOH 0,10 M depois adição de:  
a. 0,00 cm<sup>3</sup>      b. 15,00 cm<sup>3</sup>      c. 24,99 cm<sup>3</sup>      d. 30,00 cm<sup>3</sup>





## Videos desta aula:

### **Chuva Ácida | ANIMAÇÃO**

<https://www.youtube.com/watch?v=3zn8Ag3l8bk&t=12s>

### **Hydrochloric Acid (Part I) - Periodic Table of Videos**

<https://www.youtube.com/watch?v=U6viBSkLkSk>

### **Sistema Tampão**

<https://www.youtube.com/watch?v=CaQuJIAm6Ww>

