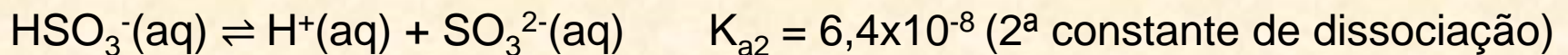
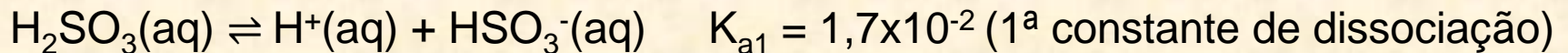


Ácidos polipróticos

- Muitos ácidos têm mais de um átomo de H ionizável → ácidos polipróticos
- Os prótons são removidos em etapas, não todos de uma só vez:

Exemplo: sistema diprótico - ácido sulfuroso (H_2SO_3)



- É sempre mais fácil remover o primeiro próton de um ácido poliprótico do que o segundo.

Conseqüentemente: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$

Ácidos polipróticos

TABELA 16.3 Constantes de dissociação ácida de alguns ácidos polipróticos

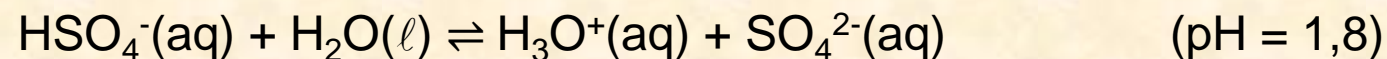
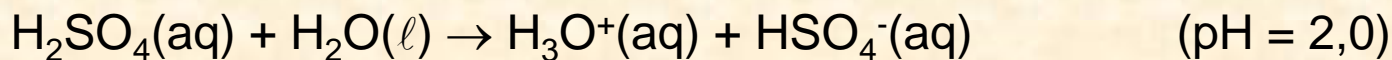
Nome	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-12}$	
Carbônico	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-11}$	
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-5}$	
Fosfórico	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-13}$
Sulfuroso	H_2SO_3	$1,7 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-8}$	
Sulfúrico	H_2SO_4	Grande	$1,2 \times 10^{-2}$	
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-5}$	

Ácidos polipróticos

- O cálculo do pH das soluções da maioria dos ácidos polipróticos pode ser simplificado.
- Para a maioria dos ácidos polipróticos o K_{a1} é suficientemente maior que K_{a2} , a ponto de permitir o cálculo da concentração do íon hidrônio $[H_3O^+]$, ignorando-se a segunda ionização. O erro no cálculo do pH através desta aproximação é mínimo para a maioria dos casos.
- A maioria dos ácidos polipróticos se comporta como ácido monoprótico fraco ($K_a \approx K_{a1}$).
- Se $K_{a1} / K_{a2} > 10^3 \rightarrow$ Cálculo pode ser realizado com base apenas em K_{a1}

Ácidos polipróticos

- O ácido sulfúrico, por exemplo, é um ácido forte e perde seu primeiro próton para formar a base conjugada, HSO_4^- . Este íon, entretanto é um ácido fraco.
- O ácido sulfúrico é o único ácido poliprótico comum para o qual a primeira desprotonação é completa.
- A segunda desprotonação aumenta ligeiramente a concentração molar de H_3O^+ , logo, o pH será ligeiramente menor do que o devido somente à primeira desprotonação.
- Ex: $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4



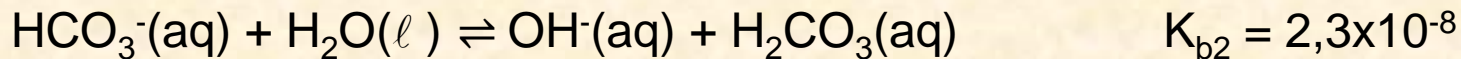
$$K_{a2} = 0,012 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(0,010 + x)x}{0,010 - x} \rightarrow x = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,014 \text{ mol L}^{-1}$$

Bases polipróticas

- Bases que podem aceitar mais de um próton → bases polipróticas
- Os prótons são aceitos pela base em etapas, não todos de uma só vez:

Exemplo: sistema diprótico - íon carbonato (CO_3^{2-})



- É sempre mais fácil a base aceitar o primeiro próton do que o segundo, pois:

$$K_{b1} > K_{b2} > K_{b3}$$

Exemplos

ÁCIDO CARBÔNICO (H_2CO_3)

Calcular o pH em uma solução de ácido carbônico $0,0037 \text{ mol L}^{-1}$

Dados: $K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$

ÁCIDO OXÁLICO ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

Calcular o pH e concentração do íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ em uma solução de ácido oxálico $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$

Dados: $K_{a1} = 5,9 \times 10^{-2}$ e $K_{a2} = 6,4 \times 10^{-5}$

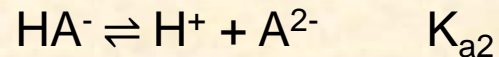
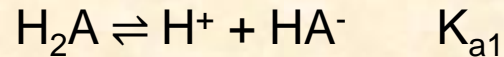
ÁCIDO FOSFÓRICO (H_3PO_4)

Calcular o pH e a concentração de todas as espécies químicas envolvidas nos equilíbrios em uma solução de ácido fosfórico $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$

Dados: $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4,2 \times 10^{-13}$

Diagrama de distribuição de espécies

A composição de soluções de um ácido poliprótico pode ser calculada em função do **pH**, com base no valor do α e da concentração analítica.



BM : $c_T = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \rightarrow$ soma das concentrações analíticas

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_T} \quad \Rightarrow \quad \text{Fração da concentração total do ácido que permanece não dissociada}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_T} \quad \Rightarrow \quad \text{Fração da concentração da espécie } HA^-$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{c_T} \quad \Rightarrow \quad \text{Fração da concentração total da espécie dissociada}$$

Diagrama de distribuição de espécies

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

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

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

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




$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_T} \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_T} \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{c_T}$$

Diagrama de distribuição de espécies

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

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



$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_T} \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_T} \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{c_T}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [H_2A] \frac{K_{a1}}{[H^+]} + [H_2A] \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

Diagrama de distribuição de espécies

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

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



$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_T} \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_T} \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{c_T}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [H_2A] \frac{K_{a1}}{[H^+]} + [H_2A] \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

Diagrama de distribuição de espécies

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

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


$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_T} \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_T} \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{c_T}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [H_2A] \frac{K_{a1}}{[H^+]} + [H_2A] \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2} \times \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

Diagrama de distribuição de espécies

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

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

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_T} \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c_T} \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{c_T}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [H_2A] \frac{K_{a1}}{[H^+]} + [H_2A] \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2} \times \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

Para qualquer sistema:

$$D = [H^+]^n + [H^+]^{(n-1)}K_{a1} + [H^+]^{(n-2)}K_{a1}K_{a2} + \dots + K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}$$

Diagrama de distribuição de espécies

