

Mestrado Integrado em Bioengenharia

Termodinâmica

José Augusto Pereira

INTRODUÇÃO AO EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE E À POTENCIOMETRIA DE H⁺ Titulação Potenciométrica de um Aminoácido

O eléctrodo de pH

Equação de Nernst

O diferencial de energia de Gibbs relativamente ao deslocamento infinitesimal em número de moles, dx , de uma reacção, $\Delta G = dG/dx$, define um potencial termodinâmico molar instantâneo, potencial químico, a pressão e temperatura constantes para um certo estado da reacção. Para as reacções que envolvem troca de electrões (redox) é possível exprimir este potencial termodinâmico como um potencial eléctrico por mole de electrões, dividindo ΔG pelo número de moles de electrões que são transferidos por mole de reacção, n (adimensional), e pela constante de Faraday, F ($\text{J V}^{-1} \text{mol}^{-1}$),

$$E = -\Delta G / (nF) \quad (1.1)$$

de onde se pode deduzir a equação 1.2:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.2)$$

O sinal negativo deriva do sinal da carga do electrão. A constante de Faraday tem o valor de $96485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ou C mol^{-1} . Se a fonte do potencial, e logo da corrente eléctrica, for uma reacção química em solução, sabe-se também que

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (2)$$

onde Q é o cociente de reacção, T é a temperatura e R é a constante dos gases perfeitos que tem o valor de $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Das equações 1.1 e 2 resulta então que o potencial eléctrico da reacção é dado pela equação 3, conhecida como equação de Nernst:

$$E = E^0 - (RT / (nF)) \ln Q \quad (3)$$

Esta equação é válida tanto para determinar o potencial eléctrico de uma semi-reacção, ou reacção, redox como também para determinar o potencial de uma pilha de concentração ou um potencial de membrana gerado por uma espécie química electricamente carregada. Em qualquer dos casos, basta exprimir Q da forma pertinente.

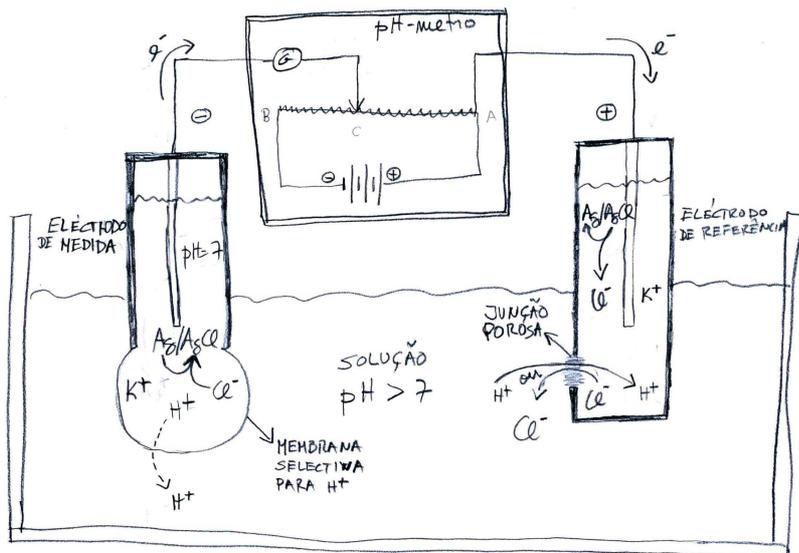


Figura 1 - Esquema de um electrodo de pH. Este baseia-se numa pilha electroquímica acoplada a uma membrana com permeabilidade selectiva para os iões H^+ . Na figura é indicada a tendência de fluxo de cargas quando a concentração de H^+ é maior dentro do electrodo de medida do que na solução em que está mergulhado. O aumento da probabilidade dos iões H^+ passarem da solução interna para o vidro, relativamente à passagem de H^+ do vidro para a solução interna, provoca um aumento relativo de cargas negativas dentro do electrodo de medida o que aumenta a tendência para que o cloreto reaja com a prata, precipitando cloreto de prata e libertando electrões para o circuito. Esta transdução faz com que o potencial medido no potenciómetro se relacione com o potencial de membrana de H^+ .

O potencial do electrodo de pH

O electrodo de pH não é de facto um só electrodo mas sim um dispositivo baseado numa pilha electroquímica, acoplado a uma membrana de permeabilidade selectiva para os iões H^+ (figura 1, figura 2). Nos electrodos modernos, para utilização em soluções aquosas em condições de temperatura e de acidez não extremas, a membrana de permeabilidade selectiva ao H^+ é de vidro muito fino e a pilha é uma pilha de concentração Ag/AgCl. O potencial eléctrico deste dispositivo, lido num potenciómetro especial a corrente nula chamado pH-metro, é directamente proporcional ao pH da solução em estudo, como se verá mais à frente.

O dispositivo que normalmente se designa por "electrodo de pH" pode ser descrito em notação electroquímica da seguinte forma:



Como o potencial de membrana não pode ser lido directamente, é acoplado por acção de cargas a uma pilha electroquímica, ou seja, o potencial de difusão de H^+ através da membrana é transduzido num potencial eléctrico. Este potencial aos bornes do pH-metro da figura 1 é dado pela soma dos potenciais de todos os pares de elementos que compõem o dispositivo, visto que se encontram todos ligados em série:

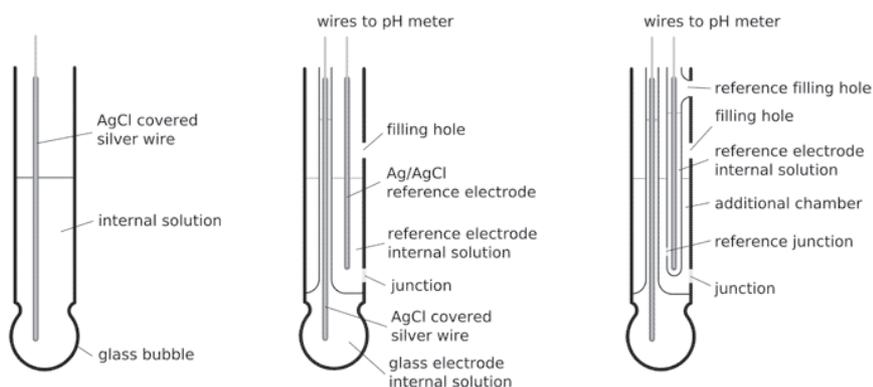


Figura 2 - Diversas configurações possíveis para o electrodo de pH. O electrodo de medida pode estar separado do electrodo de referencia (esquerda) ou combinado com este numa única peça (centro). Por vezes o electrodo de referencia contém duas junções, para atrasar a contaminação do electrolito (direita).

$$E = E_{\text{pilha Ag/AgCl}} + E_{\text{H}^+_{\text{int}}|\text{H}^+_{\text{ext}}} + E_{\text{interfaces}} \quad (5)$$

$$\text{onde } E_{\text{pilha Ag/AgCl}} = E_{\text{eléctrodo referência}} - E_{\text{eléctrodo medida}} \quad (6)$$

O que interessa determinar é o potencial que depende da diferença de pH, ou seja, $E_{\text{H}^+_{\text{int}}|\text{H}^+_{\text{ext}}}$.

O pH-metro é de facto um potenciómetro, aparelho que mede potenciais eléctricos a corrente nula, acoplado a um sistema de cálculo que pode converter automaticamente potencial eléctrico em unidades de pH, se tal for pretendido, mediante calibração com soluções padrão de pH. Os potenciómetros aplicam um contra-potencial ao potencial que está a ser medido pelo que, quando estes forem iguais, a corrente que passa no circuito, medida por um galvanómetro, é nula e o contra-potencial gerado pelo potenciómetro é exactamente igual ao potencial externo mas de sentido contrário. Esta técnica é particularmente adequada porque, como mede o potencial eléctrico sem que passe corrente, praticamente não altera as concentrações do dispositivo electroquímico, e portanto não altera o seu potencial durante a leitura, excepto durante os breves momentos necessários à procura do contra-potencial que anula a corrente.

Em seguida serão analisadas as parcelas da equação 5 que permitirão deduzir a relação teórica entre o potencial eléctrico e o pH.

Potenciais interfaciais

Não são considerados explicitamente na série electroquímica 4 os pares interfaciais que podem desenvolver potenciais, como os que existem na junção porosa do eléctrodo de referência (que aqui faz o mesmo que a ponte salina das pilhas electroquímicas) ou nas faces do vidro fino do eléctrodo de medida. Estes potenciais estão em série com os potenciais resultantes das diferenças de concentração e de carga e têm origem nas diferentes velocidades de difusão dos iões através das interfaces. A configuração dos materiais que formam estas interfaces e a utilização de electrólitos com aniões e catiões de tamanhos semelhantes (como KCl ou NH_4NO_3) reduzem bastante a magnitude destes potenciais interfaciais e mantêm-nos dentro de valores praticamente constantes.

Potencial da pilha Ag/AgCl

Quando ambos os eléctrodos contêm o par redox Ag|AgCl, o potencial $E_{\text{pilha Ag/AgCl}}$ deveria ser determinado pela proporção de concentrações de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ entre o eléctrodo de medida e o eléctrodo de referência, formando uma pilha de concentração. Acontece, no entanto, que o cloreto de prata é muito pouco solúvel em água, como se pode deduzir do pequeno valor do seu produto de solubilidade: $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$ a 25 °C. Assim sendo, a semi-reacção de oxidação pertinente, que ocorre em ambos os eléctrodos, não tem a forma da reacção 7 mas sim a da reacção 9:



Se o fio de prata estiver mergulhado numa solução concentrada de KCl, sal que se dissocia completamente em água ($K_{\text{ps}}(\text{KCl}) = 37,2$ a 25 °C), então praticamente não existirá Ag^+ aquoso porque a elevada concentração de Cl^- desloca ainda mais a reacção 8 para a direita. A concentração de cloreto é então o factor determinante dos semi-potenciais da pilha de concentração, de acordo com a reacção de eléctrodo 9 e o potencial da pilha pode ser calculado usando as equações 3 e 6, com n igual ao coeficiente estequiométrico dos electrões na reacção 9 e Q igual ao rácio entre as concentrações de Cl^- nos dois eléctrodos:

$$E_{\text{pilha Ag/AgCl}} = E_{\text{eléctrodo medida}} - E_{\text{eléctrodo referência}} = -(RT/F) \ln ([\text{Cl}^-]_{\text{eléct. medida}} / [\text{Cl}^-]_{\text{eléct. referência}}) \quad (10)$$

Para uma pilha de concentração como esta, o potencial E^0 (equação 3) é nulo pois nas condições padrão

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eléctrodo medida}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eléctrodo referência}} = 1 \text{ mol dm}^{-3} \quad (11)$$

e assim a pilha de concentração padrão está logo à partida em equilíbrio e portanto sem potencial químico e, logo, sem potencial eléctrico.

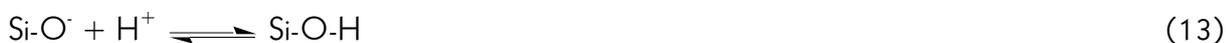
Os eléctrodos contêm assim um fio de prata, coberto em parte com AgCl e mergulhado numa solução 3 mol dm⁻³ em KCl. Esta concentração fornece uma elevada capacidade eléctrica à pilha de concentração. As variações de concentração de Cl⁻, devidas às momentâneas passagens de corrente no eléctrodo de pH provocadas pelo potencial da membrana de vidro são, como se verá a seguir, várias ordens de magnitude inferiores a 3 mol dm⁻³ o que torna constante, para efeitos práticos, o valor do potencial $E_{\text{pilha Ag/AgCl}}$. É de notar que este potencial poderá ser zero se as concentrações em cloreto nos dois eléctrodos forem iguais, mas não é forçoso que assim seja.

Potencial da membrana selectiva para H⁺

Falta apenas considerar o potencial de membrana H⁺_{int}|H⁺_{ext} acoplado ao eléctrodo de medida. Para exprimir o potencial de Nernst deste par deve considerar-se que n é 1, por ser o número de moles de carga eléctrica envolvido na transferência de cada mole de iões H⁺, e que E^0 é zero porque nas condições padrão temos o sistema em equilíbrio, dado que $[\text{H}^+]_{\text{ext}} = [\text{H}^+]_{\text{int}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Assim tem-se, para uma direcção arbitrária de difusão do exterior para interior,

$$E_{\text{H}^+_{\text{int}}|\text{H}^+_{\text{ext}}} = -(RT/F) \ln ([\text{H}^+]_{\text{int}} / [\text{H}^+]_{\text{ext}}) \quad (12)$$

Este potencial só depende das concentrações de H⁺ interna e externa porque, em princípio, apenas este ião consegue atravessar a membrana de vidro. Esta membrana tem uma espessura que não ultrapassa os 0,2 mm e, quando mergulhada em água, as suas superfícies ficam altamente hidratadas, formando um gel que abrange até cerca de 100 nm de espessura. A difusão de iões H⁺ para o vidro do eléctrodo de medida é possível porque os óxidos de silício que o compõem têm propriedades ácido-base, o que torna possível a captação do ião através da reacção 13 e o seu transporte por encadeamento de reacções 14:



Voltando à equação 12, enquanto que $[\text{H}^+]_{\text{ext}}$ é desconhecida (excepto se for uma solução padrão de pH), a concentração $[\text{H}^+]_{\text{int}}$ é definida no fabricante, por adição de HCl ou de um tampão de pH, à solução interna de KCl do eléctrodo de medida. Ao mergulhar este eléctrodo numa solução com um pH diferente do seu pH interno o potencial de membrana será diferente de zero e começará a migração de H⁺ de, ou para, o vidro, consequentemente também de electrões através do pH-metro e de iões através da junção porosa. No entanto, o pH-metro, como já foi explicado, trava quase de imediato este fluxo e mantém o sistema electroquímico bloqueado fora do equilíbrio, com o seu potencial estabilizado em estado estacionário. Na verdade, os iões H⁺ podem nem chegar a atravessar completamente a membrana de vidro.

A equação 12 pode ser reescrita com logaritmos decimais usando o factor 2,303 que converte logaritmos na base e para logaritmos na base 10:

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+_{\text{int}}|\text{H}^+_{\text{ext}}} &= -(RT/F) \ln ([\text{H}^+]_{\text{int}} / [\text{H}^+]_{\text{ext}}) = -(2,303 RT/F) \log ([\text{H}^+]_{\text{int}} / [\text{H}^+]_{\text{ext}}) = \\ &= -(2,303 RT/F) \log (1/[\text{H}^+]_{\text{ext}}) + (2,303 RT/F) \log (1 / [\text{H}^+]_{\text{int}}) = \\ &= -(2,303 RT/F) \text{pH}_{\text{ext}} + (2,303 RT/F) \text{pH}_{\text{int}} \end{aligned} \quad (15)$$

Tudo o que foi referido até agora permite concluir que o potencial $(2,303 RT/F) \text{pH}_{\text{int}}$ da equação 15, assim como os potenciais $E_{\text{pilha Ag/AgCl}}$ e $E_{\text{interfaces}}$ são contribuições que se podem considerar constantes para o potencial total. Assim, a equação 5 pode ser reescrita na forma bastante compacta e conveniente da equação 16, em que o pH da solução analisada se relaciona linearmente com o potencial medido:

$$E = E_{\text{constante}} - (2,303 RT/F) \text{pH}_{\text{ext}} \quad (16)$$

$$\text{onde } E_{\text{constante}} = (2,303 RT/F) \text{pH}_{\text{int}} + E_{\text{pilha Ag/AgCl}} + E_{\text{interfaces}} \quad (17)$$

É na equação 16 que se baseia a utilização prática dos eléctrodos de pH, ou seja, a determinação do pH de uma solução com base num potencial de membrana.

Calibração e avaliação do estado de eléctrodos de pH

A medição de potenciais de H^+ em várias soluções padrão de pH permite determinar experimentalmente os parâmetros da equação 16 por regressão linear sobre um conjunto de dados (pH, E) . Para a equação geral de uma recta, $y = ax + b$, tem-se dois parâmetros, declive e ordenada na origem, a e b , respectivamente, em que o valor de a obtido por regressão se espera próximo de $-2,303 RT/F$ e o valor de b por regressão corresponde a uma medição do $E_{\text{constante}}$ do eléctrodo. O coeficiente de correlação linear, ou o seu quadrado, R^2 , é normalmente melhor que 0,999 se a calibração for precisa e se tanto o eléctrodo de pH como as soluções padrão de pH estiverem em boas condições.

Um R^2 muito perto de 1 permite confiar em que a equação experimental de regressão $(E - b) / a = \text{pH}$ fornece valores exactos de pH para soluções cujo potencial se situe dentro do intervalo entre os potenciais das soluções padrão de maior e menor pH usadas para a calibração (interpolação). Frequentemente, se R^2 for maior que 0,999, o eléctrodo pode ser usado com confiança mesmo fora desse intervalo de calibração (extrapolação). No entanto este procedimento deve ser utilizado com cautela porque a linearidade de resposta de muitos eléctrodos não se mantém nos extremos da escala de pH, como está ilustrado na figura 3. A pH muito elevado a concentração de H^+ é muitíssimo baixa e pode-se notar a interferência de outros catiões para os quais a membrana do eléctrodo tem alguma permeabilidade residual. A pH mais baixo são os aniões que podem interferir no potencial.

A resposta em variação de potencial por unidade de variação de pH (declive) que os eléctrodos de pH apresentam tem um valor teórico máximo definido na equação 16 igual a $-2,303 RT/F$. Assim, a sensibilidade real, S , de um eléctrodo é definida pela razão entre o declive da sua recta de regressão e esse máximo teórico: $S = a / (-2,303 RT/F)$. Este valor será menor que 1 mas tanto mais próximo de 1 quanto a sensibilidade do eléctrodo se aproximar do máximo teórico. Os eléctrodos de pH podem perder bastante sensibilidade com o envelhecimento mas isso pode não se reflectir forçosamente sobre a linearidade da sua resposta, medida por R^2 . Um eléctrodo menos sensível no entanto exige maior esforço de amplificação no potenciómetro a que está ligado pelo que podem aumentar os problemas de ruído (instabilidade) nos valores de potencial, e logo de pH, medidos. (É de notar que a instabilidade de leituras pode ter muitas outras origens.)

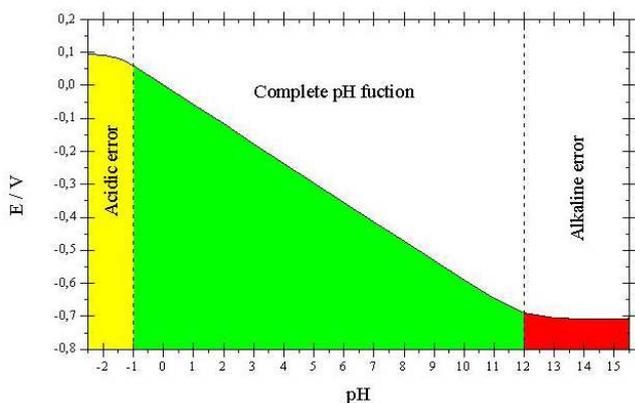


Figura 3 - Desvios à linearidade de resposta dos electrodos de pH. Normalmente os desvios começam a notar-se a valores de pH acima de 12 e abaixo de -1. Este gráfico mostra o exemplo de um electrodo pH em que o potencial é zero para pH zero. Esta não é a norma para a maioria dos electrodos, pois são fabricados de modo a darem potencial zero quando mergulhados em soluções de pH 7.

O parâmetro $E_{\text{constante}}$, ao contrário do declive $-2,303RT/F$, é definido na fabricação do electrodo como pode ser deduzido do seu significado físico, explicado anteriormente. Este é o valor de potencial que o electrodo deveria apresentar se em contacto com uma solução de pH 0.

Existe sempre um certo valor de pH para o qual um electrodo dá um potencial de 0 V, $\text{pH}_{E=0}$, que é dependente de $E_{\text{constante}}$. O valor de $\text{pH}_{E=0}$ é típico de cada electrodo e deve ser registado quando o electrodo é novo para ser monitorizado ao longo da sua vida. O potencial de um electrodo quando mergulhado numa solução de pH igual ao seu $\text{pH}_{E=0}$ original não deve diferir de 0 V mais do que ± 20 mV, caso contrário os seus electrólitos internos e/ou a ponte salina estão contaminados e devem eventualmente ser substituídos ou limpos. No entanto, se o electrodo mesmo assim responder linearmente às variações de pH durante a calibração então este desvio do potencial 0 V, chamado potencial de assimetria, não é crítico.

A maioria dos electrodos comerciais de uso corrente tem um $E_{\text{constante}}$ de 414 mV, o que significa que deve dar 0 V quando mergulhado numa solução de pH 7 a 298 K, ou seja, $\text{pH}_{E=0} = 7$. No entanto, esta regra não é válida para todos os electrodos.

Equilíbrio de ácido-base em água (H^+/OH^-)

Definições

No que se segue é usada a definição de ácido como a espécie química que quando dissolvida em água produz iões H^+ enquanto que uma base é uma espécie que produz iões OH^- . São exemplos de ácidos em água as espécies HCl , CH_3COOH , Fe^{3+} e NH_4^+ :



As constantes de equilíbrio das reacções AB.1-4 são chamadas constantes de acidez, K_a . Dependendo do valor desta constante os ácidos classificam-se como muito fracos (p.ex. NH_4^+ , $K_a \sim 10^{-8}$), fracos (p.ex. CH_3COOH , $K_a \sim 10^{-5}$), fortes ou muito fortes (p.ex. HCl , dissociação praticamente total).

São exemplos de bases em água as espécies NH_3 e NaOH :



As constantes de equilíbrio das reacções AB.5-6 são chamadas constantes de basicidade, K_b .

Quando um ácido liberta H^+ transforma-se numa base que se designa como base conjugada desse ácido. Quando uma base reage com a água retirando-lhe um ião H^+ (hidrólise) provoca a libertação de um ião OH^- e transforma-se no seu ácido conjugado. São exemplos os pares CH_3COOH/CH_3COO^- e NH_4^+/NH_3 . Um ácido mais forte tem uma base conjugada fraca e vice-versa. Os valores de K_a e K_b dos pares ácido-base conjugados em água estão relacionados por uma constante de acidez especial, a da própria água, K_w :



$$K_w = [H^+]_{eq} [OH^-]_{eq} = 10^{-13,99} \quad (298 K) \quad (AB.8)$$

tal que

$$K_a K_b = K_w \quad (AB.8)$$

Esta igualdade pode ser verificada considerando, por exemplo, que a soma das reacções AB.4 e AB.5 resulta na reacção AB.7. Dado que K_w é constante, a expressão AB.8 permite deduzir, tal como foi referido acima, que as forças de um ácido e da sua base conjugada são sempre recíprocas.

É usual representar as concentrações de H^+ , de OH^- e das constantes de acidez e de basicidade como o resultado da aplicação do operador p , com a forma $-\log x$, tal que, por exemplo, $pH = -\log([H^+])$ e $pK_a = -\log(K_a)$.

Os ácidos e as bases podem ser polipróticos, ou seja, uma mesma molécula pode ter a capacidade de libertar mais do que um ião H^+ ou mais que um ião OH^- . Para um ácido diprótico tem-se:



$$K_{a1} = [HCO_3^-]_{eq} [H^+]_{eq} / [H_2CO_3]_{eq}$$



$$K_{a2} = [CO_3^{2-}]_{eq} [H^+]_{eq} / [HCO_3^-]_{eq}$$

As constantes de acidez são numeradas por ordem decrescente do seu valor, ou seja, por ordem crescente do valor do seu pK_a . Existem neste exemplo dois pares ácido/base conjugados: H_2CO_3/HCO_3^- e HCO_3^-/CO_3^{2-} . A espécie HCO_3^- é comum aos dois pares e é chamada de anfiprótica porque tanto pode actuar como um ácido como actuar como uma base.

Cálculo de concentrações no equilíbrio em soluções aquosas de ácidos e bases

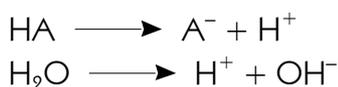
O método geral para o cálculo de concentrações no equilíbrio consiste em constituir um sistema algébrico de três tipos de expressões: constantes de equilíbrio, balanços materiais e balanços de carga. A resolução do sistema por substituições sucessivas permite o cálculo da concentração de todas as espécies em solução no equilíbrio porque é sempre possível escrever um número de equações independentes igual ao número de incógnitas, que são as concentrações no equilíbrio. As resoluções dos sistemas algébricos apresentadas mais abaixo são direccionadas, em primeiro lugar, para a determinação de $[H^+]$. As outras concentrações podem ser obtidas continuando a resolução do sistema por substituição, nas equações pertinentes, da incógnita $[H^+]$ pelo seu valor calculado.

Os resultados obtidos para os diversos casos abordados abaixo são válidos qualquer que seja a carga da espécie de partida. Por exemplo, o ácido fraco pode estar num sal completamente dissociável em solução

aquosa, do tipo HAX (NH_4^+ em NH_4Cl , por exemplo) ou a base fraca pode ser um sal completamente dissociável em solução aquosa do tipo MB (CH_3COO^- em NaCH_3COO , por exemplo). O contra-íon deve ser inerte em ácido-base. Nestes casos, no entanto, os balanços materiais e de carga não terão, evidentemente, a mesma forma dos exemplos dados, embora a forma dos resultados finais seja exactamente a mesma.

Frequentemente é necessário introduzir aproximações no sistema algébrico, correspondendo, por vezes, a simplificações, implícitas ou explícitas, no sistema químico. Isto deve-se à dificuldade de resolução da equação final quando esta é de terceiro grau ou superior. Nestes casos é importante considerar o algarismo a partir do qual há erro provocado pela aproximação, e passa a ter mais relevância o número de algarismos significativos dos dados e a precisão que se requer para o valor final. Uma aproximação muito boa é considerar que a dissociação de ácidos e bases fortes, ou de sais muito solúveis, é completa. Estas dissociações são consideradas como o primeiro passo do algoritmo de resolução e permitem estabelecer um estado de concentrações iniciais virtual, como se as dissociações completas acontecessem antes das outras reacções. Outra aproximação muito boa é considerar que alguns catiões metálicos, nomeadamente Na^+ e K^+ , e alguns aniões, como o Cl^- e o SO_4^{2-} , não têm propriedades ácido-base por serem ácidos e bases extremamente fracos.

Partindo de **ácido muito forte** monoprotónico neutro HA (HCl, por exemplo), de concentração inicial $[\text{HA}]_0$.



Considera-se a protólise completa do ácido muito forte. O sistema não-linear de equações no equilíbrio é:

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ [\text{HA}]_0 &= [\text{A}^-] \\ [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] &= [\text{H}^+] \end{aligned}$$

A dedução da concentração de H^+ no equilíbrio consiste na execução de substituições sucessivas, obtendo-se:

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{HA}]_0 [\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (\text{AB.11})$$

Aplica-se a fórmula resolvente de 2º grau a AB.11 para obter $[\text{H}^+]$ no equilíbrio. Se $[\text{HA}]_0 = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ então $[\text{H}^+] = 1,01 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Se não fosse usada a protólise da água, caso em que $[\text{H}^+] = [\text{HA}]_0$, o erro cometido seria de $\sim 1\%$. Este erro é tanto menor que 1% quanto $[\text{HA}]_0$ for maior do que $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Para $[\text{HA}]_0$ menores que $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ é necessário utilizar a expressão de K_w visto que a autoprotólise da água passa a ser a principal fonte de iões H^+ .

Partindo de uma **base muito forte**, sob a forma de um hidróxido completamente dissociável de um catião monovalente não ácido M^+ , MOH (NaOH, por exemplo), de concentração inicial $[\text{MOH}]_0$:



Considera-se a dissociação completa do sal da base muito forte. No equilíbrio:

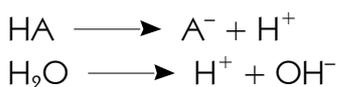
$$\begin{aligned}K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ [\text{MOH}]_0 &= [\text{M}^+] \\ [\text{OH}^-] &= [\text{H}^+] + [\text{M}^+]\end{aligned}$$

A dedução da concentração de OH^- no equilíbrio consiste nos seguintes passos resulta em:

$$[\text{OH}^-]^2 - [\text{MOH}]_0 [\text{OH}^-] - K_w = 0 \quad (\text{AB.12})$$

Aplica-se a fórmula resolvente de 2º grau a AB.12 para obter $[\text{OH}^-]$. Se $[\text{MOH}]_0 = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ então $[\text{OH}^-] = 1,01 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Se não fosse usada a protólise da água, caso em que $[\text{OH}^-] = [\text{MOH}]_0$, o erro cometido seria de $\sim 1\%$. Este erro é tanto menor que 1% quanto $[\text{MOH}]_0$ for maior do que $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Para $[\text{MOH}]_0$ menores que $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ é necessário utilizar a expressão de K_w visto que a autoprotólise da água passa a ser a principal fonte de iões OH^- .

Partindo de um **ácido fraco** monoprotónico neutro do tipo HA (CH_3COOH , por exemplo), de concentração inicial $[\text{HA}]_0$:



No equilíbrio:

$$\begin{aligned}K_a &= [\text{A}^-][\text{H}^+] / [\text{HA}] \\ K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ [\text{HA}]_0 &= [\text{HA}] + [\text{A}^-] \\ [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] &= [\text{H}^+]\end{aligned}$$

A dedução da concentração de H^+ no equilíbrio por substituições resulta na equação:

$$(7) [\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (K_w + K_a [\text{HA}]_0) [\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (\text{AB.13})$$

A equação AB.13 é uma equação de 3º grau completa em $[\text{H}^+]$. Se a quantidade de $[\text{H}^+]$ produzida só pelo ácido $[\text{HA}]$ for muito maior que $[\text{OH}^-]$ e que $[\text{H}^+]$ produzidos pela água pura ($\sim 1 \times 10^{-7} \text{ M}$) poder-se-á, como aproximação, não considerar a protólise da água. Ter-se-á então no equilíbrio:

$$\begin{aligned}K_a &= [\text{A}^-][\text{H}^+] / [\text{HA}] \\ [\text{HA}]_0 &= [\text{HA}] + [\text{A}^-] \\ [\text{A}^-] &= [\text{H}^+]\end{aligned}$$

A dedução da concentração de H^+ no equilíbrio por substituições neste sistema reduzido resulta em:

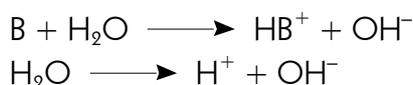
$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a [HA]_0 = 0 \quad (\text{AB.14})$$

Aplica-se a fórmula resolvente de 2º grau a AB.14 para obter um valor aproximado para $[H^+]$. É de notar que a equação rigorosa AB.13 se converte na AB.14 considerando que, no equilíbrio, se tem $[OH^-] \ll [H^+]$, o que é verdade quando se parte de um ácido fraco relativamente concentrado em que a quantidade de $[H^+]$ que esse ácido fraco produz é muito maior do que $[OH^-]$ proveniente da protólise da água pura ($\sim 1 \times 10^{-7} M$). A equação AB.14 pode ainda ser simplificada no caso em que $[HA]_0$ é elevado mas K_a é de muito baixo valor, obtendo-se

$$[H^+]^2 - K_a [HA]_0 = 0 \quad (\text{AB.15})$$

A tabela da figura 4 mostra a exactidão dos valores de pH obtidos até às centésimas a partir da equação rigorosa AB.13 e das equações aproximadas AB.14 e AB.15 para diferentes valores de HA_0 e de K_a . Convém notar que as aproximações implicam um erro que é variável e que depende, de uma forma contínua, das condições concretas se afastarem mais ou menos das condições assumidas nas aproximações. Assim, os valores aproximados obtidos para as concentrações no equilíbrio, na sua forma exponencial, podem ser exactos até às décimas, até às centésimas, até às milésimas, etc.

Partindo de uma **base fraca** neutra do tipo B (NH_3 , por exemplo), conjugada com um ácido fraco monoprotónico, de concentração inicial $[B]_0$:



No equilíbrio:

$$\begin{aligned} K_b &= [HB^+] [OH^-] / [B] \\ K_w &= [H^+] [OH^-] \\ [B]_0 &= [B] + [HB^+] \\ [OH^-] &= [HB^+] + [H^+] \end{aligned}$$

A dedução da concentração de H^+ no equilíbrio resulta na equação:

$$[OH^-]^3 + K_b [OH^-]^2 - (K_w + K_b [B]_0) [OH^-] - K_b K_w = 0 \quad (\text{AB.16})$$

A equação (AB.16) é uma equação de 3º grau completa em $[OH^-]$. Aplicam-se neste caso de uma base fraca as mesmas aproximações e argumentos que para o ácido fraco, substituindo $[H^+]$ por $[OH^-]$, K_a por K_b , e $[HA]_0$ por $[B]_0$ nas equações AB.14 e AB.15.

Partindo de uma **mistura de um ácido fraco** monoprotico do tipo HA e da sua **base conjugada**, sob a forma de um sal de um catião monovalente não ácido M^+ , MA , de concentrações iniciais HA_0 e MA_0 :



A primeira reacção é uma dissociação completa. Não é necessário considerar a reacção de hidrólise da base A^- porque essa reacção não é independente das duas últimas reacções consideradas (é aliás facilmente obtida pela sua subtracção) e iria originar redundâncias no sistema algébrico (mais equações do que incógnitas). Quaisquer duas das três reacções dependentes de K_a , K_b e K_w servem para equacionar correctamente o problema. No equilíbrio:

$$K_a = [A^-] [H^+] / [HA]$$

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

$$[HA]_0 + [MA]_0 = [HA] + [A^-]$$

$$[MA]_0 = [M^+]$$

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+] + [M^+]$$

A dedução da concentração de H^+ no equilíbrio por substituição resulta em:

$$[H^+]^3 + (K_a + [MA]_0) [H^+]^2 - (K_w + K_a [HA]_0) [H^+] - K_a K_w = 0 \quad (AB.17)$$

A equação AB.17 é uma equação de 3º grau completa em $[H^+]$. Pode ser facilmente reduzida às equações obtidas para quando se parte só de ácido fraco ou só de base fraca, por anulamento de $[HA]_0$ ou de $[MA]_0$, respectivamente.

Uma aproximação é possível quando tanto $[MA]_0$ como $[HA]_0$ são muito maiores do que $[H^+]$ e que $[OH^-]$. Nesse caso considera-se que $[MA]$ (equilíbrio) tem o mesmo valor que $[MA]_0$ (inicial) e que $[HA]$ (equilíbrio) tem o mesmo valor que $[HA]_0$ (inicial). Temos assim que os valores aproximados de $[H^+]$ e de pH são dados por:

$$K_a = [H^+] [MA]_0 / [HA]_0$$

$$[H^+] = K_a [HA]_0 / [MA]_0$$

$$pH = pK_a + \log_{10}([MA]_0 / [HA]_0) \quad (AB.18)$$

A aproximação será ainda mais justificável se o valor de $[MA]_0$ for semelhante ao valor de $[HA]_0$ e se os valores de K_a e de K_b do par conjugado forem próximos. A equação (12) é conhecida pelo nome de Hendersen-Hasselbalch.

Partindo de um **ácido fraco poliprótico** neutro do tipo H_nA (H_3PO_4 , por exemplo) de concentração inicial $[H_nA]_0$:



.....



Dada a previsível complexidade do cálculo das concentrações no equilíbrio de um sistema não-linear com mais do que três equações requer-se que, para se poder fazer algumas aproximações, as constantes de acidez do ácido poliprótico tenham valores que difiram de, pelo menos, duas ordens de grandeza. Neste caso a concentração $[H^+]$ da solução do ácido poliprótico pode ser obtida usando apenas o K_a de maior valor, K_{a1} , como se o ácido poliprótico fosse um ácido monoprótico, porque as outras protólises não acrescentarão nada de significativo a $[H^+]$, equações AB.13, AB.14 ou AB.15, conforme se justificar. O mesmo é válido para o valor de $[H_{n-1}A^-]$. Além disso, devido à requerida grande diferença entre os valores das constantes de acidez, as protólises podem ser consideradas como independentes também no que se refere ao cálculo das concentrações das outras espécies em solução, $[H_{n-2}A^{2-}]$, $[H_{n-3}A^{3-}]$, etc. Assim, se o ácido tiver a forma H_3A , para determinar a concentração de HA^{2-} usa-se apenas a expressão de K_{a2} e os valores de $[H^+]$ e de $[H_2A^-]$ obtidos da primeira protólise como valores iniciais da segunda protólise, $[H_2A^-]_0$ e $[H^+]_0$:

$$K_{a2} = [H^+] [HA^{2-}] / [H_2A^-]$$

$$[H_2A^-]_0 = [H_2A^-] + [HA^{2-}]$$

$$[H^+]_0 = [H^+] - [HA^{2-}]$$

que resulta em

$$[HA^{2-}]^2 + (K_{a2} + [H^+]_0) [HA^{2-}] - K_{a2} [H_2A^-]_0 = 0 \quad (\text{AB.19})$$

Aplica-se a fórmula resolvente de 2º grau a (AB.19) para obter $[HA^{2-}]$. Este processo pode ser repetido mas agora com K_{a3} , $[H^+]$ da primeira protólise como $[H^+]_0$ e $[HA^{2-}]$ da segunda protólise como $[HA^{2-}]_0$ para calcular o valor de $[A^{3-}]$.

Partindo de um sal de uma **base**, M_nA (M^+ é um catião não ácido), **proveniente de um ácido poliprótico** do tipo H_nA , (Na_3PO_4 , por exemplo) de concentração M_nA_0 .

Este sistema é idêntico na sua forma ao do ácido poliprótico, requerendo-se pelo menos duas ordens de grandeza de diferença entre os sucessivos valores de K_b para ser possível encarar cada hidrólise como independente das outras.

Partindo de uma **mistura de um dos pares ácido-base conjugados provenientes de um ácido fraco poliprótico** H_nA , do tipo $M_mH_{n-m}A / M_{m+1}H_{n-m-1}A$ (com $0 \leq m \leq n$), onde M^+ é um catião não ácido, de concentrações iniciais $M_mH_{n-m}A_0$ e $M_{m+1}H_{n-m-1}A_0$.

Neste caso requer-se também que as constantes de acidez difiram de mais de duas ordens de grandeza para se poder considerar o par ácido-base conjugado como isolado das outras protólises e hidrólises possíveis para o

sistema poliprótico de que faz parte. Assim sendo aplica-se todo o sistema do par ácido-base conjugado monoprótico desenvolvido atrás bem como os seus resultados, nomeadamente:

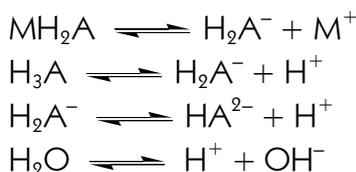
$$[H^+] = K_{a(m+1)} [M_m H_{n-m} A]_0 / [M_{m+1} H_{n-m-1} A]_0$$

$$pH = pK_{a(m+1)} + \log_{10}([M_{m+1} H_{n-m-1} A]_0 / [M_m H_{n-m} A]_0) \quad (\text{AB.20})$$

Tal como no caso do ácido poliprótico $H_n A$, as outras concentrações obtêm-se usando as concentrações $[M_m H_{n-m} A]_0$, $[M_{m+1} H_{n-m-1} A]_0$ e $[H^+]$ (como $[H^+]_0$) obtidas a partir da, ou usadas na, equação AB.19 para escrever os balanços materiais, juntamente com as expressões dos K_a s ou dos K_b s pertinentes.

*Partindo de um sal de um anião **anfiprótico**, $M_m H_{n-m} A$ (com $1 \leq m \leq n-1$) onde M^+ é um catião não ácido (por exemplo: $NaHCO_3$), proveniente de um ácido poliprótico $H_n A$, de concentração inicial $[M_m H_{n-m} A]_0$.*

Também neste caso se requer que as constantes de acidez difiram de mais de duas ordens de grandeza para se poder considerar que apenas as duas protólises (ou a protólise e a hidrólise) em que intervém a espécie $H_{n-m} A^{m-}$ contribuem significativamente para a concentração de H^+ e que as outras protólises e hidrólises podem ser usadas independentemente para o cálculo da concentração das outras espécies em solução. Para efeito de dedução de uma expressão geral para o cálculo de H^+ será usado o exemplo do sal MH_2A , com concentração inicial $[MH_2A]_0$. Assim tem-se que:



A primeira reacção é uma dissociação completa. No equilíbrio:

$$K_{a1} = [H^+] [H_2A^-] / [H_3A]$$

$$K_{a2} = [H^+] [HA^{2-}] / [H_2A^-]$$

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

$$[MH_2A]_0 = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}]$$

$$[M^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}]$$

$$[MH_2A]_0 = [M^+]$$

que por substituições em ordem a $[H^+]$ resulta na equação:

$$[H^+]^2 = K_{a1} (K_w + K_{a2} [H_2A^-]) / (K_{a1} + [H_2A^-]) \quad (\text{AB.21})$$

Se $[MH_2A]_0$ for relativamente elevada e tanto K_{a2} como K_{b1} (igual a K_w / K_{a1}) forem muito pequenos então a concentração de $[H_2A^-]$ é aproximadamente igual a $[MH_2A]_0$. Como tal, obtêm-se a expressão seguinte a partir da equação AB.21:

$$[H^+]^2 = K_{a1} (K_w + K_{a2} [MH_2A]_0) / (K_{a1} + [MH_2A]_0) \quad (\text{AB.22})$$

A equação AB.22 permite calcular com facilidade $[H^+]$. As somas desta expressão podem ainda dar origem a aproximações extra se se verificar que $K_{a2} [MH_2A]_0 \gg K_w$ e que $[MH_2A]_0 \gg K_{a1}$. Derivam-se assim as equações:

$$[H^+]^2 = K_{a1} K_{a2} [MH_2A]_0 / [MH_2A]_0 = K_{a1} K_{a2}$$

$$pH = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2 \quad (\text{AB.23})$$

É de notar que em AB.23, devido às aproximações feitas, o cálculo do pH deixa de depender da concentração inicial da espécie anfiprótica, como em AB.22, e passa a depender só dos seus pK_a s. É informativo reorganizar a expressão AB.23 da seguinte forma:

$$pH = (pK_w / 2) + (pK_{a2} - pK_{b1}) / 2 = 7 + (pK_{a2} - pK_{b1}) / 2 \quad (\text{a } 298 \text{ K})$$

Torna-se assim evidente que o valor de pH de uma solução aquosa de uma espécie anfiprótica resulta da sua força relativa como ácido e como base. Se for mais forte como ácido do que como base então $pK_a < pK_b$ e o pH é menor do que 7. Se for mais forte como base do que como ácido então $pK_a > pK_b$ e o pH é maior do que 7.

Titulação ácido-base potenciométrica de uma solução de glicina

Titulação ácido-base

Uma titulação baseia-se numa reacção entre um ácido e uma base em que um destes reagentes é forte. O aparato experimental tem normalmente o aspecto representado na figura 5 (se a titulação não for potenciométrica o eléctrodo de pH não é necessário). Normalmente a solução na bureta, chamada titulante, é de concentração conhecida e é de um ácido forte ou de uma base forte. A solução no gobelé é chamada de titulado.

A reacção de titulação ácido-base baseia-se na reacção de neutralização:



Como a reacção 18 é a inversa da hidrólise, a sua constante de equilíbrio é extremamente elevada. A 298 K:

$$K_{\text{neut}} = 1/K_w = 1/10^{-13,99} = 10^{13,99} \quad (19)$$

Quando K_{neut} é multiplicada pelas constantes de protólise de um ácido fraco ou de uma base fraca resulta a constante da reacção de titulação. Por exemplo, se o ião OH^- vier do titulante (NaOH, por exemplo, com dissociação completa em água) e o ião H^+ vier de NH_4^+ , que tem uma constante de protólise extremamente baixa, da ordem de 10^{-10} , a reacção de titulação



terá uma constante $10^{14} \times 10^{-10} = 10^4$. Este valor mostra que as reacções de titulação são tipicamente muito extensas. Isto é conveniente porque permite considerar que o número de moles de titulante, OH^- , adicionado à solução de titulado, NH_4^+ , reage segundo a reacção 20 até que o número de moles de OH^- adicionado seja igual ao número de moles de NH_4^+ inicial. O volume de solução de OH^- adicionado até este ponto de equiva-

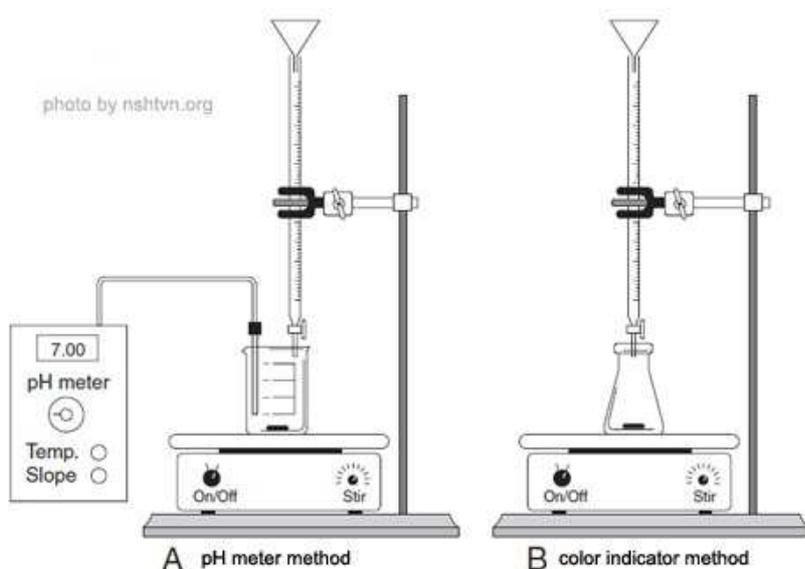


Figura 5 - Montagem laboratorial para titulação. Titulante na bureta e titulado num matrás ou gobelé. (A) titulação potenciométrica com eléctrodo mergulhado no titulado e pHmetro (B) titulação com indicador de pH. A placa serve apenas para fazer girar o agitador magnético que está mergulhado na solução de titulado.

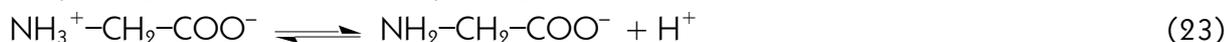
lência é chamado de volume equivalente. O ponto de equivalência é detectado por uma maior taxa de variação do pH, como é explicado mais abaixo, e para que seja detectado com maior precisão a adição de titulante deve ser feita por pequenos acréscimos de volume, por forma a garantir uma boa representação da função $pH = f(V_{\text{titulante}})$ (figura 6.a). Determinar o volume equivalente de titulante permite determinar a concentração do titulado sabendo também o volume inicial de titulado e a concentração do titulante:

$$n_{\text{titulante, ponto equivalência}} = n_{\text{titulado, inicial}} \Leftrightarrow C_{\text{titulante}} V_{\text{equivalente, titulante}} = C_{\text{titulado, inicial}} V_{\text{titulado, inicial}} \quad (21)$$

Espécies ácido-base de glicina em solução aquosa

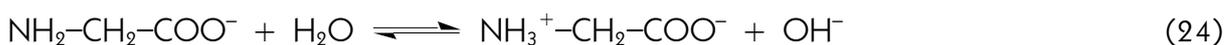
O composto a titular neste trabalho é o aminoácido biológico mais simples, a glicina, que na sua forma desprovida de cargas se pode representar por NH_2-CH_2-COOH (esta forma só existe no estado sólido). A glicina tem assim dois grupos funcionais com propriedades ácido-base: o grupo carboxílico e o grupo amina. Para os aminoácidos biológicos estes grupos têm valores de pK_a da ordem de 2,4 e 9,8, respectivamente.

Fazendo uma solução a partir da forma completamente protonada da glicina no estado sólido (hidroclorato de glicina) esta dissocia-se completamente em Cl^- e $NH_3^+-CH_2-COOH$. As protólises desta espécie são:



Estas reacções definem as constantes de acidez K_{a1} e K_{a2} , respectivamente. O pH desta solução será neste caso nitidamente menor do que 7 por ser determinado pela reacção 22, que tem uma constante de acidez muito maior que a reacção 23, uma vez que K_{a1} é da ordem de $10^{-2,4}$ e K_{a2} é da ordem de $10^{-9,8}$. O valor de pH desta solução pode ser calculado usando as equações AB.13 (mais precisa), AB.14 ou AB.15 (menos precisa), conforme for conveniente. Como a protólise (23) da glicina tem uma extensão extremamente reduzida, a maioria da glicina estará sob a forma diprótica $NH_3^+-CH_2-COOH$. Esta solução pode assim ser completamente titulada apenas com base forte.

Se se dissolver em água um sal da forma básica da glicina, como por exemplo o glicinato de sódio, $NH_2-CH_2-COONa$, o catião metálico dissocia-se completamente do glicinato e será o grupo amina que irá definir um pH alcalino, bem acima de 7, por ser uma base muito mais forte que o carboxilato:



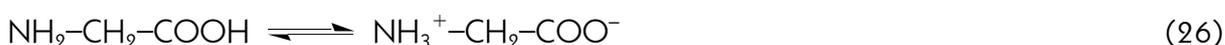
O pH desta solução pode ser calculado pela equação AB.16 (mais precisa, do tipo da AB.13 para ácido fraco), ou as suas simplificações. Como a hidrólise provocada por esta forma da glicina tem uma extensão muito reduzida, esta solução pode ser titulada apenas com ácido forte porque a grande maioria da glicina estará sob a forma dibásica $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$.

Se se usar o sal duplo da glicina na forma de ião dipolar, $\text{Cl}^-/\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-/\text{Na}^+$, para preparar a solução então ambos os grupos irão contribuir para o pH na proporção entre a acidez do grupo amina e a basicidade do grupo carboxilato. Como a espécie $\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ é anfiprótica, isto é, simultaneamente ácida e básica, o pH da solução é dado pelas equações AB.21 (mais precisa), AB.22 ou AB.23 (menos precisa), donde resulta um pH próximo de 6 visto que:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) / 2 = (2,4 + 9,8) / 2 = 6,1 \quad (25)$$

Como tanto a protólise como a hidrólise da glicina dipolar são muito pouco extensas a glicina estará praticamente a 100% na forma $\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$. Neste caso não é possível titular os dois grupos da glicina só com base forte ou só com ácido forte. Seria necessário titular o grupo -COO^- com ácido forte e depois os dois grupos com base forte, ou titular o grupo -NH_3^+ com base forte e depois os dois grupos com ácido forte. Outra possibilidade é titular uma amostra da solução com ácido forte, outra amostra da solução com base forte e depois juntar os dois conjuntos de dados para obter a curva de titulação completa.

Uma quarta possibilidade de preparação de uma solução de glicina é dissolver o sólido da sua forma não carregada, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Esta forma não existe em solução porque a reacção

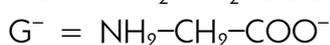
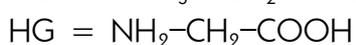
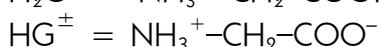
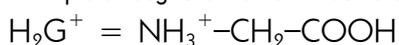


tem uma constante de equilíbrio da ordem de grandeza $K_{a1} / K_{a2} = 10^{-2} / 10^{-9} = 10^7$. Ou seja, a forma neutra em água converte-se completamente na forma de ião dipolar e portanto aplica-se o que foi referido no parágrafo anterior relativamente à sua titulação.

Titulação potenciométrica da glicina

A titulação potenciométrica é uma alternativa à titulação com indicadores corados em várias situações, como quando há dificuldade em encontrar um indicador conveniente ou há dificuldade em visualizar o ponto final da titulação. Isto pode ocorrer quando a solução é corada, é muito diluída ou quando a variação de cor é tão ténue que não se consegue determinar com rigor. Neste trabalho laboratorial vai ser utilizado um eléctrodo de pH combinado para seguir a titulação ácido-base da glicina potenciometricamente. Para isso é medido o valor de pH da solução de titulado à medida que se vai adicionando a solução titulante.

No que se segue consideram-se as equivalências



Na figura 6a é apresentada a curva de titulação do aminoácido glicina partindo da sua forma completamente protonada, diprótica, H_2G^+ . Partindo da espécie H_2G^+ , o pH da solução no ponto inicial da titulação, com 0 cm³ de NaOH adicionados, é determinado pela protólise da espécie H_2G^+ . Como os dois $\text{p}K_s$ diferem

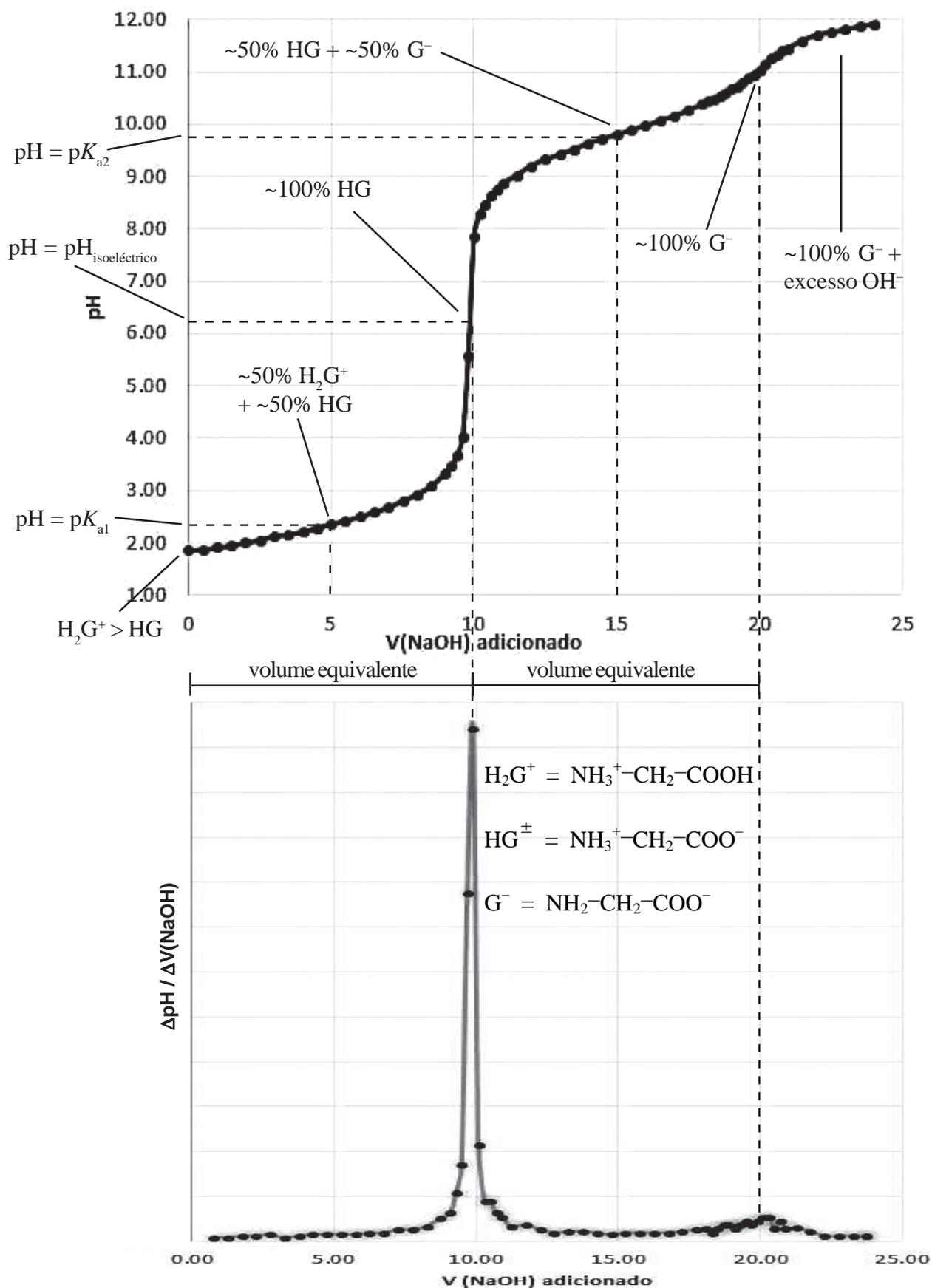


Figura 6a - O gráfico de cima mostra a variação típica do valor de pH durante uma titulação potenciométrica da glicina, no início predominantemente sob a sua forma de diácido H_2G^+ , com base forte. O volume de NaOH adicionado está em cm^3 . Os valores máximos da função derivada, em baixo, indicam com mais precisão os valores de volume equivalente. Estão assinaladas as espécies dominantes de glicina em pontos especiais da titulação.

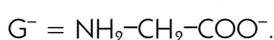
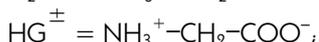
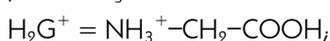
de mais de duas unidades pode-se considerar que apenas o grupo mais ácido define o pH da solução inicial. O seu valor pode então, como foi referido anteriormente, ser calculado usando K_{a1} nas expressões AB.13, AB.14 ou AB.15, conforme se justificar.

Adições de solução de OH^- inferiores ao volume equivalente transformam uma parte do ácido H_2G^+ na sua base conjugada HG^\pm . Em termos reais é o grupo $-\text{COOH}$ que perde H^+ por reacção com o OH^- adicionado e não o grupo $-\text{NH}_3^+$. Enquanto existirem grupos com a forma $-\text{COOH}$ em solução não existirão grupos com a forma $-\text{NH}_2$ devido à reacção 26 que é completa quando os valores dos $\text{p}K_a$ s são muito diferentes, como no caso da glicina. Como o OH^- adicionado é quase completamente consumido pelo grupo $-\text{COOH}$, nesta fase da titulação observa-se o efeito tampão do par $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$, isto é, $\text{H}_2\text{G}^+/\text{HG}^\pm$. O valor do pH vai assim aumentando mas com uma taxa de variação baixa, apesar do OH^- adicionado, e o seu valor depende do rácio $[\text{HG}^\pm]/[\text{H}_2\text{G}^+]$ segundo a equação AB.17 ou aproximadamente pela equação de Hendersen-Hasselbalch na sua forma AB.20. A precisamente metade do volume equivalente o rácio $[\text{HG}^\pm]/[\text{H}_2\text{G}^+]$ tem o valor 1 pelo que o valor de pH medido neste ponto da titulação é igual ao valor do $\text{p}K_{a1}$, de acordo com AB.20.

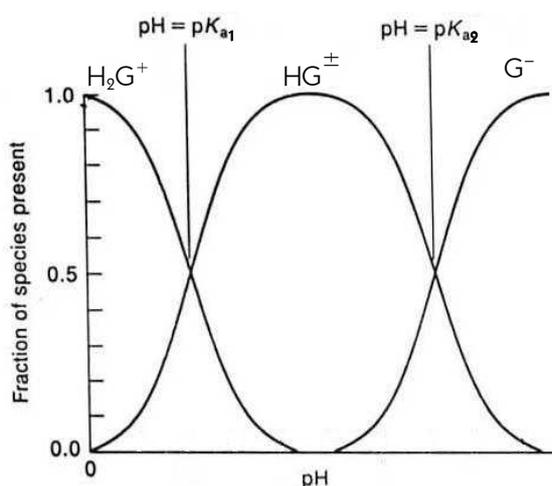
Quando o número de moles de OH^- adicionado igualar o número de moles inicial de H_2G^+ esta espécie é completamente consumida restando apenas a sua base conjugada HG^\pm . Dado que HG^\pm é uma espécie anfiprótica o pH da solução pode ser calculado pelas equações AB.22 (mais precisa) ou AB.23. A forma da glicina é neutra a este pH e por isso se designa por pH isoelectrico. A taxa de variação do pH neste ponto de equivalência da titulação atinge um máximo, por ter terminado o efeito tampão do par $[\text{HG}^\pm]/[\text{H}_2\text{G}^+]$, o que serve para assinalar o volume equivalente. A primeira derivada da curva de titulação permite uma identificação mais precisa deste ponto, tal como é mostrado na figura 6a.

Continuando a titulação, e uma vez que já não há glicina com grupos $-\text{COOH}$, começa a neutralização do grupo $-\text{NH}_3^+$ pelo OH^- adicionado. Observa-se o efeito tampão do par $-\text{NH}_2/-\text{NH}_3^+$, isto é, $[\text{G}^-]/[\text{HG}^\pm]$, e torna-se possível determinar o valor de $\text{p}K_{a2}$ como o pH a 3/2 do volume equivalente, de acordo com a equação AB.20. O máximo de declive da curva de titulação mostra a fim da titulação do grupo $-\text{NH}_3^+$ a $-\text{NH}_2$ e a glicina encontra-se neste ponto (praticamente) toda na forma dibásica G^- . O pH pode ser calculado pela equação AB.16 usando o valor de K_b do grupo amino (K_w/K_{a2}), dada a grande diferença de basicidades entre o grupo $-\text{NH}_2$ e o grupo $-\text{COO}^-$. O segundo ponto de equivalência mostra uma variação de pH menos notória que o primeiro devido à fraqueza do ácido $-\text{NH}_3^+$.

Figura 6b - Distribuição das espécies de glicina em função do pH da solução:



O pH ao qual predomina o ião dipolar $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ é denominado pH isoelectrico, pH_i . Para todas as moléculas potencialmente anfotéricas existe um valor de pH para o qual a maioria das moléculas não possui carga total, embora possa possuir cargas parciais, que se anulam.



A figura 6b mostra a variação das concentrações das espécies de glicina à medida que vai variando o valor de pH da solução de titulado. É de notar que a escala de pH se encontra neste gráfico nas abcissas e não nas ordenadas, como acontece no gráfico da titulação.

Cálculo do pH numa titulação de um ácido diprótico fraco H_2A com uma base forte MOH

A tabela seguinte mostra o conjunto de reacções para uma titulação de uma solução de ácido fraco diprótico, de concentração H_2A_{titulado} , com uma base forte, de concentração $MOH_{\text{titulante}}$.

	$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$
inicial	MOH_0	H_2A_0
equilíbrio	0	$H_2A_0 - x$
	MOH_0	y
	$MOH_0 - k$	z
	$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
inicial	0	0
equilíbrio	y	z
	w	$MOH_0 - k$
	z	

As variáveis MOH_0 e H_2A_0 são as concentrações iniciais de titulante e titulado depois de se adicionar um volume $V_{\text{titulante}}$ a um volume V_{titulado} , ou seja, num volume total $V_{\text{titulante}} + V_{\text{titulado}}$, mas antes do sistema começar a reagir em direcção ao equilíbrio. Ou seja:

$$MOH_0 = MOH_{\text{titulante}} (V_{\text{titulante}} - v) / (V_{\text{titulante}} + V_{\text{titulado}}) \quad (27)$$

$$H_2A_0 = H_2A_{\text{titulado}} V_{\text{titulado}} / (V_{\text{titulante}} + V_{\text{titulado}}) \quad (28)$$

onde o volume v é um parâmetro que, numa situação prática, permite considerar a possibilidade de haver algum desvio sistemático, discutido mais abaixo. Na tabela acima considera-se a dissociação total da base forte e usam-se letras minúsculas para as concentrações no equilíbrio, em vez da sigla dos compostos nas equações químicas, para simplificar a escrita das equações seguintes.

Considerando o sistema reaccional e as concentrações no equilíbrio pode escrever-se o sistema de cinco equações não-lineares a cinco incógnitas:

$$K_{a1} = y z / (H_2A_0 - x)$$

$$K_{a2} = w z / y$$

$$K_w = z (MOH_0 - k)$$

$$H_2A_0 = (H_2A_0 - x) + y + w$$

$$MOH_0 + z = y + 2w + (MOH_0 - k)$$

A resolução deste sistema por substituições sucessivas em ordem a z , que é a concentração de H^+ no equilíbrio para cada adição total, não incremental, de base forte, resulta na equação de 4º grau:

$$z^4 + (K_{a1} + MOH_0) z^3 - (K_w + K_{a1} H_2A_0 - K_{a1} K_{a2} - MOH_0 K_{a1}) z^2 - (2K_{a1} K_{a2} H_2A_0 + K_{a1} K_w - MOH_0 K_{a1} K_{a2}) z - K_{a1} K_{a2} K_w = 0 \quad (29)$$

A substituição das equações 27 e 28 na equação 29, e também de z por $[H^+]_{\text{eq}}$, permite obter a equação de 4º grau na variável $[H^+]_{\text{eq}}$:

$$\begin{aligned}
& [H^+]_{eq}^4 + \\
& [H^+]_{eq}^3 \left(K_{a1} + \frac{MOH_{titrant} (V_{titrant} - v)}{V_{titrant} + V_{analyte}} \right) - \\
& [H^+]_{eq}^2 \left(K_w + K_{a1} \frac{H_2A_{analyte} V_{analyte}}{V_{titrant} + V_{analyte}} - K_{a1} K_{a2} - K_{a1} \frac{MOH_{titrant} (V_{titrant} - v)}{V_{titrant} + V_{analyte}} \right) - \\
& [H^+]_{eq} \left(2K_{a1} K_{a2} \frac{H_2A_{analyte} V_{analyte}}{V_{titrant} + V_{analyte}} + K_{a1} K_w - K_{a1} K_{a2} \frac{MOH_{titrant} (V_{titrant} - v)}{V_{titrant} + V_{analyte}} \right) - \\
& K_{a1} K_{a2} K_w = 0
\end{aligned} \tag{30}$$

A equação 30 não pode ser facilmente resolvida analiticamente em ordem a $[H^+]_{eq}$, por ser de 4º grau, mas pode ser resolvida computacionalmente, usando métodos numéricos. A resolução computacional da equação 30 tem assim a forma:

$$[H^+]_{eq} = f(V_{titulante}, MOH_{titulante}, H_2A_{titulado}, V_{titulado}, K_{a1}, K_{a2}, K_w, v) \tag{31}$$

onde $[H^+]_{eq}$ (variável dependente), é uma função de $V_{titulante}$ (variável independente) e dos parâmetros $MOH_{titulante}$, $H_2A_{titulado}$, $V_{titulado}$, K_{a1} , K_{a2} , K_w e v . O ajuste pelo critério dos mínimos quadrados da equação 31 por regressão não linear sobre pontos experimentais ($V_{titulante}$, pH) permite calcular simultaneamente os valores dos parâmetros do ácido diprótico, nomeadamente a sua concentração, $H_2A_{titulado}$, e as suas duas constantes de acidez, K_{a1} e K_{a2} . O valor do parâmetro $MOH_{titulante}$ ou seja, a concentração da base forte titulante, bem como o valor da constante de autoprotólise da água K_w , são conhecidos de antemão. O valor da constante K_w a introduzir na função 32 deve ser válido para a temperatura e força iónica a que se efectua a titulação. Pelo contrário, o volume v é obtido através do ajuste (juntamente com $H_2A_{titulado}$, K_{a1} e K_{a2}) e o seu valor calculado será zero se não houver, por exemplo, algum erro na medição dos volumes. Também permite um ajuste para casos em que no início da reacção a solução está mais ácida do que o que seria causado pelo ácido diprótico (excesso de acidez devido a outros ácidos) ou se a titulação por acaso não começar com o ácido diprótico completamente na forma prevista no modelo, ou seja, H_2A .

Bibliografia pHmetro

[1] <http://www.coleparmer.com/TechLibraryArticle/560>

[2] http://www.radiometer-analytical.com/pdf/ph_theory.pdf

[3] https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/1/labwarenotes_v1_6.pdf

Bibliografia titulação potenciométrica

[1] Heck, A, Kedzierska, E, Rogers, L, Chmurska, M, (2009). Acid-Base Titration Curves in an Integrated Computer Learning Environment, *The Chemical Educator*, 14. DOI: 10.1333/s00897092217a

[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Quartic_function

[4] *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions* (1958). Harned, H.S.; Owen, B.B. New York: Reinhold Publishing Corp. pp. 634–649, 752–754

[5] *Bioquímica Organização Molecular da Vida* (2008). A. Quintas, A.P. Freire, M.J. Halpern, Lisboa: Lidel. pp. 149

[6] Ma, N.L., Tsang, C.W. (1998). Curve-Fitting Approach to Potentiometric Titration Using Spreadsheet, *Journal of Chemical Education*, 75, 122-123

Protocolo laboratorial

Material

Eléctrodo combinado de pH com sensor de temperatura

pH-metro

Suporte universal e garra

Placa de agitação

Bureta graduada de 25 cm³ (x2)

Gobelé de 80 ou 100 cm³

Gobelé de 50 cm³

Pipeta graduadas de 5 cm³

Agitador magnético pequeno

Reagentes

Solução 0,250 mol dm⁻³ em NaOH

Solução 1 mol dm⁻³ em HCl (conferir o título no frasco)

Solução de glicina de concentração aproximadamente 0,05 mol dm⁻³

(informe-se junto do docente quanto ao seu valor rigoroso.)

Soluções padrão de pH com valores aproximados de 4, 7 e 9

(obter valores mais precisos na literatura de referência fornecida com as soluções).

Procedimento - 1 - Calibração do eléctrodo combinado

1 - Retire **COM MUITO CUIDADO** a cápsula que protege a membrana do eléctrodo combinado.

2 - Enxague a membrana do eléctrodo usando um esguicho de água destilada e seque-a, **SEM FRICCIÓNAR**, com papel absorvente.

3 - Coloque um agitador magnético pequeno dentro do frasco “Tampão 4”, ponha este sobre o centro da placa de agitação, por baixo do eléctrodo, e ligue a agitação numa velocidade baixa.

4 - Mergulhe o eléctrodo na solução padrão de pH de modo a que a ponte salina se encontre abaixo da sua superfície e **IMPEÇA QUE O AGITADOR BATA NO ELÉCTRODO**.

5 - Ligue o pH-metro e peça ajuda ao docente para configurar o modo de leitura para potencial eléctrico, E , em mV.

6 - Anote o valor do potencial, uma vez estabilizado, e leia também a temperatura. Informe-se junto do docente sobre o valor de pH da solução padrão a essa temperatura e registe-o como correspondendo ao potencial anotado.

7 - Retire do frasco o agitador magnético pequeno com a ajuda do magnete grande. Enxague aquele com água destilada e seque-o.

8 - Repita os passos 3 a 7 para os frascos “Tampão 7” e “Tampão 9”.

9 - Use os três pares de valores (pH, potencial) obtidos para calcular os parâmetros da equação de potencial, $E = a + b \text{ pH}$, por regressão linear. Use estes parâmetros para determinar os valores de pH correspondentes aos potenciais que vai ler no Procedimento 2.

Procedimento - 2 - Titulação da solução de glicina

1 - Enxague a membrana do eléctrodo usando um esguicho de água destilada e seque-a, **SEM FRICCIÓNAR**, com papel absorvente.

2 - Meça rigorosamente, com pipeta, $50,0 \text{ cm}^3$ da solução de glicina para um gobelé de 100 cm^3 , mergulhe neste o agitador magnético, coloque o gobelé na placa de agitação, sob a bureta, e ligue a agitação numa velocidade média-baixa.

3 - Mergulhe o eléctrodo de pH na solução de glicina de modo a que a junção salina se encontre abaixo da sua superfície e **IMPEÇA QUE O AGITADOR BATA NO ELÉCTRODO**.

4 - Anote o potencial da solução de glicina após estabilização do valor. Calcule e anote o pH correspondente.

5 - Determine a espécie de glicina predominante na solução e calcule o volume mínimo de HCl 1 mol dm^{-3} que deve adicionar ao gobelé para que a glicina se encontre totalmente na sua forma de ácido diprótico, (H_2G^+) . Adicione esse volume à solução de glicina.

6 - Encha a bureta marcada “NaOH” com solução titulante $0,250 \text{ mol dm}^{-3}$ em NaOH e elimine todas as bolhas de ar que possam existir junto da torneira.

7 - Calcule o potencial correspondente a pH 12 e adicione aos poucos solução titulante NaOH ao gobelé de glicina até que esse potencial seja atingido. Normalmente, faça adições de $0,5 \text{ cm}^3$ e anote o valor de potencial no fim de cada adição, após estabilização (5 a 10s deve ser suficiente). No entanto, faça adições de apenas $0,2 \text{ cm}^3$ nas fases da titulação em que o potencial variar a uma taxa maior. Estime estes pontos.

8 - Enxague a membrana do eléctrodo usando um esguicho de água destilada e seque-a, **SEM FRICCIÓNAR**, com papel absorvente. Proteja-o introduzindo-o, **COM MUITO CUIDADO**, na cápsula que retirou no passo 2 do Procedimento 1.

9 - Desligue todo o equipamento que utilizou e informe-se junto do docente como proceder relativamente à arrumação e limpeza do material e da bancada.