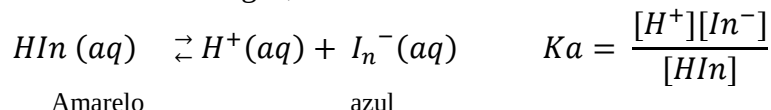


Titulação ácido-base e formação de solução-tampão

Por Marco César Prado Soares – Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - 2013

- Como a maioria dos indicadores ácido – base, o azul de bromotimol é um ácido fraco; tem $K_a = 1 \cdot 10^{-7}$, aproximadamente. Usando HIn para representar o ácido molecular e In^- para representar a base conjugada formada quando o azul de bromotimol se dissocia em água, temos:



A característica essencial do azul de bromotimol, como a de todos os outros indicadores ácido- base, é que as duas espécies HIn e In^- têm cores diferentes. Nesse caso, a molécula HIn é amarela e o íon In^- é azul.

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} \Rightarrow \log\left(\frac{K_a}{[H^+]}\right) = \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$$

$$-pK_a + pH = \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$$

- 1) Se $pH > pK_a \Rightarrow \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right) > 0 \Rightarrow [In^-] > [HIn]$

A maior parte do indicador estará na forma iônica (no caso do bromotimol, a solução estará azul).

- 2) Se $pH < pK_a \Rightarrow \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right) < 0 \Rightarrow [In^-] < [HIn]$

A maior parte do indicador estará na forma molecular (no caso do bromotimol, a solução estará amarela).

- 3) Se $pH = pK_a \Rightarrow \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right) = 0 \Rightarrow [In^-] = [HIn]$

A solução encontra-se no limiar da mudança de cor, ou seja, no ponto de viragem do indicador.

- O pH de uma solução não é influenciado pela presença de um indicador.
- No caso do bromotimol, se $[In^-] = [HIn]$, existem quantidades iguais de In^- e HIn presentes, e a solução será verde (quantidades iguais de azul e amarelo). Isto ocorre para $pH = 7$, neste caso.
- Na prática, o azul de bromotimol muda de cor gradualmente, do amarelo para o azul, quando o pH varia de 6 a 8. Como a maioria dos indicadores, ele tem uma

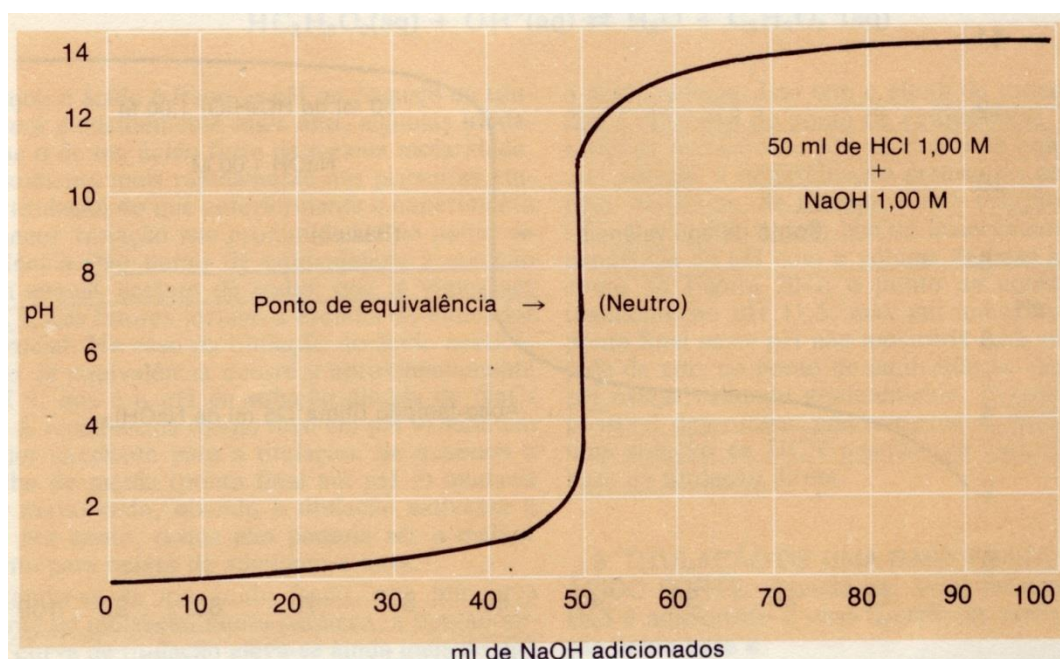
faixa de variação de cor de aproximadamente 2 unidades de pH. Dizemos que o azul de bromotimol tem ponto final em $\text{pH} = 7$, visto que neste pH a variação de cor é mais facilmente detectada.

- O ponto final observado com qualquer indicador corresponde ao seu ponto de viragem, quando $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$. $\Rightarrow$ ocorre para $\text{pH} = \text{pKa}$.
 - O ponto de equivalência da reação é o ponto para o qual quantidades estequiométricas de ácido e base tenham sido adicionados, ou seja, quando a espécie a ser utilizada reagiu completamente.
 - Efetuando uma titulação ácido-base, tentaremos selecionar um indicador que mude de cor o mais próximo possível do pH do ponto de equivalência da reação; uma titulação, com bons resultados quantitativos, é possível somente se o ponto final, estabelecido pelo indicador, ocorre realmente no ponto de equivalência da titulação.
 - Como o pH do ponto de equivalência depende das forças relativas do ácido e da base envolvidas (existe o efeito de hidrólise) não podemos usar sempre o mesmo indicador para diferentes espécies de titulação ácido-base.
- **Um indicador ácido-base possui 2 cores, uma para HIn e uma para In^- ; uma terceira cor é, na realidade, uma mistura das outras duas, que surge quando as concentrações de ambas as espécies são consideráveis.**

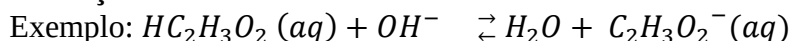
1) Titulação de um ácido forte com uma base forte (ou vice-versa)

Se uma solução de uma base forte, como o NaOH, é adicionada vagarosamente a uma solução de um ácido forte, como o HCl, o pH da solução será inicialmente baixo e aumentará gradualmente, à medida que o ácido for neutralizado. Nas vizinhanças do ponto de equivalência, o pH varia muito rapidamente com a adição de base. No próprio ponto de equivalência, a variação de pH é extremamente rápida, elevando-se pelo menos 6 unidades ao se adicionar uma só gota de base. O ponto de equivalência real é no pH 7, desde que neste ponto as soluções contenham somente um sal neutro, tal como o NaCl.

Gráfico da titulação:



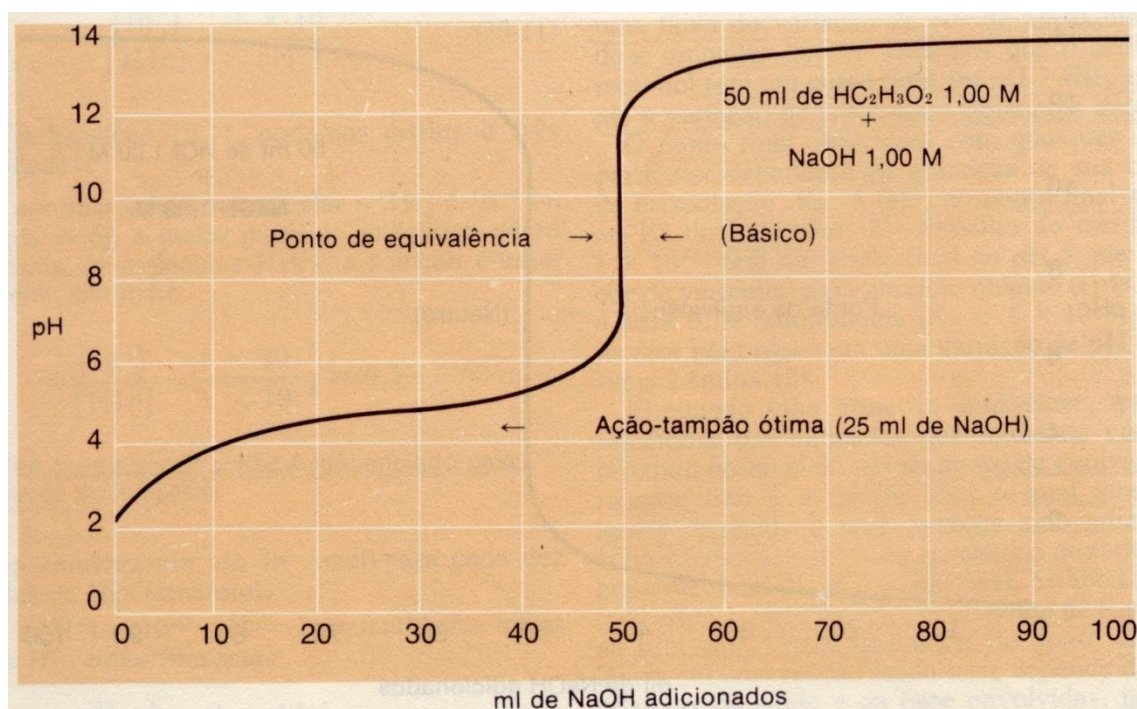
2) Titulação de um ácido fraco com uma base forte



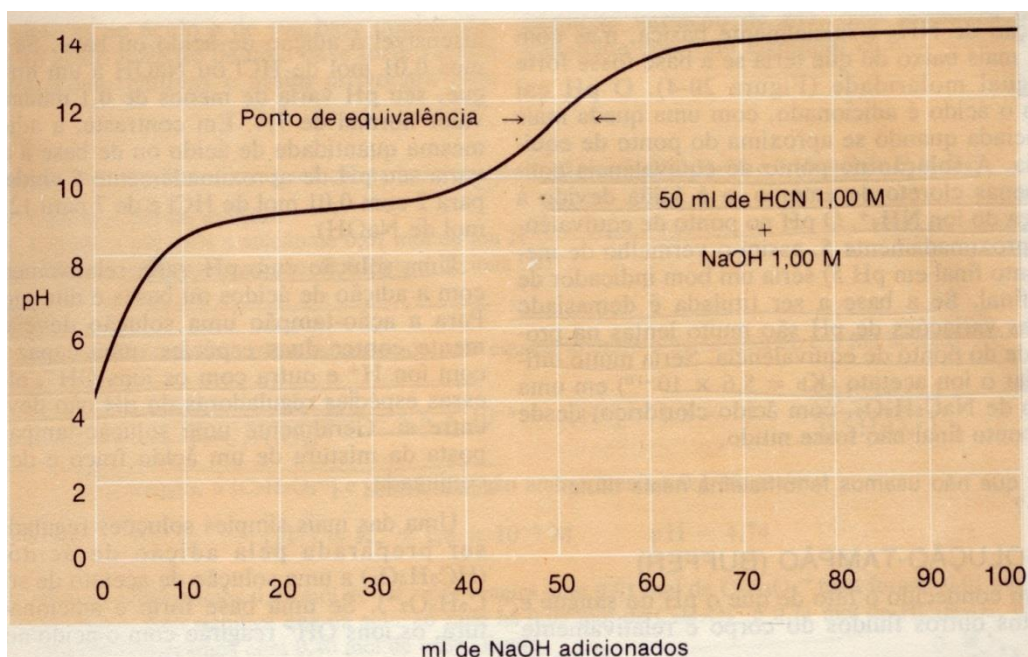
Desde que o ácido é fraco, o pH no começo da titulação será evidentemente mais alto, algumas unidades, que o de um ácido forte de mesma molaridade. O pH aumenta mais rapidamente nas primeiras etapas da titulação, e experimenta uma menor variação nas proximidades do ponto de equivalência. No ponto de equivalência, a solução contém apenas acetato de sódio, básico (neste caso, em especial, o pH do ponto de equivalência é 9). Tratando – se de um ácido ainda mais fraco, que tem uma constante de ionização muito pequena, a porção inicial da curva de titulação se eleva ainda mais do que a do ácido acético. Isso tem o efeito de tornar mais difícil a detecção do ponto de equivalência, visto que, a rápida variação do pH no ponto de equivalência, que permite a determinação precisa do ponto final, pode se perder. Se titularmos uma solução de HCN ($K_a = 4 \cdot 10^{-10}$) com NaOH, observamos uma dependência do pH com o volume da base adicionada. É realmente impossível determinar precisamente a molaridade de uma solução de HCN usando um indicador ácido-base na solução direta.

Gráfico da titulação:

a) Ácido acético

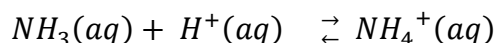


b) HCN (o patamar da curva é demasiado curto para uma determinação precisa do ponto de equivalência com um indicador ácido-base)



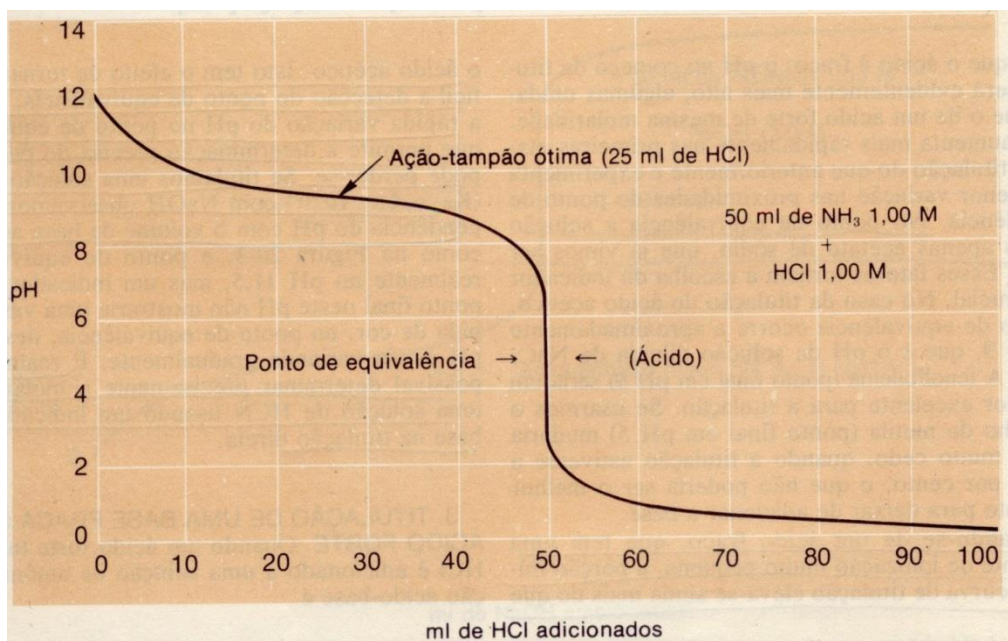
3) Titulação de uma base fraca com um ácido forte

Quando um ácido forte, tal como o HCl, é adicionado a uma solução de amônia, a reação ácido-base é:



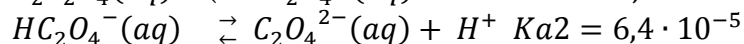
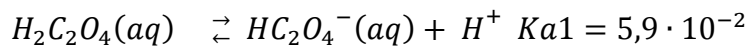
A solução de NH_3 é inicialmente básica, mas com um pH mais baixo que teria se a base fosse forte e de igual molaridade. O pH cai quando o ácido é adicionado, com uma queda mais pronunciada quando se aproxima do ponto de equivalência. A solução, no ponto de equivalência, contém apenas NH_4Cl , e é ácida devido à presença do NH_4^+ . Neste caso, o pH no ponto de equivalência é aproximadamente 5. Analogamente aos ácidos, se a base for muito fraca não é possível titular, pois as variações de pH são muito lentas nas proximidades do ponto de equivalência, resultando em um patamar demasiado curto. Seria muito difícil, por exemplo, titular o íon acetato ($K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$).

Gráfico da titulação:



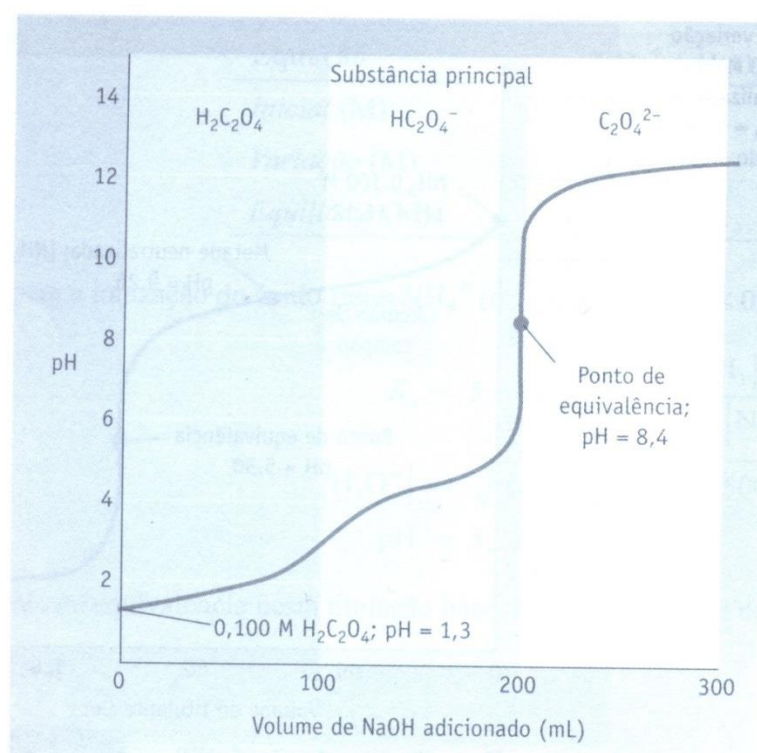
4) Titulação de ácidos polipróticos fracos com uma base forte

Exemplo: ácido oxálico



Devido à diferença de grandeza entre os K_a , pode-se considerar que todo o hidrogênio ácido será proveniente da 1ª ionização. O primeiro ponto de equivalência ocorrerá quando este hidrogênio inicialmente presente for completamente neutralizado. Já o segundo ponto de equivalência ocorre quando a reação se completa. No segundo ponto de equivalência, haverá apenas ânion oxalato, básico, e a solução será, portanto, alcalina. Neste caso, o pH será aproximadamente 8,4.

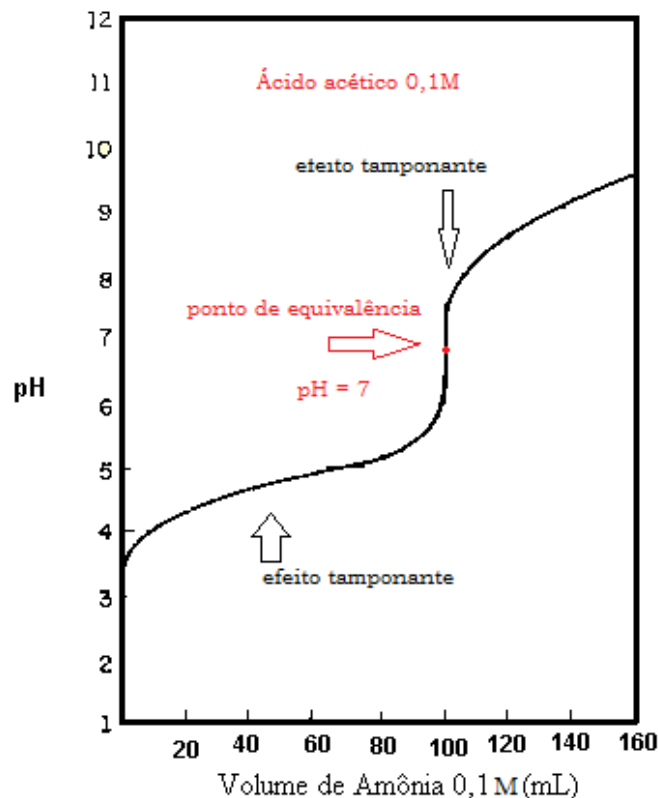
Gráfico da Titulação:



5) Titulação de ácido fraco com uma base fraca

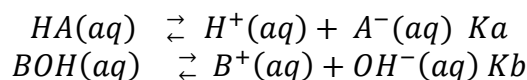
Na titulação de um ácido fraco com uma base fraca, o pH inicial será mais alto do que se fosse um ácido forte e o pH final tenderá a ser mais baixo que se a base fosse forte. A variação de pH é lenta próximo ao ponto de equivalência, e também após este ser atingido. O pH do ponto de equivalência tenderá a ser próximo à neutralidade, porém será mais básico ou mais ácido dependendo das forças relativas entre o ácido e a base utilizados.

Gráfico da titulação do ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), com concentração 0,1M, com amônia ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$), de concentração 0,1M (neste caso, em especial, o pH do ponto de equivalência será 7, reflexo do fato de o K_a ser igual ao K_b , indicando iguais forças relativas).



Cálculo do ponto de equivalência de uma titulação de um ácido fraco por uma base fraca

Sejam duas espécies genéricas, HA e BOH , respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. No ponto de equivalência, existirá uma solução aquosa do sal AB , que pode sofrer hidrólise.



A reação de hidrólise do sal AB é dada por:



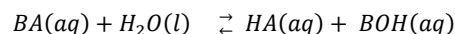
Considere que a concentração molar do sal AB , no instante de sua formação, era M . Seja α o coeficiente reacional da hidrólise, definido como

$$\alpha = \frac{\text{Quantidade de sal que se hidroliza}}{\text{Quantidade de sal inicialmente em solução}}$$

concluimos que a quantidade de sal que sofre hidrólise é dada por $M\alpha$. É possível agora montar uma tabela de equilíbrios para averiguar o pH. Porém, primeiro devem ser observados dois aspectos:

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

$$K_b = \frac{[OH^-][B^+]}{[BOH]} \Rightarrow [OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{[B^+]} \quad (ii)$$



ESPÉCIES INICIALMENTE PRESENTES	M	-	0	0
ESPÉCIES QUE REAGEM	M α	-	M α	M α
ESPÉCIES AO TÉRMINO DA REAÇÃO	M(1- α)	-	M α	M α

Por outro lado, sabe-se que o sal que se encontra em solução está na forma iônica, ou seja, na forma de íons A^- e B^+ , tais que a concentração molar destes íons é igual à concentração molar do sal, ou seja:

$$\begin{aligned} [A^-] &= [BA] = M(1 - \alpha) \\ [B^+] &= [BA] = M(1 - \alpha) \end{aligned}$$

Substituindo estes valores e as concentrações de HA e BOH indicadas na tabela nas expressões (i) e (ii), obtemos:

$$[H^+] = Ka \frac{[HA]}{[A^-]} = Ka \frac{M\alpha}{M(1 - \alpha)}$$

$$[OH^-] = Kb \frac{[BOH]}{[B^+]} = Kb \frac{M\alpha}{M(1 - \alpha)}$$

Dividindo uma equação pela outra, chega-se a uma fórmula bastante útil, de validade geral para soluções de sais formados na neutralização de um ácido forte por uma base forte:

$$\boxed{\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{Ka}{Kb}}$$

Dependendo do enfoque do problema, pode ser necessária, também, uma análise mais cuidadosa do equilíbrio; deve ser calculada, então, uma expressão para a constante de hidrólise, K_h . Escrevendo, no lugar de BA(aq), $B^+(aq)$ e $A^-(aq)$, que são as espécies presentes de fato em solução:

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} \\ &= \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} \cdot \frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} \cdot [H^+][OH^-] = \frac{1}{Ka} \cdot \frac{1}{Kb} \cdot K_w \end{aligned}$$

$$\boxed{K_h = \frac{K_w}{Ka \cdot Kb}}$$

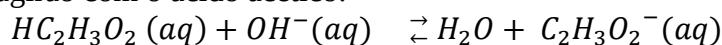
Substituindo na expressão de K_h os valores de concentração indicados pela tabela,

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} = \frac{M^2 \alpha^2}{M^2 (1 - \alpha)^2} = \left\{ \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \right\}^2$$

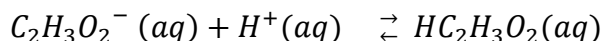
$$\sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}}{1 + \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}}$$

- Uma solução cujo pH varia muito pouco com a adição de ácidos ou bases é dita tamponada. Para ter uma ação tampão, uma solução deve ordinariamente conter duas espécies: uma capaz de reagir com os íons H^+ e uma capaz de reagir com os íons OH^- ; além disso, essas espécies reguladoras do pH não devem reagir entre si.
- Geralmente, uma solução-tampão é composta da mistura de um ácido fraco com sua base conjugada, ou de uma base fraca e seu ácido conjugado.
- **Durante a titulação de um ácido ou uma base fraca, durante certo período de tempo coexistirão, em solução, o ácido (ou a base) fraco (a) e sua base (ou ácido) conjugada (o). Durante este período, o sistema estará tamponado.** Na titulação de um ácido fraco por uma base fraca, a adição de base inicialmente provoca a neutralização do ácido, e coexistirão ácido fraco e sua base conjugada, havendo um tampão ácido. Após se atingir o ponto de equivalência, coexistirão base fraca e seu ácido conjugado, havendo um tampão básico.
- Um dos tampões mais simples pode ser preparado pela adição de ácido acético a uma solução de acetato de sódio. Se uma base forte é adicionada à mistura, os íons OH^- reagirão com o ácido acético:



Esta reação é quase quantitativa, assim, o OH^- adicionado será quase completamente removido. Por outro lado, a adição de ácido forte à solução resulta em reação dos íons H^+ dos ácidos com os íons acetato:



Em ambos os casos, o OH^- ou o H^+ adicionados são consumidos e são impedidos de produzir uma variação brusca do pH que ocorre quando um ácido forte ou uma base forte são adicionados à água ou a uma solução não reguladora.

- Para o cálculo do pH de uma solução-tampão, devemos utilizar a equação de Henderson – Hasselbalch. Ela baseia-se na aproximação de Henderson, que afirma, sobre um sistema tamponado:

- 1) Para um tampão ácido ($HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$)
 $[HA]$ é a concentração inicial do ácido. Como a ionização é baixa, considera-se que o ácido praticamente não ioniza, ou seja, $[HA]$ permanece constante e o ácido não origina H^+ . Assim, $[A^-]$ é apenas proveniente da dissociação iônica do sal presente (sal este que pode ter sido adicionado ao meio ou formado pela neutralização parcial do ácido).
- 2) Analogamente para um tampão básico ($BOH(aq) \rightleftharpoons B^+(aq) + OH^-(aq)$), fazendo as correspondências entre ácidos e bases.

➤ **Dedução da equação de Henderson – Hasselbalch**

1) Para um tampão ácido



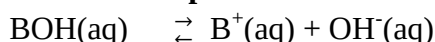
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

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

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

2) Para um tampão básico



$$K_b = \frac{[OH^-][B^+]}{[BOH]} \Rightarrow [OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

$$\log[OH^-] = \log \left\{ K_b \frac{[BOH]}{[B^+]} \right\} = \log(K_b) + \log \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

$$-\log[OH^-] = -\log(K_b) - \log \frac{[BOH]}{[B^+]} = -\log(K_b) + \log \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

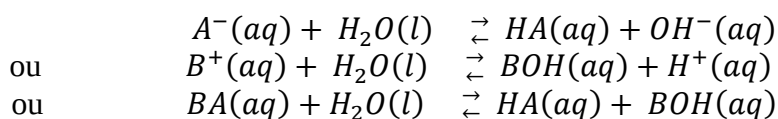
$$K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow \log(K_w) = \log[H^+] + \log[OH^-] \Rightarrow pK_w = pH + pOH$$

Logo, $pOH = pK_w - pH$. Substituindo esse valor na equação encontrada acima para pOH :

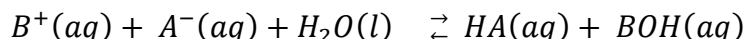
$$pK_w - pH = pK_b + \log \frac{[B^+]}{[BOH]}$$

$$pH = pK_w - pK_b + \log \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

- No ponto de equivalência de uma titulação, já não existe mais o ácido (ou a base) fraco inicial, de modo que a aproximação de Henderson não é mais válida. Para calcular o pH do ponto de equivalência, deve ser usado o equilíbrio de da hidrólise salina:



que é equivalente a



conforme já visto.

Considera-se que o número de mols inicial da espécie A^- (ou de B^+ , ou de AB) é igual ao número de mols inicialmente presente do ácido (ou base), em solução, pois este foi completamente neutralizado, e que tanto o número inicial de mols, neste equilíbrio, de HA (ou BOH) e de OH^- (ou H^+) é zero, de modo análogo ao que foi feito anteriormente para o cálculo do pH no ponto de equivalência da titulação de um ácido fraco por uma base fraca (as fórmulas encontradas para este caso não são válidas para os outros tipos de hidrólise mencionados).

- O tampão tem a vantagem do fato de que uma mistura contendo quantidades aproximadamente iguais do ácido fraco e de sua base conjugada tem um pH relativamente estável.
- A capacidade do tampão para absorver íons H^+ ou OH^- é limitada. Caso seja adicionado suficiente ácido forte (ou base forte), a base conjugada (ou o ácido fraco do tampão) será consumida, e o ácido forte (ou a base forte) predominará no sistema.
- O valor ótimo de pH para um tampão ocorre quando a concentração do ácido (ou base) fraco e sua base (ou ácido) conjugado é igual. Na equação de Henderson, isto significa que $pH = pK_a$ é o valor ótimo de pH.

- A faixa de pH de um tampão é limitada, normalmente, a uma unidade acima ou abaixo do valor ótimo. Em termos de concentrações:

$$pKa - 1 \leq pH \leq pKa + 1$$

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pKa - 1 \leq pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \leq pKa + 1$$

$$-1 \leq \log \frac{[A^-]}{[HA]} \leq 1$$

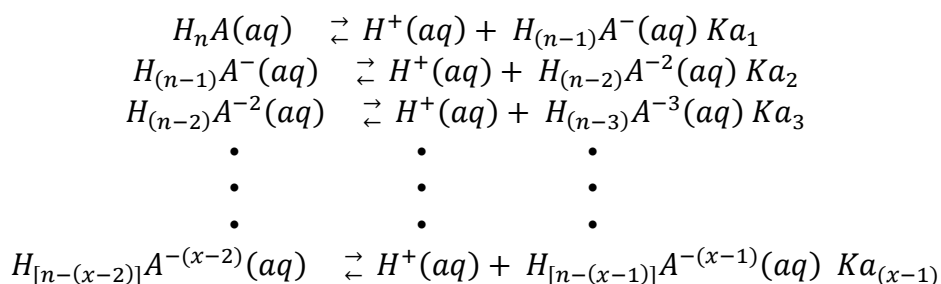
$$0,1 \leq \frac{[A^-]}{[HA]} \leq 10$$

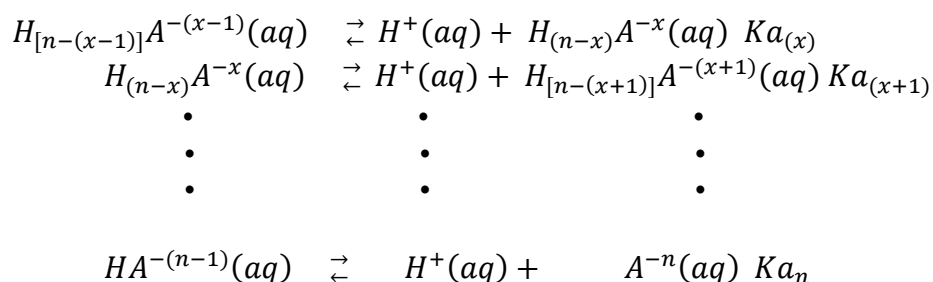
De modo análogo, conclui-se que a relação também é válida para um tampão básico, fazendo as correspondências necessárias.

- Percebe-se que, conhecido o pH de uma solução-tampão cujas concentrações das espécies são conhecidas, é possível determinar o pKa do ácido (ou o pKb da base).
- À medida que a proporção $\frac{[A^-]}{[HA]}$ aumenta, começa a haver uma preponderância de espécies A^- em relação às espécies HA. Assim, o tampão terá um bom efeito em relação à adição de ácido forte, mas não com relação à adição de base forte. Analogamente, à medida que a proporção diminui, passa a haver preponderância de HA, e o efeito tamponante é bom em relação à adição de base forte, mas não em relação à adição de ácido, pois existem poucas espécies A^- para neutralizar o ácido (o argumento é análogo para um tampão de base fraca com seu ácido conjugado).

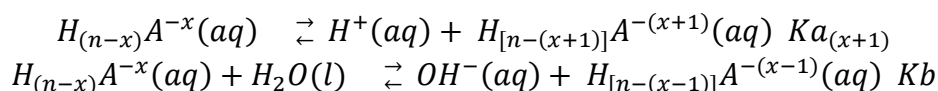
Um problema importante consiste em determinar o pH de uma solução que contenha um ânion da forma $(H_{(n-x)}A)^{-x}$, cuja concentração molar é M.

Seja um ácido hipotético H_nA . As equações de suas n ionizações são:





O ânion $(H_{(n-x)}A)^{-x}$ é anfiprótico, ou seja, pode atuar como ácido, cedendo íons H^+ , ou atuar como base, recebendo um íon H^+ . Isso pode ocorrer das seguintes formas:



A segunda reação corresponde à hidrólise do íon. Fazendo procedimento análogo ao utilizado na determinação da constante de hidrólise do sal formado na neutralização de um ácido forte por uma base forte:

$$\begin{aligned}
Kb &= \frac{[H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}][OH^-]}{[H_{(n-x)}A^{-x}]} = \frac{[H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}][OH^-]}{[H_{(n-x)}A^{-x}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} \\
&= \frac{[H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}]}{[H_{(n-x)}A^{-x}][H^+]} \cdot [H^+][OH^-] \\
&= \frac{1}{Ka_{(x)}} \cdot Kw
\end{aligned}$$

$$Kb = \frac{Kw}{Ka_{(x)}}$$

O íon será ácido se $Ka_{(x+1)} > Kb$ e será básico se $Kb > Ka_{(x+1)}$.

Considere uma solução onde foi dissolvido um sal hipotético $BH_{(n-x)}A$, onde B^{+x} é o cátion (contra-íon). Levando em conta as duas expressões de equilíbrio acima e o princípio da conservação da massa, ou seja, fazendo o balanço de massas das reações, temos que:

$$[BH_{(n-x)}A] = [B^{+x}] = [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}$$

Esta quantidade inicial de íons $H_{(n-x)}A^{-x}$ será igual à quantidade final de íons $H_{(n-x)}A^{-x}$ somada à quantidade de íons que reagiu em cada uma das reações. Devido à estequiometria, a quantidade de íons que reagiram na primeira reação será igual à quantidade de $H_{(n-(x+1))}A^{-(x+1)}$ que se formou, e a quantidade de íons que reagiram na

segunda reação é igual à quantidade de $H_{(n-(x-1))}A^{-(x-1)}$ que se formou. Assim, chega-se à seguinte relação:

$$[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial} = [(H_{(n-x)}A)^{-x}] + [H_{[n-(x+1)]}A^{-(x+1)}] + [H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}]$$

Para o equilíbrio eletrostático do meio, deve ser respeitado o balanço de cargas, ou seja, a soma das cargas das espécies positivas, **tomada como o produto do módulo do estado de oxidação pela concentração**, deve ser igual à soma das cargas das espécies negativas. Sendo assim:

$$x[(H_{(n-x)}A)^{-x}] + (x+1)[H_{[n-(x+1)]}A^{-(x+1)}] + (x-1)[H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}] + [OH^-] = [H^+] + x[B^{+x}]$$

Como visto acima, $[B^{+x}] = [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}$, de modo que, pela equação do balanço de massas,

$$x[(H_{(n-x)}A)^{-x}] + (x+1)[H_{[n-(x+1)]}A^{-(x+1)}] + (x-1)[H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}] + [OH^-] = [H^+] + x[(H_{(n-x)}A)^{-x}] + x[H_{[n-(x+1)]}A^{-(x+1)}] + x[H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}]$$

Logo,

$$[H_{[n-(x+1)]}A^{-(x+1)}] - [H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}] + [OH^-] = [H^+] \quad (i)$$

Temos, também, três expressões de equilíbrio,

$$Ka_{(x+1)} = \frac{[H_{[n-(x+1)]}A^{-(x+1)}][H^+]}{[H_{(n-x)}A^{-x}]} \Rightarrow [H_{[n-(x+1)]}A^{-(x+1)}] = \frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{[H^+]} Ka_{(x+1)} \quad (ii)$$

$$Kb = \frac{Kw}{Ka_{(x)}} = \frac{[H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}][OH^-]}{[H_{(n-x)}A^{-x}]} \Rightarrow [H_{[n-(x-1)]}A^{-(x-1)}] = \frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{[OH^-]} \cdot \frac{Kw}{Ka_{(x)}} \quad (iii)$$

$$[H^+][OH^-] = Kw \Rightarrow [OH^-] = \frac{Kw}{[H^+]} \quad (iv)$$

Substituindo as expressões (ii), (iii) e (iv) na expressão (i):

$$\frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{[H^+]} Ka_{(x+1)} - \frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{[OH^-]} \cdot \frac{Kw}{Ka_{(x)}} + \frac{Kw}{[H^+]} = [H^+] \quad (v)$$

Substituindo (iv) em (v):

$$\frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{[H^+]} Ka_{(x+1)} - [H_{(n-x)}A^{-x}] \frac{[H^+]}{Ka_{(x)}} + \frac{Kw}{[H^+]} = [H^+] \Rightarrow$$

$$\frac{1}{[H^+]} \{ [H_{(n-x)}A^{-x}]Ka_{(x+1)} + Kw \} = [H^+] \left\{ 1 + \frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{Ka_{(x)}} \right\} \Rightarrow$$

$$[H^+]^2 = \frac{\{ [H_{(n-x)}A^{-x}]Ka_{(x+1)} + Kw \}}{\left\{ 1 + \frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{Ka_{(x)}} \right\}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\{ [H_{(n-x)}A^{-x}]Ka_{(x+1)} + Kw \}}{\left\{ 1 + \frac{[H_{(n-x)}A^{-x}]}{Ka_{(x)}} \right\}}}$$

Como a hidrólise ocorre em pequena extensão para ambos os casos, ou seja, tanto para a reação relacionada ao aumento da acidez quanto para a reação relacionada ao aumento da alcalinidade, pode-se considerar que a concentração de íons $(H_{(n-x)}A)^{-x}$ mantém-se praticamente constante, mesmo com o avanço das duas reações.
Assim:

$$[H_{(n-x)}A^{-x}] = [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial} \Rightarrow$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\{ [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}Ka_{(x+1)} + Kw \}}{\left\{ 1 + \frac{[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}}{Ka_{(x)}} \right\}}}$$

Ou seja, o pH é determinado pelas constantes de equilíbrio $Ka_{(x+1)}$, $Ka_{(x)}$, Kw e pela concentração molar inicial de $(H_{(n-x)}A)^{-x}$, que nada mais é do que a relação entre a quantidade de mols do sal $BH_{(n-x)}A$ que foi dissolvida e o volume da solução. Trata-se, portanto, de um sistema tamponado, para o qual o pH é fixo.

ESTA DEDUÇÃO É VÁLIDA PARA UMA SOLUÇÃO NA QUAL FOI DISSOLVIDO O SAL $BH_{(n-x)}A$, e não para uma solução na qual é adicionado o ácido H_nA . Dada a forma geral como foi deduzida, conclui-se que é válida para qualquer ácido poliprótico e quaisquer dos seus sais.

Vamos agora analisar um caso especial e muito importante da equação acima. Para isso, devemos desenvolvê-la um pouco além, obtendo:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{Ka_{(x)} \{ [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}Ka_{(x+1)} + Kw \}}{\{ Ka_{(x)} + [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial} \}}}$$

Para o caso em que a constante $Ka_{(x)}$ e a constante $Ka_{(x+1)}$ sejam ambas muito pequenas, e que o valor da concentração molar inicial do sal seja muito maior do que estas constantes, então praticamente não ocorre hidrólise em nenhum dos sentidos, de modo que

$$Ka_{(x)} + [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial} \approx [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}$$

Deste modo,

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{Ka_{(x)}\{[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}Ka_{(x+1)} + Kw\}}{\{Ka_{(x)} + [(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}\}}} &= \\ \sqrt{\frac{Ka_{(x)}[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}Ka_{(x+1)}}{[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}} + \frac{Ka_{(x)}Kw}{[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}}} &= \\ \sqrt{Ka_{(x)}Ka_{(x+1)} + \frac{Ka_{(x)}Kw}{[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}}} \end{aligned}$$

O produto $Ka_{(x)}Kw < Ka_{(x)}$. Como a constante $Ka_{(x)}$ e a constante $Ka_{(x+1)}$ são ambas bem menores que a concentração molar inicial do sal,

$$\frac{Ka_{(x)}Kw}{[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}} \approx 0 \Rightarrow \sqrt{Ka_{(x)}Ka_{(x+1)} + \frac{Ka_{(x)}Kw}{[(H_{(n-x)}A)^{-x}]_{inicial}}} \approx \sqrt{Ka_{(x)}Ka_{(x+1)}}$$

$$[H^+] = \sqrt{Ka_{(x)}Ka_{(x+1)}} \Rightarrow$$

$$-\log[H^+] = -\log(Ka_{(x)}Ka_{(x+1)})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log(Ka_{(x)}) - \log(Ka_{(x+1)})]$$

$$pH = \frac{1}{2}[pKa_{(x)} + pKa_{(x+1)}]$$

ESTA FÓRMULA SÓ É VÁLIDA PARA O CASO PARA O QUAL FOI DEDUZIDA, AQUELE EM QUE A IONIZAÇÃO É TÃO BAIXA QUE TANTO $[H^+]$ QUANTO $[OH^-]$ PODEREM SER DESPREZADAS, A CONCENTRAÇÃO DO SAL PRATICAMENTE NÃO VARIA E É BEM MAIOR QUE AS

CONSTANTES. A aplicação destas considerações, no passo algébrico em que foi feito o balanço de cargas, levaria diretamente a esta fórmula. Porém, esta, ao contrário da fórmula anterior, não é válida sempre, e deve ser utilizada com cautela. A fórmula anterior é sempre preferível, e leva aos resultados sem a necessidade de fazer várias considerações teóricas.

Referências Bibliográficas

KOTZ, John C.; TREICHEL, Paul M. Jr. **Química Geral 2 e Reações Químicas.** Tradução da 5ª edição americana. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

MASTERTON, William L.; SLOWINSKI, Emil J. **Química Geral Superior.** 4ª edição. Rio de Janeiro: Editora Interamericana, 1978.

SANTOS, Nelson do Nascimento Silva dos; CAMPOS, Eduardo. **Treinamento em Química – IME – ITA – UNICAMP.** Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2009.

Universidade Federal do Pará. **Titulações base fraca com um ácido fraco.** Disponível em: < <http://www.ufpa.br/quimicanalitica/titubafracfra.htm>>. Acesso em: 6 de Junho de 2013.