

## EXPERIMENTO 9

---

### ÁCIDOS E BASES

#### OBJETIVOS

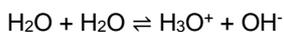
- Aprender a técnica de titulação ácido-base utilizando uma bureta para medir o volume e um indicador para determinar o ponto de viragem da titulação;
- Determinar a constante de dissociação do ácido acético através de medidas de pH de uma solução contendo uma concentração conhecida de ácido acético e de acetato de sódio;
- Aprender a utilizar um medidor de pH e indicadores para medir o pH de uma solução.

#### INTRODUÇÃO

Por volta de 1887, S. Arrhenius propôs que substâncias produtoras de íons hidrogênio em água fossem chamadas de ácidos e substâncias produtoras de íons hidroxila em água fossem chamadas de bases. Desde esta primeira definição, o conceito de um ácido ou base tem sido estendido e redefinido para explicar de uma forma mais completa os termos acidez e basicidade e a participação do solvente nos equilíbrios ácido - base.

J. N. Brønsted e T. M. Lowry propuseram, em 1923, uma outra definição onde um ácido era tido como um doador de prótons e uma base como receptor de prótons. Esta definição provou ser de grande valia, pois consegue levar em conta a influência do solvente (além da água) em equilíbrios ácido-base.

A dissociação da água é descrita pelo equilíbrio:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

onde  $K_w$  é a constante de dissociação da água. Neste equilíbrio a água tem características tanto de ácido como de base. A água pode ter ambas as características devido a poder formar dois pares ácido/base de Brønsted:

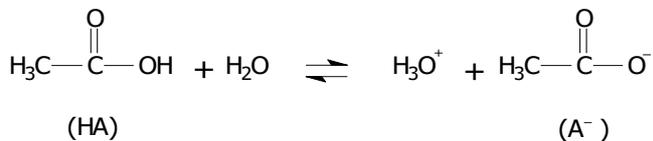
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

Em água pura as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são iguais:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = K_w^{1/2} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ocorrendo a situação onde  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ , diz-se que a solução está neutra (nem ácida, nem básica).

A adição de um ácido, como, por exemplo, o ácido acético, à água faz com que haja a criação de um íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  adicional pois o ácido doa um próton à molécula de água.

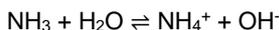


A expressão da constante de equilíbrio para esta reação é:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1,76 \times 10^{-5}$$

onde  $K_a$  representa a constante de dissociação ácida para o ácido acético (um ácido monoprotico fraco representado pelo símbolo HA). O ânion do ácido, íon acetato, está representado, na equação, pelo símbolo  $\text{A}^-$ . Assim, o ácido acético age como um doador de prótons e a água age como um receptor de prótons. A concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  aumenta e a concentração de  $\text{OH}^-$  deve decrescer. As concentrações estão relacionadas pela expressão da constante de equilíbrio.

Supondo que seja adicionado à água pura um pouco de amônia. A amônia reage com a água como uma base de Brønsted, recebendo um próton da água e deixando íons  $\text{OH}^-$  em solução:



A constante de equilíbrio para esta reação é:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,80 \times 10^{-5}$$

onde  $K_b$  é chamada de constante de dissociação básica. Neste caso, a água age com uma base (receptor de prótons) com respeito a ácidos que são ácidos mais fortes que a água e, como um ácido (doador de prótons), com bases que são bases mais fortes que a água.

As concentrações típicas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  em solução variam de  $10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  a  $10^{-14}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Devido à dificuldade de se expressar graficamente, de forma linear, esta variação de concentração é utilizada uma escala logarítmica que fornece um comprimento igual na escala para cada potência de 10 da concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Assim é definida a variável chamada de pH, onde:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

O ponto de neutralidade na escala de pH aquoso ( $\text{pH} = 7,00$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) é uma consequência da magnitude da constante de equilíbrio para a dissociação da água. A temperaturas diferentes de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  em água, ou na presença de outros solventes, o ponto de neutralidade pode não ser a  $\text{pH} = 7,00$ .

Se um ácido se dissocia totalmente em solução, a concentração do íon hidrogênio (e o pH) será uma medida da quantidade total de ácido na solução. Para um ácido forte:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C$$

$$\text{pH} = -\log C = \text{p}C$$

onde  $C$  é a concentração molar do ácido forte em solução. Essa relação é verdadeira para ácidos fortes como  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ .

Contudo, se o ácido é monoprótico fraco, ele não estará totalmente dissociado e a concentração do íon hidrogênio (ou pH) da solução é dado em uma primeira aproximação pela expressão:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C}$$

$$\text{pH} \approx -\log(\sqrt{K_a C}) = \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \text{p}C$$

onde  $K_a$  é a constante de dissociação do ácido fraco e  $C$  é a concentração molar do ácido. Como pode ser observado, para ácidos fracos monopróticos a concentração do íon hidrogênio não é igual a  $C$  e o pH não é igual a  $\text{p}C$ .

A concentração  $C$  de um ácido fraco não pode ser determinada apenas através da medida do pH. A equação mostra que se deve também conhecer a constante de dissociação,  $K_a$ , do ácido. Contudo, é possível determinar  $C$  medindo a quantidade de uma base forte (como  $\text{NaOH}$ ) que é necessária para reagir totalmente com uma amostra do ácido. Isto é chamado de TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE. A base é adicionada a partir de uma bureta, e assim, conhecendo-se a concentração da base e o volume necessário para titular o ácido, é possível calcular a quantidade total de ácido fraco em solução.

Um gráfico do pH da solução em função do volume de base adicionada é chamado de CURVA DE TITULAÇÃO. Para detectar o ponto de viragem tanto se pode usar um medidor de pH quanto um indicador. Um indicador ácido-base é uma molécula orgânica que é, ela própria, um ácido e uma base fraca. A forma ácida e básica do indicador tem diferentes cores, por isso o indicador mostra uma mudança de cor quando vai da forma ácida para a forma básica. O intervalo de pH onde esta mudança de cor ocorre depende da constante de dissociação ácida do indicador, **TABELA 1**.

**TABELA 1.** INDICADORES ÁCIDO-BASE TÍPICOS

INDICADOR	INTERVALO DE PH	COR EM ÁCIDO	COR EM BASE
Violeta de metila	0,0 – 1,6	Amarelo	Violeta
Amarelo de metila	2,9 – 4,0	Vermelho	Amarelo
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	Vermelho	Amarelo
Vermelho de metila	4,8 – 6,2	Vermelho	Amarelo
Azul de bromotimol	6,0 – 8,0	Amarelo	Azul
Azul de timol	8,0 – 9,6	Amarelo	Azul
Fenolftaleína	8,2 – 10,0	Incolor	Rósea
Amarelo de alizarina	10,1 0 12,0	Amarelo	Vermelho

Os indicadores podem ser formados por uma mistura de vários indicadores. Um indicador deste tipo amplamente utilizado é o indicador universal de Yamada. Para a preparação de 200 mL de solução deste indicador, são dissolvidas 0,005 g de azul de timol, 0,012 g de vermelho de metila, 0,06 g de azul de bromotimol e 0,1 g de fenolftaleína em 100 mL de álcool etílico. A seguir, a solução é neutralizada, até a cor verde, com uma solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e finalmente, é diluída a 200 mL com água destilada.

O indicador interage na medida, em vista ao consumo de ácido ou base necessário para a mudança de cor. Porém, esta quantia é geralmente desprezada desde que sejam usadas somente algumas gotas da solução de indicador.

Os indicadores são bons para uma estimativa grosseira de pH ou para detectar uma ampla variação de pH, mas não para medidas precisas. Para medidas precisas são utilizados os medidores de pH o qual faz uso do fato de que, em alguns casos, a força eletromotriz (fem) de uma célula galvânica depende do pH da solução. Este aparelho, além de fornecer uma determinação precisa, é de uso bem simples permitindo medidas de rotina sendo necessário apenas a sua calibração com soluções tampão de pH conhecido.

Todos os medidores de pH têm um elemento sensível composto de dois eletrodos de meia-célula: um eletrodo de membrana de vidro, sensível à concentração do hidrogênio, e um eletrodo de referência. O eletrodo de referência usual é o de calomelano. Algumas vezes, os dois eletrodos de meia-célula são combinados em uma unidade chamada de eletrodo combinado. O princípio de operação em ambos os casos é o mesmo. A concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> determina o potencial do eletrodo de vidro. O

potencial (ou voltagem) que aparece na membrana de vidro é proporcional à razão do logaritmo da concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dentro e fora do eletrodo de vidro. O medidor de pH mede o potencial da célula total através dos dois eletrodos de meia-célula e mostra esta medida em uma escala calibrada em unidades de pH.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### MATERIAIS NECESSÁRIOS:

pHmetro; Bureta de 50 mL; Balões volumétricos de 50, 100, 250 e 500 mL; Provetas de 25 e 100 mL; Béquer de 50 mL; Erlenmeyer de 250 mL; Tubos de ensaio.

### REAGENTES:

Ácido clorídrico (HCl); Ácido acético ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ); Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); Solução desconhecida de HCl; Alaranjado de metila; Verde de bromocresol; Tropeolina 00; Soluções tampão com pH definidos.

### **SEGURANÇA:**

- Cuidados como a utilização de pipetadores e da capela ao lidar com ácidos, são alguns dos itens básicos de segurança a serem empregados durante este experimento;
- ÁCIDO CLORÍDRICO tem um forte efeito corrosivo na pele e em mucosas em geral. Os gases liberados, se inalados, podem afetar a mucosa nasal e os pulmões. Em caso de contato externo (inclusive os olhos), lavar a região atingida com água em abundância. No caso de ingestão, o ácido tem que ser diluído, administrando à vítima grandes quantidades de água ou leite;
- HIDRÓXIDO DE SÓDIO quando ingerido tem um efeito corrosivo sobre as mucosas, causando vômitos, dor intensa e diarreia. O contato de soluções concentradas com os olhos pode chegar a destruir a córnea. Medidas de urgência são sugeridas em caso de ingestão, diluir a base ministrando grandes quantidades de água ou leite a fim de provocar vômitos, seguido de uma neutralização com vinagre diluído (1:1) ou suco de limão. No caso de contato com os olhos ou pele, lavar com água seguida de ácido acético a 1%;
- NUNCA ADICIONE ÁGUA AO ÁCIDO – SEMPRE ÁCIDO À ÁGUA.

**PARTE A: TITULAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO**

1. Utilizando os dados do rótulo do frasco de ácido clorídrico, calcular o volume de ácido concentrado necessário para preparar 100 mL de solução aproximadamente  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ;
2. Utilizar um balão volumétrico apropriado para preparar esta solução e utilizar uma pipeta graduada para as medidas de volume do ácido;
3. Calcular o volume da solução anterior necessário para preparar 250 mL de solução aproximadamente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;
4. Medir este volume com uma proveta e adicionar em um balão volumétrico de 250 mL contendo cerca de 100 mL de água destilada;
5. Lavar algumas vezes a proveta usada com um pouco de água destilada transferindo sempre para o balão volumétrico;
6. Agitar cuidadosamente o balão e adicionar água destilada até completar os 250 mL;
7. Fechar bem o balão e virá-lo de cabeça para baixo várias vezes para homogeneizar a solução;
8. Para padronizar a solução de HCl com carbonato de sódio p.a. (utilizado como padrão primário), calcular primeiramente a massa de carbonato de sódio que reage totalmente com 30 mL de solução  $0,1 \text{ M}$  de HCl;
9. Pesar a massa de carbonato de sódio o mais próximo possível do valor calculado em uma balança analítica, utilizando um pedaço de papel acetinado;
10. Em seguida, transferir o carbonato para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 40 mL de água destilada, medidos na proveta;
11. Adicionar a seguir, duas gotas de indicador *alaranjado de metila* ao erlenmeyer;
12. Preencher uma bureta de 50 mL com a solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ M}$  preparada anteriormente, e titular a solução de carbonato de sódio;
13. Anotar o volume de ácido utilizado no ponto de viragem da cor do indicador (ponto de viragem é levemente vermelho);
14. Calcular a concentração molar da solução ácida preparada;
15. Repetir a titulação com outra massa de carbonato.

**PARTE B: USO DE INDICADORES PARA MEDIDAS DE PH**

1. O primeiro passo é preparar padrões de pH para comparação;
2. Utilizar uma solução 0,10 M de HCl para a solução de pH = 1,0;
3. Cuidadosamente, diluir 5 mL da solução 0,10 M de HCl, com água destilada, a um volume de 50 mL em um balão volumétrico;
4. Misturar bem a solução e isto fornecerá uma solução de pH = 2,0;
5. Seguindo o mesmo procedimento com 5,0 mL da solução de pH = 2,0, será obtida uma solução de pH = 3,0;
6. Para o intervalo intermediário de pH de 4 a 6 serão fornecidas soluções tampão adequadas;
7. Limpar cuidadosamente uma série de seis tubos de ensaio e etiquetá-los;
8. Colocar 5 mL do padrão de pH = 1 no primeiro tubo;
9. Colocar 5 mL do padrão de pH = 2 no segundo tubo;
10. Continuar a colocação de 5 mL dos diferentes padrões, até ter cada deles (pH de 1 a 6) em cada um dos tubos de ensaio;
11. A cada um deles adicionar uma gota de indicador *tropeolina 00* e misturar as soluções;
12. Observar as soluções;
13. Anotar as cores que são características de cada pH;
14. Manter os três ou quatro tubos que mostraram variação de cor para comparação com uma solução desconhecida;
15. Repetir o procedimento utilizando o indicador *alaranjado de metila*, anotando cuidadosamente as observações sobre mudanças de cores e separar os três ou quatro tubos cujas soluções apresentaram mudança de coloração;
16. Finalmente, repetir o procedimento com o indicador *verde de bromocresol*. Não se esquecer de anotar as observações e separar os tubos com soluções que tiveram a coloração alterada. Quando este procedimento tiver terminado, deverá haver sobre a bancada cerca de 12 tubos de ensaio devidamente etiquetados, mostrando os intervalos de cores de cada um dos três indicadores.

PARA DETERMINAR O PH DE UMA SOLUÇÃO DESCONHECIDA:

17. Colocar, em três tubos de ensaio limpos, 5 mL da solução em cada um;

18. Adicionar uma gota de cada um dos indicadores utilizados anteriormente em cada um dos tubos;
19. Pela comparação das cores das amostras da solução desconhecida com os padrões preparados, será possível estimar o pH da solução desconhecida.

### PARTE C: CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO

A correta utilização de um medidor de pH será demonstrada em aula. Este equipamento será utilizado para uma série de medidas de pH em soluções de ácido acético que, por sua vez, serão comparadas com as determinações realizadas através do uso das soluções padrões com indicadores, preparadas na etapa anterior.

#### C.1. DETERMINAÇÕES UTILIZANDO UM MEDIDOR DE PH

1. Tomar uma amostra de 25 mL (com uma pipeta volumétrica) de uma solução de ácido acético  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (*solução 1*);
2. Colocar em um béquer de 100 mL e medir o pH com o medidor de pH;
3. Calcular as concentrações de acetato e ácido acético nesta solução;
4. Anotar estes valores na folha de relatório;
5. Calcular a constante de dissociação do ácido acético;
6. Repetir o procedimento acima utilizando uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético (*solução 2*) no lugar da solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;
7. Adicionar 25 mL de solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio a 10 mL de solução de ácido acético  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em um béquer (*solução 3*), misturando bem a solução resultante com um bastão de vidro e medindo em seguida o seu pH;
8. Calcular a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  da medida de pH;
9. Calcular a concentração de acetato pela concentração de acetato de sódio adicionado (*não esquecer de considerar a diluição devido à mistura das duas soluções*);
10. De maneira similar, calcular a concentração de HA da quantidade de HA adicionada, considerando também o fator de diluição;
11. Calcular  $K_a$ ;
12. Diluir 10 mL da solução anterior (mistura de ácido e sal) com 40 mL de água destilada (*solução 4*), misturar e medir o pH;
13. Calcular cada concentração e o valor de  $K_a$ , como feito anteriormente;

14. Finalmente, misturar 5 mL de solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de acetato de sódio com 30 mL de solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de ácido acético (*solução 5*);
15. Medir o pH novamente;
16. Calcular as concentrações de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ácido acético e acetato;
17. Calcular a constante de dissociação do ácido acético.

### C.2. DETERMINAÇÕES UTILIZANDO INDICADORES

Nesta etapa serão utilizadas as mesmas cinco soluções empregadas nas medidas com o medidor de pH (**C.1**) e também as soluções padrão com indicadores preparadas na **PARTE B**.

1. Em 6 tubos de ensaio, colocar 5 mL de cada uma das soluções preparadas anteriormente, sendo que a solução 2 deve ser colocada em 2 tubos;
2. Adicionar uma gota dos indicadores *tropeolina 00* para a solução 1, *tropeolina 00* e *alaranjado de metila* para a solução 2, *verde de bromocresol* para as soluções 3 e 4, e *alaranjado de metila* para a solução 5;
3. Talvez seja necessário preparar soluções tampão de pH 3,5 e 4,5 para que os valores de pH possam ser estimados com precisão de 0,5 unidades de pH.