

CCM0114 – Química I

Ácido-Base

pH e ácidos polipróticos

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

I) Arrhenius (final do Século XIX)

- Se destaca por seus estudos sobre dissociação iônica
- **Definição:**
 - Ácido = substância que se ioniza em água liberando H⁺ e ânions.
 - Base = substância que se ioniza com a água liberando OH⁻ e cátions.

Exemplos:



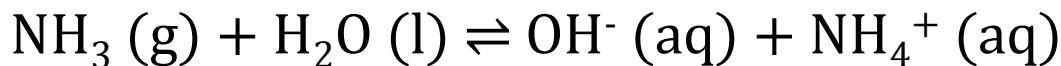
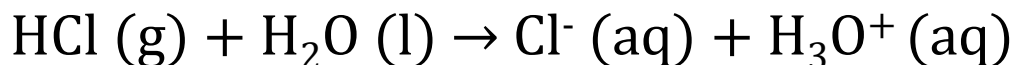
- **Limitações do modelo:**
 - Não explica o comportamento básico de espécies como NH₃.
 - Não explica como poderia ocorrer em outros solventes.

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

II) Bronsted-Lowry (Século XX)

- Estudos independentes entre esses dois cientistas;
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que doa H⁺ em uma reação química.
 - Base = espécie que recebe H⁺ em uma reação química.

Exemplos:



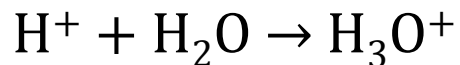
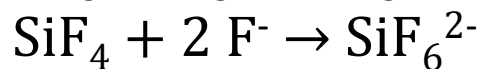
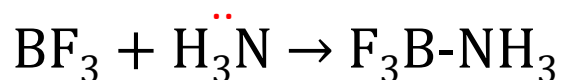
- **Explica situações como NH₃.**
- **Limitações do modelo:**
 - Vale apenas para soluções aquosas. Não vale para outros solventes.

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

III) Lewis (Século XX)

- Estudos sobre interações entre espécies e ligações químicas.
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que recebe um par de elétrons.
 - Base = espécie que doa o par de elétrons.

Exemplos:

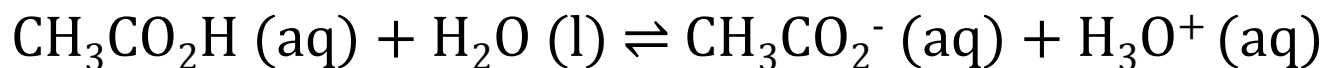


- **Modelo mais abrangente sobre ácidos e bases, vale para qualquer sistema, não apenas aquoso.**

Pares conjugados – Bronsted-Lowry

- Todo ácido, ao se dissociar, forma uma base conjugada.
- Toda base, ao se dissociar, forma um ácido conjugado.
- Reações ácido-base formam pares conjugados –ácido – base!
- A água pode ser tanto ácido quanto Base de Brownsted-Lowry!!

Exemplo de ácidos conjugados...



Ácido acético

Ácido

Base

Água

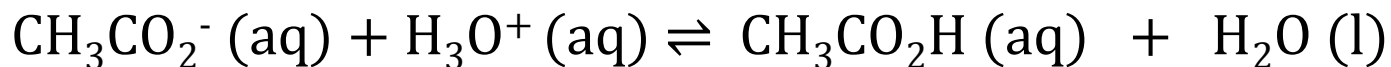
Base conjugada

íon acetato

Ácido conjugado

íon oxo

Reação inversa...



Base

Ácido

Ácido conjugado

Base conjugada

Força de ácidos e bases...

- O que significa um ácido / base ser forte?
 - Ácido forte é um bom doador de H^+ !
 - Base forte é uma boa receptora de H^+ .
- Portanto, os pares conjugados...
 - A Base conjugada do ácido forte tem baixa tendência a receber o próton...
 - O ácido conjugado da base forte tem baixa tendência a doar o próton!

Conclusão...

- Ácido forte gera base conjugada fraca!



- Ácido fraco gera base conjugada forte!

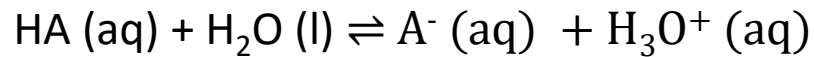
- Base forte gera ácido conjugado fraco!



- Base fraca gera ácido conjugado forte!

E as constantes de equilíbrio?

Suponha um ácido genérico HA...



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

1

$$K_c = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}][\text{A}^- \text{ (aq)}]}{[\text{HA} \text{ (aq)}]}$$

- Portanto, K_a ou constante de acidez ou constante ácida, é um caso particular de constante de equilíbrio!

Constante ácida

- Para se evitar trabalhar com valores muito pequenos, é comum linearizar essa escala através da aplicação de um logaritmo.

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Tabela 6.2 Constantes de acidez (K_a) e valores de pK_a para alguns ácidos comuns a 298 K



Ácido		$K_a/\text{mol dm}^{-3}$	pK_a	
Ácido iodídrico	HI	1×10^{10}	-10	 <p>Ácido mais forte</p> <p>Ácidos fortes</p> <p>Ácidos fracos</p> <p>Ácido mais fraco</p>
Ácido perclórico [ácido clórico(VII)]	HClO ₄	1×10^{10}	-10	
Ácido hidrobromico	HBr	1×10^9	-9	
Ácido clorídrico	HCl	1×10^7	-7	
Ácido sulfúrico [ácido sulfúrico(VI)]	H ₂ SO ₄	1×10^3	-3	
Ácido nítrico [ácido nítrico(V)]	HNO ₃	25	-1,4	
Ácido tricloroetanoico	CCl ₃ CO ₂ H	$2,2 \times 10^{-1}$	0,66	
Ácido cloroso [ácido clórico(III)]	HClO ₂	$1,1 \times 10^{-2}$	1,94	
Ácido fluorídrico	HF	$6,3 \times 10^{-4}$	3,20	
Ácido nitroso [ácido nítrico(III)]	HNO ₂	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25	
Ácido metanoico	HCO ₂ H	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75	
Ácido benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20	
Ácido etanoico	CH ₃ CO ₂ H	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76	
Ácido propanoico	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	$1,3 \times 10^{-5}$	4,87	
Ácido carbônico	H ₂ CO ₃	$4,5 \times 10^{-7}$	6,35	
Ácido hipocloroso [ácido clórico(I)]	HOCl	$4,0 \times 10^{-8}$	7,40	
Ácido cianídrico	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21	
Fenol	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \times 10^{-10}$	9,99	

Tabela 6.2 Constantes de acidez (K_a) e valores de pK_a para alguns ácidos comuns a 298 K

Ácido		$K_a/\text{mol dm}^{-3}$	pK_a	
Ácido iodídrico	HI	1×10^{10}	-10	 <p>Ácido mais forte</p> <p>Ácidos fortes</p>
Ácido perclórico [ácido clórico(VII)]	HClO ₄	1×10^{10}	-10	
Ácido hidrobromico	HBr	1×10^9	-9	
Ácido clorídrico	HCl	1×10^7	-7	
Ácido sulfúrico [ácido sulfúrico(VI)]	H ₂ SO ₄	1×10^3	-3	
Ácido nítrico [ácido nítrico(V)]	HNO ₃	25	-1,4	

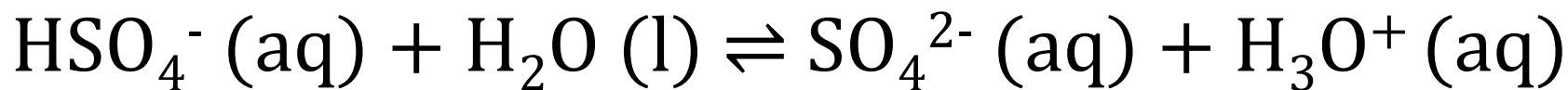
- Efeito de nivelamento: ácidos fortes são completamente ionizados em água e parecem ter forças iguais.
- Usando um solvente pior receptor de H⁺: afeta o pK_a .
- pK_a do HCl em água = -7
- pK_a do HCl em acetonitrila = 8,9.

Não abordado na aula passada!

E para ácidos polipróticos?



$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 1,0 \times 10^3 \quad pK_{a1} = -3$$

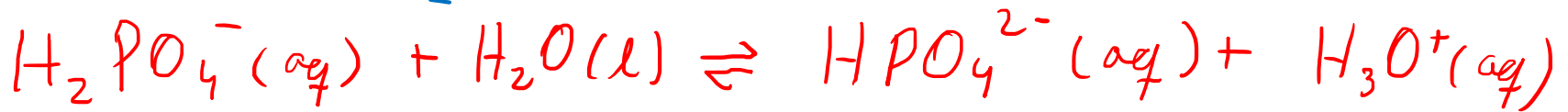


$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 0,010 \quad pK_{a2} = 1,99$$

Ácido fosfórico



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 6,9 \times 10^{-3} \quad pK_{a1} = 2,16 //$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8} \quad pK_{a2} = 7,21 //$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13} \quad pK_{a3} = 12,32 //$$



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_{a_3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Visão microscópica do processo...

- $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ (ácido trifluoroacético): $\text{pK}_a = 0,23$
- $\text{Cl}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ (ácido tricloroacético): $\text{pK}_a = 0,66$
- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ (ácido acético): $\text{pK}_a = 4,75$

E as constantes de equilíbrio?

Suponha uma base genérica B...



$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

1

$$K_c = K_b = \frac{[BH^+(aq)][OH^-(aq)]}{[B(aq)]}$$


- Portanto, K_b ou constante de basicidade ou constante básica, é também um caso particular de constante de equilíbrio!

Constante básica

- Novamente, para se evitar trabalhar com valores muito pequenos, é comum linearizar essa escala através da aplicação de um logaritmo.

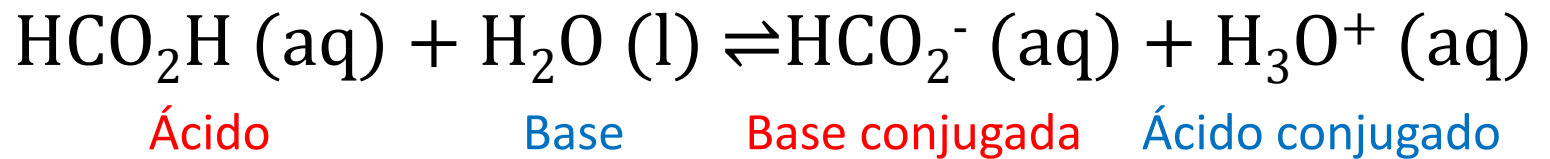
$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

Tabela 6.4 Constantes de acidez (K_a) e valores de pK_a para os ácidos conjugados de algumas bases fracas a 298 K (25°C). O pK_b da base também é mostrado

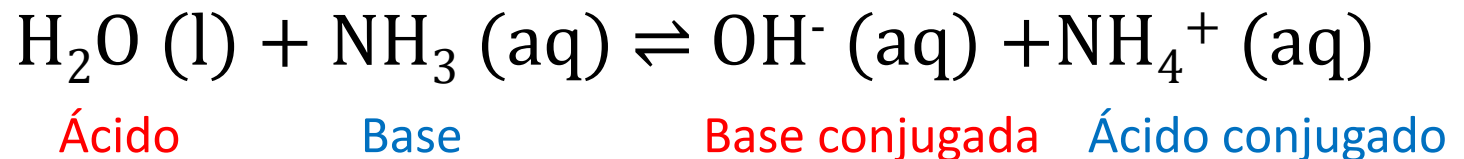
Base		Ácido conjugado	$K_a/\text{mol dm}^{-3}$	pK_a	pK_b	
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$	$7,8 \times 10^{-1}$	0,11	13,89	Base mais fraca  Base mais forte
Fenilamina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$1,3 \times 10^{-5}$	4,87	9,13	
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$5,9 \times 10^{-6}$	5,23	8,77	
Hidrazina	NH_2NH_2	NH_2NH_3^+	$7,9 \times 10^{-9}$	8,1	5,9	
Amônia	NH_3	NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25	4,75	
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$1,6 \times 10^{-10}$	9,80	4,20	
Metilamina	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	$2,2 \times 10^{-11}$	10,66	3,34	
Trietilamina	$(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$1,8 \times 10^{-11}$	10,75	3,25	

$$pK_a + pK_b = 14$$

E o caso da água?



A água pode ter o comportamento tanto de ácido quanto de base



CCM0114 – Química I

Titulação Ácido-Base

A escala de pH

- pH é uma escala conveniente para se medir valores da concentração de H^+ em um sistema!

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+ (aq)]$$

- A escala varia de 0 a 14, mas podem existir valores menores que zero e maiores que 14.

A escala de pH

- pOH é uma forma de se medir a quantidade de OH^- da solução

$$pOH = -\log_{10}[\text{OH}^- (aq)]$$

- A escala varia de 0 a 14, mas podem existir valores menores que zero e maiores que 14.

Ionização da água

- Em sua maioria, a água pura encontra-se na forma neutra (H₂O). Há entretanto, uma pequena taxa de autoionização:



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

1

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_c = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$\sqrt{x^2} = \sqrt{10^{-14}} \Rightarrow x = 10^{-7}$$



Tabela 6.3 O efeito da temperatura no K_w e no pH da água pura

Temperatura/°C	Temperatura/K	$K_w/\text{mol}^2\text{dm}^{-6}$	pH
0	273	$1,5 \times 10^{-15}$	7,41
10	283	$3,0 \times 10^{-15}$	7,26
20	293	$6,8 \times 10^{-15}$	7,08
25	298	$1,0 \times 10^{-14}$	7,00
30	303	$1,5 \times 10^{-14}$	6,91
40	313	$3,0 \times 10^{-14}$	6,76
50	323	$5,5 \times 10^{-14}$	6,63
60	333	$9,5 \times 10^{-14}$	6,51

A ionização da água é endotérmica!

Conclusão...

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})] \times [\text{OH}^- (\text{aq})]$$

$$\text{Log} (K_w) = \text{log} ([\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})] \times [\text{OH}^- (\text{aq})])$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\text{p}K_w = 14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Exemplos de cálculo de pH

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de HCl?

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,105) \Rightarrow \text{pH} = 0,98$$

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de Ácido acético? ($K_a = 1,7 \times 10^{-5}$ a 298K)

Exemplos de cálculo de pH

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de HCl?

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,105) \Rightarrow \text{pH} = 0,98$$

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de Ácido acético? ($K_a = 1,7 \times 10^{-5}$ a 298K)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{Ac}^-(\text{aq})]}{[\text{HAc}(\text{aq})]} = \frac{X^2}{0,105} = 1,7 \times 10^{-5}$$

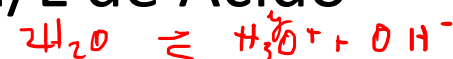
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,9$$

Exemplos de cálculo de pH

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de HCl?

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,105) \Rightarrow \text{pH} = 0,98$$

- Qual o pH de uma solução 0,105 mol/L de Ácido acético? ($K_a = 1,7 \times 10^{-5}$ a 298K)



inicial	0,105	0	0
alterou	-x	x	x+y
equilíbrio	0,105-x	x	x+y

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{Ac}^-(\text{aq})]}{[\text{HAc}(\text{aq})]} = \frac{X^2}{0,105} = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,9$$

$$K_a = \frac{(x+y)(x)}{0,105-x}$$

Suposições:

- Suposição 1: $[H_3O^+] = [Ac^-]$, ignorando a auto-ionização da água;
 - Suposição 2: $[HAc] = C_{HAc}$, ignorando a “autoionização” do ácido.
-

- Qual o pH de uma solução de HCl, $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$?

$$[H_3O^+] \text{ na água} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] \text{ no ácido} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(1,1 \times 10^{-7}) = 6,96$$

Soluções tampão

- Solução em que o pH permanece inalterado
 - Com a adição de pequenas quantidades de ácidos e bases;
 - Com a diluição em água pura.
- Formado por:
 - Ácido fraco + sua base conjugada
 - Base fraca + seu ácido conjugado

} Em soluções equimolares
- Ocorre o deslocamento do equilíbrio (Princípio de Le Chatelier)

Equação de Henderson-Hasselbach

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[base\ conjugada]}{[ácido]}\right)$$

- Valor de Ka = sintonia grosseira, diz a região do tampão
- Razão $[base\ conjugada]/[ácido]$ = sintonia fina do pH do tampão

Exemplo: Mudar a razão de 3:1 para 1:3 altera a razão $[base\ conj]/[ácido]$ em 9 e o pH em quase 1.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+] \times \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$[A^-] \rightarrow$ base conj.
 $[HA] \rightarrow$ ácidos

$$K_a = [H_3O^+] \times \frac{[\text{base conj.}]}{[\text{ácidos}]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[\text{ácidos}]}{[\text{base conj.}]}$$

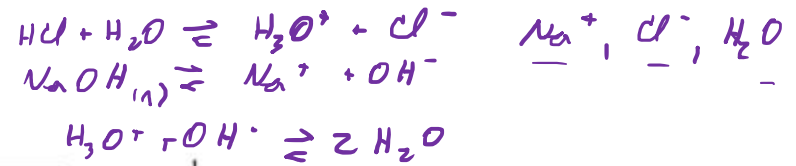
$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{ácidos}]}{[\text{base conj.}]}$$

pH pK_a

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conj.}]}{[\text{ácidos}]}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

Titulação ácido - base



0,100 mol dm⁻³ NaOH
adicionado a 20,0 cm³ de
0,100 mol dm⁻³ HCl

Vol. de NaOH adicionado/cm ³	pH
40,0	13,00
30,0	12,52
21,0	11,41
20,1	10,40
20,0	7,00
19,9	3,60
19,0	2,59
10,0	1,48
0	1,00

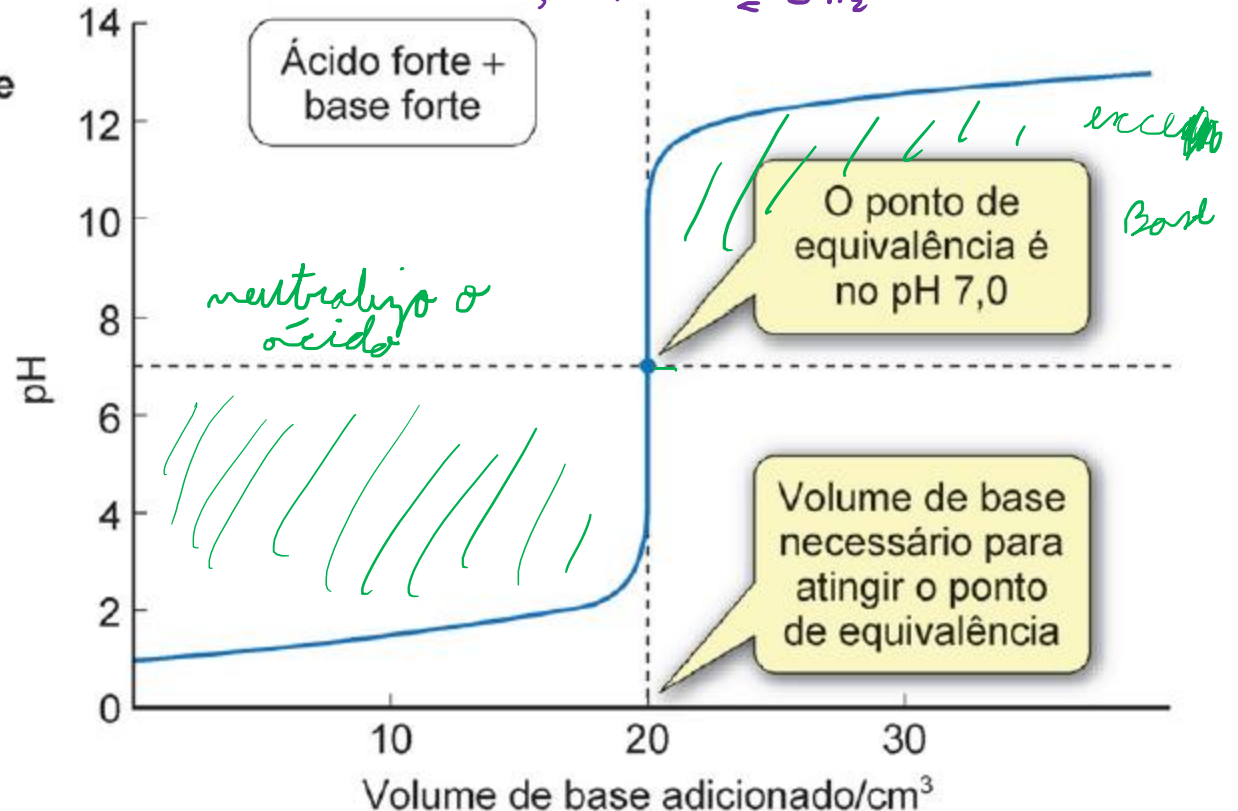


Figura 6.4 Curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido forte. Nesse caso, são titulados 20,0 cm³ de HCl 0,100 mol dm⁻³ com uma solução de NaOH 0,100 mol dm⁻³.

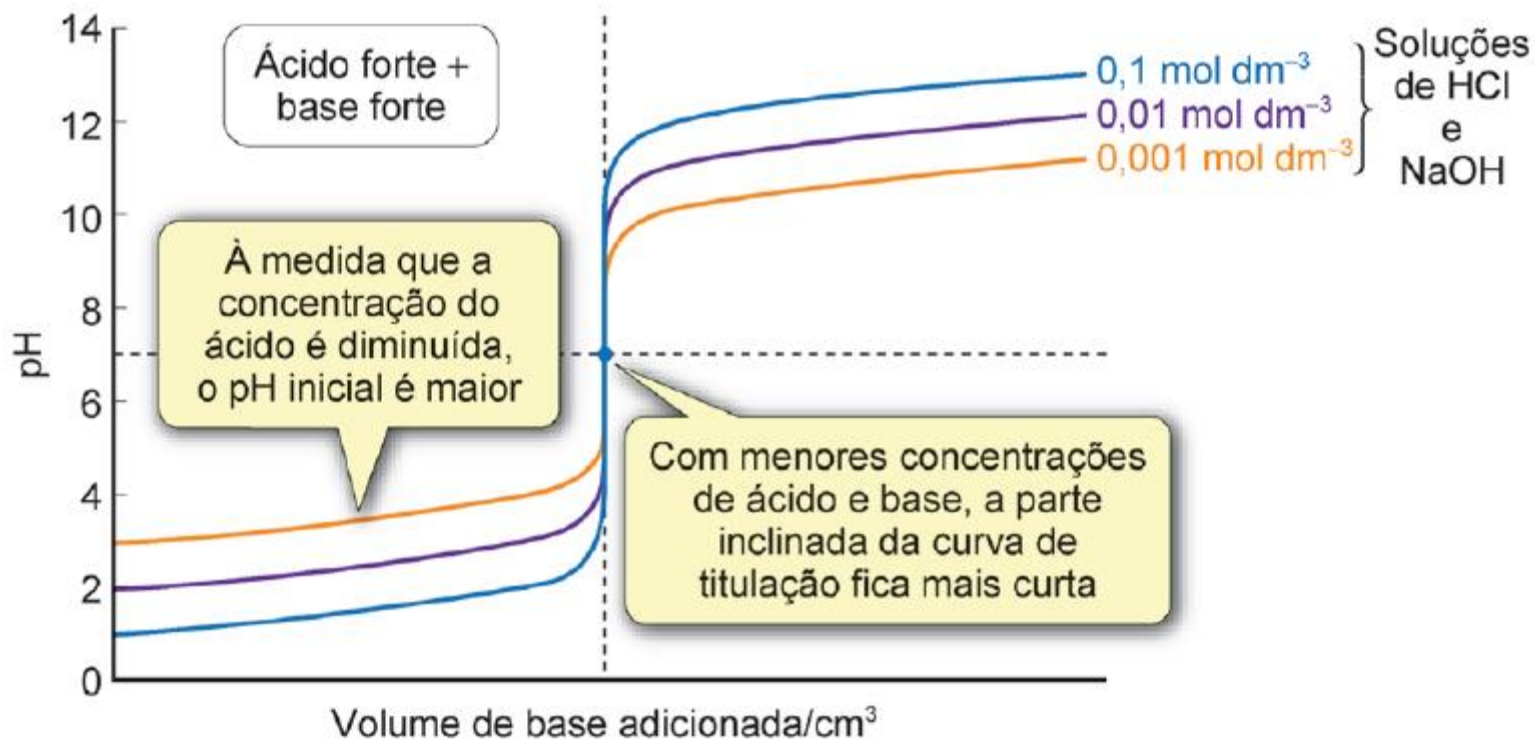


Figura 6.5 A curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido forte, mostrando o efeito das concentrações.

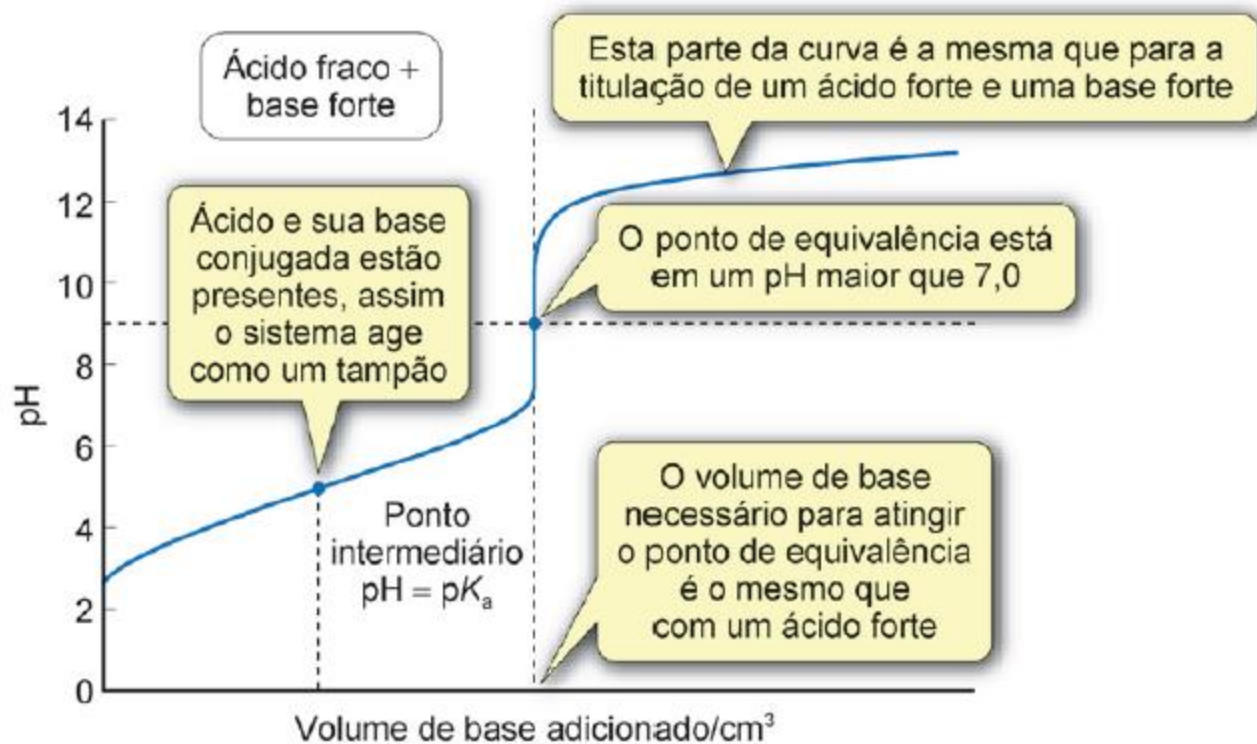


Figura 6.6 A curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido fraco, com as mesmas concentrações que na Figura 6.4.

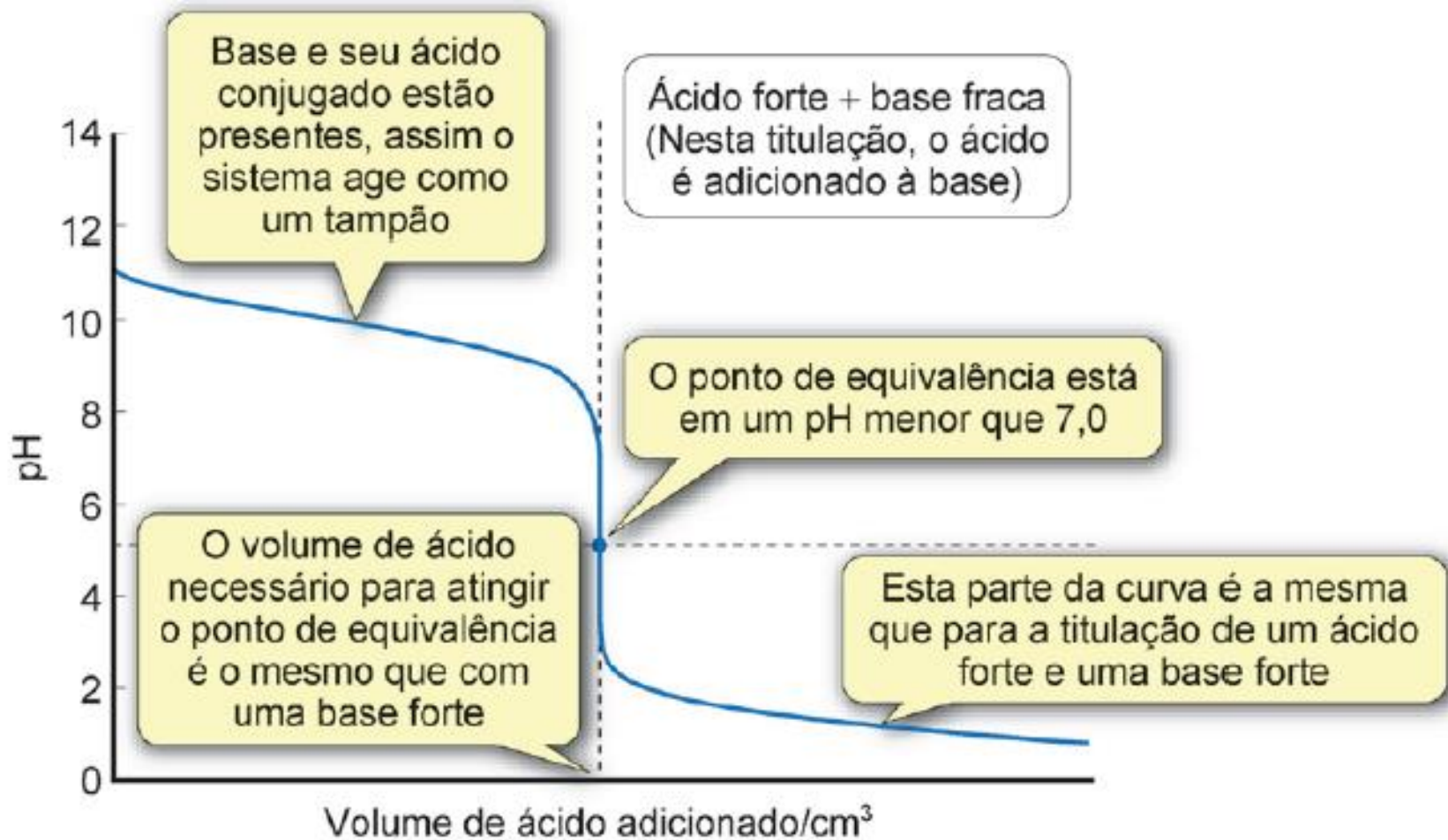


Figura 6.7 A curva de titulação para a adição de um ácido forte a uma base fraca.

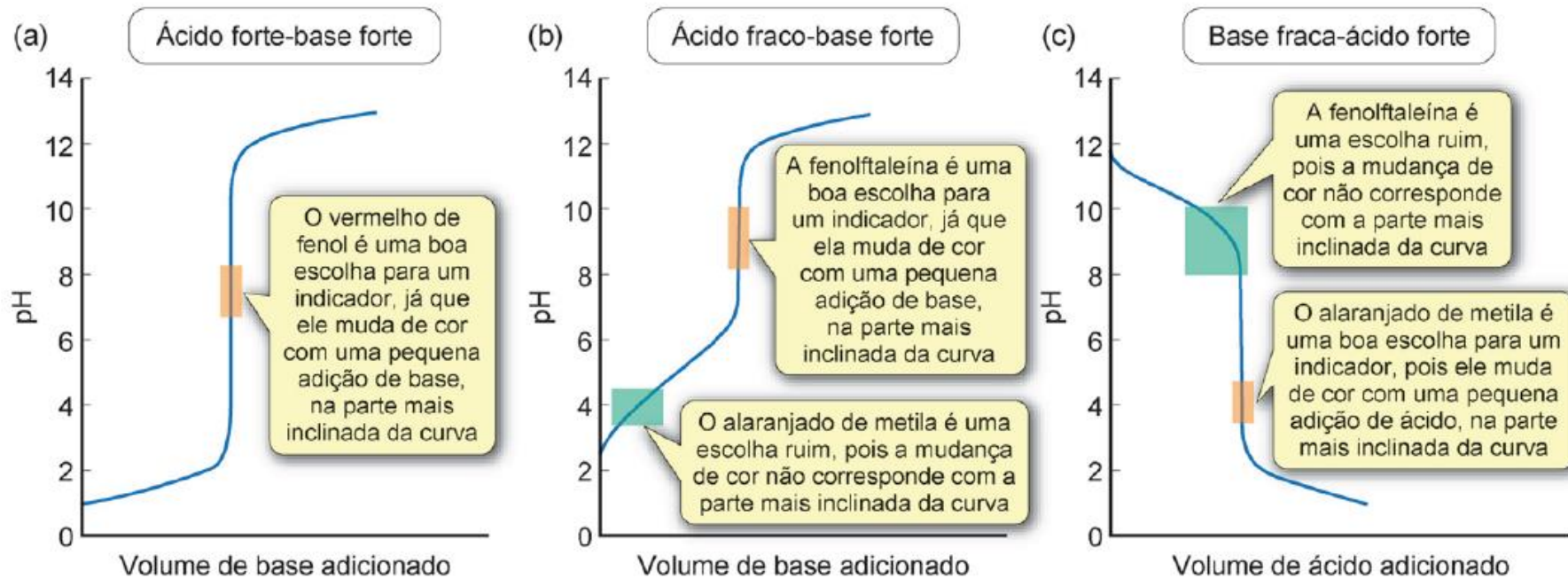
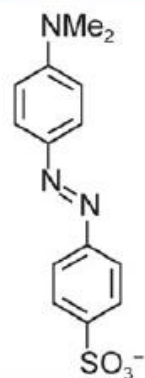
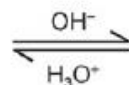
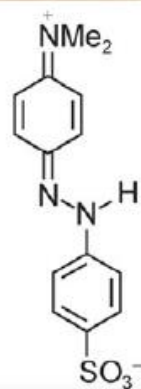
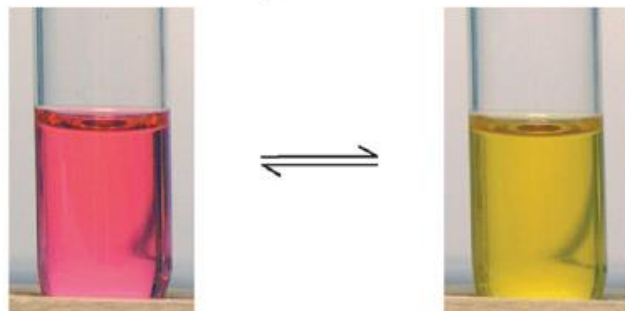


Figura 6.9 O indicador escolhido para uma titulação deve ter uma faixa de mudança de cor que corresponda com a parte mais inclinada da curva de titulação.

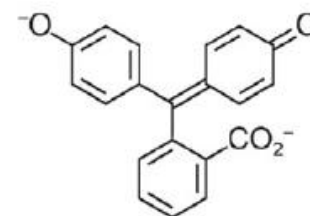
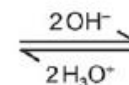
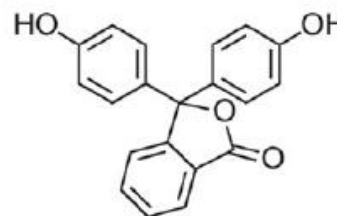
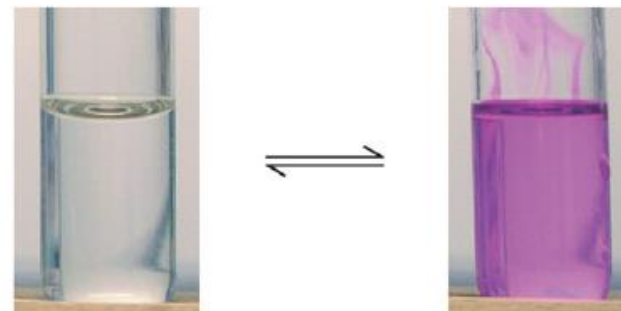
Alaranjado de metila



A forma neutra do alaranjado de metila em solução ácida

A forma iônica do alaranjado de metila em solução alcalina

Fenolftaleína



A forma neutra da fenolftaleína em solução ácida

A forma iônica da fenolftaleína em solução alcalina

Figura 6.10 Da esquerda para a direita, o alaranjado de metila em solução ácida, o alaranjado de metila em solução alcalina, a fenolftaleína em solução ácida e a fenolftaleína em solução alcalina. Observe que "neutro" aqui significa "sem carga global".

TITULOMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

- TITULAÇÃO DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS
- Titulações de ácidos polipróticos via de regra são mais complexas que as envolvendo ácidos monopróticos.
- A forma das curvas obtidas vai depender essencialmente das grandezas das constantes de ionização do ácido titulado.
- Teoricamente, haverá uma inflexão para cada H^+ lábil titulado.

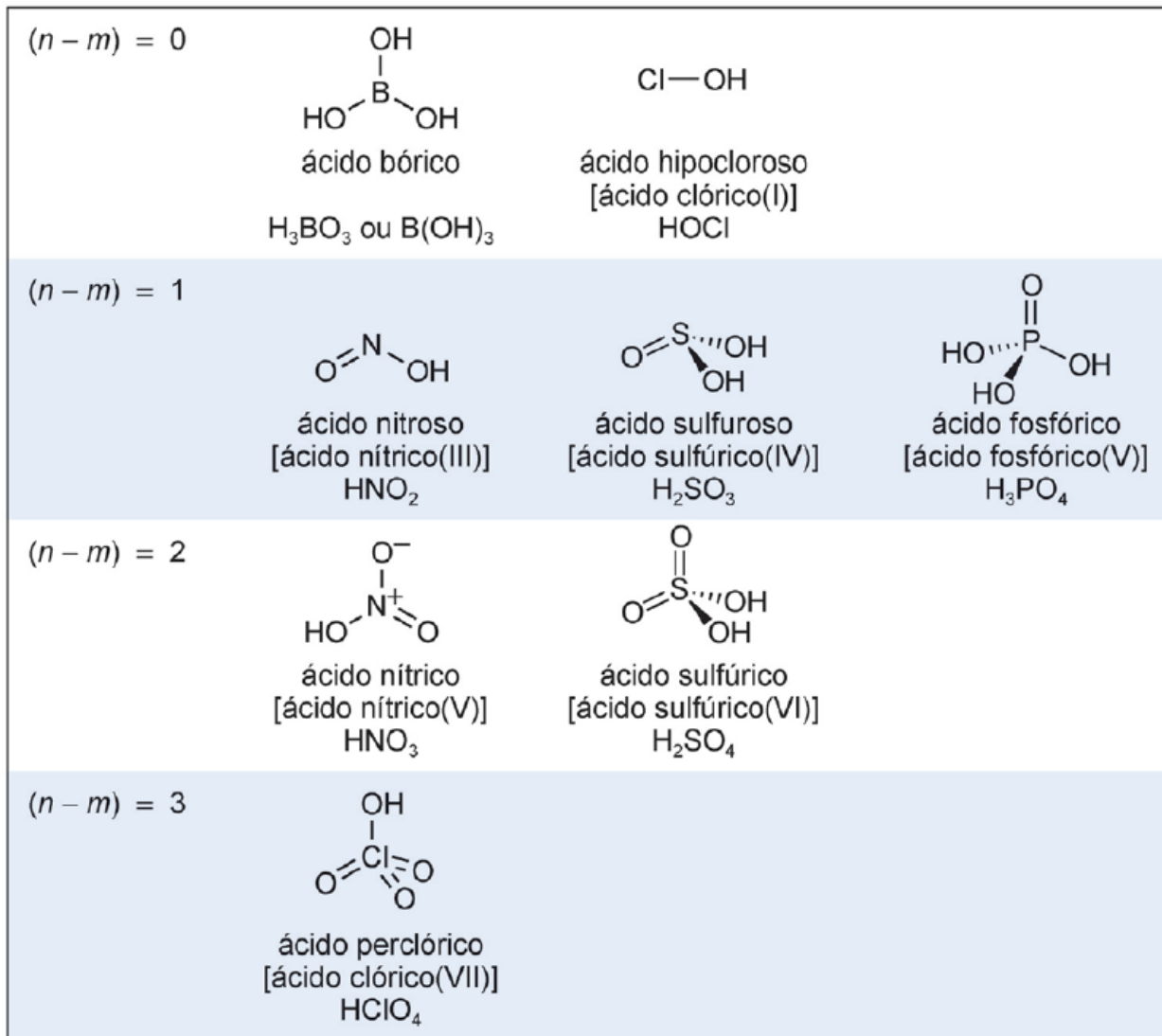


Figura 6.11 As estruturas de alguns oxoácidos comuns da fórmula geral H_mXO_n .

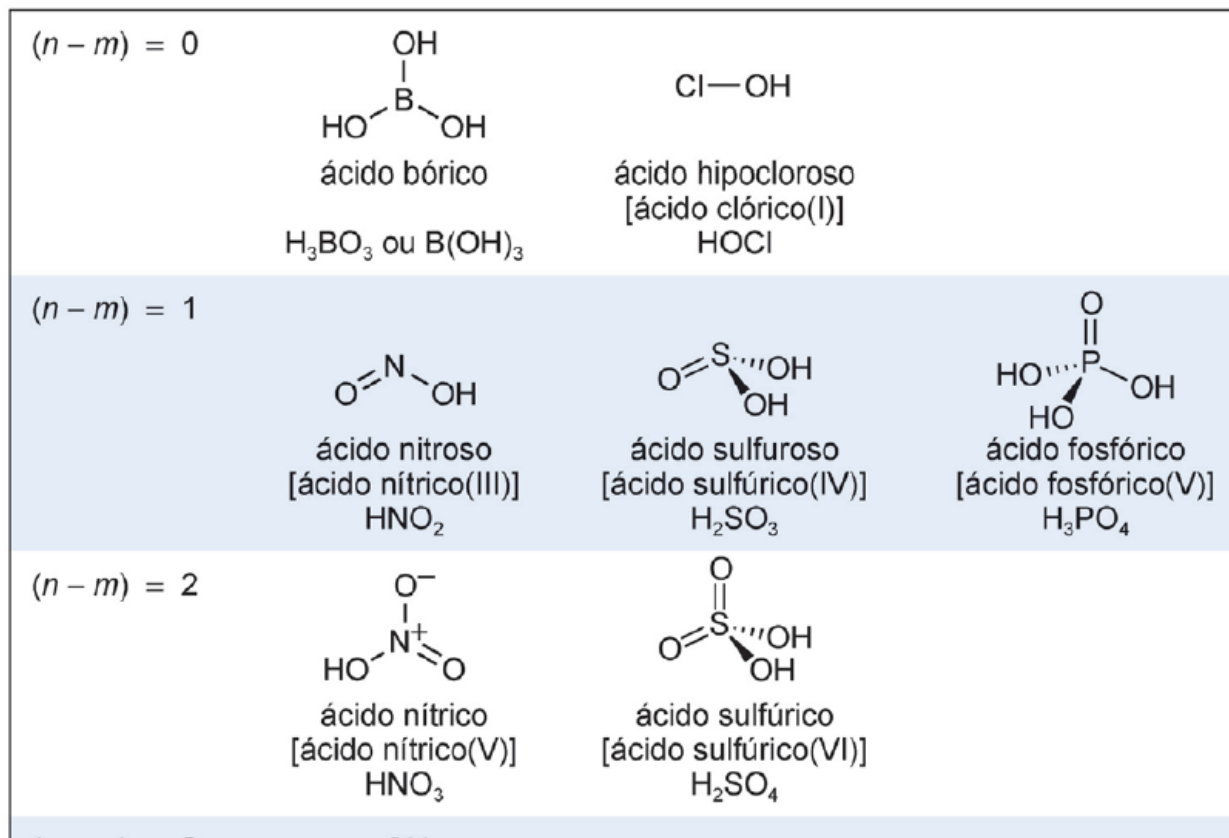


Tabela 6.5 Valores de pK_a para alguns oxoácidos comuns

	$(n - m) = 0$		$(n - m) = 1$		$(n - m) = 2$		$(n - m) = 3$
HOCl	7,40	NHO ₂	3,25		HNO ₃	-1,4	HClO ₄ -10
HOBr	8,55	HClO ₂	1,94		HClO ₃	-1	
HOI	10,00	H ₂ SO ₃	1,85 7,2		HIO ₃	0,78	
H ₃ BO ₃	9,27	H ₃ PO ₄	2,16, 7,21 12,32		H ₂ SO ₄	-3, 1,99	
H ₄ SiO ₄	9,9	H ₅ IO ₆	3,3 6,7		H ₂ SeO ₄	<0, 2,1	
H ₃ PO ₃	1,3						

Figura 6.11

No entanto, para se ter uma inflexão conveniente (pelo menos para o tratamento de dados sem o auxílio de métodos computacionais) é necessário que a relação da respectiva constante de ionização e a seguinte seja igual ou maior que 10^4 :

Ou seja: $K_1 / K_2 = 10^4$ ou $pK_1 - pK_2 = 4$

Outra condição é que esta constante de ionização não corresponda a um ácido extremamente fraco.

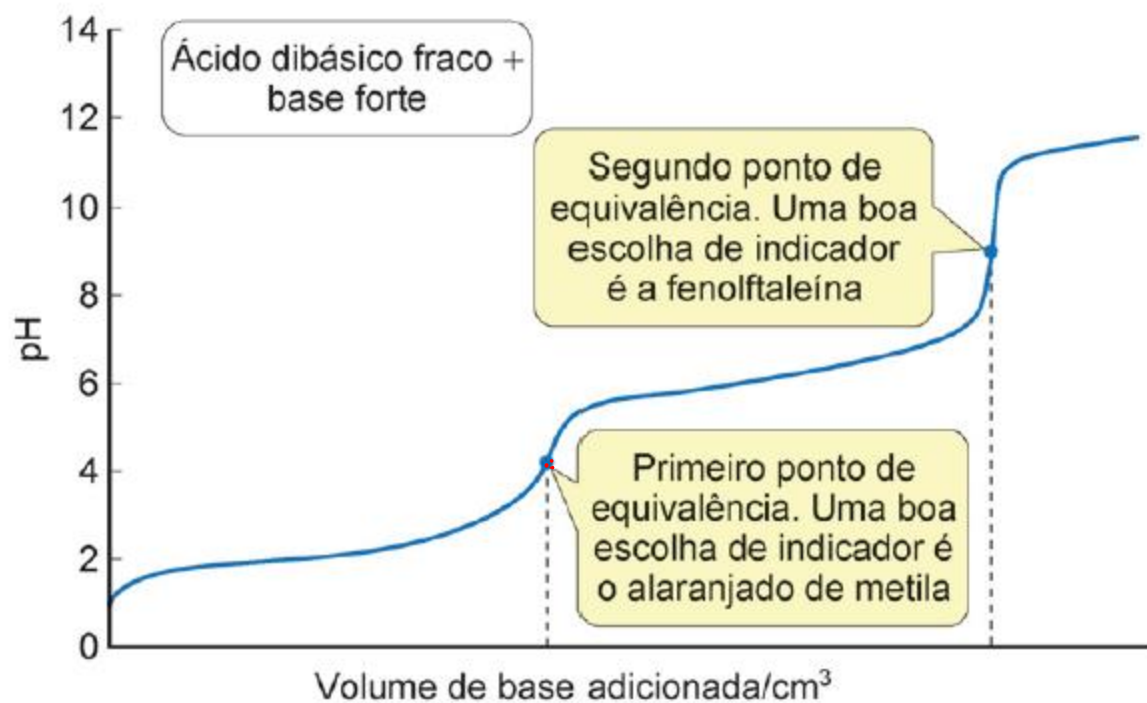
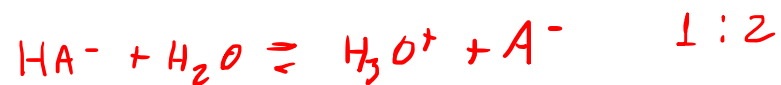
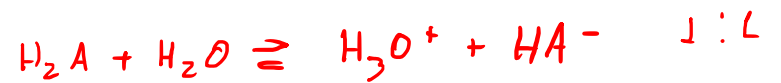


Figura 6.12 A curva de titulação para a adição de uma base forte a um ácido dibásico fraco.

Como construir as curvas destes ácidos?

A princípio, os mesmos cálculos realizados nos casos anteriores são válidos aqui também, desde que a relação entre os pK_a sejam iguais ou superiores a 10^4 .

Quando a relação entre estas constantes é menor, os erros de cálculos – principalmente nas proximidades de um ponto de equivalência – tornam-se muito grandes e obrigam a um tratamento mais rigoroso dos equilíbrios envolvidos.

Vamos ilustrar este aspecto considerando a titulação de ácido maleico (0,100 mol/L) com NaOH (0,100 mol/L).

O ácido maleico é um ácido orgânico com a fórmula $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$

Para maior simplicidade, vamos indicar por H_2M .

Seus equilíbrios de ionização podem ser representados por:



Para calcular o pH da solução antes de iniciada a titulação, o pH da solução pode ser calculado ignorando a ionização do segundo hidrogênio, como se fosse um ácido monoprotico. (Esta consideração é válida porque a diferença entre os pKs é da ordem de 10^5).

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (1,82 + 1) = 1,41$$

Ao ser iniciada a titulação começa a ser formado um tampão $\text{H}_2\text{M} / \text{NaHM}$.

Para cada adição de NaOH pode-se calcular as concentrações destes componentes e o respectivo pH

Por exemplo, em uma titulação envolvendo 25 mL de ácido maleico, 0,100 M, após a adição de 5 mL de NaOH 0,100 M, as concentrações de H_2M e de $NaHM$ serão:

$$[H_2M] = 20 \times 0,100 / 30 = 0,0667$$

$$[HM^-] = 5 \times 0,100 / 30 = 0,0167$$

A segunda dissociação do ácido pode ser ignorada

$$pH = 1,71$$

Ao atingirmos a região muito próxima ao ponto de equivalência, a concentração de H_2M tende a zero e praticamente todo o ácido se encontra na forma HM^- .

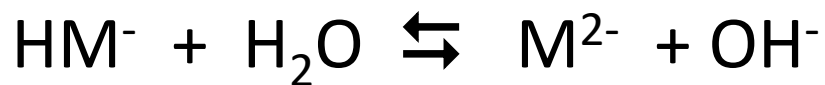


Nesta região, a segunda dissociação começa a ser favorecida, pois a $[H^+]$ tende a seu valor mínimo (não há mais H^+ proveniente da dissociação de H_2M) e a $[HM^-]$ é máxima.



Para calcular precisamente o pH nas imediações do ponto de equivalência, a segunda dissociação do ácido deve ser levada em conta.

Continuando a titulação, após pequena adição de excesso de base, forma-se M^{2-} e a dissociação abaixo é então reprimida



Após a adição de 1 mL de excesso de NaOH, as concentrações dos principais constituintes podem ser calculadas:

$$[M^{2-}] = (26 - 25) \times 0,100 / 51 = 0,1/51 = 1,96 \times 10^{-3} \text{ M}$$

De onde vêm os números:

- 25: volume inicial da solução
- 26: volume de NaOH adicionado
- 51: O volume total de solução

A concentração de HM nesta mesma condição será:

$$[\text{HM}^-] = (25 - 1) \times 0,100 / 51 = 2,4/51 = 4,71 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(25 – 1): Ao adicionar 25 mL de base, todo o H₂M passou a HM⁻. Com 1 mL de excesso, tem-se 1 mL a menos (sobram 24 mL de HM⁻), que sofreu também a diluição para mais que o dobro do volume inicial.

O pH nesta condição, pode ser calculado como:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{M}^{2-}]}{[\text{HM}^-]} = 6,58 + \log \frac{1,96 \times 10^{-3}}{4,71 \times 10^{-2}} = 7,96$$

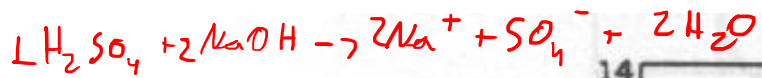
O segundo ponto de equivalência é alcançado com a adição de 50 mL de NaOH. O volume total será 75 mL e a concentração de M^{2-} corresponderá a 0,033 M.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log c)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (6,58 + \log 0,033)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (6,58 + (-1,481)) = 9,55$$

Após o segundo ponto de equivalência, o excesso de base reprime a hidrólise de M^{2-} e passa a determinar o pH, que passa a ser determinado pelo excesso de base.



$$x > y$$

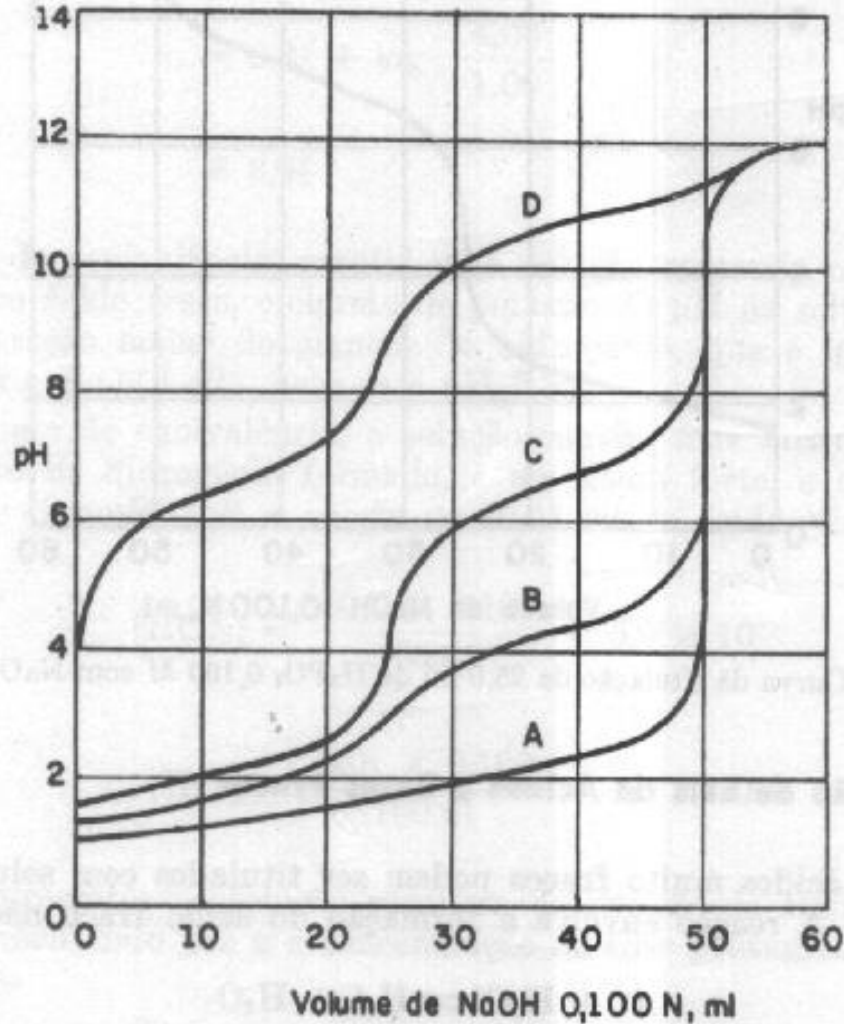


Fig. 18.5. Curvas de titulação de ácidos dipróticos. As curvas referem-se a titulações de 25,00 ml de H₂SO₄ 0,100 M (A), de ácido oxálico 0,100 M (B), de ácido málico 0,100 M (C) e de H₂CO₃ 0,100 M com NaOH 0,100 N (D).

Valores de Ka e pKa de ácidos dipróticos

Ácido	Ka1 e	pKa1	Ka2 e	pKa2
Sulfúrico	∞		$1,2 \times 10^{-2}$	1,92
Oxálico	$6,2 \times 10^{-2}$	1,21	$6,1 \times 10^{-5}$	4,21
Maleico	$1,5 \times 10^{-2}$	1,82	$2,6 \times 10^{-7}$	6,58
Carbônico	$4,6 \times 10^{-7}$	6,34	$4,4 \times 10^{-11}$	10,36

Comparando os quatro ácidos da tabela e observando suas respectivas curvas, pode-se visualizar:

a) O ácido sulfúrico é um ácido forte com relação aos seus dois hidrogênios e é semelhante a um ácido monoprótico forte.

Não há um ponto de inflexão para o primeiro ponto de equivalência.

b) No caso do ácido oxálico, a relação K_1/K_2 é de aproximadamente 10^3 .

A curva de titulação apresenta uma inflexão nítida, mas pouco favorável para a detecção do ponto final com indicadores visuais.

No entanto, o salto de pH correspondente ao 2º H^+ é muito favorável.

c) No caso do ácido maleico, as diferenças entre K_1 e K_2 é superior a 10^4 e a a curva apresenta duas inflexões com pronunciadas variações de pH.

Ambas podem ser utilizadas para sua quantificação, no entanto a segunda apresenta uma variação de pH um pouco maior.

(Discutir vantagens de utilizar o dobro do volume em uma titulação!)

d) No caso do ácido carbônico, a razão K_1/K_2 é $\sim 10^4$ mas os valores absolutos de ambos K_s são baixos.

Neste caso, a curva de titulação apresenta uma inflexão razoável no 1º ponto de equivalência e uma inflexão quase imperceptível para o segundo ponto.

Titulação de ácido fosfórico com NaOH

Ácido fosfórico apresenta três constantes de ionização bem distintas:

$$K_1 = 6,9 \times 10^{-3}; \quad K_2 = 6,2 \times 10^{-8}; \quad K_3 = 4,8 \times 10^{-13}$$

A figura a seguir apresenta a curva de titulação de 25 mL de H_3PO_4 0,100 M com $\text{NaOH} = 0,100$ M

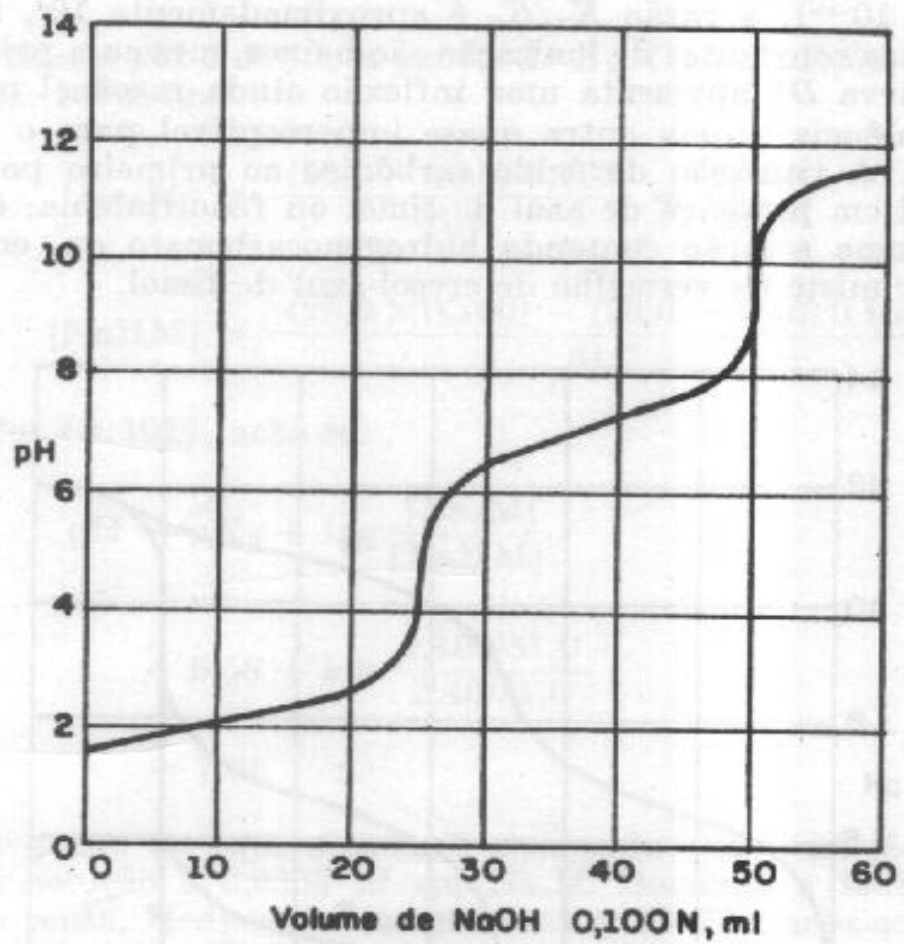


Fig. 18.6. Curva de titulação de 25,0 ml de H₃PO₄ 0,100 M com NaOH 0,100 N.

A primeira inflexão pode ser determinada com alaranjado de metila ou verde de bromocresol.

O segundo ponto pode ser determinado com timolftaleína. Fenolftaleína causaria um pequeno erro para menos.

O terceiro ponto de equivalência corresponde a um ácido muito fraco e não pode ser detectada.

Titulações de misturas de ácidos ou de bases

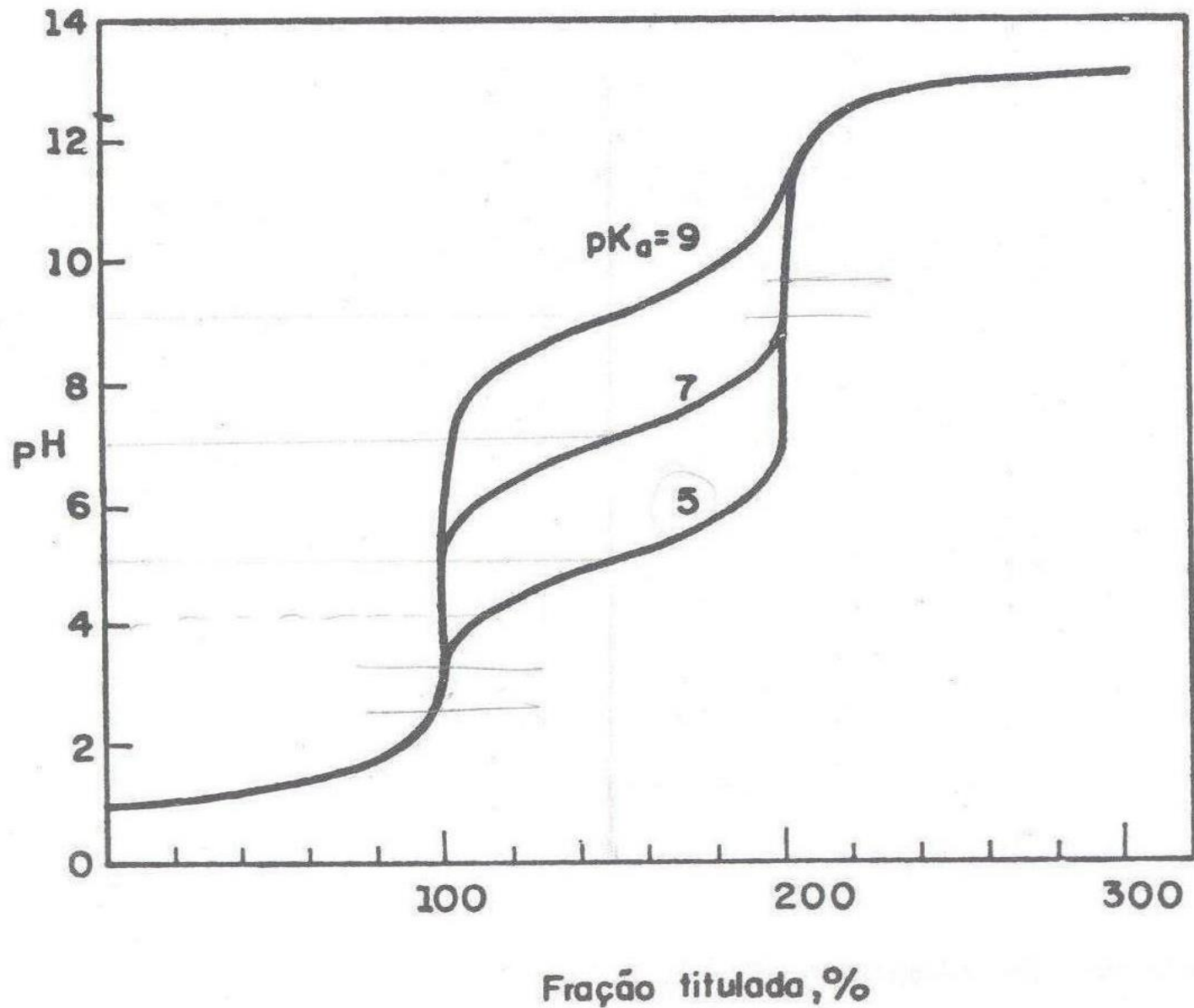
- Misturas de ácidos ou de bases podem ser analisadas por titulações ácido-base, a exemplo das titulações de ácidos ou bases polipróticas.

- Para ser possível quantificar todos os componentes da mistura, a condição essencial é que as diferenças entre as constantes de ionização sejam $>$ de 10^4 vezes.

A figura a seguir ilustra este aspecto.

A mistura de um ácido forte com um ácido fraco de $pK = 7$ é a condição mais favorável.

Um ácido fraco de $pK = 5$ dificulta determinar com precisão a primeira inflexão ao passo que $pK = 9$ dificulta a visualização da segunda inflexão.



Titulação de um ácido forte + ácido fraco com diferentes K_a s

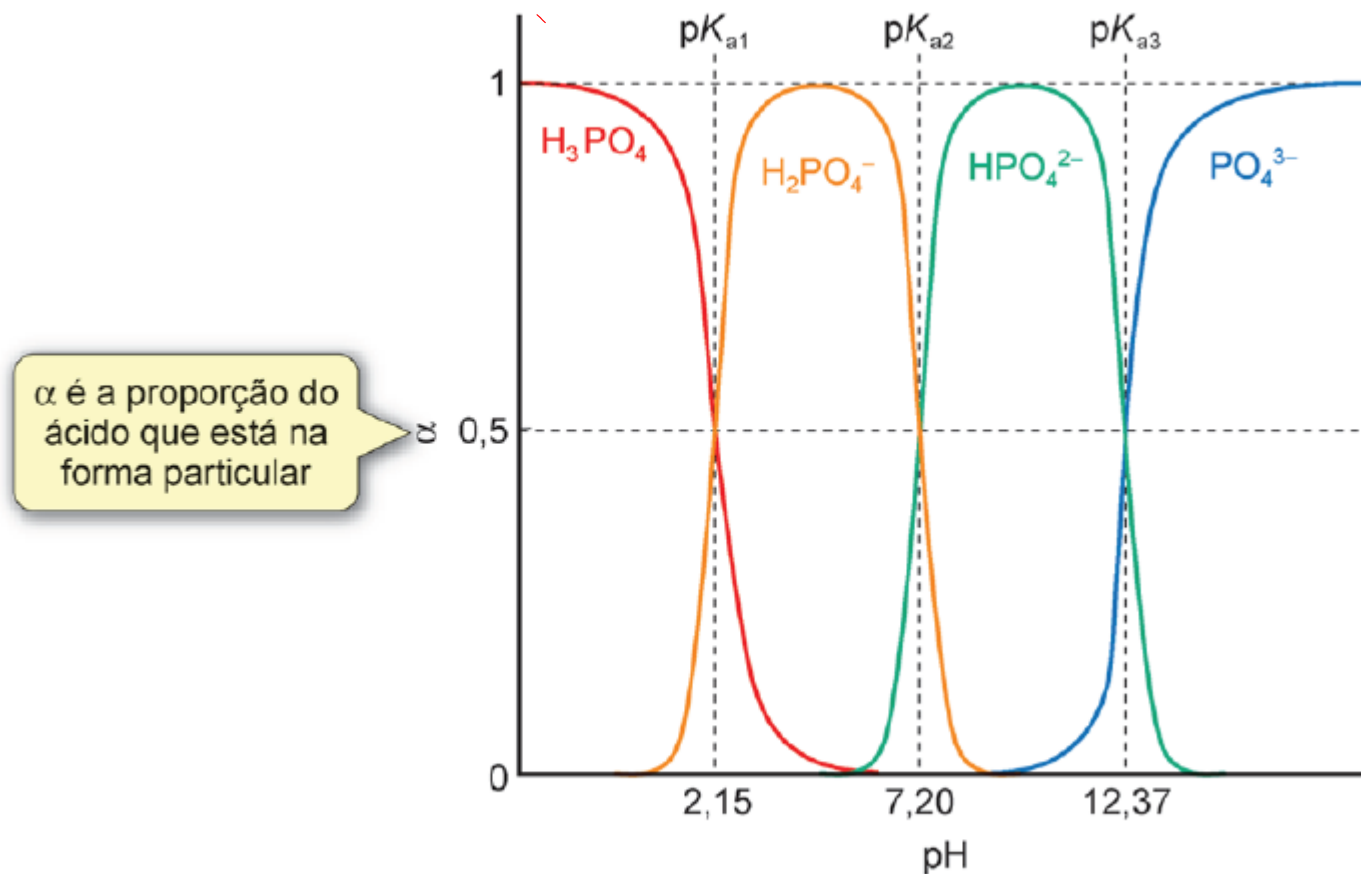
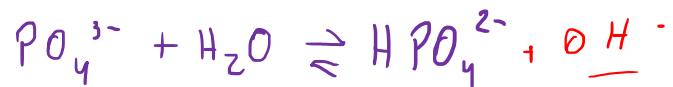
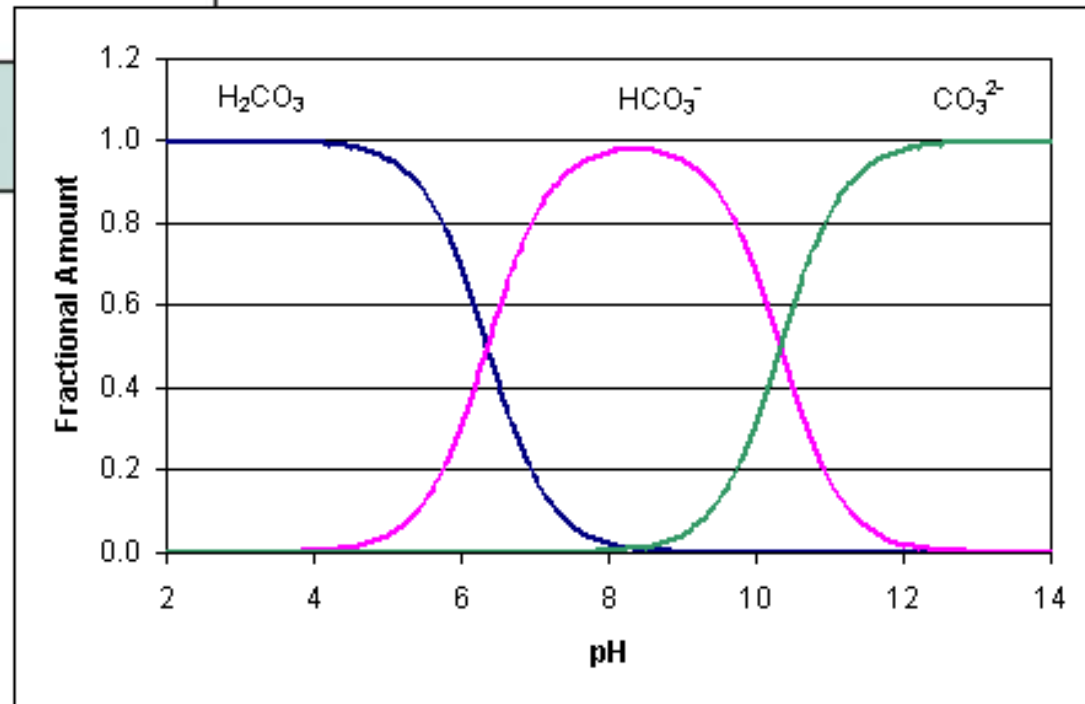
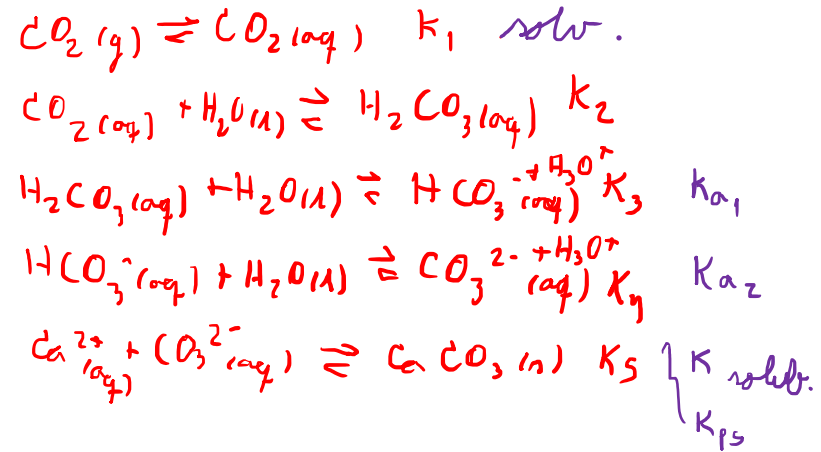
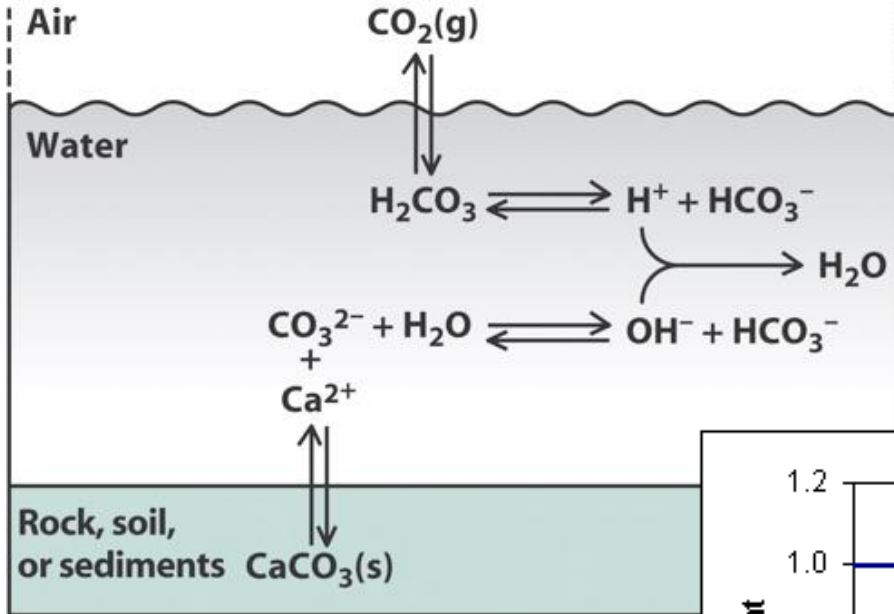


Figura 6.13 A curva de especiação para o ácido fosfórico (H₃PO₄).

Equilíbrio carbonato - bicarbonato



Aplicações das titulações de neutralização

- Determinação da acidez de vinagre, bebidas...
 - Análise de ácidos comerciais
 - Análises de sais utilizados na agricultura
 - Avaliação de carbonato de sódio comercial
 - Análise de misturas de carbonatos e hidróxidos
 - Análise de sais amoniacais
 - Determinação de N orgânico segundo Kjeldahl
 - Determinação de sulfitos em vinhos
-e muitas outras.

