

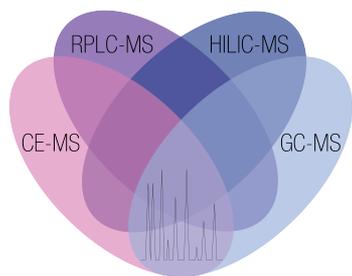
---

# EQUILÍBRIOS & VOLUMETRIA

## ÁCIDO-BASE I

**Marina F.M.Tavares**

*marina.tavares@usp.br*



# EQUILÍBRIOS & VOLUMETRIA ÁCIDO-BASE - Parte I - *sumário*

---

## A. TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

- INDICADORES

## B. CURVAS DE TITULAÇÃO

- ÁCIDO FORTE com BASE FORTE
- BASE FORTE com ÁCIDO FORTE
- ÁCIDO FRACO com BASE FORTE
- BASE FRACA com ÁCIDO FORTE

---

# TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

**MÓDULO A**

# TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO –

---

## *teoria*

- **APLICAÇÃO:** controle de qualidade; resposta rápida
- **ANÁLISE:** via úmida *versus* instrumental
- **AVALIAR:** custo/benefício, seletividade, quantidade de amostra disponível, concentração do analito, interferentes...

# CURVAS DE TITULAÇÃO

---

**SÃO GRÁFICOS DE ALGUMA VARIÁVEL RELACIONADA COM A CONCENTRAÇÃO DO ANALITO OU REAGENTE EM FUNÇÃO DO VOLUME DO REAGENTE ADICIONADO**

## **PONTO FINAL**

- mudança física observável nas imediações do ponto de equivalência

## **PONTO DE EQUIVALÊNCIA**

- quando quantidades estequiométricas reagiram

## **ERRO DA TITULAÇÃO**

- diferença entre os dois

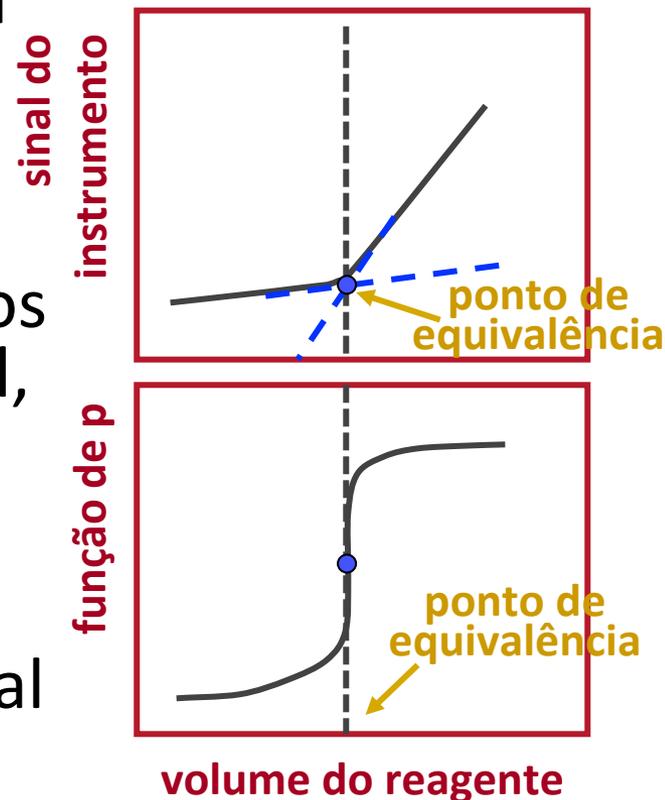
# CURVAS DE TITULAÇÃO

## LINEAR

- sinal de algum instrumento, que seja proporcional à concentração do analito ou reagente, em função do volume do reagente
- medidas são feitas de ambos os lados do ponto de equivalência e, em geral, evitadas nas imediações do p.e.

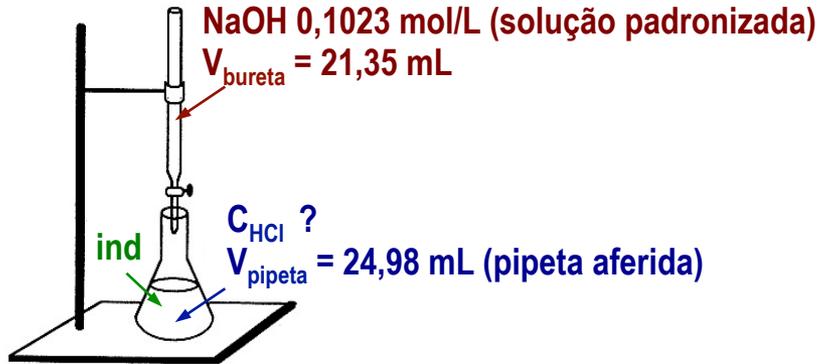
## SIGMOIDAL

- função de p (pH, pL, etc.) ou potencial *versus* volume do reagente
- medidas são feitas nas imediações do p.e.



# CURVAS DE TITULAÇÃO – 2 cenários

## CÁLCULO DE CONCENTRAÇÃO DESCONHECIDA



Reação de neutralização (balanceada):



$$n \text{ mols NaOH} = n \text{ mols HCl}$$

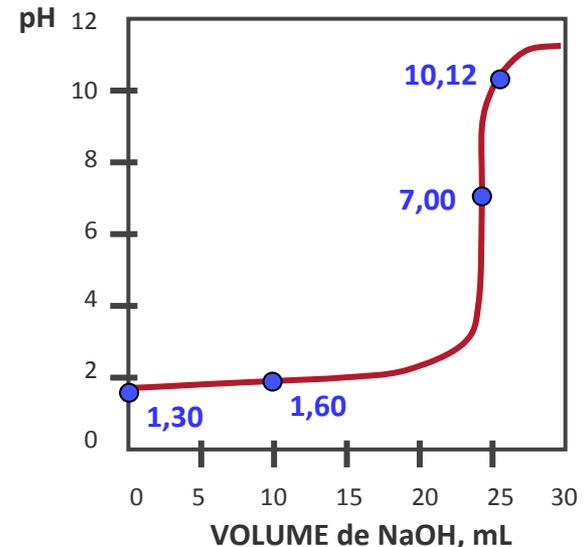
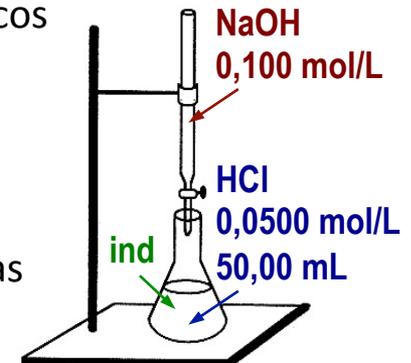
$$V_{\text{bureta}} \times C_{\text{NaOH}} = V_{\text{pipeta}} \times C_{\text{HCl}}$$

$$21,35 \text{ mL} \times 0,1023 \text{ mol/L} = 24,98 \times C_{\text{HCl}}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0,08743 \text{ mol/L}$$

## CÁLCULO DE pH DE PONTOS DA CURVA - misturas

- uso valores hipotéticos e conhecidos de concentrações e volumes
- uso alíquotas (volumes) conhecidas de solução de NaOH para cálculo do pH

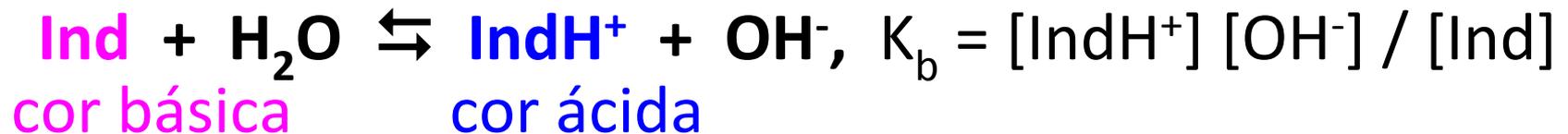
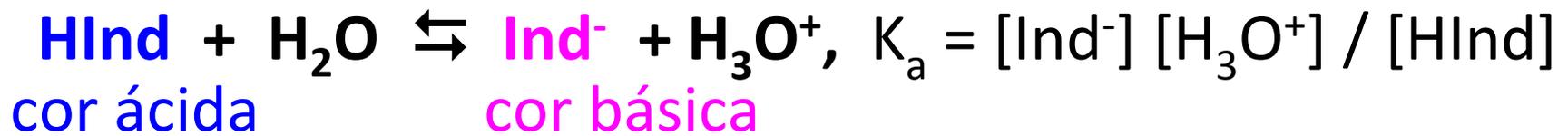


# INDICADORES ÁCIDO-BASE

---

Várias substâncias, naturais ou sintéticas, apresentam cores que dependem do pH do meio e, têm sido utilizadas para indicar o ponto final de titulações ácido-base.

Indicadores ácido-base são em geral ácidos ou base orgânicos fracos, que sob dissociação ou associação, sofrem mudanças estruturais, levando a cores distintas:



- em ambos os casos a cor da forma molecular do indicador difere da cor da forma iônica

# INDICADORES ÁCIDO-BASE

---

- o olho humano é sensível a diferenças de cor em soluções contendo uma mistura das formas **HInd** e **Ind<sup>-</sup>** somente quando a razão  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  é maior que 10 ou menor que 0,10

Indicador exibe **cor ácida pura** quando:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \leq \frac{1}{10}$$

ou **cor básica pura** quando:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq \frac{10}{1}$$

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

# INDICADOR – *intervalo de viragem*

---

Desta forma, o intervalo de concentração hidrogeniônica necessário para promover a variação de cor do indicador pode ser calculado:

**cor ácida pura**

$$\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \leq 0,10$$

$$-\log \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \leq -\log 0,10$$

$$-\log K_a + \log 0,10 \leq -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\mathbf{pK_a - 1 \leq pH}$$

**cor básica pura**

$$\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \geq 10$$

$$-\log \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \geq -\log 10$$

$$-\log K_a + \log 10 \geq -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\mathbf{pK_a + 1 \geq pH}$$

# INDICADOR – *intervalo de viragem*

---

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

Portanto, um indicador típico com constante de dissociação  $1 \times 10^{-5}$  ( $\text{pK}_a = 5$ ) exibe uma mudança completa de cor, quando o pH da solução em que está dissolvido varia de 4 a 6.

# INDICADORES ÁCIDO-BASE

NOME	INTERVALO DE TRANSIÇÃO	pK <sub>a</sub> *	COR	TIPO DE INDICADOR
Azul de timol	1,2 – 2,8	1,65	Vermelho-Amarelo	1
	8,9 – 9,6	8,90	Amarelo-Azul	
Amarelo de Metila	2,9 – 4,0		Vermelho-Amarelo	2
Alaranjado de Metila	3,1 – 4,4	3,46	Vermelho-Laranja	2
Verde de Bromocresol	3,8 – 5,4	4,66	Amarelo-Azul	1
Vermelho de Metila	4,2 – 6,3	5,00	Vermelho-Amarelo	2
Púrpura de Bromocresol	5,2 – 6,8	6,12	Amarelo-Roxo	1
Azul de Bromotimol	6,2 – 7,6	7,10	Amarelo-Azul	1
Vermelho Fenol	6,8 – 8,4	7,81	Amarelo-Vermelho	1
Púrpura de Cresol	7,6 – 9,2		Amarelo-Roxo	1
Fenolftaleína	8,3 – 10,0		Incolor-Vermelho	1
Timolftaleína	9,3 – 10,5		Incolor-Azul	1
Amarelo de Alizarina GG	10 – 12		Incolor-Amarelo	2

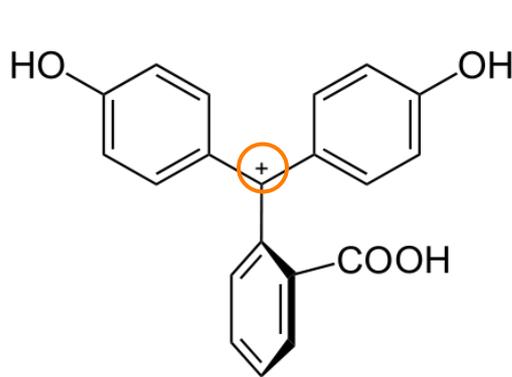
(1) tipo ácido:  $\text{HInd} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ind}^-$

(2) tipo básico:  $\text{Ind} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IndH}^+ + \text{OH}^-$

\*reação considerada:  $\text{IndH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ind}$

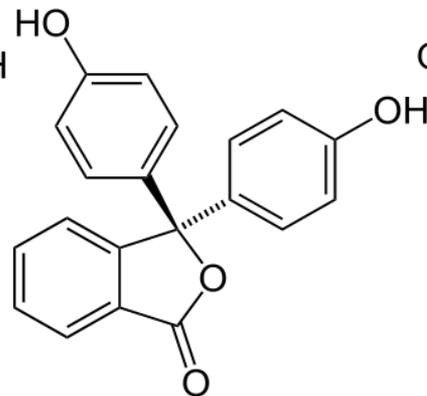
# ESTRUTURA DAS FTALEÍNAS

## FENOLFTALEÍNA



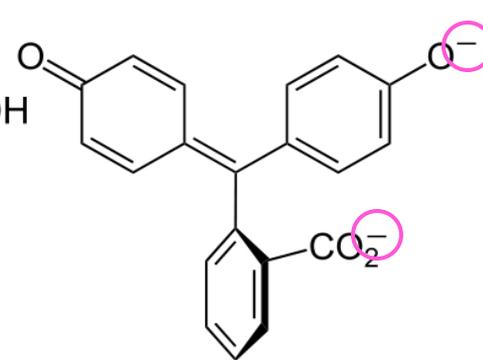
$H_3Ind^+$

$pH < 0$   
LARANJA



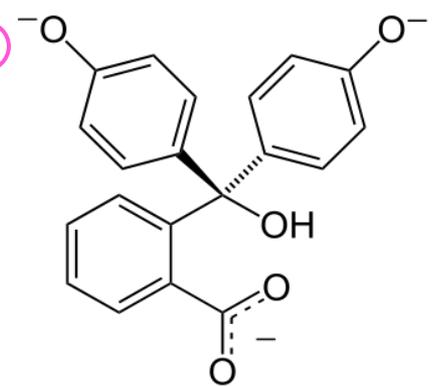
$H_2Ind$

0-8,2  
INCOLOR



$Ind^{2-}$

8,2-12,0  
FUCCIA



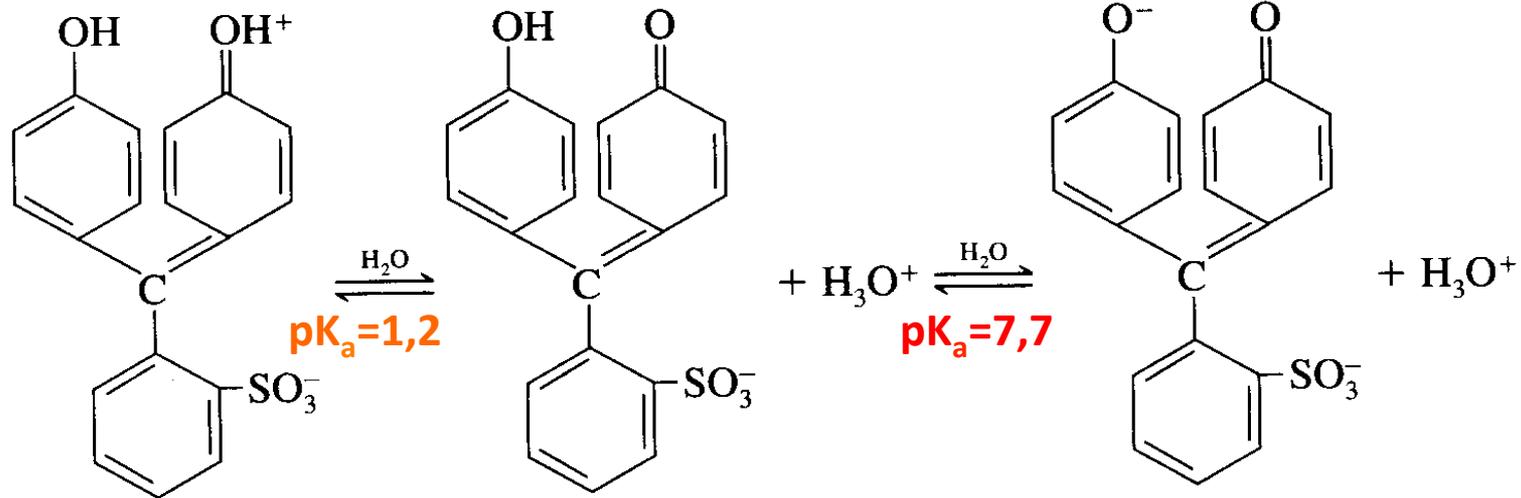
$Ind(OH)^{3-}$

>12,0  
INCOLOR



# ESTRUTURA DAS SULFOFTALEÍNAS

## VERMELHO DE FENOL



**ZWITTERION**  
**VERMELHO-**  
**ALARANJADO**

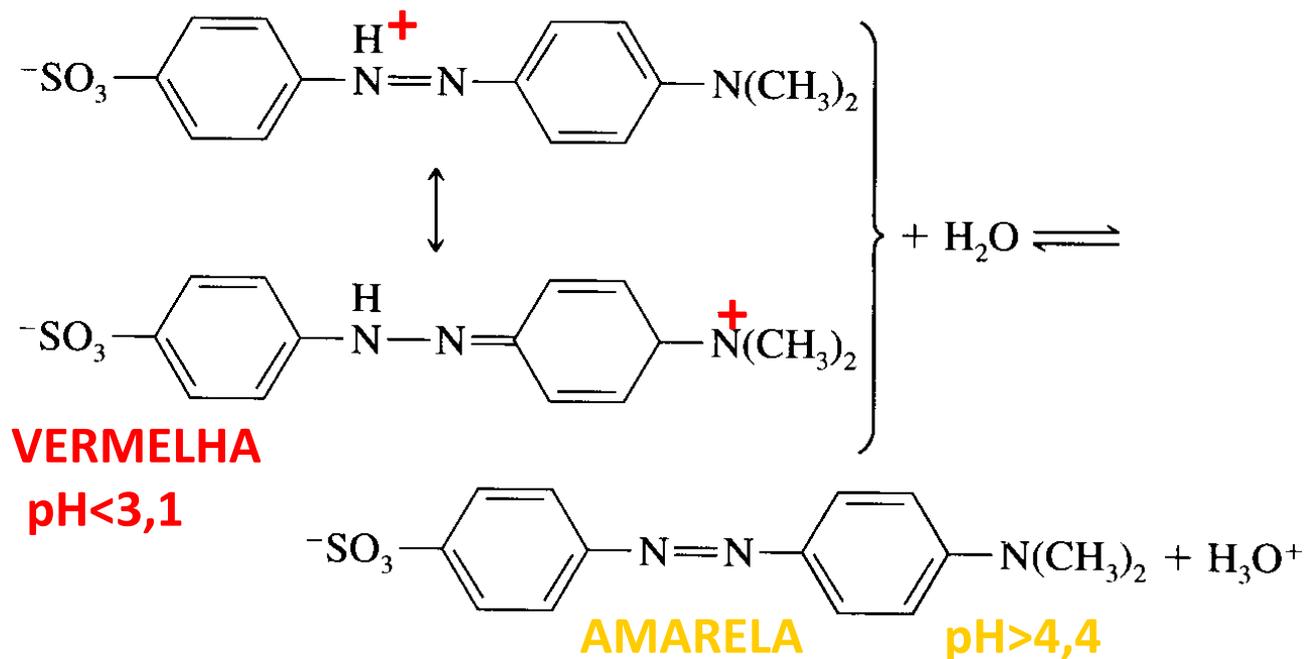
**AMARELA**  
**pH < 6,8**

**VERMELHA**  
**pH > 8,2**

# ESTRUTURA DOS CORANTES AZO



## ALARANJADO DE METILA



# INDICADORES ÁCIDO-BASE – *erros*

---

## 2 TIPOS DE ERROS:

### SISTEMÁTICO

Viragem do indicador difere do pH do ponto de equivalência.

### ALEATÓRIO

Relacionado com a habilidade limitada do olho em distinguir de forma reprodutível a cor do indicador.

- magnitude deste erro depende da variação de pH por mL de reagente no ponto de equivalência, na concentração do indicador e na sensibilidade do olho para distinguir as duas cores do indicador
  - uso de uma solução padrão para referência de cor tende a minimizar este erro
-

# INDICADORES ÁCIDO-BASE – *variáveis*

---

## *que influenciam o comportamento*

- o intervalo de pH no qual o indicador exibe a viragem é influenciado pela **temperatura**, **força iônica** do meio e pela presença de **solventes orgânicos** e **partículas coloidais**
- alguns destes efeitos, particularmente os dois últimos, podem ocasionar um deslocamento de uma ou mais unidades de pH no intervalo de viragem

---

# CURVAS DE TITULAÇÃO

MÓDULO B

# CURVAS DE TITULAÇÃO – *ácidos fortes*

---

Numa solução de ácido forte as fontes de íons hidrônio são:

**1. Dissociação do ácido:  $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ ,  $K_a$  (???)**

**2. Dissociação da água:  $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ,  $K_w$**

$$pK_w = pH + pOH; \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C, } pK_w = 14$$

- em geral, a contribuição do ácido é maior que a da água
- por exemplo, em soluções de HCl  $> 10^{-6}$  mol/L, a concentração hidrogeniônica é:

$$[H_3O^+] = C_{HCl} + [OH^-] \approx C_{HCl}$$

Analogamente, para uma base forte como hidróxido de sódio:

$$[OH^-] = C_{NaOH} + [H_3O^+] \approx C_{NaOH}$$

# TITULAÇÃO – *ácido forte com base forte*

---

Reação de neutralização:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Para construir uma curva de titulação, 4 tipos de cálculo são necessários:

- **ponto inicial:** pH calculado pela concentração analítica do ácido
- **antes do ponto de equivalência:** pH calculado pela concentração de ácido não reagido (excesso de ácido)
- **no ponto de equivalência:** a solução é neutra, **pH = 7,00**
- **após o ponto de equivalência:** excesso de base

# TITULAÇÃO – ácido forte com base forte

## EXEMPLO 1

Construir a curva de titulação para a reação de 50,00 mL de HCl 0,0500 mol/L com NaOH 0,100 mol/L.

Localizar o ponto de equivalência:

$$V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}$$

$$50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mol/L} = 0,100 \text{ mol/L} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 25,00 \text{ mL}$$

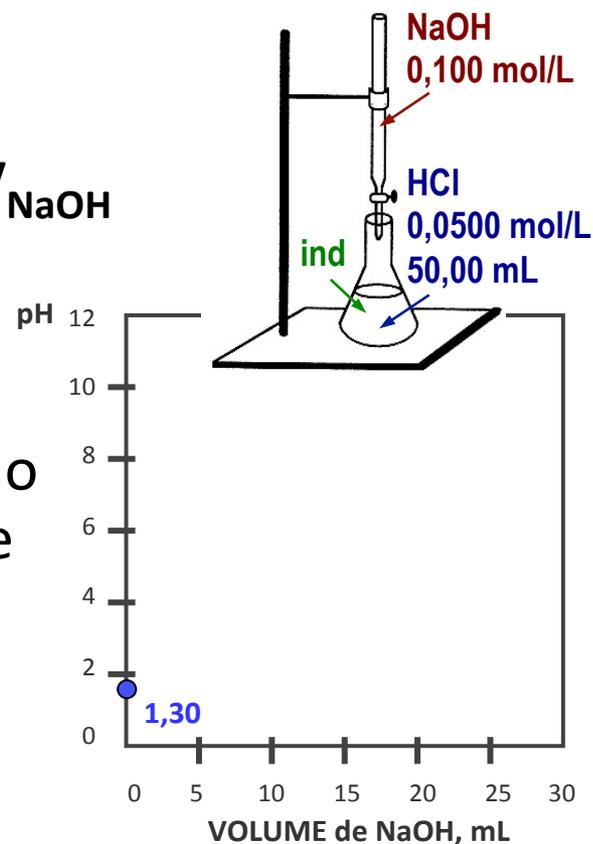
Ponto inicial:

• a solução é  $5,00 \times 10^{-2}$  mol/L em HCl; como HCl é um ácido forte e está completamente dissociado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(5,00 \times 10^{-2})$$

$$\text{pH} = 1,30$$



# TITULAÇÃO – ácido forte com base forte

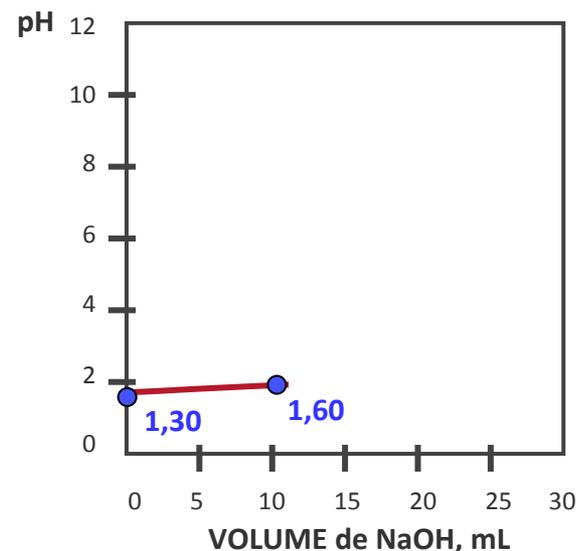
## EXEMPLO cont.

Após a adição de 10,00 mL de NaOH: *excesso de ácido*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL} - 10,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{50,00 \text{ mL} + 10,00 \text{ mL}}$$
$$= 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log (2,50 \times 10^{-2})$$

$$\text{pH} = 1,60$$



# TITULAÇÃO – ácido forte com base forte

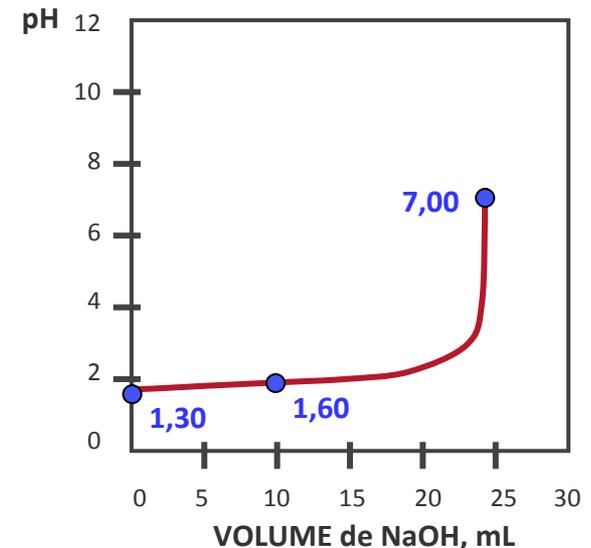
## EXEMPLO cont.

Após a adição de 25,00 mL de NaOH: *ponto de equivalência*

- no ponto de equivalência, a solução não contém nem excesso de HCl nem excesso de NaOH
- os íons hidrônio provém da dissociação da água

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1,00 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7,00$$



# TITULAÇÃO – ácido forte com base forte

## EXEMPLO cont.

Após a adição de 25,10 mL de NaOH: *excesso de base*

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{25,10 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL}}{50,00 \text{ mL} + 25,10 \text{ mL}}$$
$$= 1,33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

• como  $[\text{OH}^-]$  proveniente da dissociação da água é negligível:

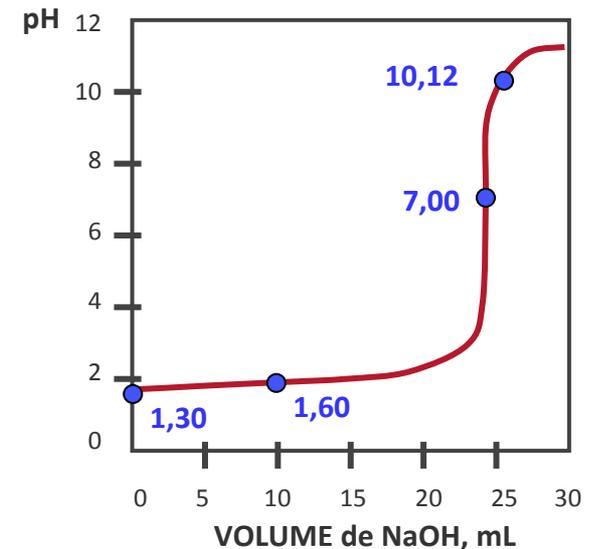
$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(1,33 \times 10^{-4}) = 3,88$$

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

$$\text{pH} = 14 - 3,88$$

$$\text{pH} = 10,12$$



# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

## CURVA A:

50,00 mL HCl 0,0500 mol/L  
com NaOH 0,100 mol/L

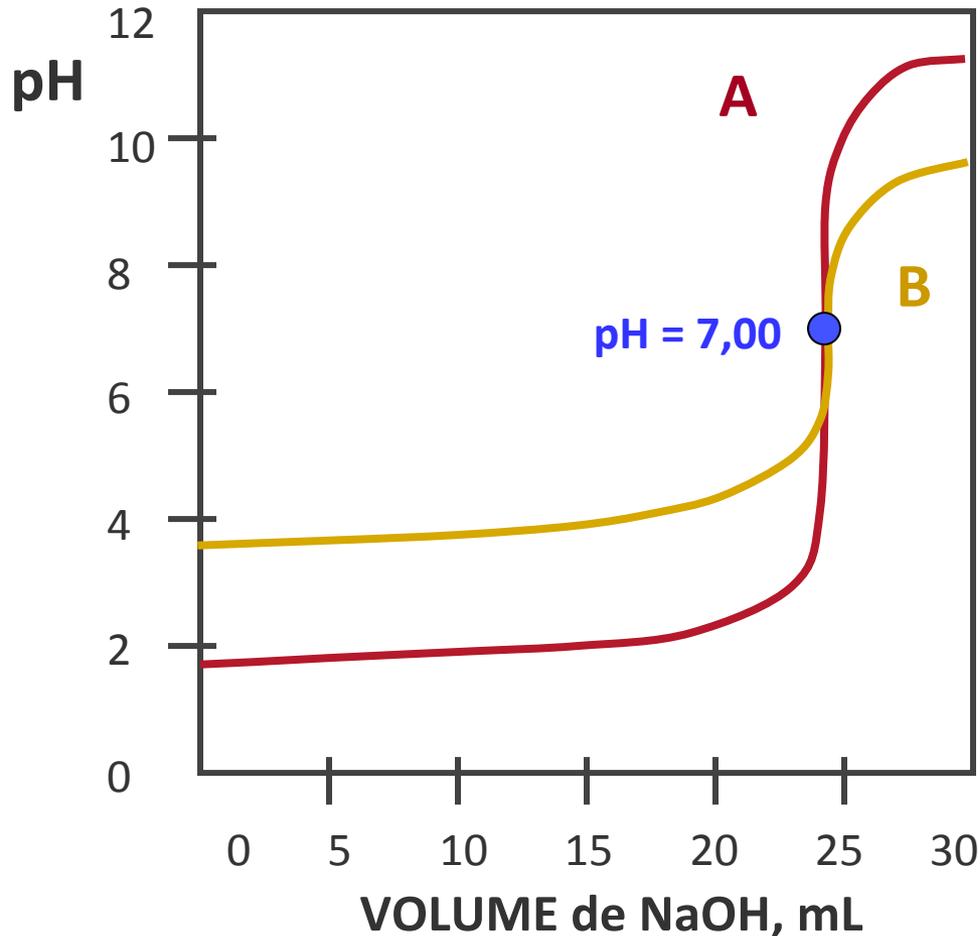
- variação de pH no p.e. é grande

## CURVA B:

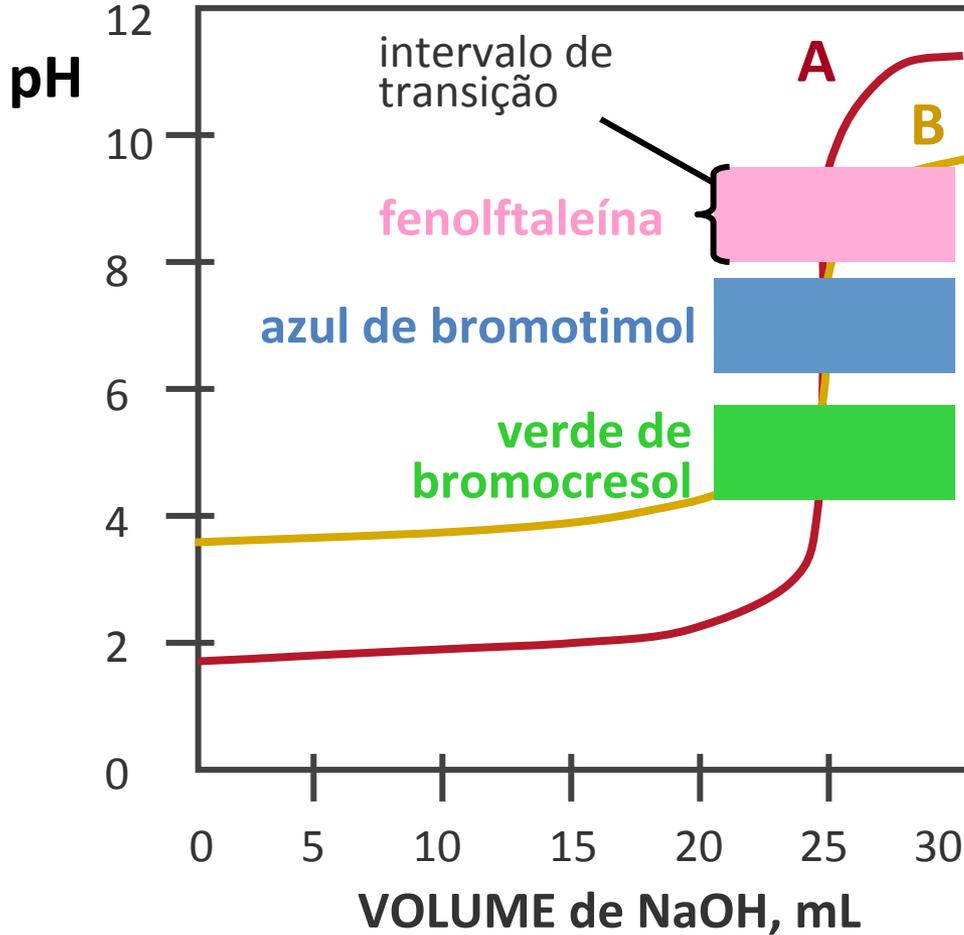
50,00 mL HCl 0,000500  
mol/L com NaOH 0,00100  
mol/L

- variação de pH no p.e. é menos pronunciada, mas a simetria é mantida

reagentes  
diluídos 100x  
↓



# ESCOLHA DO INDICADOR



## CURVA A

- escolha do indicador não é crítica

## CURVA B

- verde de bromocresol é inadequado pois “vira” com a adição de ~5 mL de base
- fenolftaleína vira com ~2,5 mL
- azul de bromotimol é adequado

# CURVAS DE TITULAÇÃO – *bases fortes*

---

Curva de titulação é deduzida de forma semelhante à curva de ácido forte titulado com base forte.



# TITULAÇÃO – *base forte com ácido forte*

## EXEMPLO 2

Calcule o pH durante titulação de 50,00 mL de NaOH 0,0500 mol/L com HCl 0,100 mol/L, após a adição dos seguintes volumes:

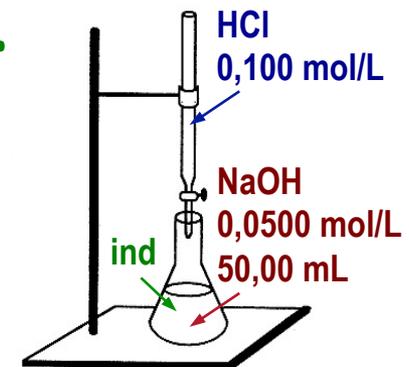
(a) 24,50 mL, (b) 25,00 mL e (c) 25,50 mL.

Localizar o ponto de equivalência:

$$V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}}$$

$$50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mol/L} = 0,100 \text{ mol/L} \times V_{\text{HCl}}$$

$$V_{\text{HCl}} = 25,00 \text{ mL}$$



# TITULAÇÃO – *base forte com ácido forte*

## EXEMPLO cont.

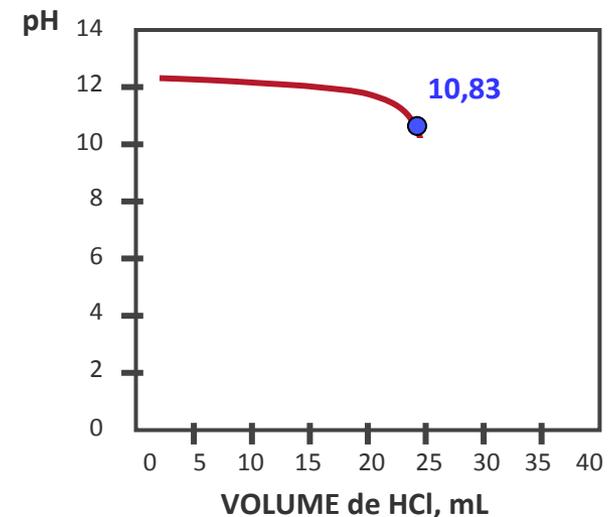
a) 24, 50 mL: *excesso de base*

$$[\text{OH}^-] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL} - 24,50 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{50,00 \text{ mL} + 24,50 \text{ mL}}$$
$$= 6,71 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log (6,71 \times 10^{-4}) = 3,17$$

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

$$\text{pH} = 10,83$$



# TITULAÇÃO – *base forte com ácido forte*

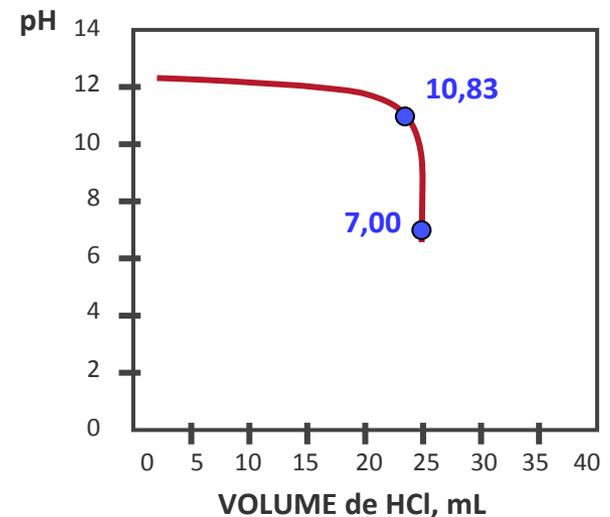
## *EXEMPLO cont.*

**b) 25,00 mL: *ponto de equivalência***

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1,00 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(1,00 \times 10^{-7})$$

$$\text{pH} = 7,00$$



# TITULAÇÃO – base forte com ácido forte

*EXEMPLO cont.*

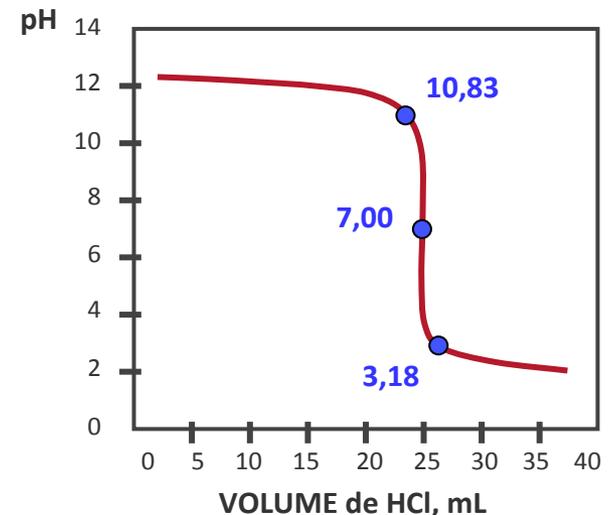
**c) 25,50 mL: excesso de ácido**

$$C_{\text{HCl}} = \frac{25,50 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL}}{50,00 \text{ mL} + 25,50 \text{ mL}}$$
$$= 6,62 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

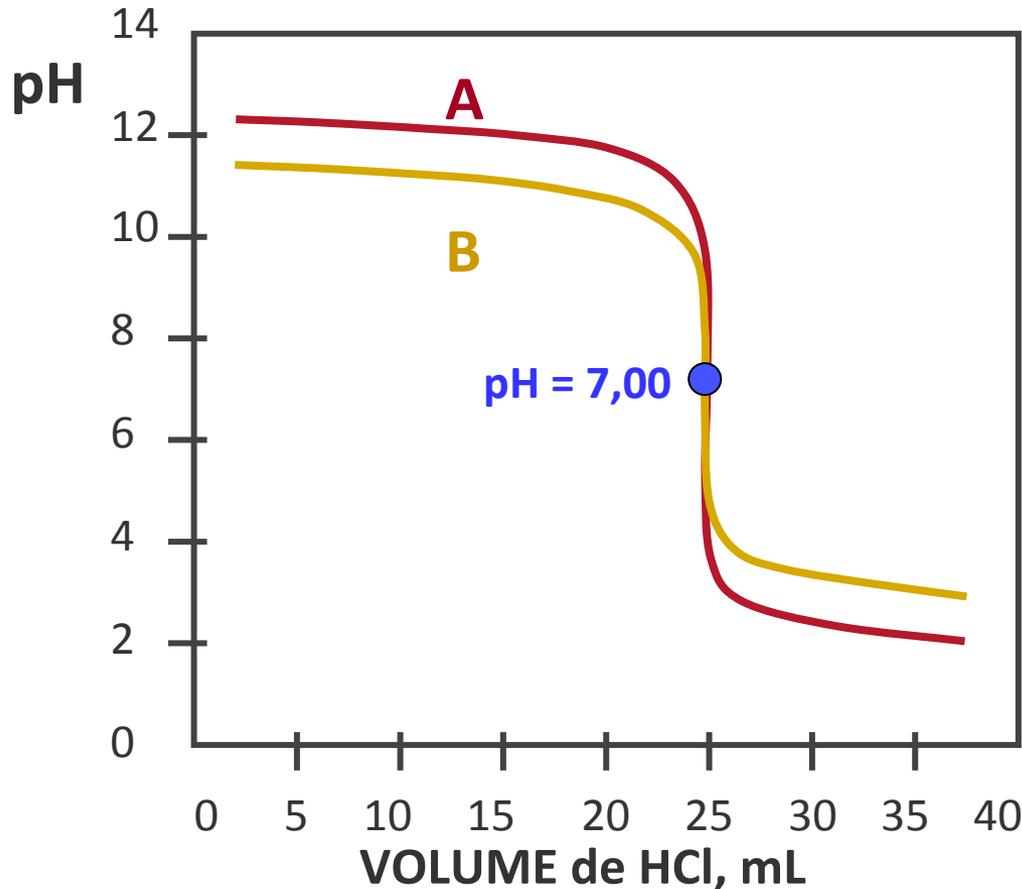
$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log (6,62 \times 10^{-4}) = 3,18$$

$$\text{pH} = 3,18$$



# CURVA DE TITULAÇÃO – *NaOH com HCl*



## **CURVA A:**

50,00 mL NaOH 0,0500 mol/L com HCl 0,100 mol/L

- variação de pH no p.e. é grande

## **CURVA B:**

50,00 mL NaOH 0,00500 mol/L com HCl 0,0100 mol/L

- variação de pH no p.e. é menos pronunciada; simetria mantida

reagentes diluídos 100x  
↓

# ERRO DA TITULAÇÃO

---

$$\text{erro da titulação} = \frac{V_{pf} - V_{pe}}{V_{pe}}$$

# EXEMPLO 3

$$\text{erro} = \frac{V_{pf} - V_{pe}}{V_{pe}}$$

50,00 mL de HCl 0,100 mol/L são titulados com NaOH 0,100 mol/L e **vermelho de metila** é usado como indicador. Calcule o erro da titulação admitindo-se pH=5 no ponto final.

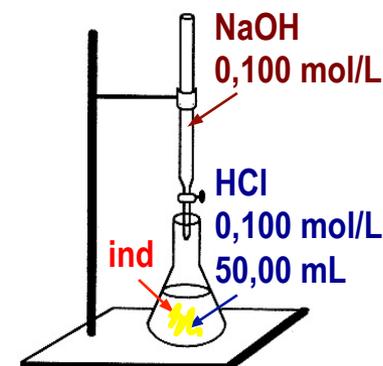
pH = 5: antes do p.e., pois  $\text{pH}_{pe} = 7$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} - V_{pf} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{50,00 + V_{pf}}$$
$$= 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$V_{pf} = 49,99 \text{ mL}$$

$$V_{pe} = 50,00 \text{ mL}$$

$$\text{erro} = \frac{49,99 - 50,00}{50,00} \times 100 = -0,02 \%$$



# EXEMPLO 4

$$\text{erro} = \frac{V_{pf} - V_{pe}}{V_{pe}}$$

50,00 mL de HCl 0,100 mol/L são titulados com NaOH 0,100 mol/L e **fenolftaleína** é usada como indicador. Calcule o erro da titulação admitindo-se pH=9 no ponto final.

pH = 9 (pOH = 5): após o p.e., pois  $\text{pH}_{pe} = 7$

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{pf} \times 0,100 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{50,00 + V_{pf}}$$
$$= 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$V_{pf} = 50,01 \text{ mL}$$

$$V_{pe} = 50,00 \text{ mL}$$

$$\text{erro} = \frac{50,01 - 50,00}{50,00} \times 100 = +0,02 \%$$



# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

## EXEMPLO 5

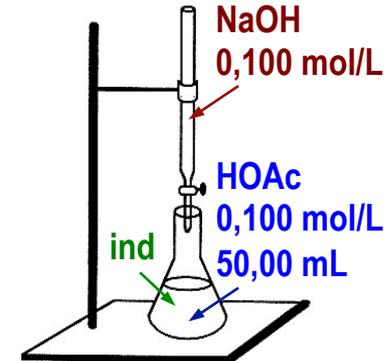
Construir a curva de titulação de 50,00 mL de HOAc 0,100 mol/L ( $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ ) com NaOH 0,100 mol/L.

pH inicial:



$$K_a = \frac{[\text{OAc}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}]}$$

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



- os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  produzidos pela dissociação do ácido suprimem a dissociação da água ( $K_a \gg K_w$ )

Portanto:  $[\text{OAc}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$

# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

---

## EXEMPLO cont.

A soma da concentração molar de ácido e base conjugada deve ser igual à concentração analítica do ácido:

$$C_{\text{HOAc}} = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-]$$

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

$$K_a = \frac{[\text{OAc}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a [\text{HOAc}] = K_a (C_{\text{HOAc}} - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{HOAc}} = 0$$

equação quadrática

# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

---

*EXEMPLO cont.*

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{HOAc}} = 0$$

Solução:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4 K_a C_{\text{HOAc}}}}{2}$$

# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

## EXEMPLO cont.

Alternativamente:

- **simplificação:** dissociação do ácido não muda significativamente a concentração de HOAc

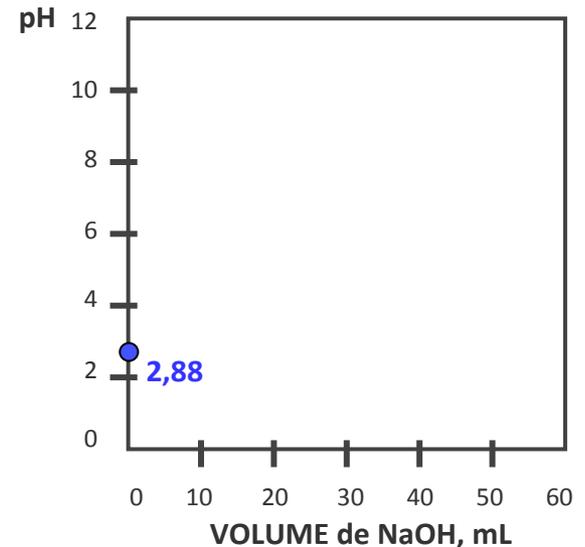
$C_{\text{HOAc}} \cong [\text{HOAc}]$  (ou  $C_{\text{HOAc}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ , conforme discutido na aula de equilíbrio químico)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a [\text{HOAc}] = K_a C_{\text{HOAc}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HOAc}}}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{(1,75 \times 10^{-5} \times 0,100)} \\ &= 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \checkmark \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 2,88$$



# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

## EXEMPLO cont.

Após a adição de 10,00 mL: *solução está tamponada*

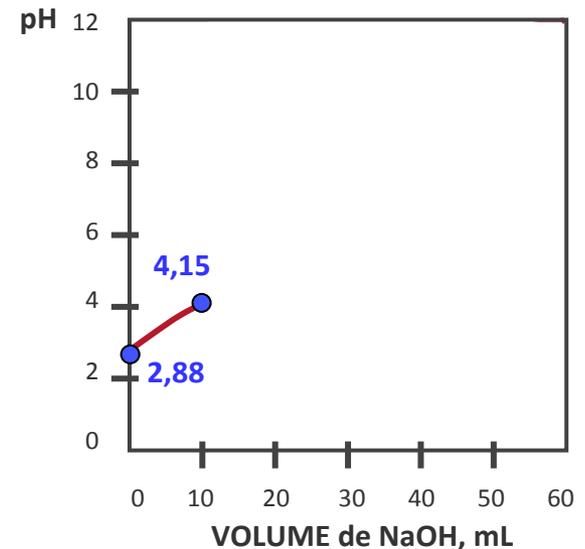
$$C_{\text{HOAc}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} - 10,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{60,00 \text{ mL}}$$
$$= 4/60$$

$$C_{\text{NaOAc}} = \frac{10,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{60,00 \text{ mL}}$$
$$= 1/60$$

$$K_a = \frac{[\text{OAc}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] 1/60}{4/60}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 4,15$$



# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

---

## EXEMPLO cont.

Após a adição de 25,00 mL: solução está tamponada;  
metade do volume do ponto de equivalência

$$C_{\text{HOAc}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/L} - 25,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{75,00 \text{ mL}}$$
$$= 2,5/75$$

$$C_{\text{NaOAc}} = \frac{25,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{75,00 \text{ mL}}$$
$$= 2,5/75$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] 2,5/75}{2,5/75} = K_a = 1,75 \times 10^{-5}$$

# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

## EXEMPLO cont.

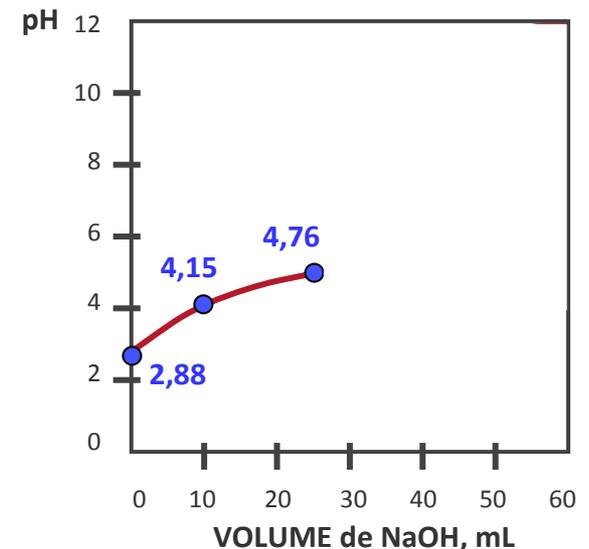
Na metade do volume do ponto de equivalência:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,76$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

a capacidade do tampão é máxima!!!



# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

## EXEMPLO cont.

Após adição de 50,00 mL: ponto de equivalência;  
“todo” ácido foi convertido a acetato!

$$[\text{OH}^-] = [\text{HOAc}]$$



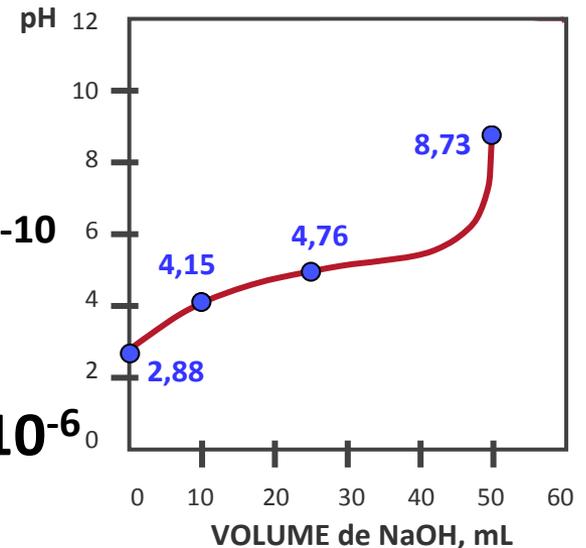
$$[\text{OAc}^-] = C_{\text{OAc}^-} - [\text{OH}^-] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{100 \text{ mL}} - [\text{OH}^-]$$

$$\approx 0,0500$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0500} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,71 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(0,0500 \times 5,71 \times 10^{-10})} = 5,35 \times 10^{-6}$$

**pH = 8,73** a solução é básica!!!!



# TITULAÇÃO – ácido fraco com base forte

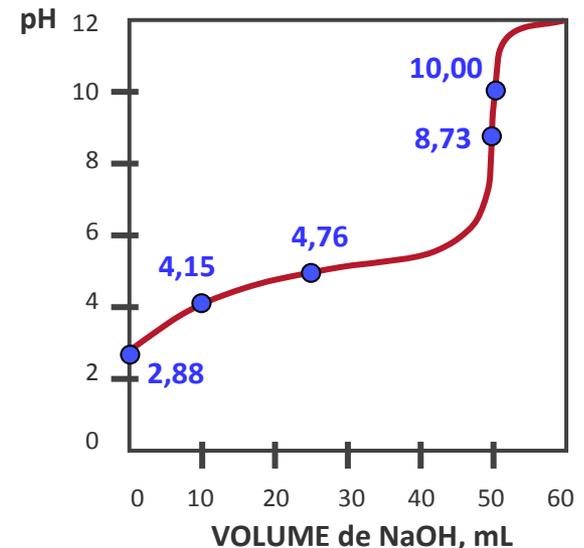
## EXEMPLO cont.

Após a adição de 50,10 mL: *excesso de base suprime hidrólise do acetato!*

$$[\text{OH}^-] \cong C_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{50,10 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{100,10 \text{ mL}}$$
$$= 9,99 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 10,00$$



# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

## CURVA A:

0,100 mol/L HOAc com

0,100 mol/L NaOH

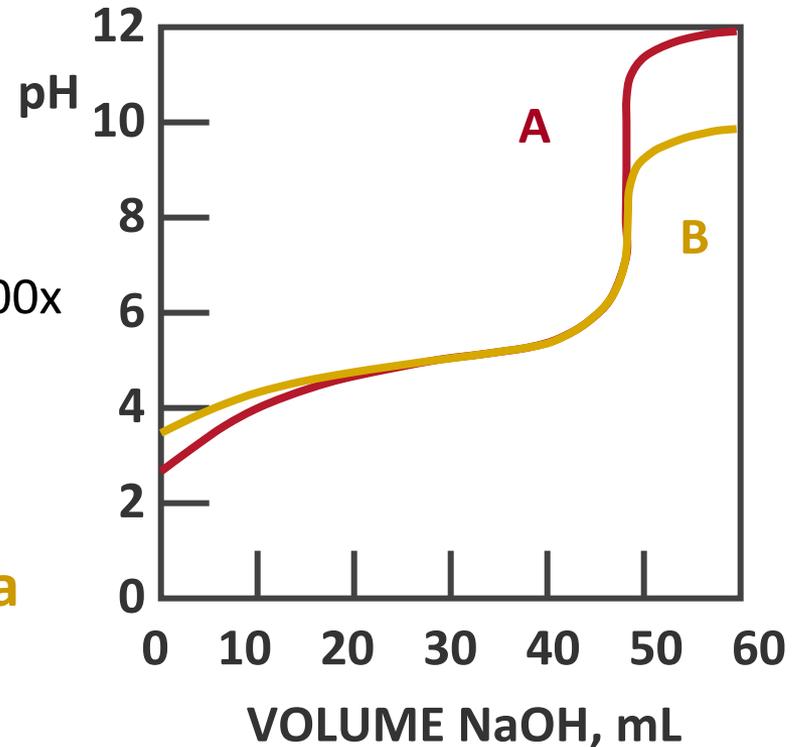
## CURVA B:

0,00100 mol/L HOAc com

0,00100 mol/L NaOH;

- aproximações não são válidas, a equação quadrática deve ser resolvida

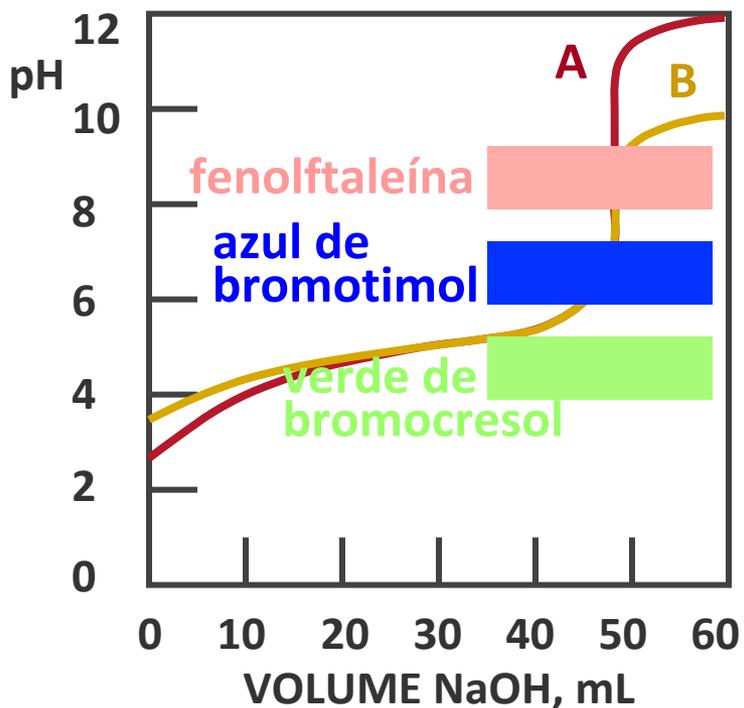
reagentes  
diluídos 100x



- no início da curva, os valores de pH são maiores e o pH no ponto de equivalência é menor para as soluções mais diluídas
- nos volumes intermediários de titulante, o pH praticamente não difere entre as duas curvas: ação tamponante

# ESCOLHA DO INDICADOR

A escolha de um indicador para titulações de ácidos fracos é mais limitada.



## CURVA A

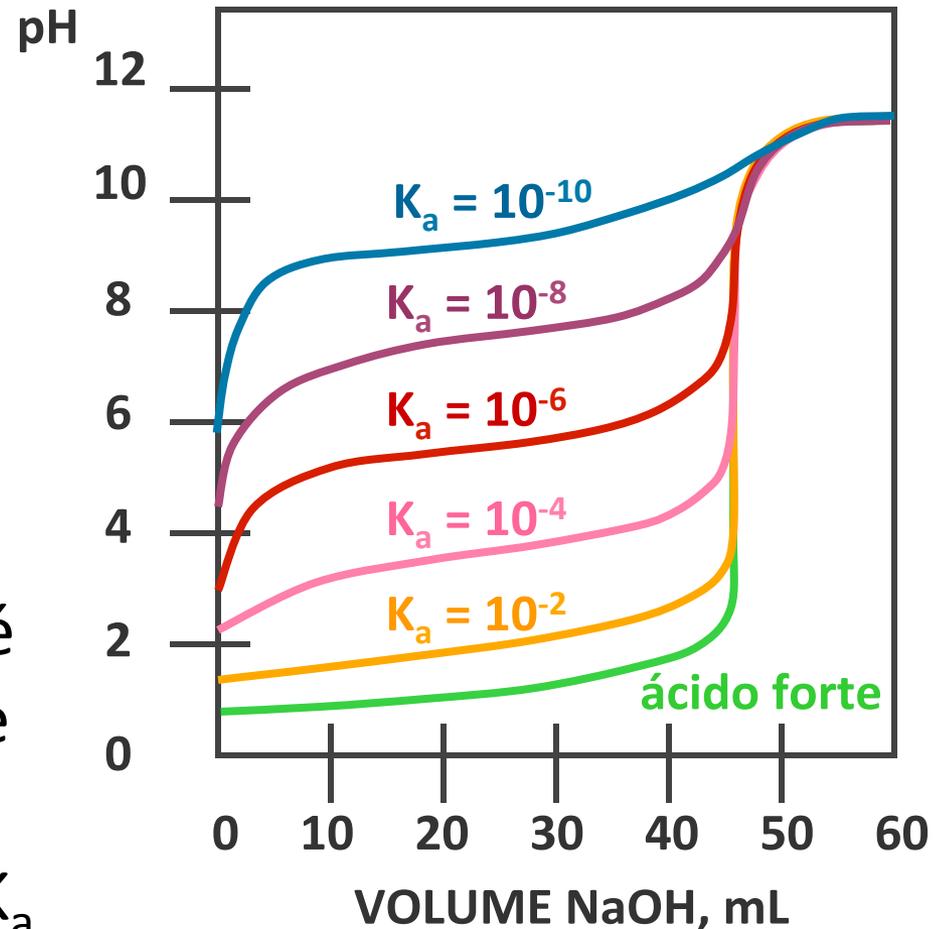
- O verde de bromocresol é totalmente inadequado.
- O azul de bromotimol também é insatisfatório, porque sua viragem ocorre 3 mL antes do ponto de equivalência.
- Fenolftaleína, cuja viragem é na região básica, promove um menor erro de titulação.

## CURVA B

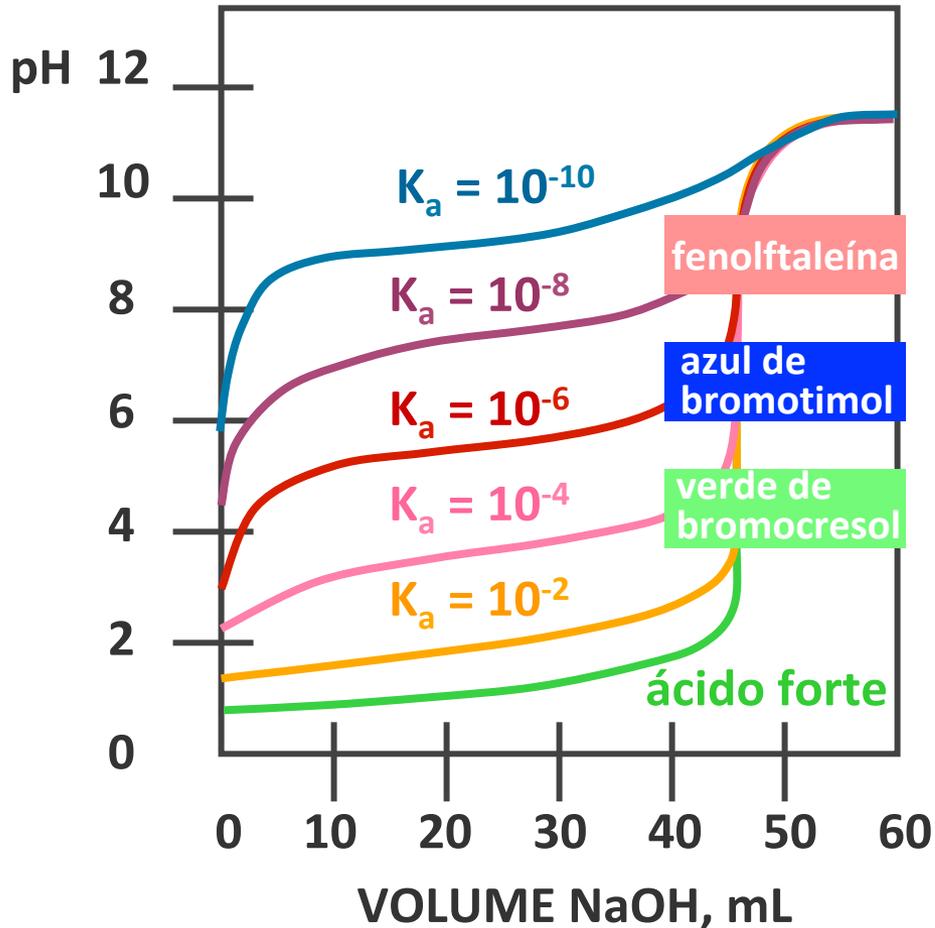
- A variação de pH no ponto de equivalência é tão pequena que o erro da titulação é significativo, seja qual for o indicador escolhido.
- O mais adequado seria um indicador com viragem intermediária entre a fenolftaleína e o azul de bromotimol.

# EFEITO DA MAGNITUDE DO $pK_a$

- A variação de pH nas imediações do ponto de equivalência se torna menor quando a força do ácido diminui.
- O ponto de equivalência é deslocado para valores de pH maiores, solução mais alcalina, a medida que o  $K_a$  diminui ( $pK_a$  aumenta).



# ESCOLHA DO INDICADOR



- Problema se agrava quando a força do ácido diminui.
- Uma precisão de 2/1000 pode ser alcançada na titulação de uma solução 0,100 mol/L de um ácido com constante de dissociação de  $10^{-8}$ .
- Com soluções mais concentradas, ácidos mais fracos podem ser titulados com erros aceitáveis.

# TITULAÇÃO – *base fraca com ácido forte*

## EXEMPLO 6

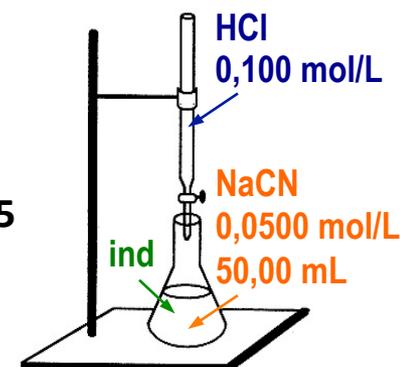
Uma alíquota de 50,00 mL de NaCN 0,0500 mol/L é titulada com 0,100 mol/L HCl. Calcule o pH após a adição de:

a) 0,00 mL

Reação de neutralização:



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,61 \times 10^{-5}$$



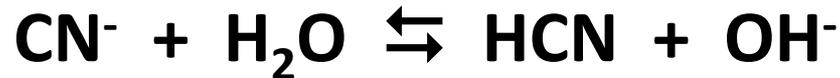
$$[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$$

$$[\text{CN}^-] = C_{\text{NaCN}} - [\text{OH}^-] \cong C_{\text{NaCN}} = 0,0500 \text{ mol/L}$$

*Obs. usar  $K_b$  para cálculo do pH!*

# TITULAÇÃO – *base fraca com ácido forte*

## EXEMPLO cont.

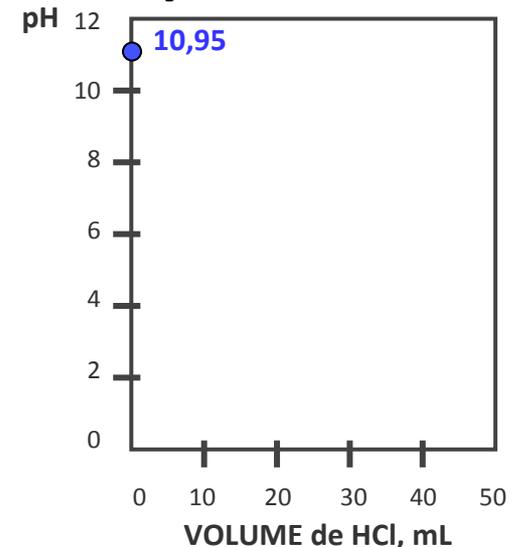


$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]} = 1,61 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{(K_b C_{\text{NaCN}})} = \sqrt{(1,61 \times 10^{-5} \times 0,0500)} \\ &= 8,98 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \checkmark \end{aligned}$$

*aprox. válida!*

$$\text{pH} = 10,95$$



*Obs. usar  $K_b$  para cálculo do pH!*

# TITULAÇÃO – base fraca com ácido forte

**EXEMPLO cont.**  $\text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$

**b) 10,00 mL: solução tamponada**

$$C_{\text{NaCN}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL} - 10,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{60,00 \text{ mL}}$$

$$= 1,5/60$$

$$10,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}$$

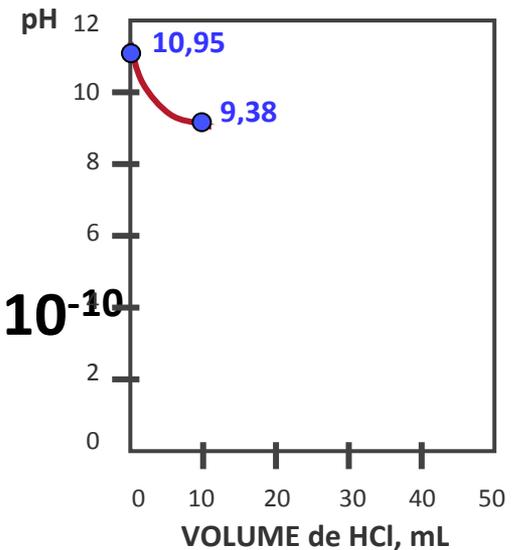
$$C_{\text{HCN}} = \frac{10,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{60,00 \text{ mL}}$$

$$= 1,0/60$$

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{1,5/60 [\text{H}_3\text{O}^+]}{1,0/60} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,13 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 9,38$$



**Obs. usar reação de neutralização p cálculos estequiométricos; usar  $K_a$  p cálculo do pH!**

# TITULAÇÃO – *base fraca com ácido forte*



**c) 25,00 mL: *ponto de equivalência***

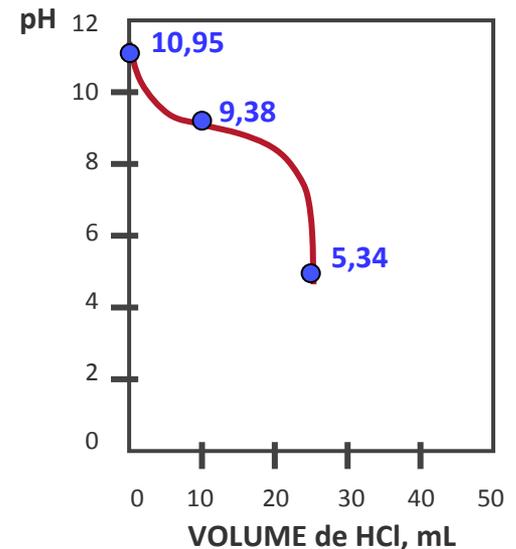
$$C_{\text{HCN}} = \frac{25,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{75,00} = 0,0333 \text{ mmol/mL}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_a C_{\text{HCN}}} = \sqrt{(6,2 \times 10^{-10} \times 0,0333)} \\ &= 4,55 \times 10^{-6} \quad \checkmark \end{aligned}$$

*aprox. válida!*

**pH = 5,34**

**a solução é ácida!!!!**



# TITULAÇÃO – *base fraca com ácido forte*

## EXEMPLO cont.

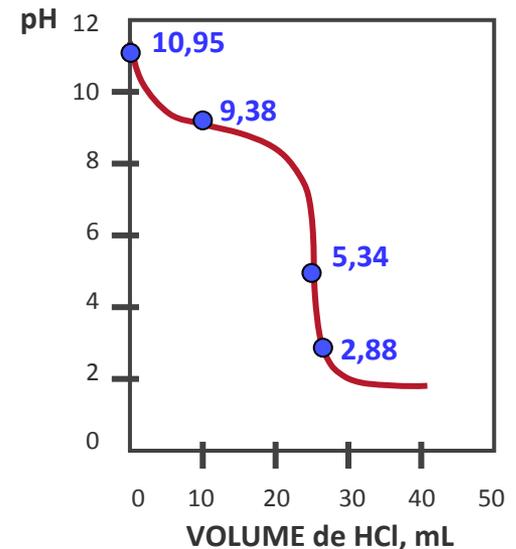
d) 26,00 mL: *excesso de ácido suprime a dissociação do HCN*

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{26,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mmol/mL}}{76,00 \text{ mL}}$$

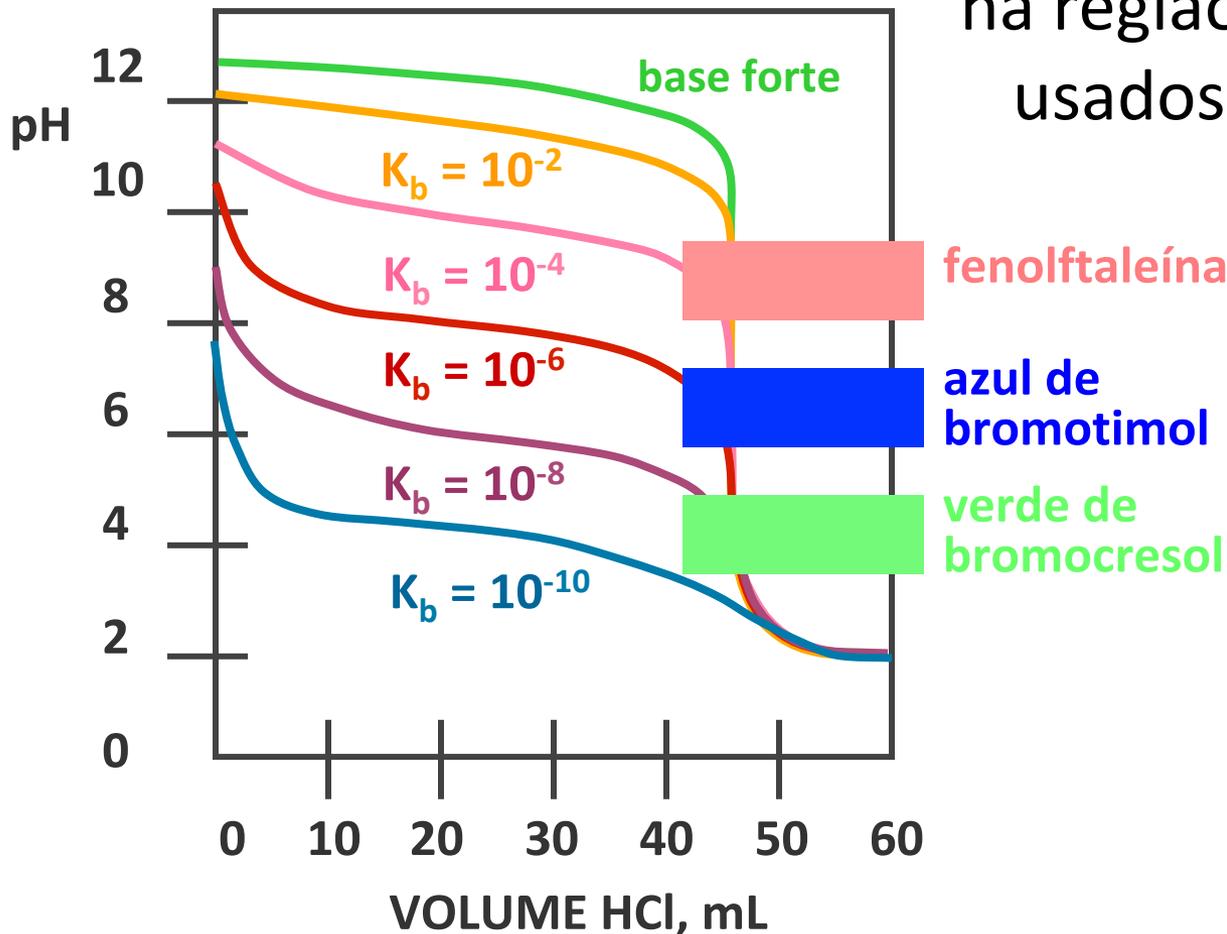
$$= 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

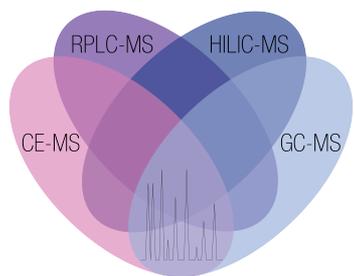
$$\text{pH} = 2,88$$



# EFEITO DA FORÇA DA BASE

- Indicadores com transição na região ácida devem ser usados nas titulações de bases fracas.





Centro de Estudos de  
Metabolômica em Multiplataforma



Instituto de Química  
Universidade de São Paulo