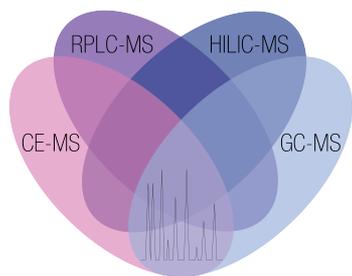

EQUILÍBRIOS & VOLUMETRIA

ÁCIDO-BASE III

Marina F.M.Tavares

marina.tavares@usp.br



EQUILÍBRIOS & VOLUMETRIA ÁCIDO-BASE - Parte III - *sumário*

G. CURVAS DE TITULAÇÃO DE ÁCIDOS POLIFUNCIONAIS

- ÁCIDO MALÊICO

H. CURVAS DE TITULAÇÃO DE BASES POLIFUNCIONAIS

- CARBONATO e MISTURAS

I. COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

- FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

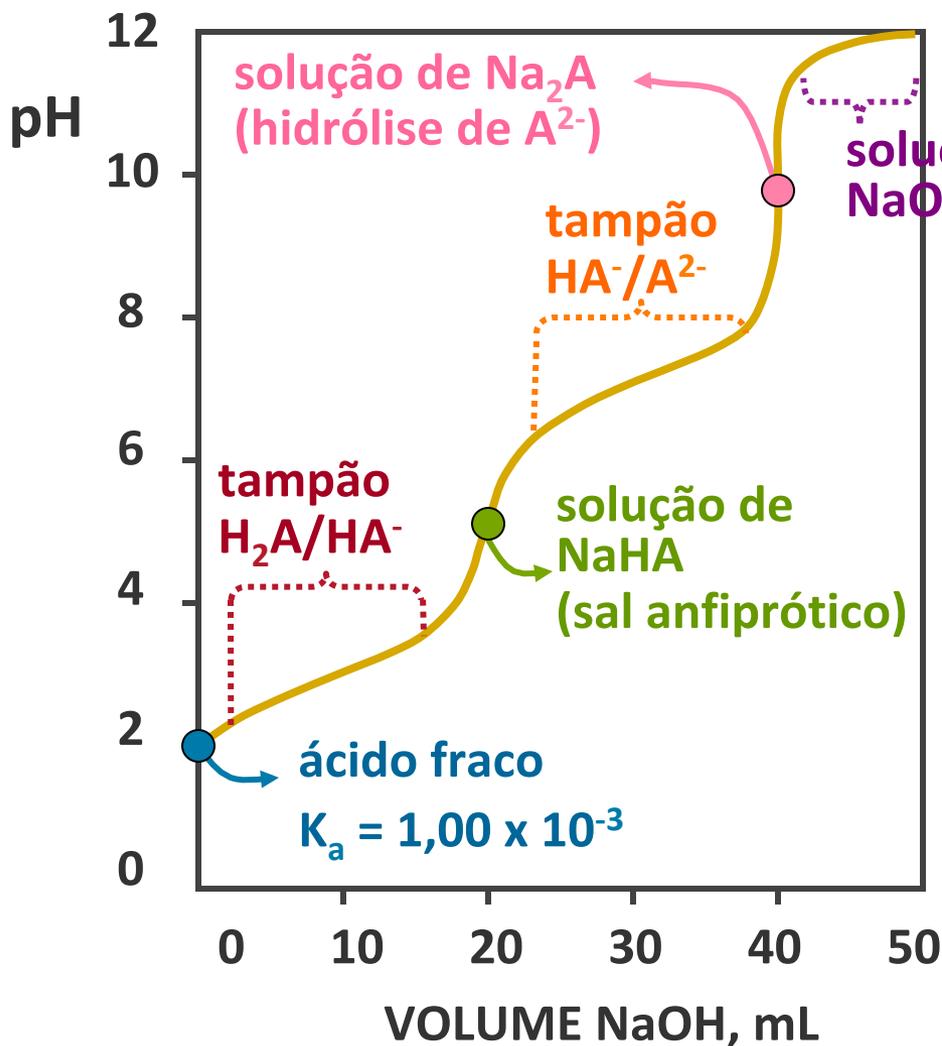
J. FORMAS DE REPRESENTAR A CURVA DE TITULAÇÃO

- GRÁFICOS α e pH *versus* VOLUME
- GRÁFICOS α *versus* pH
- GRÁFICOS $\log C$ *versus* pH

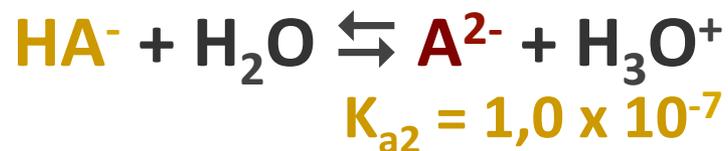
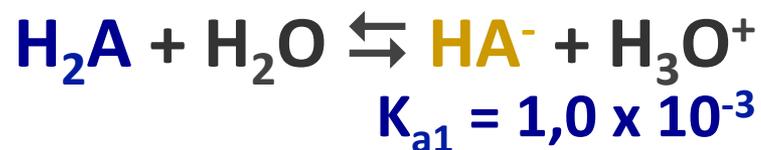
CURVAS DE TITULAÇÃO DE ÁCIDOS POLIFUNCIONAIS

MÓDULO G

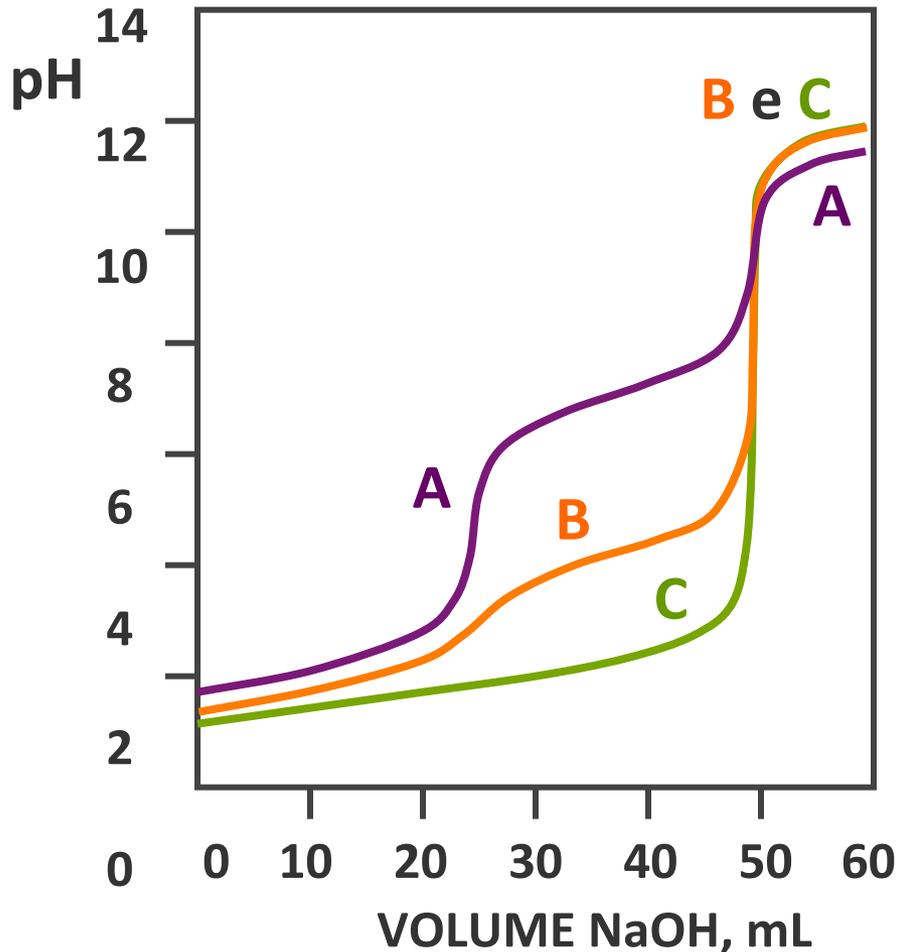
CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. polipróticos*



Titulação de 20,00 mL de H_2A 0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. polipróticos*



Titulação de 25,00 mL do ácido:

A. H_3PO_4 0,100 mol/L

B. **Ácido oxálico** 0,100 mol/L

C. H_2SO_4 0,100 mol/L

com NaOH 0,100 mol/L

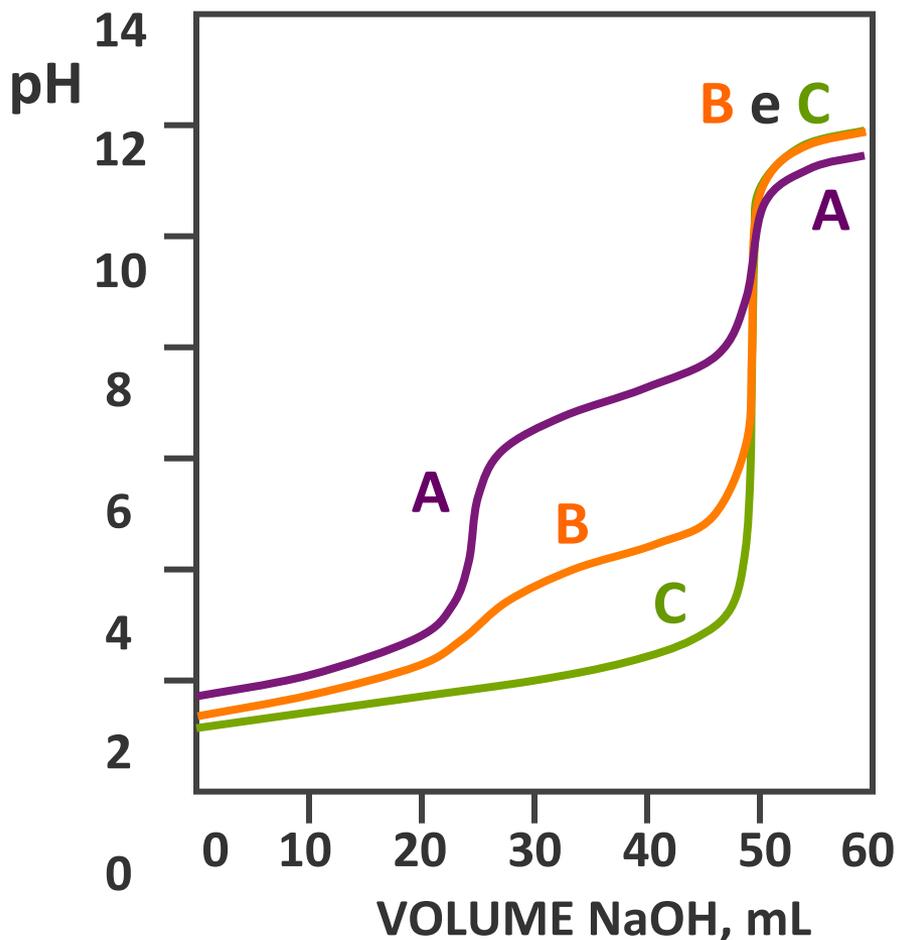
$$K_{a1} / K_{a2} > 10^4$$

p.e. individuais de uso prático

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. polipróticos*

$$K_{a1} / K_{a2} > 10^4$$

p.e. individuais de uso prático



A. H_3PO_4 $K_{a1}/K_{a2} \cong 10^5$; $K_{a2}/K_{a3} \cong 10^5$

- dois pontos de inflexão bem definidos; 3°. próton é muito fracamente dissociado ($K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$); não é possível titular o 3°. próton.

B. Ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) $K_{a1}/K_{a2} \cong 10^3$

- 1°. p.e. é mal definido para uso prático com indicador visual; 2°. p.e. propicia menor erro ($K_{a1} = 5,60 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5,42 \times 10^{-5}$).

C. H_2SO_4

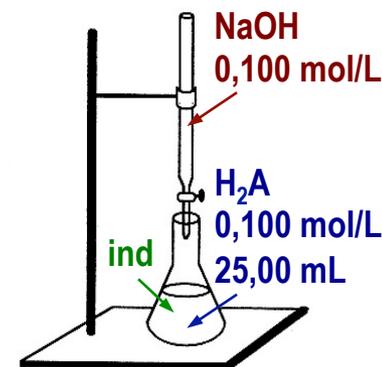
- 1°. próton se comporta com um ácido forte; 2°. próton, como um ácido moderadamente fraco ($K_{a2} = 1,02 \times 10^{-2}$); ponto final único correspondente à titulação de ambos os prótons.

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO 14

Construa a curva de titulação de 25,00 mL de ácido malêico (HCOOC-CH=CH-COOH) a 0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L

Ácido malêico é diprótico, H_2A :



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.



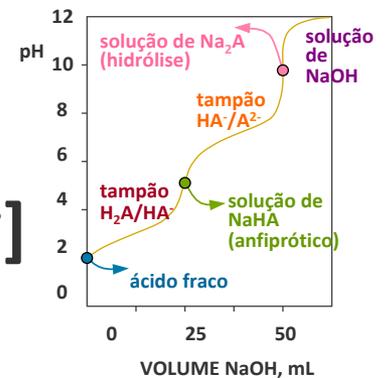
pH inicial: (*ácido fraco*); somente a primeira dissociação contribui apreciavelmente para o pH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{HA}^-]$$

Balanço de massas:

$$[\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] \cong 0,100$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{A}] &\cong 0,100 - [\text{HA}^-] \\ &= 0,100 - [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.



anterior $[\text{H}_2\text{A}] \cong 0,100 - [\text{HA}^-] = 0,100 - [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_{a1} = 1,3 \times 10^{-2} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,100 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,3 \times 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,3 \times 10^{-3} = 0$$

Resolvendo a equação quadrática:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,01 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1,52$$

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.

Primeira região tampão (H_2A/HA^-): adição de 5,00 mL de NaOH

$$C_{NaHA} \approx [HA^-] = \frac{5,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{(25,00 + 5,00) \text{ mL}} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_{H_2A} \approx [H_2A] = \frac{25,00 \times 0,100 - 5,00 \times 0,100}{25,00 + 5,00} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Substituindo esses valores diretamente na expressão de K_{a1} ,
obtém-se um valor errôneo:

$$[H_3O^+] = 5,19 \times 10^{-2} \quad \boxed{\times}$$

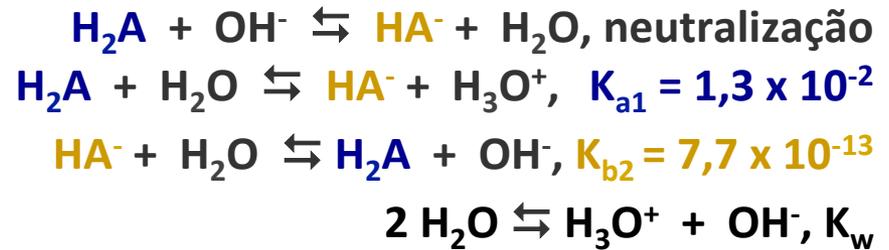
- a aproximação $[H_3O^+] \ll C_{H_2A}$ ou C_{HA^-} não é válida!!!!; todas as concs estão na **mma ordem de grandeza** (cálculo correto no próximo slide)

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.

Primeira região tampão

(H_2A/HA^-): adição de 5,00 mL de NaOH

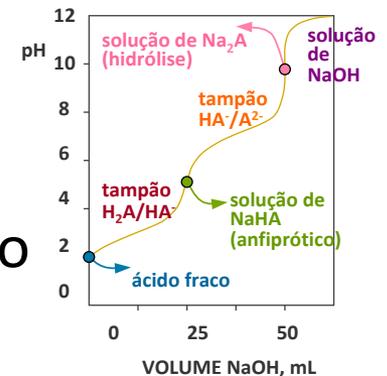


$$[HA^-] = C_{NaHA} + \overset{\text{do } K_{a1}}{[H_3O^+]} - \overset{\text{do } K_{b2}}{[OH^-]} = 1,67 \times 10^{-2} + [H_3O^+]$$

solução é ácida

$$[H_2A] = C_{H_2A} - \overset{\text{do } K_{a1}}{[H_3O^+]} + \overset{\text{do } K_{b2}}{[OH^-]} = 6,67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]$$

- usar expressão do K_{a1} para cálculo do pH
- não estamos considerando K_{a2} , apenas a dissociação de H_2A e a hidrólise da base conjugada, HA^-



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.



$$K_{a1} = 1,3 \times 10^{-2} = \frac{[\text{HA}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{(1,67 \times 10^{-2} + [\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{H}_3\text{O}^+]}{(6,67 \times 10^{-2} - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

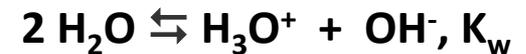
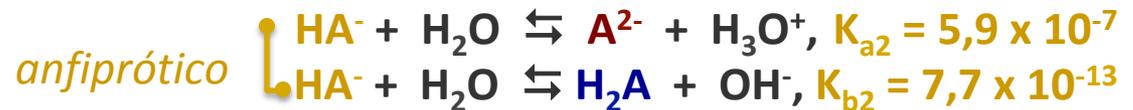
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (2,97 \times 10^{-2}) [\text{H}_3\text{O}^+] - 8,67 \times 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,81 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1,74$$

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.

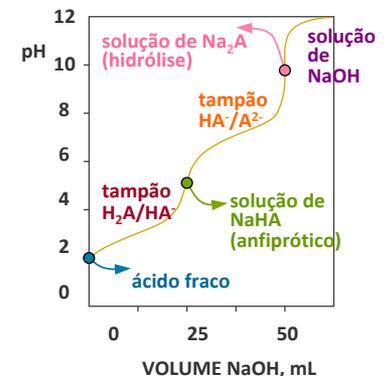


Primeiro ponto de equivalência: adição de 25,00 mL de NaOH
(sal anfiprótico)

$$C_{\text{NaHA}} \cong [\text{HA}^-] = \frac{25,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{(25,00 + 25,00) \text{ mL}} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- usar a expressão de sais anfipróticos para calcular o pH

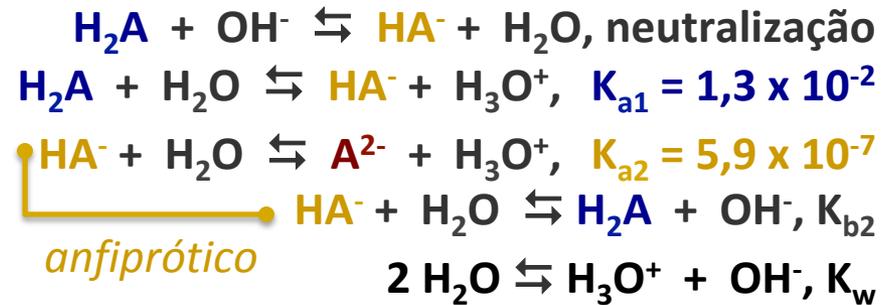
aqui a aproximação é válida: HA^- pouco dissocia e pouco hidroliza (veja magnitudes de K_{a2} e K_{b2})



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.

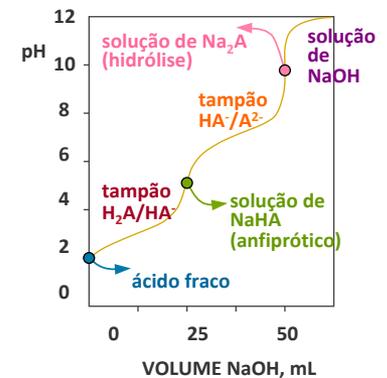
Primeiro ponto de equivalência: adição de 25,00 mL de NaOH



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}}}}$$

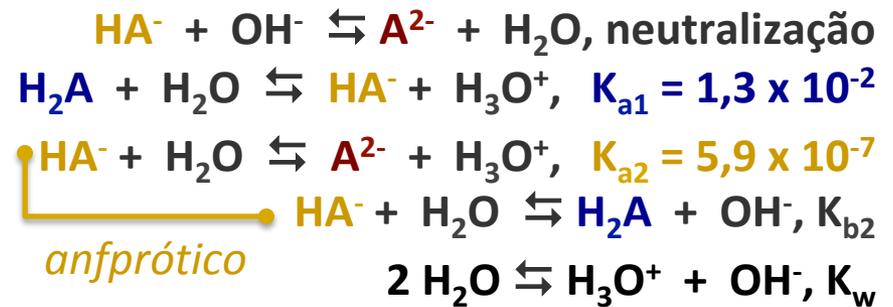
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{(5,9 \times 10^{-7}) (5,00 \times 10^{-2}) + 1,00 \times 10^{-14}}{1 + 5,00 \times 10^{-2} / 1,3 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,80 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,11$$



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.



Segunda região tampão (HA⁻/A²⁻): adição de 25,50 mL de NaOH

$$[\text{A}^{2-}] \cong C_{\text{Na}_2\text{A}} \cong \frac{(25,50 - 25,00) \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{(25,50 + 25,00) \text{ mL}} = \mathbf{0,050/50,50} \text{ mol/L}$$

ou $9,90 \times 10^{-4}$

$$[\text{HA}^-] \cong C_{\text{NaHA}} \cong \frac{(25,00 \times 0,100) - (25,50 - 25,00) \times 0,100}{(25,50 + 25,00) \text{ mL}} = \mathbf{2,45/50,50} \text{ mol/L}$$

ou $4,85 \times 10^{-2}$

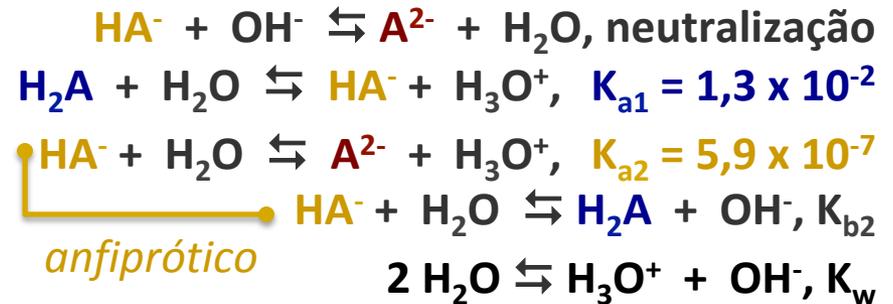
- usar expressão de K_{a2} para calcular o pH

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.

Segunda região tampão

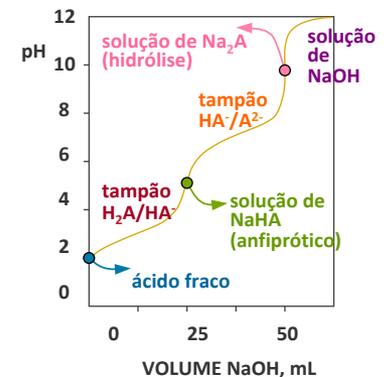
(HA^-/A^{2-}): adição de 25,50 mL de NaOH



$$K_{a2} = 5,9 \times 10^{-7} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]} = \frac{(0,050/50,50)[H_3O^+]}{2,45/50,50}$$

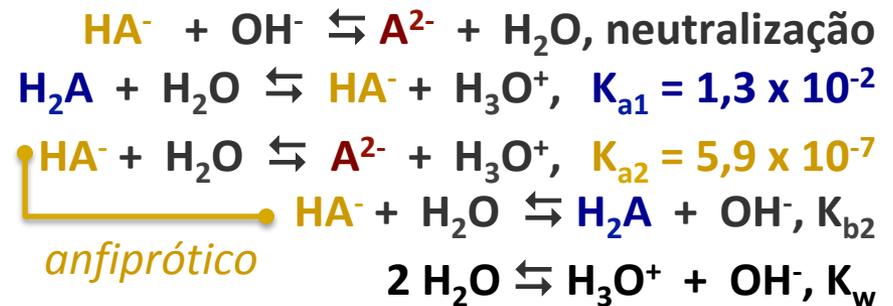
$[H_3O^+] = 2,89 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (de fato $< C_{HA^-}$ ou $C_{A^{2-}}$, por 2 ou 3 ordens, ou seja, aproximações válidas)

pH = 4,54



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

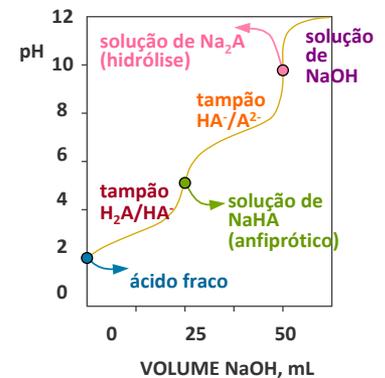
EXEMPLO cont.



Segundo ponto de equivalência: adição de 50,00 mL de NaOH
(hidrólise da base conjugada A^{2-})

$$[\text{A}^{2-}] \cong C_{\text{Na}_2\text{A}} \cong \frac{(50,00 - 25,00) \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{(25,00 + 50,00) \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

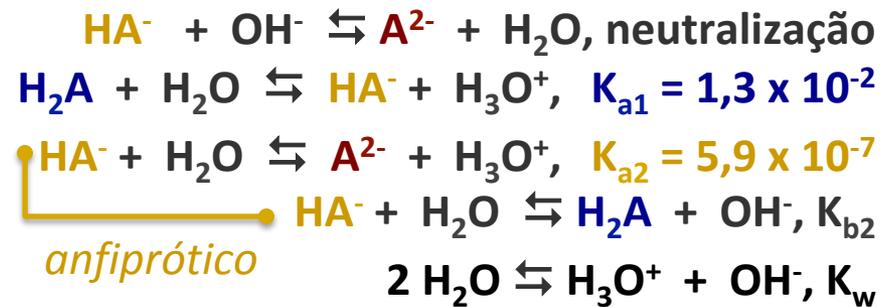
- usar expressão de hidrólise da base A^{2-} (K_{b1}) para calcular o pH



CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.

Segundo ponto de equivalência: adição de 50,00 mL de NaOH



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,9 \times 10^{-7}} = 1,69 \times 10^{-8} = \frac{[\text{HA}^-][\text{OH}^-]}{[\text{A}^{2-}]}$$

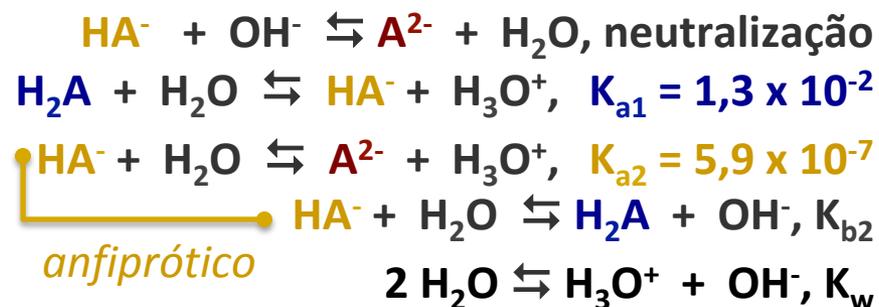
$$[\text{HA}^-] \cong [\text{OH}^-]$$

$$[\text{A}^{2-}] \cong 3,33 \times 10^{-2} - [\text{OH}^-]$$

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.

Segundo ponto de equivalência: adição de 50,00 mL de NaOH



$$K_{b1} = 1,69 \times 10^{-8} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{3,33 \times 10^{-2}}$$

$[\text{OH}^-] = 2,38 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, aproximação correta!!!

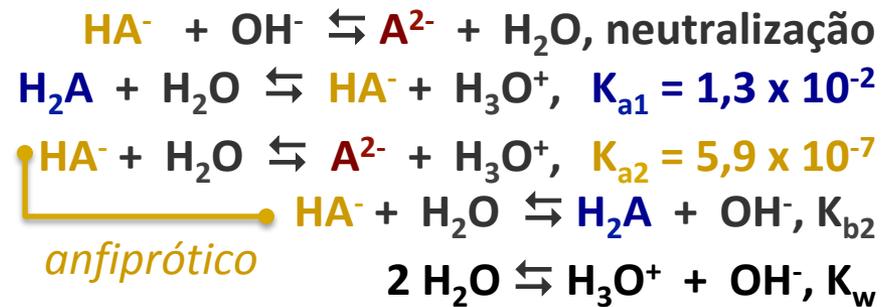
$$\text{pOH} = 4,62$$

$$\text{pH} = 14,00 - 4,62$$

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

CURVAS DE TITULAÇÃO – *ác. malêico*

EXEMPLO cont.



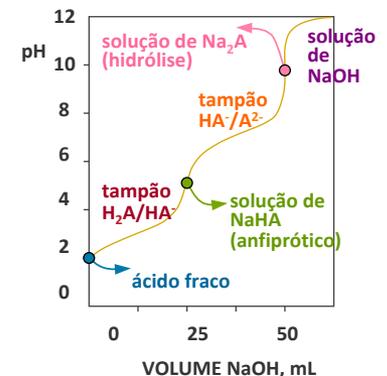
Após segundo ponto de equivalência: adição de 51,00 mL de NaOH (excesso de base forte)

$$[\text{OH}^-] = \frac{(51,00 - 50,00) \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}}{(25,00 + 51,00) \text{ mL}} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

$$\text{pH} = 14,00 - 2,88$$

$$\text{pH} = 11,12$$





CURVAS DE TITULAÇÃO DE BASES POLIFUNCIONAIS

MÓDULO H

CARBONATO – *titulação de misturas*

Misturas de carbonato, bicarbonato e hidróxido de sódio: apenas ***dois constituintes*** podem existir simultaneamente; o terceiro é eliminado.

Misturas de **NaOH** + **NaHCO₃** resultam na formação de **Na₂CO₃** até que um dos reagentes se esgote

- se **NaOH** for consumido: a solução irá conter **NaHCO₃** e **Na₂CO₃**
 - se **NaHCO₃** for consumido: a solução irá conter **NaOH** e **Na₂CO₃**
 - se qtdes equimolares de **NaOH** e **NaHCO₃** forem misturadas: o soluto principal resultante será **Na₂CO₃**
-

CARBONATO – *titulação de misturas*

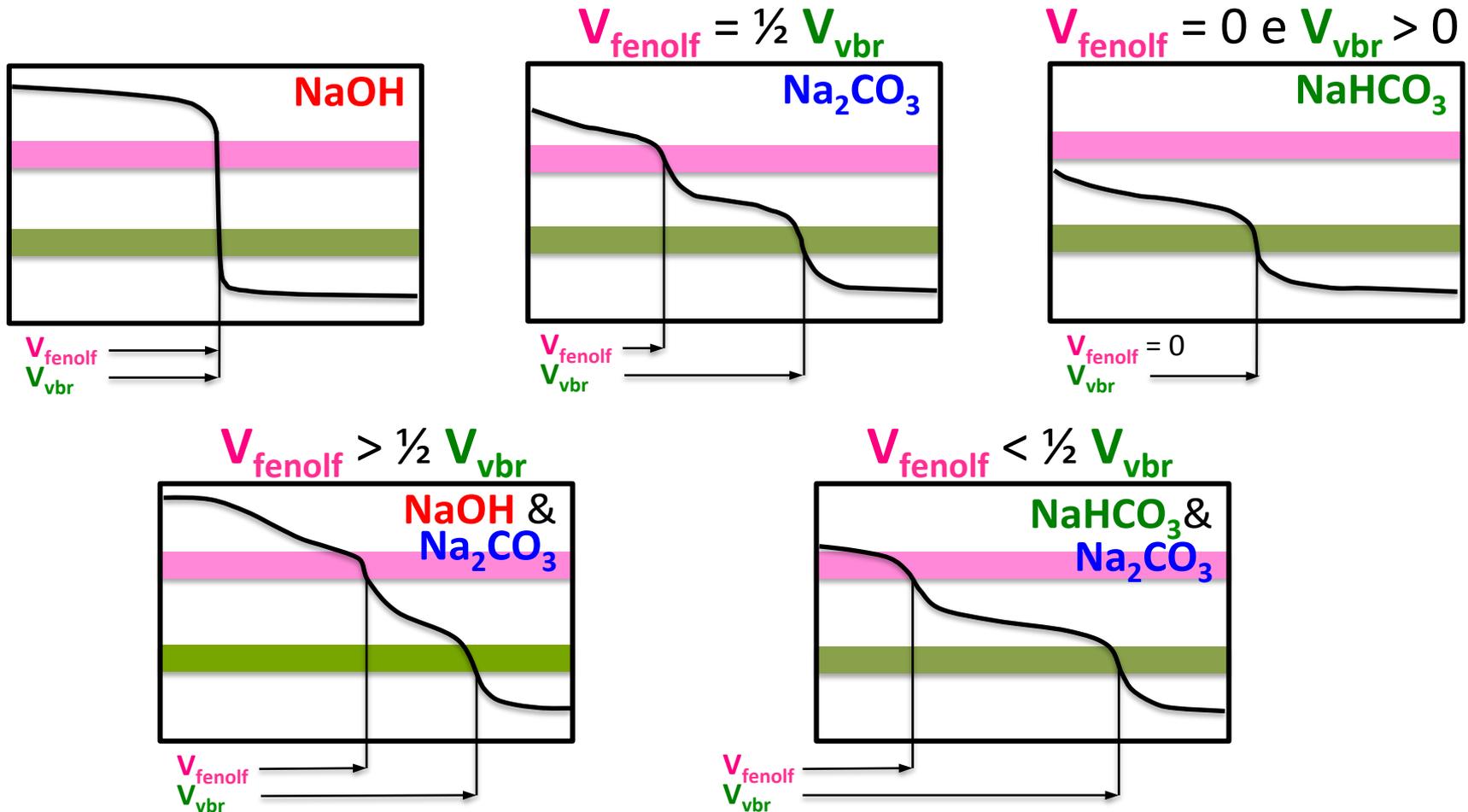
A análise de misturas de carbonato, bicarbonato e hidróxido de sódio requer 2 titulações:

- uma com indicador de viragem básica, como **fenolftaleína**
- outra com indicador de viragem ácida, como **verde de bromocresol**
- a composição da solução pode ser deduzida a partir dos volumes de ácido necessários para titular volumes iguais da amostra

CONSTITUINTE NA AMOSTRA	RELAÇÃO ENTRE V_{fenolf} & V_{vbr} NA TITULAÇÃO DE UM VOLUME IGUAL DE AMOSTRA
NaOH	$V_{\text{fenolf}} = V_{\text{vbr}}$
Na₂CO₃	$V_{\text{fenolf}} = \frac{1}{2} V_{\text{vbr}}$
NaHCO₃	$V_{\text{fenolf}} = 0; V_{\text{vbr}} > 0$
NaOH, Na₂CO₃	$V_{\text{fenolf}} > \frac{1}{2} V_{\text{vbr}}$
Na₂CO₃, NaHCO₃	$V_{\text{fenolf}} < \frac{1}{2} V_{\text{vbr}}$

CARBONATO – *titulação de misturas*

- as curvas são pH versus V_{HCl}



NaOH "empurra" o 1o. p.e. para frente

HCO_3^- "empurra" o 2o. p.e. para frente

CARBONATO – *titulação de misturas*

EXEMPLO: uma solução pode conter NaHCO_3 , Na_2CO_3 ou NaOH , sozinho, ou em uma mistura permitida. A titulação de 50,00 mL dessa solução com HCl 0,100 mol/L e fenolftaleína consumiu 22,10 mL. Uma segunda titulação com verde de bromocresol consumiu 48,40 mL. Deduza a composição da mistura e calcule a concentração dos solutos na mistura original.

COMPOSIÇÃO:

- se a solução tivesse apenas **NaOH**, o volume gasto seria o mesmo nas 2 titulações ($V_{\text{fenolf}} = V_{\text{vbr}}$)
- se a solução tivesse apenas **Na₂CO₃**, teríamos $V_{\text{fenolf}} = \frac{1}{2} V_{\text{vbr}}$
- se a solução tivesse apenas **NaHCO₃**, $V_{\text{fenolf}} = 0$
- se **NaOH** + **Na₂CO₃**, teríamos $V_{\text{fenolf}} > \frac{1}{2} V_{\text{vbr}}$
- ✓ • se **NaHCO₃** + **Na₂CO₃**, teríamos $V_{\text{fenolf}} < \frac{1}{2} V_{\text{vbr}}$

$$V_{\text{fenolf}} = 22,10 \text{ mL}$$

$$V_{\text{vbr}} = 48,40 \text{ mL} \quad \text{indica mistura de } \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

CARBONATO – *titulação de misturas*

EXEMPLO: uma solução contém NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH , sozinho ou em uma mistura permitida. A titulação de 50,00 mL dessa solução com HCl 0,100 mol/L e fenolftaleína consumiu 22,10 mL. Uma segunda titulação com verde de bromocresol consumiu 48,40 mL. Deduza a composição da mistura e calcule a concentração dos solutos na mistura original.

$V_{\text{fenolf}} = 22,10 \text{ mL}$, carbonato é convertido a bicarbonato

$$n \text{ mmols } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,100 \text{ mmol/mL} \times 22,10 \text{ mL} = 2,21 \text{ mmols}$$

$V_{\text{vbr}} = 48,40 \text{ mL}$, bicarbonato é convertido a ácido carbônico
Do p.f. da fenolftaleína até o p.f. do verde de bromocresol temos:
 $48,40 - 22,10 = 26,30 \text{ mL}$, que foi usado para titular o bicarbonato gerado na titulação do carbonato, e o presente originalmente na mistura. Portanto:

$$n \text{ mmols } \text{NaHCO}_3 + n \text{ mmols } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,100 \text{ mmol/mL} \times 26,30 \text{ mL} = 2,63 \text{ mmols}$$

$$n \text{ mmols } \text{NaHCO}_3 = 2,63 - 2,21 = 0,42 \text{ mmols}$$

CARBONATO – *titulação de misturas*

EXEMPLO: uma solução contém NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH , sozinho ou em uma mistura permitida. A titulação de 50,00 mL dessa solução com HCl 0,100 mol/L e fenolftaleína consumiu 22,10 mL. Uma segunda titulação com verde de bromocresol consumiu 48,40 mL. Deduza a composição da mistura e calcule a concentração dos solutos na mistura original.

$$n \text{ mmols } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,100 \text{ mmol/mL} \times 22,10 \text{ mL} = 2,21 \text{ mmols}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2,21 \text{ mmols} / 50,00 \text{ mL} = 0,0442 \text{ mol/L}$$

$$n \text{ mmols } \text{NaHCO}_3 = 2,63 - 2,21 = 0,42 \text{ mmols}$$

$$C_{\text{NaHCO}_3} = 0,42 \text{ mmols} / 50,00 \text{ mL} = 0,084 \text{ mol/L}$$

COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

MÓDULO I

EQUILÍBRIOS – ácidos *mono- e poli-* *próticos*

MONOPRÓTICO



DIPRÓTICO



TRIPRÓTICO



FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO, α -

disponibilidade de cada espécie em função do pH

MONOPRÓTICO

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HA}]}{C_T}$$
$$\alpha_1 = \frac{[\text{A}^-]}{C_T}$$

DIPRÓTICO

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_T}$$
$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_T}$$
$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T}$$

TRIPRÓTICO

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{C_T}$$
$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{C_T}$$
$$\alpha_2 = \frac{[\text{HA}^{2-}]}{C_T}$$
$$\alpha_3 = \frac{[\text{A}^{3-}]}{C_T}$$

Concentração molar total das espécies:

$$C_T = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \text{ monoprótico}$$

$$C_T = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \text{ diprótico}$$

$$C_T = [\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}] \text{ triprótico}$$

FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO -

combinando as expressões de K_a e α

MONOPRÓTICO

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{D_M}$$
$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}}{D_M}$$

$$D_M = [H^+] + K_{a1}; \quad \alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

$$D_D = [H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}; \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$D_T = [H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}; \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

DIPRÓTICO

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{D_D}$$
$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H^+]}{D_D}$$
$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{D_D}$$

TRIPRÓTICO

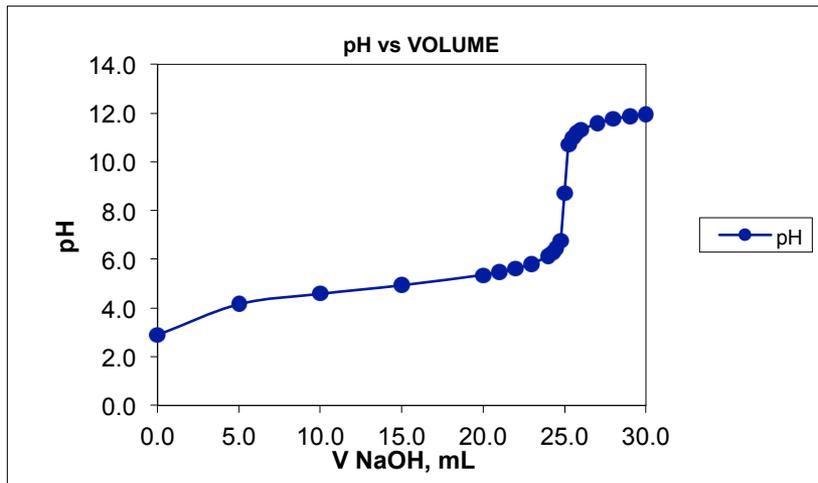
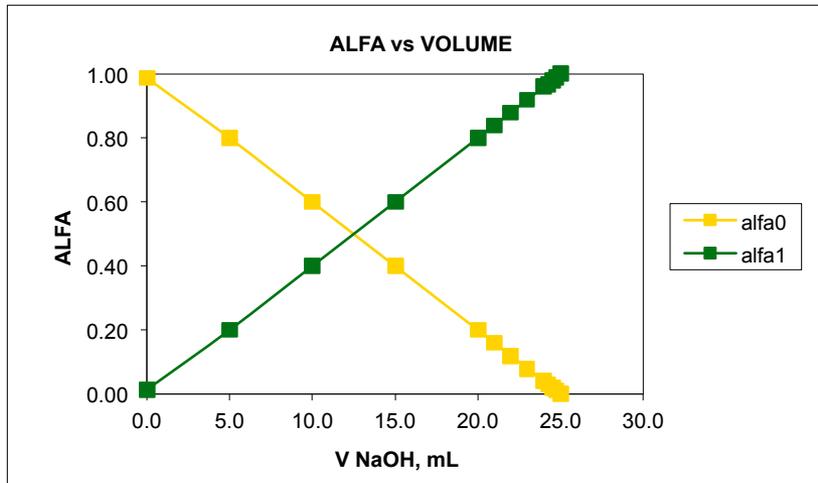
$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{D_T}$$
$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{D_T}$$
$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]}{D_T}$$
$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{D_T}$$

FORMAS DE REPRESENTAR A CURVA DE TITULAÇÃO

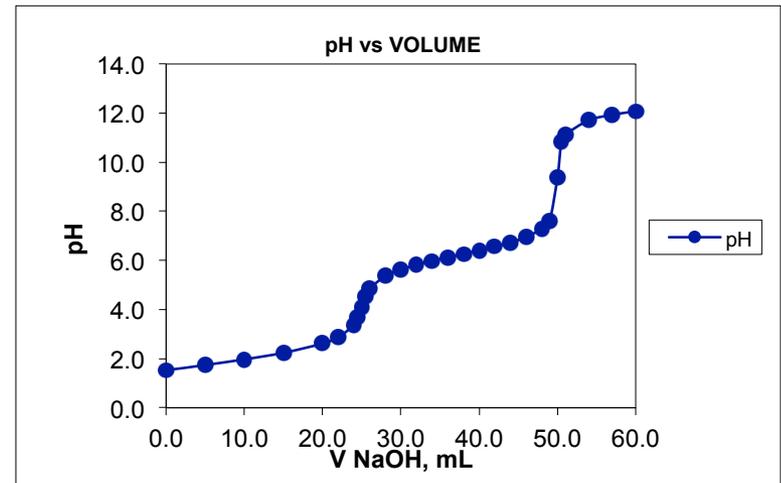
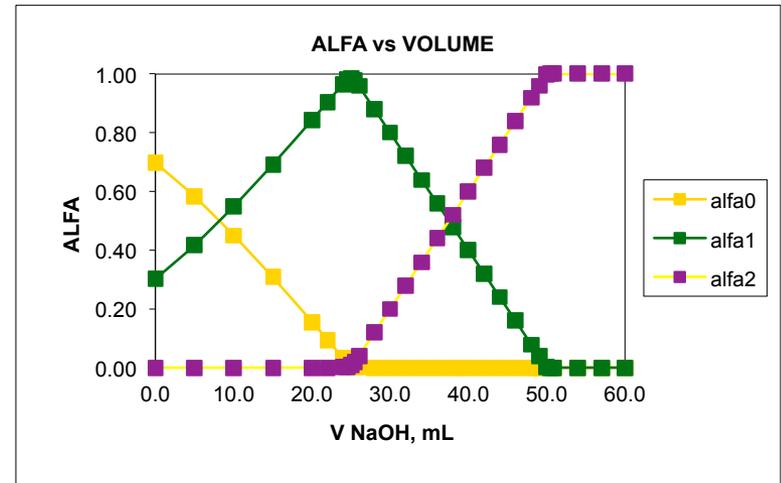
MÓDULO J

GRÁFICOS – α e pH versus volume

MONOPRÓTICO

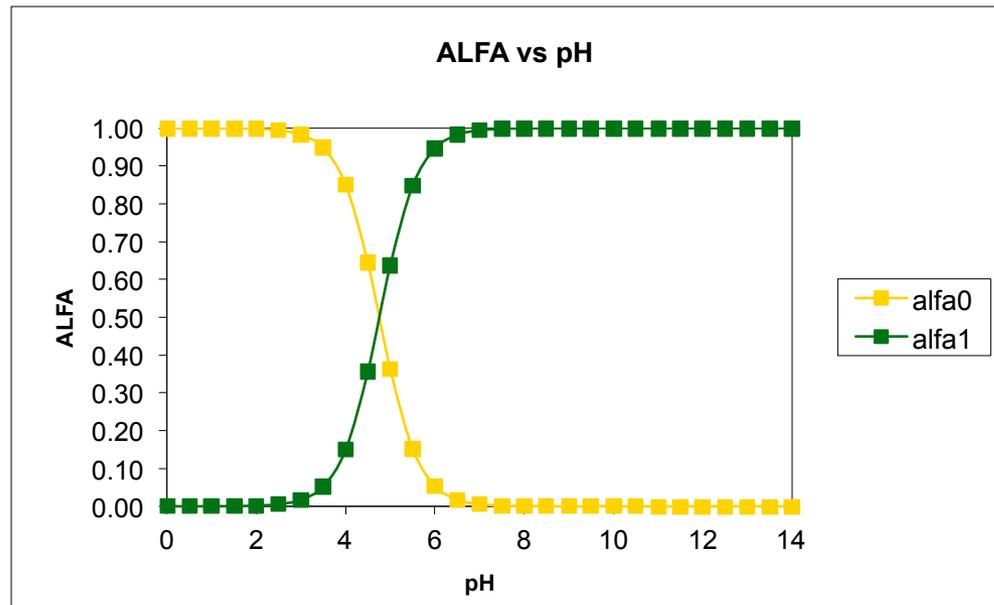


DIPRÓTICO

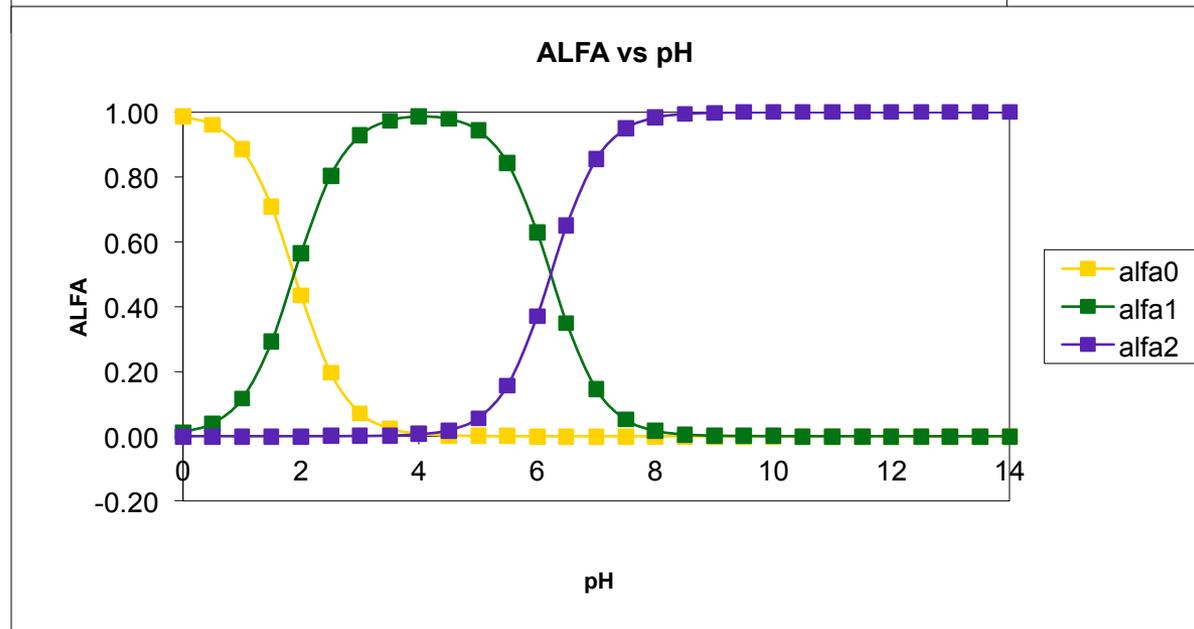


GRÁFICOS – α versus pH

MONOPRÓTICO

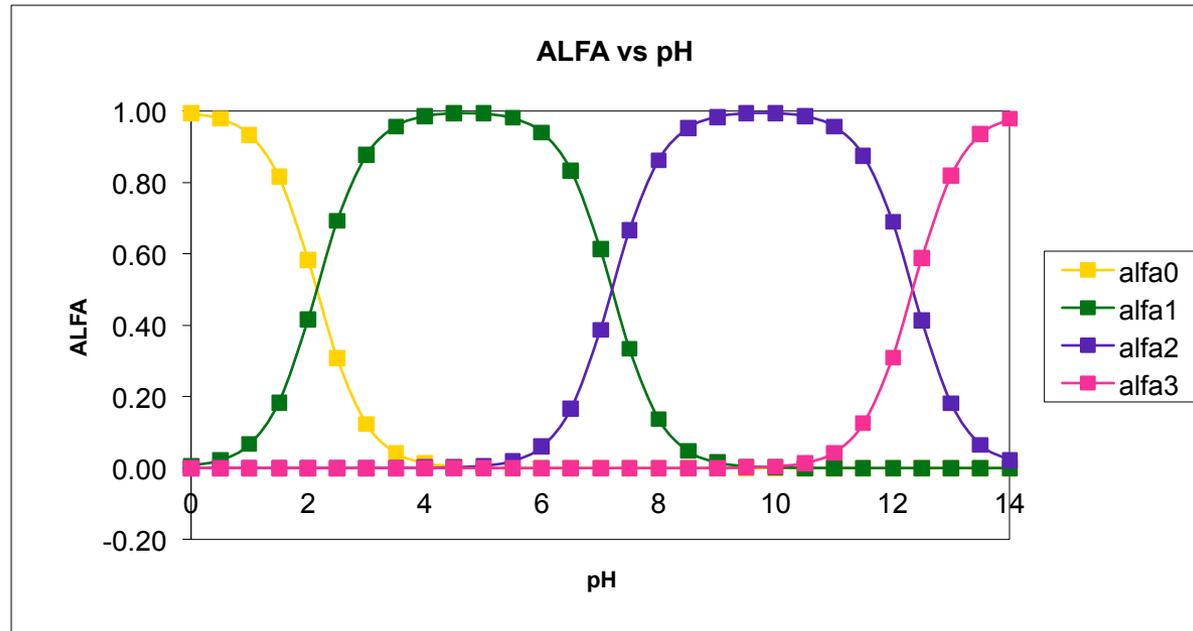


DIPRÓTICO



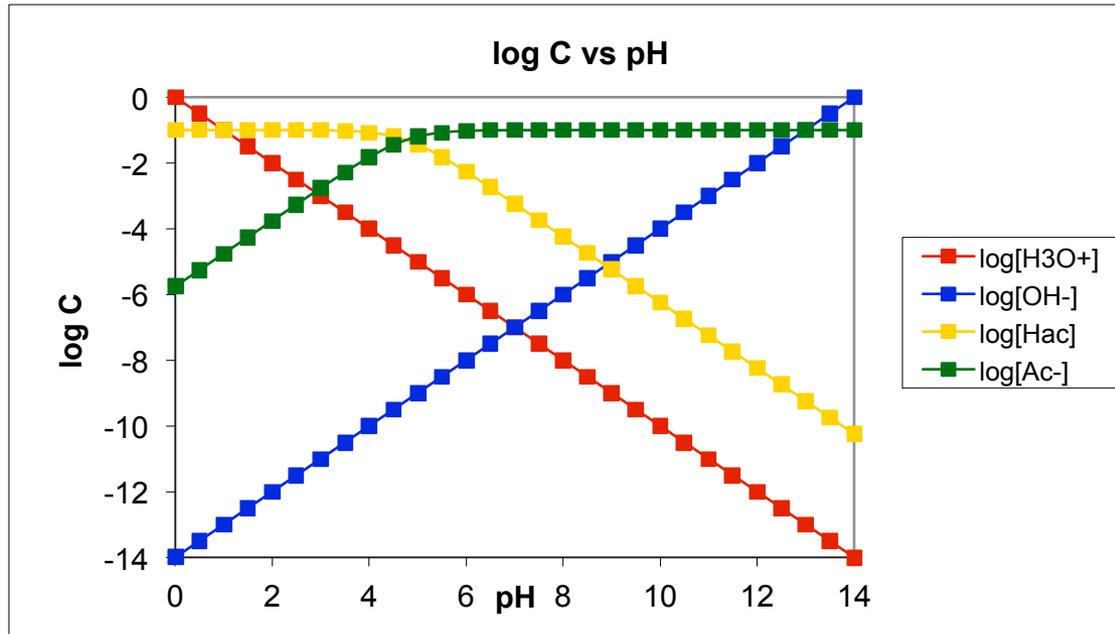
GRÁFICOS – α versus pH

TRIPRÓTICO

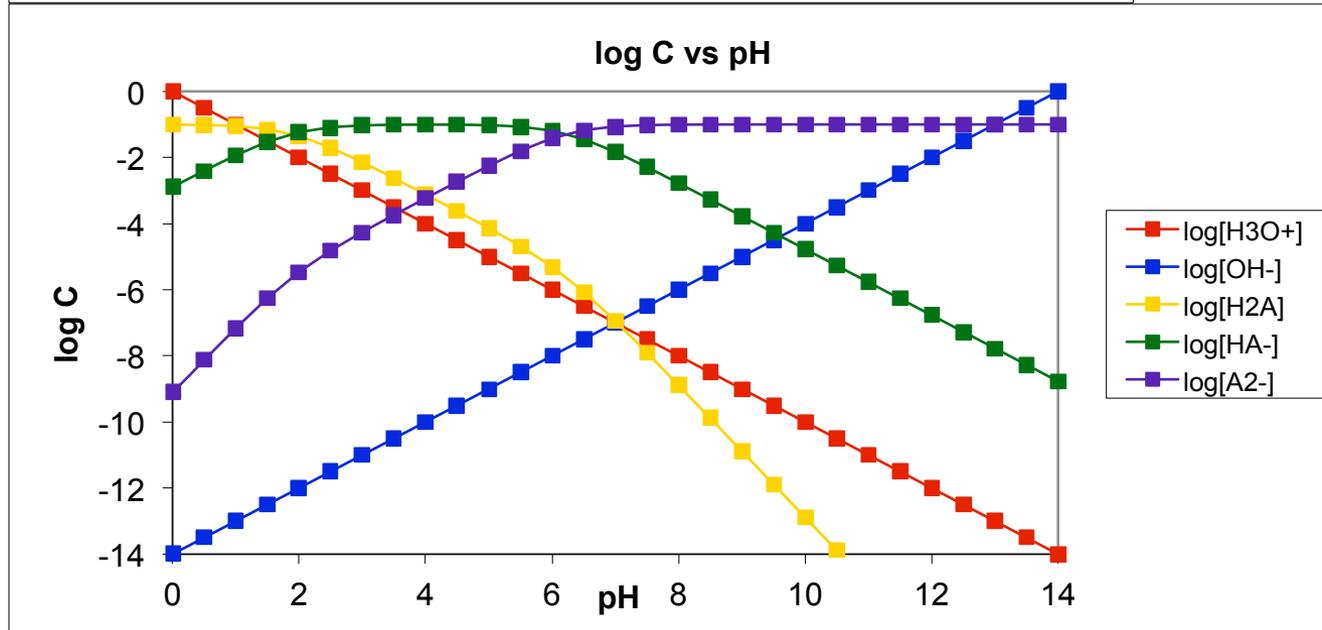


GRÁFICOS – $\log C$ versus pH

MONOPRÓTICO

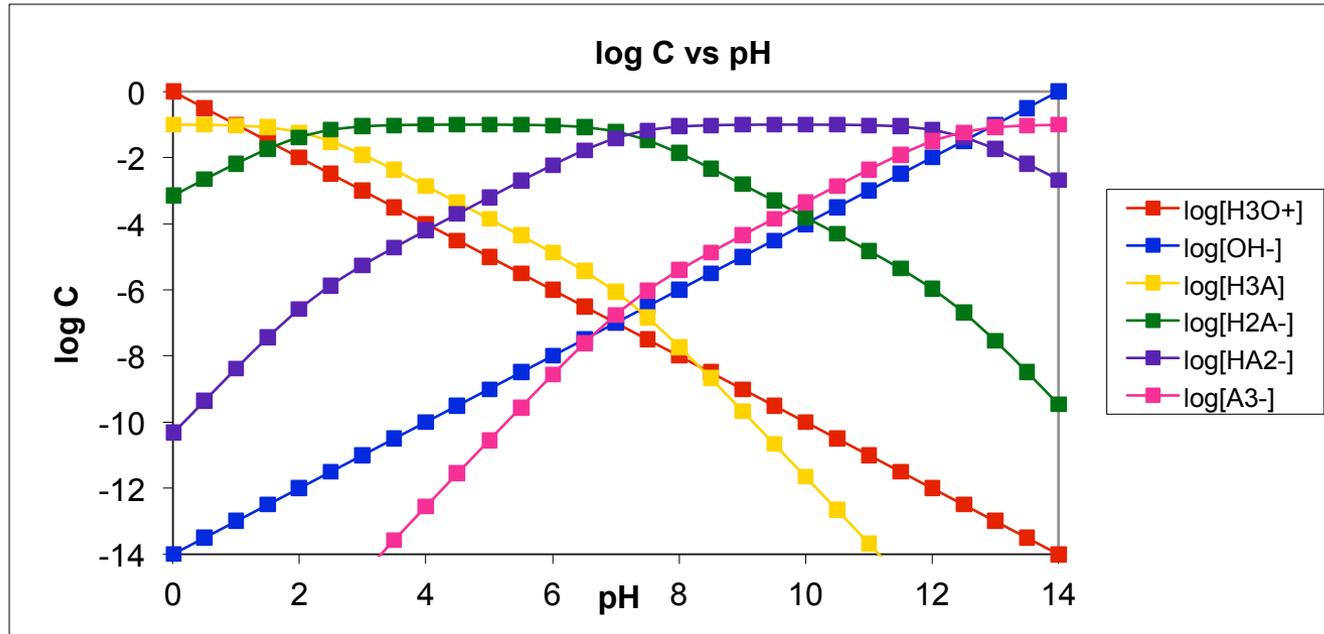


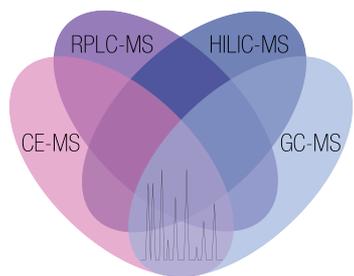
DIPRÓTICO



GRÁFICOS – $\log C$ versus pH

TRIPRÓTICO





Centro de Estudos de
Metabolômica em Multiplataforma



Instituto de Química
Universidade de São Paulo