



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



QUÍMICA ANALÍTICA II - QFL1212

Titulação entre ácido/base forte com base/ácido fraco

Professor: Juliano Carvalho Ramos

30/03/2022

ÁCIDOS E BASES FRACOS

A maior parte dos ácidos e bases que existem na natureza são fracos.

Acidez natural das águas dos rios é geralmente proveniente dos seguintes ácidos fracos: H_2CO_3 , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- ou ácidos carboxílicos provenientes da degradação de plantas.

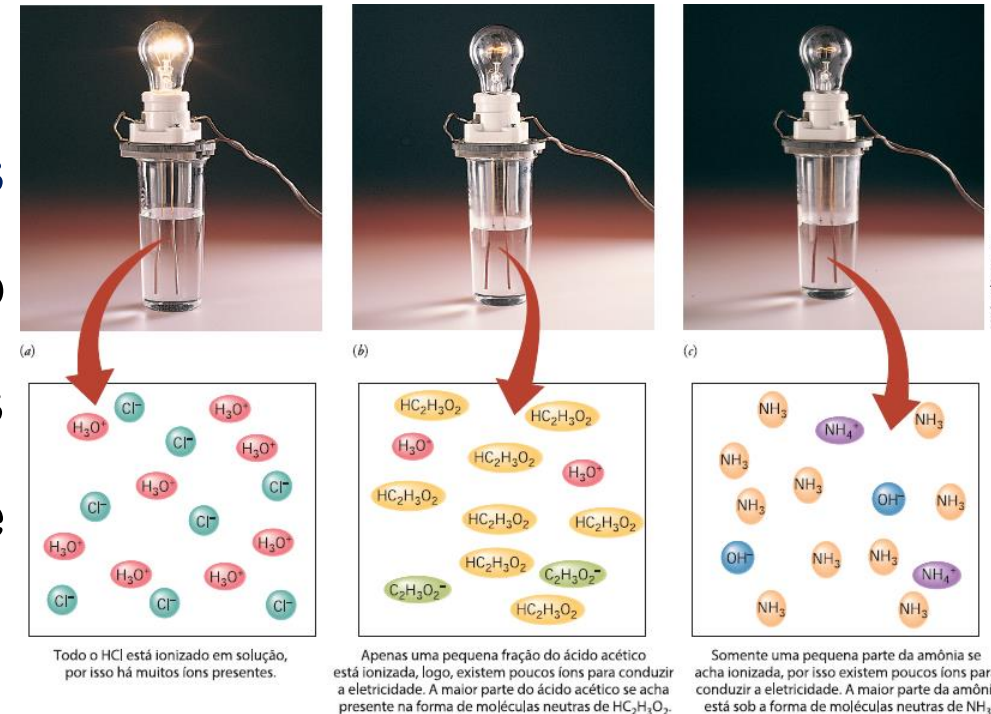


O odor característico de peixe morto é devido à presença da base fraca $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

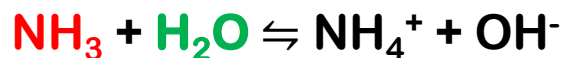
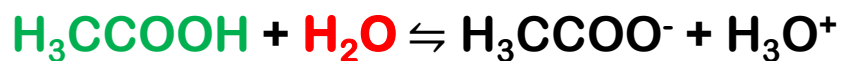


IONIZAÇÃO DOS ÁCIDOS E BASES FRACOS

Os ácidos e bases fracos são eletrólitos fracos, portanto irão existir em solução principalmente na forma de moléculas neutras com apenas uma pequena porção na forma de íons.



Podemos fazer uso da constante de equilíbrio para a reação de ionização dos ácidos e bases fracos com o objetivo de expressar o grau com que essas espécie se ionizam.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

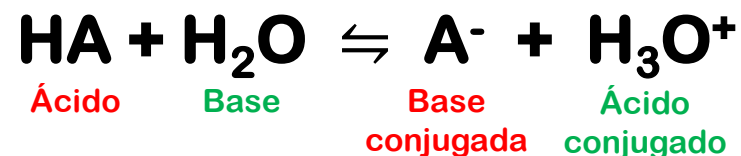
EXEMPLOS DE CONSTANTES DE ACIDEZ E BASICIDADE

Ácidos fracos		Constante de ionização de ácido, K_a (25 °C) ^c
Ácido acético:	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,75 \times 10^{-5}$
Ácido benzoico:	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$	$6,28 \times 10^{-5}$
Ácido bórico:	$\text{B(OH)}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{B(OH)}_2\text{O}^- + \text{H}^+$	$5,79 \times 10^{-10}$ (K_{a1})
Ácido carbônico:	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4,46 \times 10^{-7}$ (K_{a1})
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4,69 \times 10^{-11}$ (K_{a2})
Ácido hidrófluorídrico:	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$6,8 \times 10^{-4}$
Ácido fosfórico:	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7,11 \times 10^{-3}$ (K_{a1})
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6,34 \times 10^{-8}$ (K_{a2})
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$4,22 \times 10^{-13}$ (K_{a3})

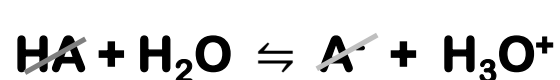
Bases fracas		Constante dissociação base, K_b (25 °C) ^b
Amônia:	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	$1,78 \times 10^{-5}$
Dimetilamina:	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$6,01 \times 10^{-4}$
Etilamina:	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$4,76 \times 10^{-4}$
Metilamina:	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$4,47 \times 10^{-4}$
Piridina:	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$1,6 \times 10^{-9}$
Trimetilamina:	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$6,35 \times 10^{-5}$

RELAÇÃO ENTRE K_a e K_b

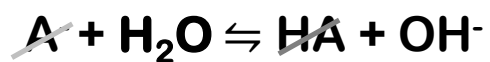
Pela teoria de Brønsted-Lowry, os produtos da transferência de prótons em solução aquosa também podem doar ou aceitar um próton da água e serem classificados como ácidos ou bases.



Também é possível mostra a relação entre um ácido e sua base conjugada de forma mais quantitativa.

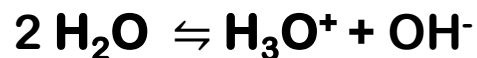


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{HA}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \times K_b = K_w$$



A terceira equação é igual ao produto das constantes de equilíbrio das duas primeiras.

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

FORÇAS RELATIVAS DOS PARES ÁCIDO E BASES CONJUGADOS

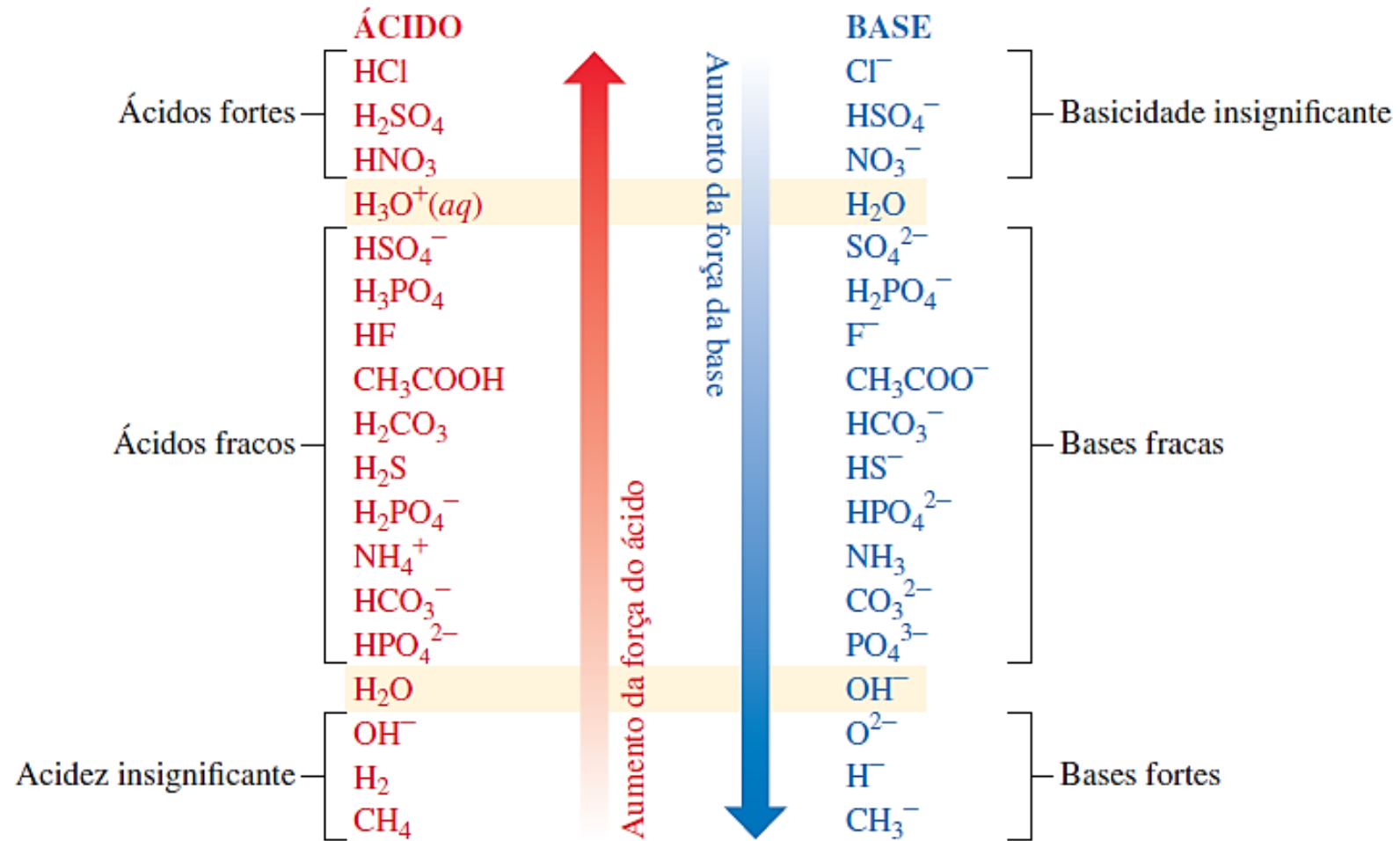
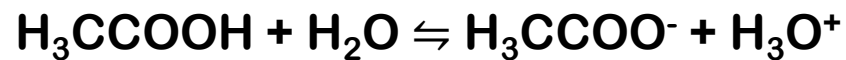


Figura 16.4 Forças relativas dos pares ácido–base conjugados selecionados. Os dois membros de cada par estão listados nas duas colunas, sendo um oposto ao outro.

DETERMINAÇÃO DO pH A PARTIR DO K_a

Calcule o pH de uma solução $0,030 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3CCOOH . Considere

o $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.



Início:	0,030	-	-
Equilíbrio:	$0,030 - X$	X	X

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} \quad 1,8 \times 10^{-5} = \frac{X \times X}{0,030 - X} \quad 1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,030 - X}$$

Opção 1 – Bhaskara (mais seguro)

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,030 - X} \quad X^2 = 5,4 \times 10^{-7} - 1,8 \times 10^{-5}X \quad \boxed{X^2 + 1,8 \times 10^{-5}X - 5,4 \times 10^{-7} = 0} \quad \Delta = b^2 - 4 \times a \times c$$

$$\Delta = (1,8 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 1 \times (-5,4 \times 10^{-7}) \quad \Delta = (1,8 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 1 \times (-5,4 \times 10^{-7}) \quad \Delta = 2,16 \times 10^{-6} \quad X = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2 \times a}$$

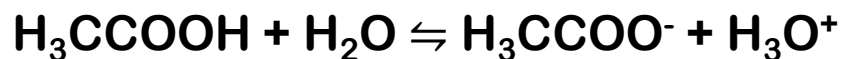
$$X = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{2,16 \times 10^{-6}}}{2 \times 1} \quad X = 7,25846 \times 10^{-4} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = X = 7,25846 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log (7,25846 \times 10^{-4}) \quad \text{pH} = 3,139155512 \quad \text{arredondando...} \quad \text{pH} = 3,14$$

DETERMINAÇÃO DO pH A PARTIR DO K_a

Calcule o pH de uma solução $0,030 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3CCOOH . Considere

o $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.



Início:	0,030	-	-
Equilíbrio:	$0,030 - X$	X	X

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} \quad 1,8 \times 10^{-5} = \frac{X \times X}{0,030 - X} \quad 1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,030 - X}$$

Opção 2 – Desprezando o X (requer condições)

Só aplicável se a diferença entre a constante e a concentração for aproximadamente igual ou maior que 1000 (10^3).

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,030 - X} \quad \text{Diferença } \approx 10^3 \quad 1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,030} \quad X^2 = 5,4 \times 10^{-7} \quad X = 7,34846 \times 10^{-4}$$

Diferença $\approx 10^3$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = X = 7,34846 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pH} = -\log (7,34846 \times 10^{-4})$$

👉 Opção 2 pode ser aplicada

$$\text{pH} = 3,133803665$$

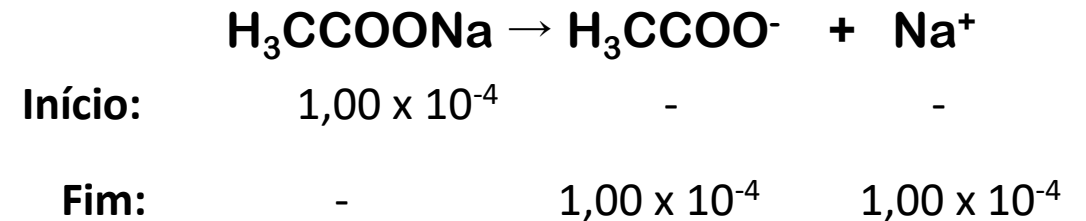
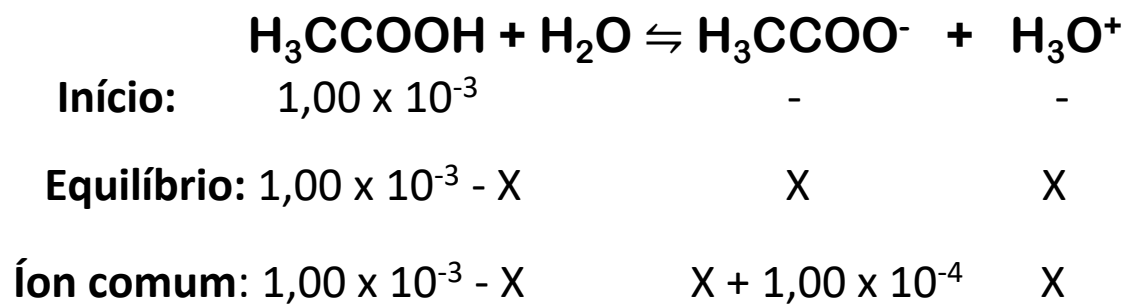
arredondando...

$$\text{pH} = 3,13$$

EFEITO DO ÍON COMUM PARA ÁCIDOS FRACOS

Considere agora que um sal do ácido fraco também esteja presente no meio. Como este sal afeta o pH da solução?

Calcule o pH de uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_3CCOOH com $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de H_3CCOONa . Considere o $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{(X + 1,00 \times 10^{-4}) \times X}{(1,00 \times 10^{-3} - X)}$$

Não é possível desprezar o X

$$1,8 \times 10^{-8} - 1,8 \times 10^{-5} X = X^2 + 1,00 \times 10^{-4} X$$

$$X^2 + 1,18 \times 10^{-4} X - 1,8 \times 10^{-8} = 0$$

Cuidado! Se fosse desconsiderado o X, o valor de pH seria de 3,74 (incorreto)

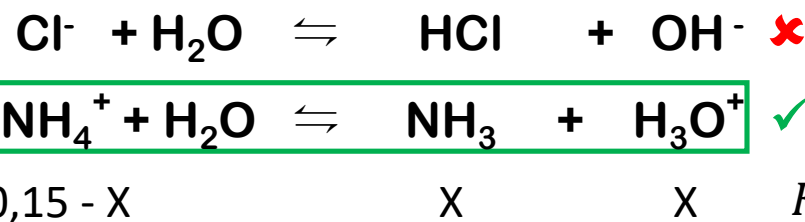
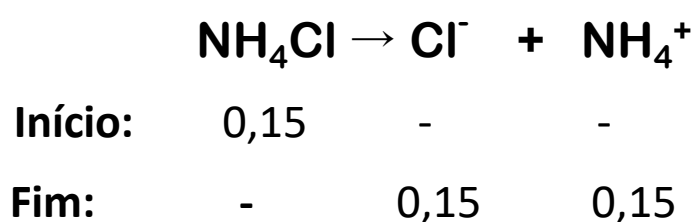
Fazendo Bhaskara

pH = 4,06 arredondando... pH = 4,057679367 pH = $-\log(8,7563 \times 10^{-5})$ pH = $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ X = $8,7563 \times 10^{-5}$

pH DE SAIS

Uma vez que quase todos os sais são eletrólitos fortes, podemos supor que qualquer sal dissolvido em água se dissocia completamente. Contudo, muitos dos íons e cátion gerados reagem com a água para gerar íons H_3O^+ ou OH^- . Esse tipo de reação é chamada de **hidrólise**.

Estime o pH de uma solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl . Considere o K_b do $NH_3 = 1,8 \times 10^{-5}$.



$$K_a = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad K_a = ?$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

$$K_a = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,556 \times 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad 5,556 \times 10^{-10} = \frac{X \times X}{0,15 - X} \quad 5,556 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,15 - X} \quad X^2 = 8,334 \times 10^{-11} \quad X = 9,129 \times 10^{-6}$$

$$pH = 5,04 \text{ arredondando...} \quad pH = 5,039573252 \quad pH = -\log(9,129 \times 10^{-6}) \quad pH = -\log[H_3O^+] \quad X = [H_3O^+]$$

REAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

Quando escrevemos a equação iônica simplificada da neutralização de um ácido fraco ou uma base fraca, temos de usar a forma molecular do ácido ou base fracos, que é a espécie dominante em solução.

Considere a reação química envolvendo ácido cianídrico e hidróxido de potássio:



Cancelando os íons comuns a ambos os lados, a reação iônica simplificada é:

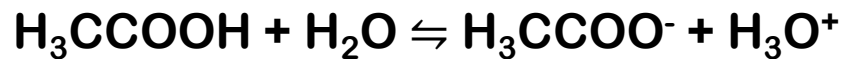


Além do OH^- , outras bases reagem com o H^+ para formar compostos moleculares.

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 15,00 mL de H_3CCOOH $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ com solução de NaOH $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular o pH da solução após a adição de 0,00 mL, 10,00 mL, 30,00 mL e 40,00 mL do NaOH . Considere o $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

a) $V_{\text{NaOH}} = 0,00 \text{ mL}$ **Etapa 1 – Antes de iniciar a titulação.**



Início:	0,020	-	-	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} \quad 1,8 \times 10^{-5} = \frac{X \times X}{0,020 - X} \quad \textcircled{1,8 \times 10^{-5}} = \frac{X^2}{\textcircled{0,020 - X}}$
Equilíbrio:	$0,020 - X$	X	X	

Diferença $\approx 10^3$

Opção 2 – Desprezando o X

$1,8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0,020 - X}$	$X^2 = 3,6 \times 10^{-7}$	$X = 6 \times 10^{-4}$
$[\text{H}_3\text{O}^+] = X = 6 \times 10^{-4}$	$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$	$\text{pH} = -\log (6 \times 10^{-4})$
$\text{pH} = 3,22184875$	arredondando...	$\text{pH} = 3,22$

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 15,00 mL de H_3CCOOH $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ com solução de NaOH $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular o pH da solução após a adição de 0,00 mL, 10,00 mL, 30,00 mL e 40,00 mL do NaOH . Considere o $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

b) $V_{\text{NaOH}} = 10,00 \text{ mL}$ $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{CCOOH} \longrightarrow \text{H}_3\text{CCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ **Etapa 2 – Antes do ponto de equivalência**

	$\text{H}_3\text{CCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_3\text{CCOONa} \rightarrow \text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{Na}^+$
Início:	0,008 - -	Início:	0,004 - -
Equilíbrio:	$0,008 - X$ X X	Fim:	- 0,004 0,004
Íon comum:	$0,008 - X$ $X + 0,004$ X		

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{(X + 0,004) \times X}{(0,008 - X)}$$

Não é possível desprezar o X

$$1,44 \times 10^{-7} - 1,8 \times 10^{-5} X = X^2 + 0,004 X$$

$$X^2 + 4,018 \times 10^{-3} X - 1,44 \times 10^{-7} = 0$$

Fazendo Bhaskara

$\text{pH} = 4,45$ arredondando... $\text{pH} = 4,449470325$ $\text{pH} = -\log(3,5524 \times 10^{-5})$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ $X = 3,5524 \times 10^{-5}$

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 15,00 mL de H₃CCOOH 0,020 mol L⁻¹ com solução de NaOH 0,010 mol L⁻¹. Calcular o pH da solução após a adição de 0,00 mL, 10,00 mL, 30,00 mL e 40,00 mL do NaOH. Considere o K_a = 1,8 x 10⁻⁵.

c) V_{NaOH} = 30,00 mL NaOH + H₃CCOOH \longrightarrow H₃CCOONa + H₂O **Etapa 3 – Ponto de equivalência**
Quantidade estequiométrica

NaOH

H₃CCOOH

$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,010 \text{ mol L}^{-1} \times 30,00 \text{ mL} = C_{final} \times 45,00 \text{ mL}$$

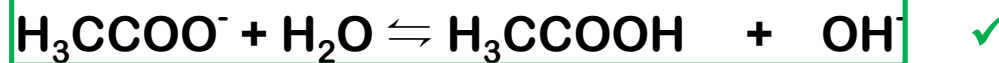
$$C_{final} = 0,006666666 \text{ mol L}^{-1} \text{ Quantidade estequiométrica}$$

$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,020 \text{ mol L}^{-1} \times 15,00 \text{ mL} = C_{final} \times 45,00 \text{ mL}$$

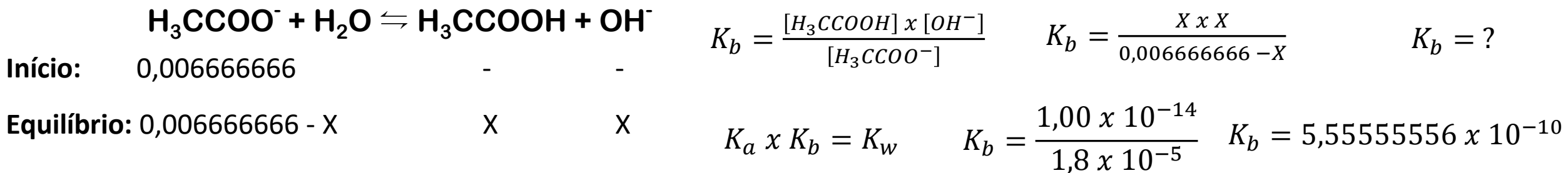
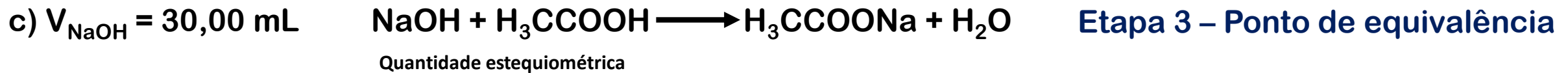
$$C_{final} = 0,006666666 \text{ mol L}^{-1} \text{ Quantidade estequiométrica}$$

No ponto de equivalência, a fonte de íons H₃O⁺ ou OH⁻ é proveniente da hidrólise do sal.



CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 15,00 mL de H_3CCOOH $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ com solução de NaOH $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular o pH da solução após a adição de 0,00 mL, 10,00 mL, 30,00 mL e 40,00 mL do NaOH . Considere o $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.



$$K_b = \frac{X \times X}{0,006666666 - X} \quad 5,55555556 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{0,006666666 - X} \quad X^2 = 3,703703296 \times 10^{-12} \quad X = 1,924 \times 10^{-6}$$

$$X = [\text{OH}^-] \quad K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \quad 1,00 \times 10^{-14} = [\text{H}^+] \times 1,924 \times 10^{-6} \quad [\text{H}^+] = 5,1975 \times 10^{-9} \quad \text{pH} = 8,284205$$

pH = 8,28

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 15,00 mL de H₃CCOOH 0,020 mol L⁻¹ com solução de NaOH 0,010 mol L⁻¹. Calcular o pH da solução após a adição de 0,00 mL, 10,00 mL, 30,00 mL e 40,00 mL do NaOH. Considere o K_a = 1,8 x 10⁻⁵.



NaOH

$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,010 \text{ mol L}^{-1} \times 40,00 \text{ mL} = C_{final} \times 55,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,007272727 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Reagente em excesso}$$

$$C_{excedente} = 0,001818181 \text{ mol L}^{-1} \quad pOH = -\log [OH^-]$$

H₃CCOOH

$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

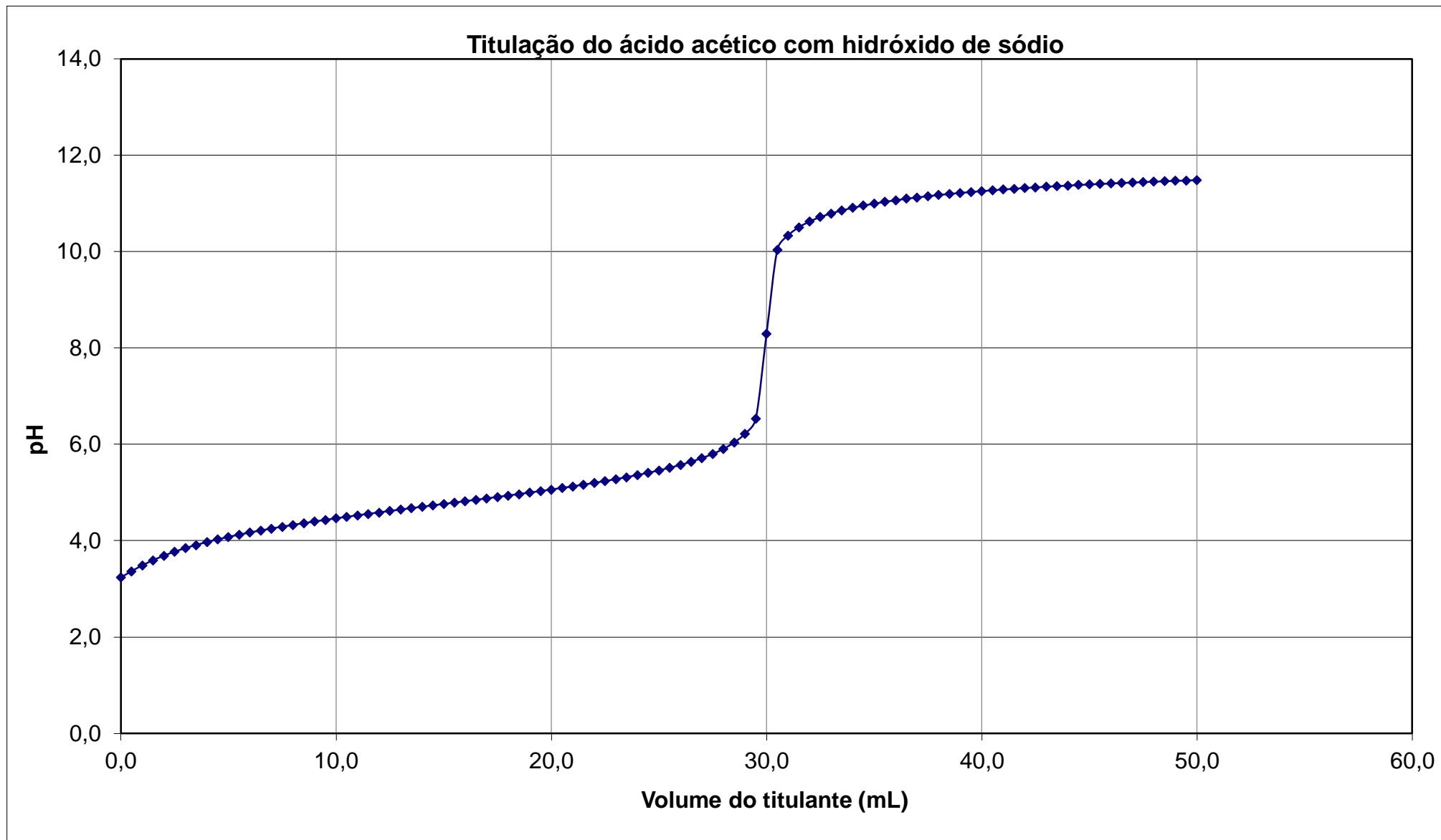
$$0,020 \text{ mol L}^{-1} \times 15,00 \text{ mL} = C_{final} \times 55,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,005454545 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Reagente limitante}$$

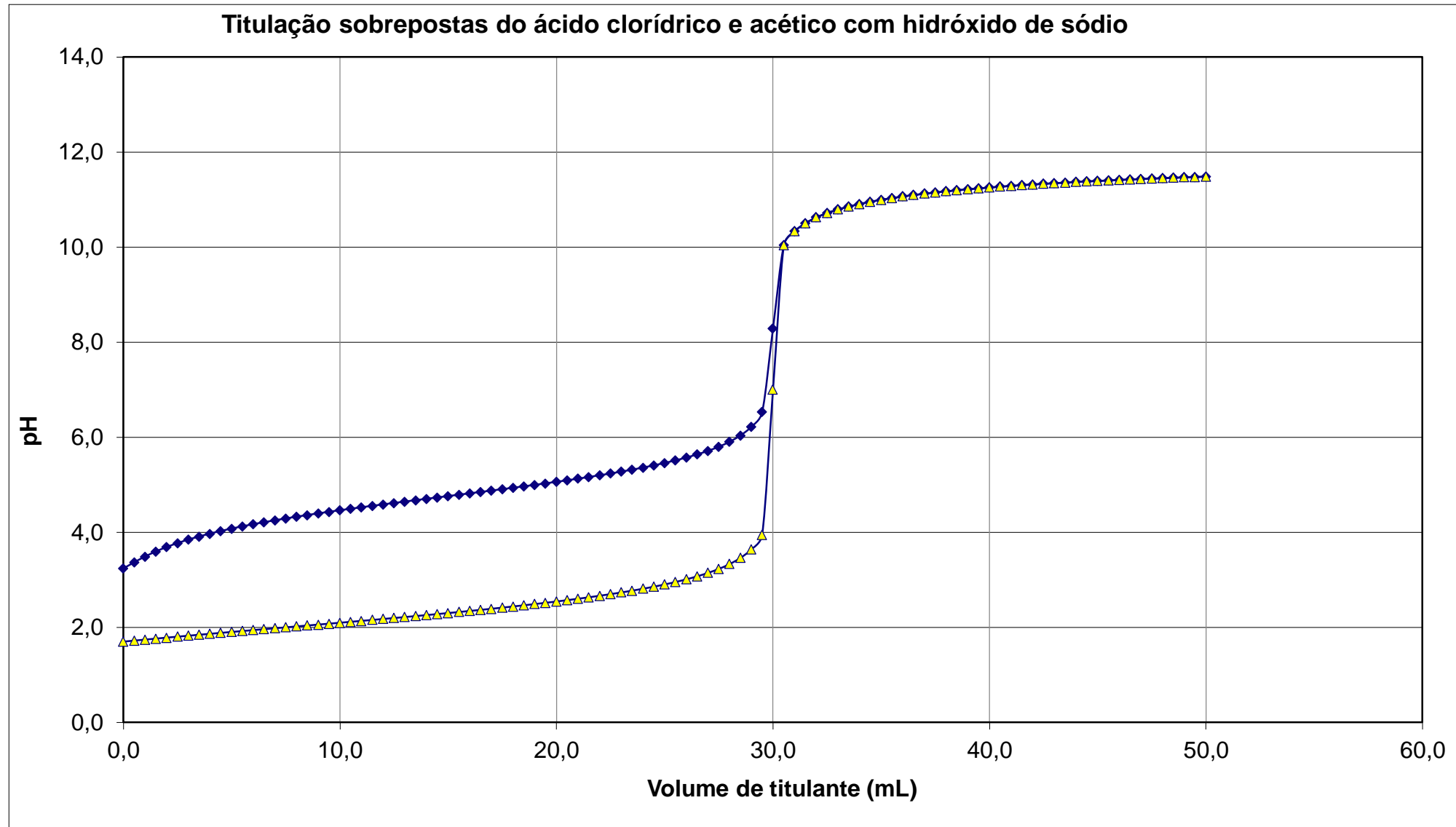
$$pOH = -\log (0,001818181) \quad pOH = 2,740362885$$

$$pK_W = pH + pOH \quad pH = pK_W - pOH \quad pH = 14,00 - 2,740362885 \quad pH = 11,25963712 \quad \text{arredondando... } \mathbf{pH = 11,26}$$

CONSTRUINDO A CURVA DE TITULAÇÃO

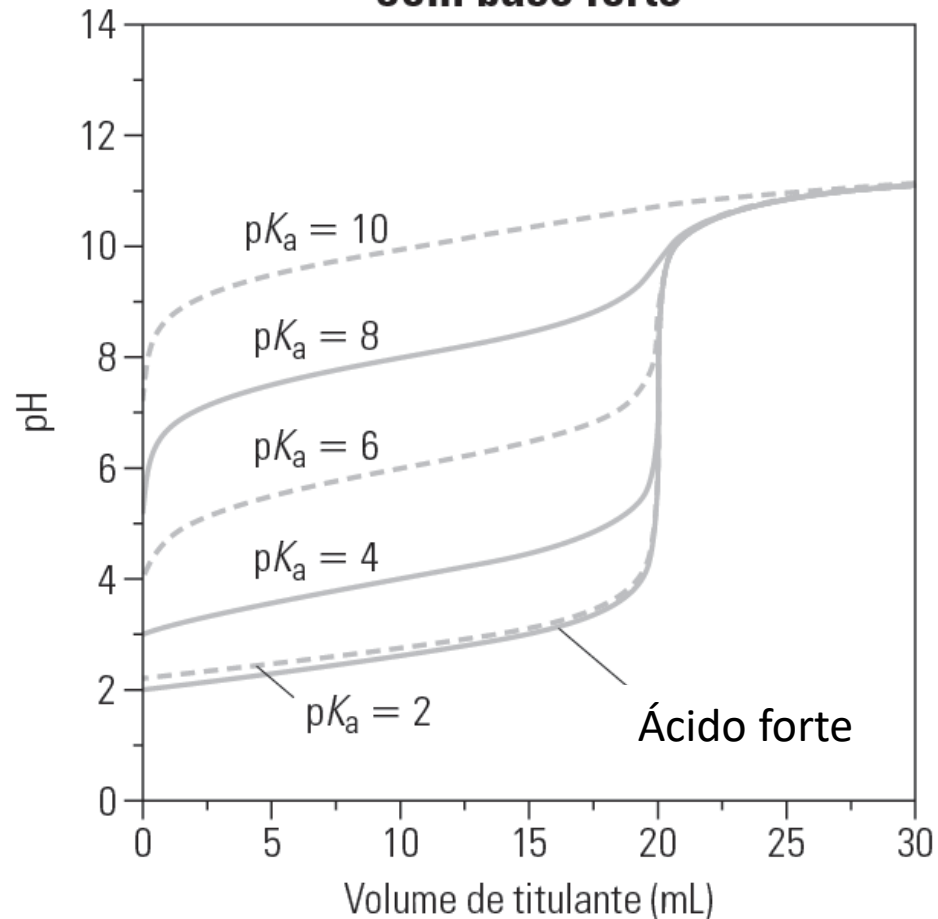


CURVAS DE TITULAÇÃO DE ÁCIDO FORTE E FRACO COM BASE FORTE



EFEITO DAS CONSTANTES NAS CURVAS DE TITULAÇÃO

Efeito de pK_a em titulação de ácido fraco monoprotico com base forte



Efeito de pK_b em titulação de base monoprotica com ácido forte

