

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



Departamento de Química – ICEx
Curso de Licenciatura em Química
Modalidade: Educação a Distância

Análise Quantitativa - TEORIA

Ione M F Oliveira
Maria José S F Silva
Simone F B Tófani

Sumário

	Página
Unidade I: Considerações gerais	
Aula 1: Introdução à análise quantitativa	03
Unidade II: Volumetria Ácido-Base	
Aula 2: Volumetria ácido-base	13
Aula 3: Titulações de ácidos e bases fortes	24
Aula 4: Titulações de ácidos e bases monopróticos fracos	46
Aula 5: Titulações de ácidos e bases polipróticos fracos	73
Unidade III: Volumetria de Complexação	
Aula 6: Volumetria de Complexação	106
Unidade IV: Volumetria de Precipitação	
Aula 7: Volumetria de Precipitação	124
Unidade V: Volumetria de Oxirredução	
Aula 10: Volumetria de Oxirredução	143

Aula 1

Introdução a Análise Quantitativa

Meta

Introduzir os principais aspectos teóricos, termos e conceitos para realizações de determinações quantitativas por métodos clássicos de análises químicas: análise volumétrica e gravimétrica.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Conhecer os princípios fundamentais de métodos químicos, físicos e físico-químicos de análise química.
- ✓ Definir uma titulação, ponto final de titulação e ponto de equivalência.
- ✓ Conhecer os requisitos básicos para que uma reação química possa ser utilizada eficientemente em métodos volumétricos e gravimétricos.

1. Introdução

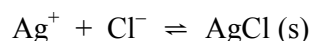
A Análise Quantitativa é uma sub-divisão da Química Analítica que se vale de métodos, instrumentos e estratégias próprias para se obter informações sobre a quantidade de cada um dos componentes existentes em uma amostra. Esta ciência desenvolve e utiliza as técnicas e métodos químicos e físicos para a determinação das quantidades dos componentes presentes em uma amostra sob investigação.

A análise quantitativa cumpriu, e cumpre um papel muito importante no desenvolvimento da Química em vários aspectos científicos e tecnológicos. Por exemplo, trabalhos de análise quantitativa permitiram que fossem estabelecidas as massas atômicas dos vários elementos identificados na natureza e que fosse conhecida a composição dos mais variados materiais de origem natural. A análise quantitativa é fundamental à indústria uma vez que abrange os processos tecnológicos, o exame de matérias-primas, o controle de materiais nas várias fases de produção, a avaliação da qualidade e a melhoria dos padrões de qualidade dos produtos, *etc.*

O objetivo de uma análise quantitativa é a determinação da massa (ou a concentração) de um ou mais componentes que contribui para a massa (ou concentração) total de uma amostra. O procedimento mais direto para essa determinação consiste, naturalmente, em se isolar o componente desejado e, então, pesá-lo. Porém esse processo raramente é simples ou mesmo viável. Na maioria das vezes, mais exatamente nos trabalhos analíticos, a quantidade (em termos de massa ou concentração) de um componente presente em uma amostra é avaliada indiretamente.

Por medida indireta, a massa m de um componente em uma amostra pode ser determinada através da medida de alguma propriedade química e/ou física bem definida da amostra cuja magnitude está relacionada com a massa (ou concentração) da espécie de interesse. A massa de um ou mais componentes de uma amostra pode ser determinada utilizando-se métodos químicos, físicos ou físico-químicos.

Os métodos químicos utilizam reações químicas envolvendo o componente a ser determinado. Essas reações químicas devem ser bem conhecidas, bem compreendidas e descritas por meio de equações químicas estequiometricamente balanceadas. Por exemplo, considere a reação química entre íons prata e íons cloreto:



Esta reação pode ser utilizada para a determinação quantitativa de íons prata pela adição de íons cloreto. Escrevendo a equação química, pelos seus coeficientes estequiométricos podemos observar que uma quantidade equivalente na proporção de 1:1 de íons cloreto e íons prata reagem entre si para formar uma quantidade equivalente do precipitado AgCl.

Em diversas situações, a quantidade do constituinte de uma amostra cuja massa se quer, determinar é feita indiretamente pela massa (o peso) de um dos produtos de uma reação estrategicamente utilizada. Este método é denominado de **análise de gravimétrica**. Este é, um método químico de análise. Por outro lado, podemos determinar a quantidade de massa (ou concentração) de um constituinte de interesse presente em uma amostra através da quantidade de reagente medida em termos de um volume gasto para que uma reação química seja completamente finalizada. Este método químico é denominado de método de **Análise Volumétrica**.

Naturalmente, para que os métodos volumétricos e gravimétricos possam ser efetivamente explorados, é imprescindível conhecer a reação química envolvida no processo de quantificação, concomitantemente com os coeficientes estequiométricos corretamente determinados. As técnicas da análise volumétrica são mais simples do que as técnicas da análise gravimétrica. As análises baseadas nos métodos volumétricos são, via de regra, mais fáceis e rápidas.

A análise volumétrica e a análise gravimétrica, ou simplesmente volumetria e gravimetria, respectivamente, têm sido usadas para a realização de análises quantitativas há mais de 200 anos. A volumetria e gravimetria, também denominados métodos clássicos de análise, são considerados tradicionalmente como métodos primários de análise, e são muito utilizados para validar outras formas secundárias empregadas para se realizar uma análise química. Volumetria e gravimetria são os objetos de estudo nesta disciplina e serão detalhados ao longo deste livro.

2. Métodos Instrumentais

Nos séculos XVIII e XIX as análises químicas eram realizadas quase que exclusivamente por processos gravimétricos e volumétricos. Entretanto, a partir de 1920, a análise quantitativa foi se enriquecendo com a introdução de métodos baseados na medida de propriedades físicas (propriedades ópticas, elétricas, térmicas, entre outras), características de substâncias puras ou misturas. Não necessariamente esses métodos requerem uma reação química para funcionar e eles fazem uso de instrumentos apropriados, mais sofisticados e complexos que os exigidos por uma análise gravimétrica ou volumétrica. Para diferenciar, esses novos métodos passaram a ser chamados **métodos instrumentais** ou **métodos físicos de análise**. De forma não exatamente apropriada, esta classificação não considera os equipamentos volumétricos, tais como bureta, proveta e pipeta ou mesmo as balanças, mesmo as eletrônicas, como instrumentos. No entanto, esta divisão é amplamente difundida e encontrada na literatura.

Um exemplo de um método físico de análise é a determinação da concentração de íons permanganato, MnO_4^- , por meio da intensidade da cor de suas soluções. Com esse método é medido a intensidade de luz que passa e é absorvida por uma solução contendo esses íons por meio de um fotômetro; este é um método chamado métodos espectrofotométricos.

Os métodos analíticos instrumentais que foram desenvolvidos ao longo dos anos apresentavam grandes vantagens sobre os métodos clássicos, vantagens como a rapidez, simplicidade, seletividade e sensibilidade analítica. Algumas dessas vantagens são particularmente importantes e apropriadas para a determinação de baixas concentrações (da ordem de ppm - $\mu\text{g L}^{-1}$ e, em alguns casos até ppt - pg L^{-1} ^(*)) da substância a ser analisada, o analito. Com isso, estes métodos foram ganhando aceitação cada vez maior e passaram a ser introduzidos nos laboratórios, indústrias e nos centros de pesquisa.

A partir de 1970, os avanços da eletrônica e da computação contribuíram ainda mais para a popularização das técnicas instrumentais, sempre em função das vantagens analíticas observadas.

(*) $1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$ (um micrograma); $1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$ (1 nanograma); $1 \text{ pg} = 10^{-12} \text{ g}$ (1 picograma)

Paralelamente, técnicas clássicas, como a volumetria, continuaram em uso, mas sem um ritmo intenso de pesquisa ou de desenvolvimento de novas propostas, como ocorria com as técnicas instrumentais. Neste contexto, foi surgindo uma dicotomia bem definida entre os métodos clássicos e os métodos tidos como instrumentais.

3. Princípios da Análise Volumétrica

A análise volumétrica ou simplesmente a volumetria aplica a técnica de titulação.

Titulação é um processo de adição de quantidades discretas de um reagente em solução (denominado titulante) à uma solução (denominado solução titulada ou simplesmente titulado) onde a solução que contém uma ou mais substância a ter sua(s) concentração(ões) determinada(s) pode ser o titulante ou o titulado. A adição do titulante ao titulado é, geralmente, realizada com o auxílio de uma bureta.

Os métodos volumétricos compreendem um grupo de procedimentos quantitativos baseados na determinação da concentração de um constituinte de uma amostra em solução (solução problema) a partir de uma reação deste com uma solução de concentração conhecida (solução padrão). Este procedimento é acompanhado pela medida das quantidades discretas (volume ou massa) da solução do titulante adicionada. Geralmente, mas não uma regra, trata-se de determinar a concentração de uma espécie de interesse em uma amostra a partir do volume (ou massa) de uma solução de concentração conhecida (solução padrão) e com a precisão que o trabalho de análise exigir.

A etapa crítica de uma titulação é a sua parte final, em que um indício ou sinal adequado marca que não está mais presente na solução a substância que se quer determinar a sua massa (ou concentração) na solução problema. A princípio, qualquer propriedade física útil que assinala uma variação em torno do ponto de equivalência pode servir para sinalizar o fim de uma titulação.

O **ponto de equivalência** ou ponto final teórico de um processo de titulação é o ponto que se tem a exata equivalência entre a quantidade do reagente titulante adicionada ao titulado, isto é, a exata equivalência entre a quantidade do analito originalmente presente na amostra e a solução de concentração conhecida. O volume do titulante correspondente a esse ponto é chamado de volume do ponto de equivalência (V_{PE}).

O **ponto final** de uma titulação é alcançado quando a quantidade do reagente titulante adicionada à solução analisada é admitida experimentalmente (com auxílio de alguma alteração macroscópica do sistema) ser equivalente à quantidade do analito originariamente presente no titulado ou titulante. Uma indicação muito usada para esse fim, consiste em adicionar à solução um

reagente auxiliar, capaz de produzir algum sinal indicativo do final da reação principal de titulação. Este reagente auxiliar é chamado genericamente de um **indicador**. Um exemplo de indicador é aquele que provoca uma mudança de coloração à solução problema quando o processo de titulação avança até as proximidades do ponto de equivalência. Neste exemplo, no momento em que se observar a mudança de cor da solução, o processo da titulação é imediatamente interrompido e o volume gasto do titulante é medido. Este volume é chamado de volume do ponto final (V_{PF}).

O ponto de equivalência e o ponto final não coincidem necessariamente. A diferença entre os valores desses dois parâmetros importantes de uma titulação, medidos como a diferença entre o volume observado para o ponto final e o volume do ponto de equivalência (teórico) corresponde ao erro da titulação. O erro da titulação depende de vários fatores, entre eles as propriedades químicas do sistema reacional envolvido.

O **erro da titulação** é definido por:

$$\text{Erro} = V_{PE} - V_{PF}$$

ou

$$\text{Erro relativo percentual} = \left(\frac{V_{PE} - V_{PF}}{V_{PE}} \right) \times 100$$

Esses erros não devem ultrapassar o erro de leitura associado ao volume do ponto final, isto é, o erro do equipamento volumétrico utilizado na realização da medida.

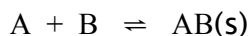
As reações químicas específicas, selecionadas como o veículo de um processo de titulação, devem satisfazer certos critérios para que possam ser efetivamente utilizadas em uma análise volumétrica. Os principais critérios que podemos relacionar são:

- A) A reação química entre o analito e o reagente titulante deve ser uma reação simples, bem definida e descrita como uma reação em uma única etapa. Isso significa que não é recomendável escolhermos reações químicas complexas, onde reações paralelas entre o reagente titulante e o analito constituinte com outras espécies presentes possam ocorrer, como uma opção de reação para um processo de titulação.
- B) A reação química deve ser rápida. Ela deve ocorrer em um período de tempo mais curto que aquele necessário para a adição do titulante à solução problema e a observação da resposta à essa adição pelo operador. Uma titulação envolve a adição da solução titulante em pequenos incrementos à solução problema, até que o ponto final da titulação seja observado. Isso significa que, sendo lenta a reação química envolvida no processo, seria necessário observar um tempo de espera entre duas adições do titulante, de modo que a titulação tornaria inconvenientemente longa.

Nas titulações onde as reações ácido e base e nas reações de formação de complexos ou formação de compostos pouco ionizados são utilizadas, observamos que essas reações são praticamente instantâneas. Por outro lado, alguns precipitados cristalinos se separam muito lentamente de suas soluções supersaturadas. Também, muitas reações de oxirredução não acontecem instantaneamente. Estes são dois exemplos de reações que não são exatamente úteis para emprego em processos de titulação. Contudo, mesmo nesses casos, alterações podem ser propostas (como a alteração nas características do solvente utilizado no preparo da solução ou o uso de um catalisador) tal que essas reações tornam-se interessantes na titulometria.

- C) O sistema químico deve oferecer uma maneira satisfatória para a sinalização e marcação do ponto final da titulação. Esta sinalização é feita através de um indicador. Um indicador pode ser um dos próprios reagentes ou produtos da reação ou, mais comumente, um composto extra adicionado propositadamente à solução, que acusa (por exemplo, modificando a aparência do meio, sua coloração, produção de gases, etc.) o ponto final da titulação. Em alguns casos, não há um indicador visual para um tipo de reação de interesse; ainda assim o ponto final da titulação pode ser determinado utilizando métodos baseados em propriedades físico-químicas.
- D) A reação deve processar-se de forma razoavelmente completa no ponto de equivalência. Esta é a mais importante condição para uma reação química escolhida para que uma reação possa ser efetivamente utilizada numa titulação. Uma constante de equilíbrio nos informa o quão completa uma reação química ocorreu até que o ponto de equivalência de uma titulação foi atingido. Quanto maior for o valor numérico de uma constante de equilíbrio, mais completa a reação é no ponto de equivalência procurado. Esta condição deve ser rigorosamente seguida, pois sem que ela seja obedecida o meio reacional é incompleto no ponto de equivalência e, desta forma, a quantificação de alguma propriedade do constituinte será muito afetada e erroneamente determinada.

Por meio de cálculos simples, pode-se determinar o valor mínimo que uma constante de equilíbrio deve ter, para garantir que uma reação escolhida de titulação esteja completa no ponto de equivalência. Como exemplo, considere a reação genérica onde há a precipitação do produto AB:



A constante de equilíbrio é definida por:

$$K = \frac{1}{[A][B]}$$

Considerando que 5,000 mmol de A serão titulados com 5,000 mmol de B e que o volume da solução no ponto de equivalência seja 100 mL. Se 99,9 % de A tiver reagido no ponto de equivalência (isto é, se apenas 0,1 % (0,005mmol) não tiver reagido), então o valor de K será:

$$[A] = [B] = \frac{0,005 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K = \frac{1}{5,0 \times 10^{-5} \times 5,0 \times 10^{-5}} = 4,0 \times 10^8$$

Note que, se tivéssemos considerado 99,99 % da reação como completa, então o valor de K seria $4,0 \times 10^{10}$.

$$[A] = [B] = \frac{0,0005 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

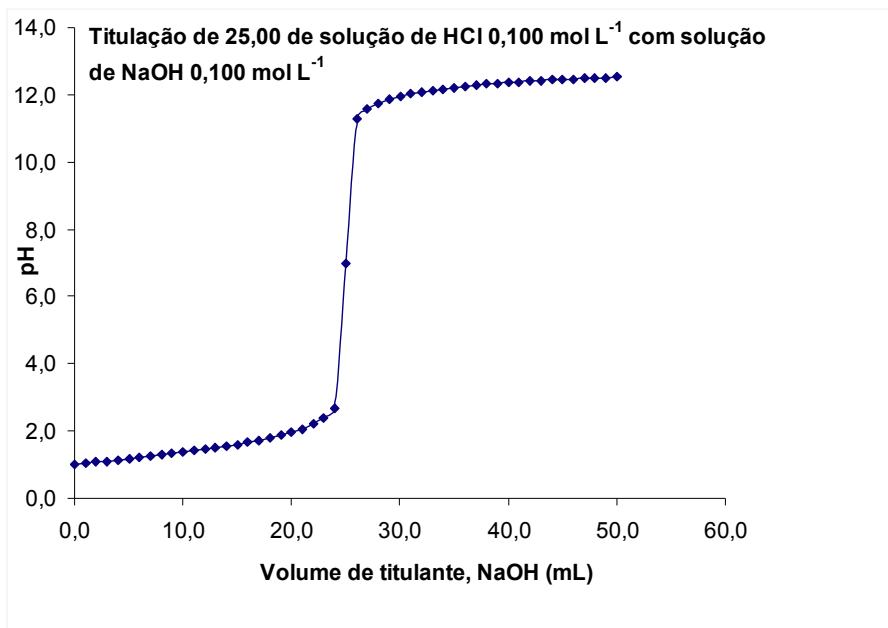
$$K = \frac{1}{5,0 \times 10^{-6} \times 5,0 \times 10^{-6}} = 4,0 \times 10^{10}$$

Os métodos volumétricos podem ser classificados em quatro categorias, conforme a natureza das reações químicas escolhidas:

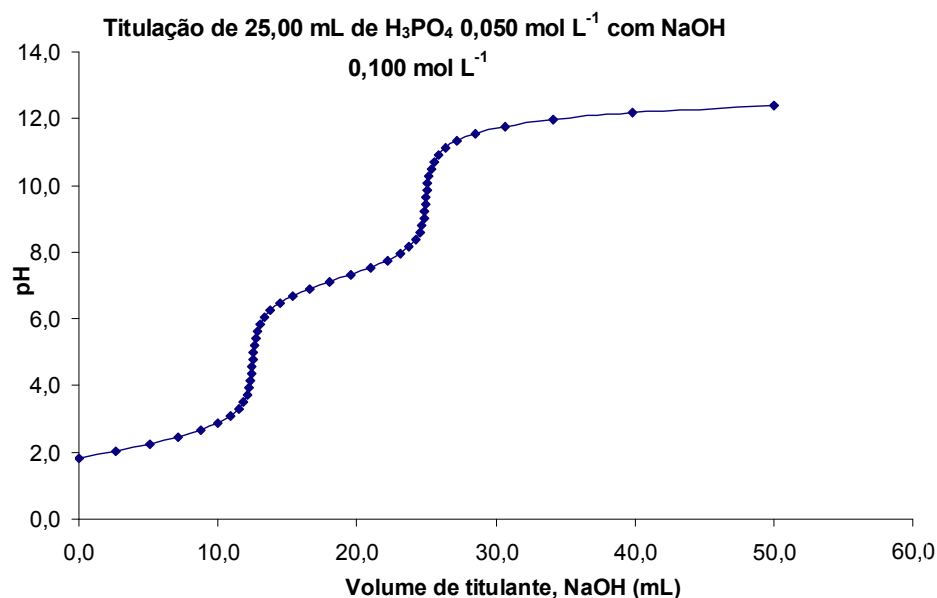
- Volumetria ácido e base;
- Volumetria de precipitação;
- Volumetria de formação de complexos ou compostos pouco ionizados.
- Volumetria de oxirredução.

Na análise volumétrica, chama-se curva de titulação uma representação gráfica que apresenta a variação do logaritmo de uma concentração crítica de uma das espécies participantes da reação, escolhida para ser acompanhada ao longo do processo de titulação, em função da quantidade (medido em volume) de solução titulante adicionada. O logaritmo desta concentração crítica sofre uma variação notável nas imediações do ponto de equivalência e este fato é de grande importância para a localização do ponto final da titulação. A curva de titulação pode ser traçada com dados experimentais baseados na medida da concentração crítica ou mediante considerações teóricas, usando as equações deduzidas utilizando os princípios do equilíbrio. Alguns exemplos de curvas de titulação são mostradas na Figura 1.1. A forma das curvas de titulação varia consideravelmente com

as concentrações dos reagentes e com o grau com que as reações de titulação se completam. A forma destas curvas é crítica para o sucesso ou não de uma titulação e, conseqüentemente, sua efetividade.



(a)

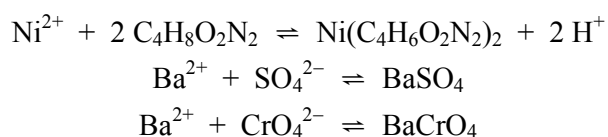


(b)

Figura 1.1: Curvas de titulação para (a) titulação de 25,00 mL de ácido clorídrico 0,100 mol L⁻¹, HCl, com hidróxido de sódio 0,100 mol L⁻¹, NaOH, e (b) titulação de 25,00 mL de ácido fosfórico 0,100 mol L⁻¹, H₃PO₄, com hidróxido de sódio 0,100 mol L⁻¹, NaOH.

4. Princípios da Análise Gravimétrica

Na análise gravimétrica a medida da quantidade de um constituinte de uma amostra é realizada via a quantidade em massa do produto formado. Para ser empregada nesta técnica, a reação química utilizada deve envolver a formação de sais pouco solúveis. Por exemplo, as reações



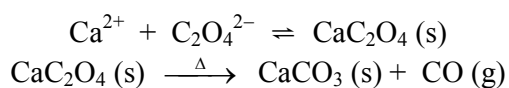
onde os sais insólúveis ou pouco solúveis em água ou em solventes orgânicos são formados. Podem ser utilizadas na análise gravimétrica para a determinação dos íons níquel, Ni^{2+} , íons sulfato, SO_4^{2-} e íons bário, Ba^{2+} , respectivamente, em solução.

Um simples cálculo estequiométrico relaciona a quantidade do constituinte da amostra e a quantidade do produto formado. Conhecendo-se a massa do mol da espécie de interesse, a massa do mol da espécie obtida como produto da reação pode ser determinada, respeitando as relações estequiométricas existentes. Finalmente, conhecendo o peso do produto obtido, obtém-se a massa do constituinte de interesse, motivo da análise gravimétrica.

Algumas condições são requeridas para que uma reação química possa ser utilizada como método gravimétrico.

- A) A reação entre o constituinte e o reagente titulante deve ser uma reação capaz de ser descrita por equações químicas bem definidas e conhecidas. Por razões de simplicidade, não devem ocorrer reações paralelas entre o reagente utilizado e o constituinte que se deseja determinar.
- B) A reação deve ser rápida.
- C) A reação deve processar-se de forma razoavelmente completa, isto é, o produto formado deve ser pouco solúvel.
- D) Muito importante, o precipitado formado deve se separar prontamente das soluções em que estejam presentes, para que seja filtrado e posteriormente pesado.
- E) Não deve ocorrer nenhuma situação de interferência no momento da formação dos produtos. Por interferências, deve ser entendido a presença de precipitados estranhos ao que se deseja produzir. Fenômenos como co-precipitação, oclusão de íons estranhos ou adsorção de íons estranhos aos reagentes não devem ocorrer. Isso causaria uma alteração na quantidade do produto sólido isolado cuja massa será determinada.
- F) O precipitado formado deve ser estável para que seja pesado. Em particular ele não deve ser reativo com a mistura de gases que formam o ar atmosférico. Ele não deve se transformar em

outras espécies ou se decompor após a sua separação da solução ou após a filtração. Portanto, é necessário que estes produtos formados sejam estáveis. Se o produto formado não for estável, necessariamente, ele deve ser transformado em um produto com estabilidade para que seja pesado. Normalmente essa transformação é realizada por aquecimento em temperaturas elevadas, que são características para cada produto formado. Exemplo dessa situação é a determinação de íons cálcio, Ca^{2+} com ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. O produto formado, oxalato de cálcio – CaC_2O_4 , não é estável, portanto, ele deve ser aquecido a 500°C que é a temperatura em que o oxalato de cálcio se transforma em carbonato de cálcio, CaCO_3 , uma forma estável obtida para pesagem.



Satisfeitas essas condições, o método gravimétrico apresenta precisão e exatidão para determinações analíticas quantitativas de substâncias químicas presentes em uma amostra.

Aula 2

Introdução a Volumetria Ácido-Base

Meta

Introduzir os principais aspectos teóricos sobre volumetria ácido- base e sobre indicadores ácidos básicos.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Compreender o significado de um ponto de equivalência e um ponto final de uma titulação ácido-base.
- ✓ Conceituar indicadores ácidos e básicos.
- ✓ Entender o comportamento de um indicador ácido-base.
- ✓ Definir zona de transição e ponto de transição de um indicador.
- ✓ Definir um indicador misto e realçado.

1. Introdução

As reações ácido-base são empregadas rotineiramente em um grande número de situações que envolvem análises químicas (qualitativa e quantitativa), situações comumente encontradas na química e áreas relacionadas como biologia, farmácia, medicina e geologia.

Além dos ácidos e óxidos ácidos inorgânicos mais comuns, muitos compostos orgânicos exibem em solução aquosa acidez ou basicidade, grande o suficiente para permitir que uma determinação quantitativa possa ser feita através de uma titulação ácido-base para sua fração presente em uma mistura. O amplo conhecimento já adquirido das propriedades ácido-base das substâncias, adicionado a uma relativa facilidade, rapidez e baixo custo do processo de titulação em geral, são os principais fatores que contribuem para o sucesso da volumetria ácido-base em procedimentos analíticos.

Para a maior parte das aplicações a água é o solvente mais adequado e conveniente empregado nas titulações ácido-base. Porém, há métodos específicos para o tratamento de reações que ocorrem em um meio não aquoso. Para aqueles casos em que o analito é muito fraco para ser

titulado em água, um solvente não aquoso pode ser usado para aumentar a acidez ou a basicidade a um grau que permita a sua titulação.

A titulação ácido-base é acompanhada pela variação da concentração dos íons H_3O^+ da solução titulada com a adição controlada do titulante empregado. Isto permite que um gráfico do pH da solução em função do volume do titulante adicionado seja desenhado; este gráfico é denominado de **curva de titulação**. Do ponto de vista teórico, a primeira etapa a ser cumprida para ter uma curva de titulação consiste em se escrever a equação química que descreve a reação química entre o titulado e o titulante. A partir desta equação, pode-se determinar a composição do meio, assim como o pH após cada adição do titulante.

As curvas de titulação são de grande importância nos trabalhos analíticos quantitativos de laboratório porque permite ao analista estudar os efeitos dos muitos parâmetros que influenciam a eficiência de um processo de titulação, na determinação das condições necessárias para se conseguir uma boa titulação, na escolha do titulante adequado e do indicador mais apropriado.

2. O ponto final de uma titulação

Nas titulações realizadas para determinação da quantidade de um analito presente em uma amostra deve-se medir o volume do titulante necessário até que o ponto de equivalência seja alcançado. Relembrando, o ponto de equivalência de uma titulação é o ponto que se tem a exata equivalência entre a quantidade do reagente titulante adicionada ao titulado, isto é, a exata equivalência entre a quantidade do analito originalmente presente na amostra e a solução de concentração conhecida.

Entretanto, o ponto de equivalência de uma titulação é uma quantidade teórica visto que as dificuldades práticas introduzidas no ato de uma medida real façam com que ele não possa ser obtido experimentalmente. Na prática, o que se realmente mede neste processo é a determinação do volume do titulante necessário para se alcançar o ponto final da titulação. Várias técnicas podem ser usadas para se determinar o ponto final da titulação ; com isto pode-se estimar o seu verdadeiro ponto de equivalência.

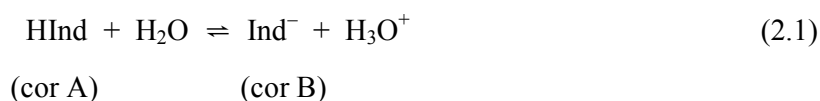
Nas titulações ácido-base o ponto final é reconhecido com o uso de indicadores químicos apropriados para cada titulação que se quer realizar. O emprego de indicadores tem várias vantagens práticas, em especial devido à sua facilidade no uso, simplicidade inerente da técnica utilizada e, em particular, pela disponibilidade de ótimos indicadores que se adequam perfeitamente à técnica para uma ampla faixa de valores de pH.

3. Indicadores ácido-base

Os indicadores ácido-básicos rotineiramente mais utilizados em titulações são, usualmente, compostos orgânicos de massa molar elevada, que se comportam em solução aquosa como ácidos fracos (indicadores ácidos) ou bases fracas (indicadores básicos) e cujas formas do par ácido e base conjugado apresentam cores ou tonalidade de cores marcadamente bem diferentes entre si.

Um indicador atua como um segundo ácido ou uma segunda base introduzida em uma solução a ser titulada. O indicador deve ter um caráter ácido ou básico muito mais fracos do que todos os ácidos presentes na solução, de forma a efetivamente ser o último a reagir com o titulante. A quantidade do indicador adicionada à uma solução deve ser pequena comparada com a quantidade do titulado principal; obviamente, um indicador não pode nunca consumir uma quantidade apreciável do titulante. Um bom indicador deve ser intensamente colorido para uma de suas formas moleculares para que, mesmo para soluções muito diluídas, a adição de apenas poucas gotas, seja suficiente para produzir uma cor facilmente identificada pelo olho humano.

Um indicador marca a região próxima do ponto de equivalência de uma titulação; marca o ponto final da titulação. Para determinar as condições necessárias para se ter uma mudança apreciável de cor de um indicador próximo ao ponto de equivalência de uma titulação, é necessário examinar o seu comportamento na solução em que irá atuar. Nesta solução, entre outros, há o equilíbrio de ionização para o indicador. Considerando um indicador ácido o equilíbrio de ionização pode ser escrito como:



onde HInd representa a forma ácida não ionizada do indicador e Ind^- representa a sua forma básica aniônica. As formas ácida e básica apresentam cores diferentes. No nosso exemplo HInd tem a cor A enquanto que a forma ionizada Ind^- tem um cor B.

A estabilidade das espécies ácida e básica depende das condições da solução e a predominância da primeira ou da segunda forma depender, no que nos é importante aqui, do valor do pH do meio. Pela equação 2.1, e utilizando o princípio de Le Chatelier, devemos esperar a predominância da espécie HInd em uma solução ácida enquanto que, em solução básica, devemos esperar a predominância da espécie aniônica, Ind^- . Como consequência deste equilíbrio, pela adição do indicador HInd, uma solução adquire a coloração A devido a forma ácida do indicador e, reciprocamente, em uma solução básica, devemos observar a coloração B da forma básica do

indicador. Em determinado intervalo de pH, como veremos a seguir, soluções contendo esse indicador apresentam uma cor intermediária entre as cores A e B de HInd e Ind⁻.

A expressão da constante de equilíbrio para o equilíbrio ácido representado pela reação química 2.1 é dada por:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad (2.2)$$

Rearranjando a equação 2.2:

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad (2.3)$$

ou na forma logarítmica:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad (2.4)$$

A equação 2.3 nos permite ter uma relação entre a cor do indicador e o pH da solução: a concentração de íons hidrônio, H₃O⁺ é diretamente proporcional à razão entre a concentração da forma ácida, HInd, e a forma básica, Ind⁻.

De forma semelhante, no caso dos indicadores básicos:



$$K_b = \frac{[HInd^+][OH^-]}{[Ind]} \quad (2.6)$$

Substituindo a concentração de íons OH⁻ por $\frac{K_w}{[H_3O^+]}$

$$\frac{[HInd^+]}{[Ind]} = \frac{K_b [H_3O^+]}{K_w} \quad (2.7)$$

e $K_w = K_a K_b$, temos:

$$\frac{[HInd^+]}{[Ind]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad (2.8)$$

ou

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{IndH}^+]}{[\text{Ind}]} \quad (2.9)$$

e, portanto,

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{IndH}^+]}{[\text{Ind}]} \quad (2.10)$$

Desta forma, a cor da solução de um indicador básico também depende da concentração de íons hidrônio como representado na equação 2.9.

4. Zonas de transição de indicadores ácido-base

A relação das concentrações das formas ácida e básica de um indicador adicionado a uma solução depende, portanto, da concentração do íon hidrônio no meio. As duas formas coexistem em toda a escala do pH e a relação das respectivas concentrações varia continuamente com o variação do pH da solução. Entretanto, há a limitação da sensibilidade do olho humano para acompanhar as correspondentes mudanças na coloração da solução. Uma regra simples estabelece que, normalmente, para os indicadores ácido-básicos, quando uma das formas se encontra presente em um excesso de cerca de dez vezes em comparação a outra forma, o olho humano percebe apenas a coloração da forma que está em excesso. Mais precisamente, somente na região em que a razão $\left(\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \right)$ entre as concentrações das duas formas do indicador varia aproximadamente entre 10 e 0,1, ou seja, na proporção de 10:1 e 1:10, respectivamente, é que são percebidas as mudanças de coloração.

Os limites entre os quais é perceptível a mudança de coloração de um indicador, expressos em termos de pH, definem a **zona de transição** de um indicador. Assim, um indicador ácido-básico típico exibirá a coloração da forma ácida pura quando:

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

e a coloração da forma básica pura quando:

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

Entre os dois valores limites da relação o indicador apresenta colorações intermediárias, a chamada zona de transição de um indicador.

Substituindo essas relações na equação do pH, equação 2.4, determina-se os limites da zona de transição, isto é, a faixa de pH na qual o indicador mudará de cor:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{cor ácida}} &= \text{p}K_a - \log \frac{10}{1} = \text{p}K_a - 1 \\ \text{pH}_{\text{cor básica}} &= \text{p}K_a - \log \frac{1}{10} = \text{p}K_a + 1 \end{aligned} \quad (2.11)$$

A zona de transição do indicador é o intervalo entre estes valores, ou seja, a diferença entre eles:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad (2.12)$$

$$\text{ou, } \Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{cor básica}} - \text{pH}_{\text{cor ácida}}$$

$$\Delta\text{pH} = (\text{p}K_a + 1) - (\text{p}K_a - 1)$$

$$\Delta\text{pH} = 2 \quad (2.13)$$

Nem todos os indicadores mostram, entretanto, zonas de transição de exatamente 2 unidades de pH. Se a intensidade da cor das duas formas for diferente ou se o olho humano for mais sensível a uma cor que a outra, a razão das formas do indicador para uma cor ser predominante pode não ser $\frac{10}{1}$ ou $\frac{1}{10}$. Por exemplo, a zona de transição da fenolftaleína ($\text{p}K_a = 9$) deve ser de pH 8 a 10 e é realmente. Semelhantemente, para o vermelho de fenol ($\text{p}K_a = 7,2$) os valores de pH deveriam ser de 6,2 a 8,2; entretanto, a faixa é algo mais estreita, 6,4 a 8,0, por ser o olho mais sensível às cores envolvidas.

Relações semelhantes podem ser facilmente derivadas para indicadores básicos.

5. Cores apresentadas por alguns indicadores ácido-base

A Tabela 1 apresenta uma relação de indicadores ácido-básicos, as suas respectivas cores das formas ácida e básica, zonas de transição, solventes usados na preparação de suas soluções e concentrações usuais das soluções. Esses indicadores cobrem quase toda a escala de pH, entre pH=1,2 até pH=13.

Quase todos os indicadores ácido-básicos apresentam uma coloração dupla, isto é, apresentam uma cor em meio ácido e outra em um meio alcalino. Há, porém, indicadores ácido-básicos que apresentam uma única cor; a fenolftaleína e a timolftaleína, são exemplos destes casos, em que ambas são incolores na forma ácida e vermelho e azul na forma básica, respectivamente.

Muitas vezes é importante determinar o pH de transição de um indicador, principalmente para o caso daqueles que são incolores em uma de suas formas ácida ou básica. O pH de transição de um indicador, representado por pH_{trans} é definido como sendo o pH que corresponde a média dos valores dos pHs máximo e mínimo que definem sua zona de transição(ZT)

$$pH_{trans} = \frac{1}{2}(pH_{max} + pH_{min})$$

Por exemplo, para a fenolftaleína cuja ZT é entre 8,0 e 10,0, o seu pH_{trans} é 9,0. Esse pH de transição é considerado como aquele em que são observados os primeiros vestígios da cor vermelha da forma básica deste indicador. Para o alaranjado de metila (ZT = 3,1–4,4) o pH_{trans} é 3,75. Neste pH_{trans} a cor visualizada para uma solução contendo algumas gotas de alaranjado de metila é laranja, um cor que corresponde à mistura das cores vermelho e amarelo das respectivas formas ácida e básica deste indicador, veja os esquema 2.1 e 2.2 abaixo.

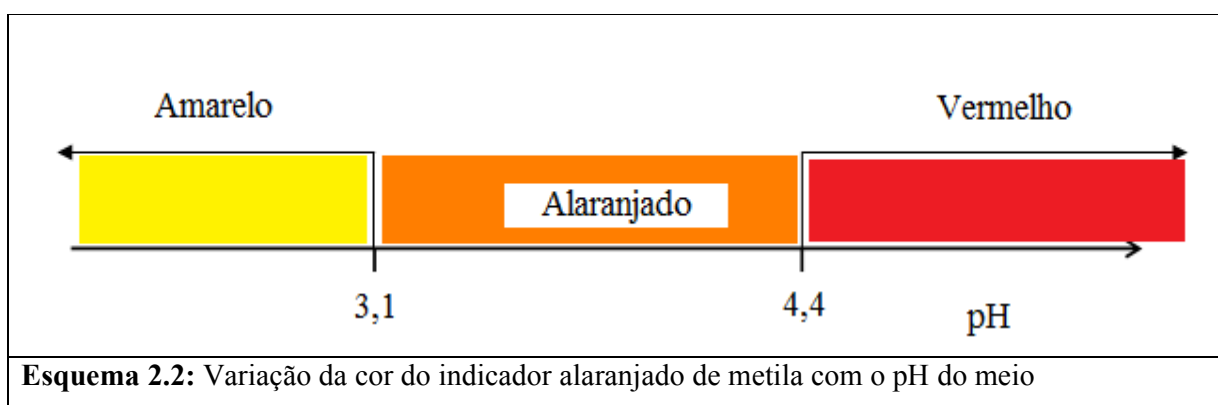
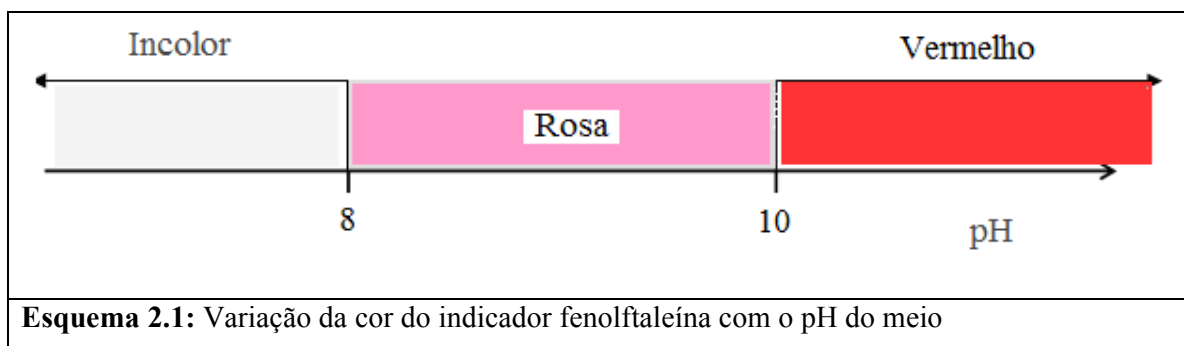


Tabela 1: Algumas propriedades de indicadores ácido-básicos

Indicador	Coloração Forma ácida	Coloração Forma básica	Zona de Transição (pH)	Solvente	Concentração g/100mL
Azul de timol(A)- Faixa ácida	Vermelho	Amarelo	1,2 – 2,8	Água*	0,1
TropeolinaOO(B)	Vermelho	Amarelo	1,3 – 3,2	Água	1,0
2,4-Dinitrofenol(A)	Incolor	Amarelo	2,4 – 4,0	Etanol 50%	0,1
Amarelo de metila(B)	Vermelho	Amarelo	2,9 – 4,0	Etanol 90%	0,1
Alaranjado de metila(B)	Vermelho	Amarelo	3,1 – 4,4	Água	0,1
Azul de bromofenol(A)	Amarelo	Azul-violeta	3,0 – 4,6	Água*	0,1
Verde de bromocresol(A)	Amarelo	Azul	4,0 – 5,6	Água*	0,1
Vermelho de metila(A)	Vermelho	Amarelo	4,4 – 6,2	Água*	0,1
Púrpura de bromocresol(A)	Amarelo	Púrpura	5,2 – 6,8	Água*	0,1
Vermelho de clorofenol(A)	Amarelo	Vermelho	5,4 – 6,8	Água*	0,1
Azul de bromotimol(A)	Amarelo	Azul	6,0 – 7,6	Água*	0,1
<i>p</i> -Nitrofenol(A)	Incolor	Amarelo	5,0 – 7,0	Água	0,1
Vermelho de fenol(A)	Amarelo	Vermelho	6,4 – 8,0	Água*	0,1
Vermelho neutro(B)	Vermelho	Amarelo	6,8 – 8,0	Etanol 70%	0,1
Vermelho de cresol(A)	Amarelo	Vermelho	7,2 – 8,9	Água*	0,1
α -Naftolftaleína(A)	Róseo	Verde	7,3 – 8,7	Etanol 70%	0,1
Tropeolina OOO(B)	Amarelo	Rosa escuro	7,6 – 8,9	Água	0,1
Azul de timol(A)- Faixa básica	Amarelo	Azul	8,0 – 9,6	Água*	0,1
Fenolftaleína(A)	Incolor	Vermelho	8,0 – 10,0	Etanol 70%	0,1
α -Naftolbenzeína(A)	Amarelo	Azul	9,0 – 11,0	Etanol 90%	0,1
Timolftaleína(A)	Incolor	Azul	9,4 – 10,6	Etanol 90%	0,1
Azul do Nilo	Azul	Vermelho	10,1 – 11,1	Água	0,1
Amarelo de Alizarina(A)	Amarelo	Lilás	10,0 – 12,0	Água	0,1
Amarelo de salicil(A)	Amarelo	Alar.-marrom	10,0 – 12,0	Etanol 90%	0,1
Diazovioleta	Amarelo	Violeta	10,1 – 12,0	Água	0,1
Tropeolina O(B)	Amarelo	Alar.-marrom	11,0 – 13,0	Água	0,1
Nitramina(B)	Incolor	Alar.-marrom	11,0 – 13,0	Etanol 70%	0,1
Azul de Poirier	Azul	Violeta verm.	11,0 – 13,0	Água	0,1

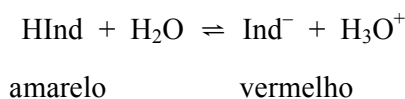
(A) indicador ácido

(B) indicador básico

* Solúvel em água em presença de hidróxido de sódio

Exemplo 2.1: Considere um indicador genérico HInd, com uma constante de acidez $K_a=1 \times 10^{-5}$ e cuja forma ácida tenha a coloração amarela e a forma básica vermelha. Este indicador é adicionado à uma solução adequada. Vamos acompanhar a variação de cor da solução devido a adição deste indicador, com a variação do pH do meio.

Esquemáticamente temos:



A zona de transição para este indicador, utilizando a equação 2.12 esta entre pH=4 e pH=6. Vamos investigar a cor de uma solução contendo algumas gotas do indicador HInd, a medida que seu pH varia entre pH=4 e pH=6. Iniciaremos o estudo para um pH bem no centro da ZT, pH=5.

a) Para um pH = 5, temos $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Sabendo que

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

e substituindo os valores da concentração de H_3O^+ e K_a temos:

$$\frac{10^{-5}}{10^{-5}} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

e, portanto,

$$[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$$

Neste caso temos 50% da forma ácida e 50% da forma básica. O nosso olho perceberá a cor laranja para a solução.

b) Para um pH = 5,5, temos:

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

Como pH = 5,5, temos que de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,5} \text{ mol L}^{-1}$. Procedendo de forma análoga ao que foi feito no caso (a), temos:

$$\frac{10^{-5,5}}{10^{-5}} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 0,32$$

e, portanto,

$$[\text{HInd}] = 0,32 [\text{Ind}^-]$$

Como a soma das concentrações das espécies ácida e básicas tem que ser igual à 100 % da concentração analítica desse indicador,

$$[\text{HInd}] + [\text{Ind}^-] = 100\%$$

$$0,32 [\text{Ind}^-] + [\text{Ind}^-] = 100\%$$

Logo,

$$[\text{Ind}^-] = 75,8\% \quad \text{e} \quad [\text{HInd}] = 24,2\%$$

A concentração da forma básica, vermelha, é cerca de 3 vezes maior que a concentração da forma ácida, amarela. Não obstante, o olho humano ainda não percebe as duas cores separadamente. A solução se apresentará com uma cor alaranjada, um alaranjado com um toque avermelhado.

- c) Para um pH = 6. Agora a concentração de íons hidrônio é $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Seguindo o mesmo raciocínio e os mesmos passos do item (a), temos:

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

e

$$\frac{10^{-6}}{10^{-5}} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 0,1$$

ou

$$[\text{HInd}] = 0,1 [\text{Ind}^-].$$

Também,

$$[\text{HInd}] + [\text{Ind}^-] = 100 \%$$

$$0,1 [\text{Ind}^-] + [\text{Ind}^-] = 100 \%$$

Logo,

$$[\text{Ind}^-] = 90,9\% \quad \text{e} \quad [\text{HInd}] = 9,1\%$$

A concentração da forma básica, vermelha, é cerca de 10 vezes maior que a concentração da forma ácida, amarela. Portanto, o olho humano perceberá a cor da forma básica, vermelha: a solução se apresentará para um observador na cor vermelha agora.

Retornemos agora nossas atenções para pHs da solução abaixo do centro da ZT.

- d) Para pH = 4,5, temos $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,5} \text{ mol L}^{-1}$ e

$$\frac{10^{-4,5}}{10^{-5}} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 3,16$$

ou,

$$[\text{HInd}] = 3,16 [\text{Ind}^-].$$

Sabendo que $[\text{HInd}] + [\text{Ind}^-] = 100\%$, chegamos à

$$[\text{Ind}^-] = 24\% \quad \text{e} \quad [\text{HInd}] = 76\%$$

A concentração da forma ácida, amarela, é cerca de 3 vezes maior que a concentração da forma básica, vermelha. Não obstante, o olho humano ainda não irá perceber as duas cores separadamente. A solução terá uma cor alaranjada, mas com uma tonalidade amarelada.

Finalmente,

e) Para $\text{pH} = 4$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$, mol L^{-1} e,

$$\frac{10^{-4}}{10^{-5}} = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 10$$

ou,

$$[\text{HInd}] = 10 [\text{Ind}^-]$$

Sabendo que $[\text{HInd}] + [\text{Ind}^-] = 100\%$, utilizando o resultado acima, concluímos que

$$[\text{Ind}^-] = 9,1\% \quad \text{e} \quad [\text{HInd}] = 90,9\%$$

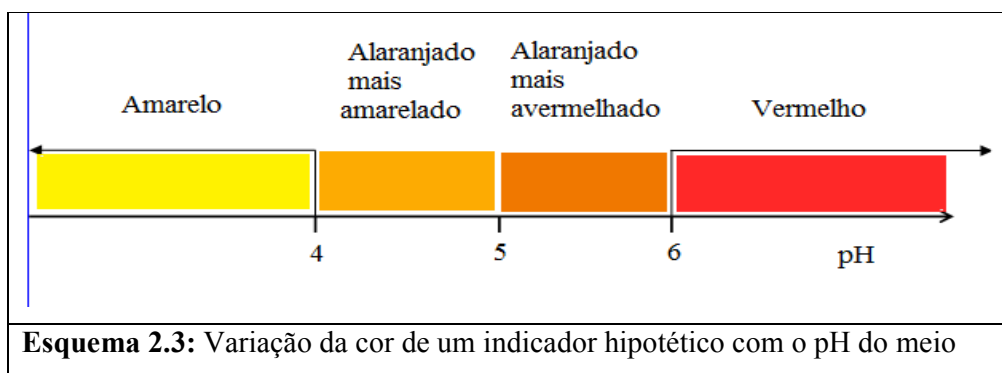
A concentração da forma ácida, amarela, é 10 vezes maior que a concentração da forma básica, vermelha. Portanto, o olho humano perceberá a cor da forma ácida, amarela, do indicador para a solução.

Os resultados obtidos no exemplo 2.1 podem ser sistematizados e encontrados de forma mais rápida, compacta e direta se a equação 2.12 desenvolvida na seção 4 acima for utilizada:

$$\text{pH} \leq \text{pKa} + 1 \quad (\text{cor básica})$$

$$\text{pH} \geq \text{pKa} - 1 \quad (\text{cor ácida})$$

Este intervalo onde o indicador muda de cor é a zona de transição do indicador (**ZT**) ou zona de viragem. A metade da zona de transição é denominada ponto de transição. O esquema 2.3 resume mudança de cor para esse indicador:



6. Indicadores mistos e realçados

A mudança de cor de alguns indicadores ácido-básicos não é muito facilmente observável. Em certos casos, é possível obter uma mudança de coloração mais nítida por meio da adição de um corante orgânico ao indicador. Esses indicadores são chamados de **indicadores realçados** e a zona de transição do indicador permanece inalterada.

Um exemplo típico do uso dos indicadores realçados é a adição de corantes azuis, como o índigo de carmim, ao alaranjado de metila ou ao vermelho de metila. Quando em proporções adequadas, o corante transforma o amarelo e o vermelho do indicador, respectivamente, em verde e violeta, que são cores complementares no espectro e, portanto, mais facilmente visualizadas do que as cores originais.

Algumas vezes é necessário usar indicadores com uma mudança nítida de cor em um intervalo de pH estreito e selecionado. Isso pode ser conseguido pela mistura adequada de dois indicadores, geralmente escolhidos de modo que os seus valores de K_a sejam tão próximos quanto possível e as cores que se superpõem sejam complementares em um valor de pH intermediário. A zona de transição desses indicadores mistos é determinada experimentalmente para cada mistura.

Alguns exemplos de indicadores mistos e suas principais aplicações são:

1. uma mistura de partes iguais de vermelho neutro e azul de metileno dá uma mudança nítida de cor do azul violáceo para o verde quando se passa de uma solução ácida a alcalina em pH 7. Este indicador pode ser usado para a titulação de ácido acético com amônia, ou vice-versa. Como este ácido e base têm aproximadamente a mesma força, o ponto de equivalência ocorre em pH=7; devido hidrólise extensa e ao perfil chato da curva de titulação, a titulação só pode ser efetuada com um indicador de intervalo muito estreito.
2. uma mistura de três partes de fenolftaleína e uma parte de 1-naftolftaleína passa do rosa-pálido ao violeta em pH=8,9. O indicador misto é adequado para a titulação do ácido fosfórico ao estágio diprótico ($K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$; ponto de equivalência em pH≈8,7).
3. uma mistura de três partes de azul de timol e uma parte de vermelho de cresol muda do amarelo para o violeta em pH=8,3. O indicador misto é recomendado para a titulação de carbonato ao estágio de hidrogenocarbonato ($K_{b1} = 2,08 \times 10^{-4}$; ponto de equivalência em pH≈8,3).

Aula 3

Titulação ácido-base

Ácidos e bases fortes

Meta

Calcular o pH das várias soluções formadas durante uma titulação entre ácidos fortes e bases fortes e, a partir desses cálculos, construir as respectivas curvas de titulação. As curvas de titulação ácido-base são as ferramentas que possibilitam a escolha dos melhores procedimentos experimentais para as determinações quantitativas de ácidos e bases fortes presentes em uma solução.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

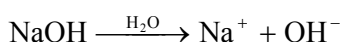
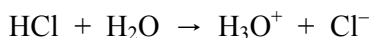
- ✓ Escrever a equação química que descreve uma reação de titulação entre um ácido forte e uma base forte.
- ✓ Calcular a concentração das espécies ácidas ou básicas ou neutras presentes durante uma titulação entre ácidos fortes e bases fortes.
- ✓ Construir as curvas de titulação entre ácidos fortes e bases fortes.
- ✓ Escolher o indicador mais apropriado para diferentes tipos de titulação ácido-base.
- ✓ Escolher as melhores condições experimentais para determinações quantitativas de ácidos e bases fortes, a partir das curvas de titulação para ácidos e bases fortes.

1. Considerações preliminares

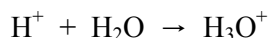
Uma titulação envolvendo um ácido e uma base, operacionalmente, pode ser realizada de duas formas alternativas: a adição controlada de um ácido à uma solução contendo uma base ou a adição controlada de uma base à uma solução contendo um ácido. Embora simétricos a princípio, esses dois procedimentos podem mostrar vantagens práticas muito bem definidas individualmente, que justificam amplamente um deles como o método de escolha para a realização de uma titulação ácido-base de interesse. Nas várias seções desta aula vamos explorar detalhadamente os

procedimentos e os resultados de processos de titulação de uma solução contendo um ácido forte pela adição controlada de uma solução básica forte. Na última seção iremos, então, brevemente, tratar o procedimento inverso onde uma solução contendo uma base é titulada pela adição controlada de uma solução contendo um ácido.

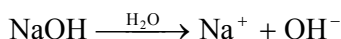
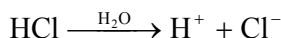
Soluções aquosas contendo ácidos e bases fortes mostram essas espécies completamente ionizadas e dissociadas, respectivamente, com os íons formados estabilizados pelas moléculas do solvente utilizado, a água. Vejamos, como exemplo, a dissociação do ácido clorídrico, HCl, e do hidróxido de sódio, NaOH em solução aquosa:



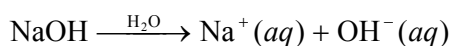
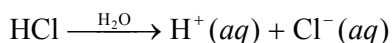
Observe as formas alternativas de se escrever uma equação química para os processos de ionização de um ácido e dissociação de uma base: enquanto que na ionização do ácido clorídrico uma molécula de água foi escrita explicitamente na equação química, na equação de dissociação do hidróxido de sódio esta água somente implicitamente está apresentada. A razão para essas duas formas de apresentação distintas recai no desejo de se indicar que, em solução aquosa, não temos exatamente o íon H^+ (um próton) livre, mas sim ele ligado por uma molécula de água:



No caso de uma base, não temos dificuldade em observar a presença de íons OH^- , íons hidroxila, livres. Desta forma é desnecessária a presença explícita de moléculas de água. Note que poderíamos, sem problema algum representar essas duas reações de ionização e dissociação de forma equivalente:



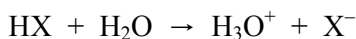
Uma outra maneira muito usual de representar os processos de ionização de ácidos e dissociação de bases (e sais) em soluções aquosa é utilizar em uma equação química a partícula “aq” para indicar que as espécies dissolvidas em uma solução *aquosa*. Assim, podemos, também, escrever os processos de dissociação de ácidos e bases em uma solução aquosa como:



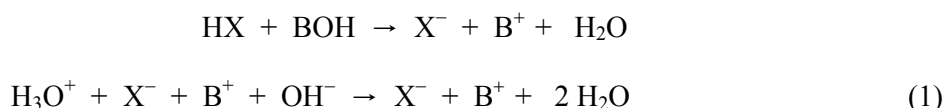
Daqui para frente vamos utilizar uma forma mais simplificada ainda: apenas vamos informar que estamos trabalhando com uma solução aquosa e não escrever as moléculas de água explicitamente ou usar a partícula “aq”. Todas essas informações ficam subentendidas.

2. Titulação de um ácido forte por uma base forte

Ácidos e bases fortes estão completamente ionizados e dissociados, respectivamente, em soluções aquosas. Utilizando a denominação genérica HX para um ácido forte e BOH para uma base forte, em uma solução aquosa encontramos



Nesta, e na próxima aula, estaremos exclusivamente tratando de ácidos monoprotônicos e bases monoácidas. Uma reação entre um ácido forte HX e uma base forte BOH em solução aquosa pode ser representada pela equação química



Mais exatamente, na equação 1, temos o equilíbrio iônico do processo de associação dos íons hidrônio e hidroxila



Esse é o único equilíbrio que, necessariamente, deve ser considerado quando temos uma reação entre um ácido forte e uma base forte. Esta é, portanto, a reação química que efetivamente ocorre durante uma titulação entre um ácido forte e uma base forte.

A reação indicada pela equação 2 é simplesmente o recíproco da reação de ionização da água,



Conseqüentemente, o equilíbrio indicado na equação 2 tem uma constante de equilíbrio igual a $\frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 1 \times 10^{14}$, a 25°C.

Com uma constante de equilíbrio tão alta para o equilíbrio (2), podemos considerar que a reação ocorre integralmente. Podemos concluir, desta maneira, que qualquer quantidade de base forte adicionada à uma solução contendo um ácido forte consumirá, até o ponto de equivalência, uma quantidade estequiométrica entre essas duas espécies. Assim, o pH da solução, após a adição de quantidades conhecidas do titulante durante a titulação, pode ser calculado diretamente a partir das quantidades estequiométricas do ácido e da base que reagiram.

As equações específicas usadas para se calcular a concentração do íon hidrônio, H_3O^+ (ou o seu logaritmo negativo, o pH da solução) durante uma titulação, depende da composição da solução que, por sua vez, depende do estágio (ou, também chamada, região) da titulação.

2.1 Principais etapas de uma titulação de um ácido forte por uma base forte

A titulação de um ácido forte por uma base forte pode ser dividida em quatro etapas (ou regiões) distintas:

1. A região onde só temos o titulado, isto é, antes da adição da primeira gota do titulante. Nesta região, a solução é constituída exclusivamente pelo ácido forte e água, portanto o seu pH deve ser calculado considerando a quantidade destas espécies presentes em solução e o equilíbrio iônico da água envolvido.
2. A região após a adição de algum volume do titulante, porém antes do ponto de equivalência da titulação. Nesta região, análogo à situação apresentada no item 1 acima, há ainda presente na solução resultante um excesso do ácido forte e água; porém, a solução de ácido forte estará mais diluída, isto é, há uma menor quantidade de ácido presente na solução.
3. Exatamente no ponto de equivalência da titulação. Neste momento, a quantidade de titulado é exatamente equivalente à quantidade do titulante utilizado. Neste ponto, todo o ácido forte inicialmente presente na solução reagiu completamente com uma quantidade equivalente de base forte adicionada, Portanto, temos uma solução do sal formado, uma solução neutra e, conseqüentemente, uma solução cujo pH é igual a 7 (sete).
4. A região após o ponto de equivalência. Continuando a adição do titulante, uma base forte, haverá um excesso desta espécie química em solução. Neste estágio da titulação há uma solução contendo o sal produzido pela reação de neutralização e a base adicionada em excesso. Esta situação confere ao meio um pH maior que 7 (sete).

Um resumo dessas 4 etapas de uma titulação é apresentado no quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Regiões ou etapas importantes de uma titulação de um ácido forte com uma base forte e principais constituintes presentes em solução em cada uma das etapas indicadas

Região	Principais constituintes
1. Antes da adição do titulante	ácido forte
2. Antes do ponto de equivalência	ácido forte + sal de reação neutra
3. No ponto de equivalência	sal de reação neutra
4. Após o ponto de equivalência	sal de reação neutra + base forte

3. O cálculo do pH da solução do titulado em cada etapa de uma titulação de um ácido forte por uma base forte

O cálculo de pH para cada região da titulação é realizado considerando a(s) espécie(s) presente(s) nesta etapa e todo o tratamento sistemático do equilíbrio químico envolvido, conforme discussões feitas na aula 4 da disciplina Fundamentos de Química Analítica. Nesta disciplina é necessário que vocês tenham um conhecimento prévio desses resultados.

Região 1: Antes da adição do titulante

O ácido forte está completamente dissociado, então a concentração de íons hidrônio, H_3O^+ , é igual a concentração analítica do ácido, em mol L^{-1} ,

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

desde que sua concentração esteja acima de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Este limite é devido à contribuição dos íons hidrônio presentes em água, devido ao processo natural de ionização deste solvente.

Região 2: Antes do ponto de equivalência

A estequiometria da reação de titulação é de 1:1,



A adição de uma quantidade de matéria n_B , expressa em mol ou mmol, da base forte consome uma quantidade de matéria igual do ácido forte, desde que n_B seja menor que $n_{A\text{inic}} = C_a V_A$, o produto da concentração analítica da solução do ácido titulado e o volume (a alíquota) V_A desta solução utilizado. Portanto, nesta etapa, estamos afastados do ponto de equivalência e há ainda um excesso do ácido na solução do titulado.

A quantidade de matéria de ácido forte em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria inicial do ácido forte adicionado, subtraído pela quantidade de matéria de base forte adicionada:

$$n_A(\text{ácido forte em excesso}) = n_{A\text{inic}}(\text{ácido forte inicial}) - n_B(\text{base forte adicionada})$$

A concentração $C_{\text{ácido}}$ do ácido restante é determinada dividindo n_A pelo volume total $V_A + V_B(\text{adicionado})$ da solução titulada. Esta concentração coincide (desde que muito maior que $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) com a concentração de íons hidrônio presentes no titulado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{ácido}} = \frac{n_A}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

O pH da solução é calculado, de forma usual, pela expressão

$$\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+).$$

À medida que uma maior quantidade de matéria n_B da base é adicionada no processo de titulação, a quantidade de matéria n_A em excesso do ácido na solução diminui, o volume total da solução aumenta, tal que a concentração $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de íons hidrônio na solução diminui até tornar-se igual ao previsto pelo produto de ionização K_w da água.

Região 3: No ponto de equivalência

Neste momento temos um sal neutro (Na^+ e Cl^-) e íons H_3O^+ provenientes da ionização da água. Assim:

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}, \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

e o pH da solução é 7.

Região 4: Após o ponto de equivalência

Há, agora, um excesso de base na solução titulada. A quantidade de matéria de base forte em solução $n_B(\text{excesso})$ é determinada comparando a quantidade de matéria n_{Ainic} de ácido forte presente inicialmente na solução com a quantidade de matéria de base n_B adicionada.

$$n_B(\text{excesso}) = n_B(\text{base adicionada}) - n_{\text{Ainic}}(\text{ácido forte inicial})$$

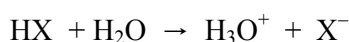
A concentração da base é determinada dividindo a quantidade de matéria de base em excesso pelo volume total da solução:

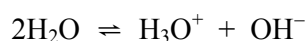
$$[\text{HO}^-] = C_{\text{base}} = \frac{n_B(\text{excesso})}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

4. Construindo uma curva de titulação de uma solução de um ácido forte por uma base forte

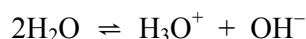
Vamos considerar a titulação hipotética de V_0 mL de um ácido forte HX de concentração analítica $C_0 \text{ mol L}^{-1}$ (C_0 maior que $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) por V mL de uma base forte BOH de concentração analítica $C \text{ mol L}^{-1}$ para a construção de uma curva de titulação geral. Concomitantemente daremos um exemplo de uma titulação específica de 50,00 mL de uma solução de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ por uma solução de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

As equações químicas gerais que descrevem os equilíbrios gerais nas soluções de ácidos fortes são:





Por outro lado, as equações químicas gerais que descrevem os equilíbrios nas soluções de bases fortes são:



Como vimos anteriormente na seção 2, a equação química que descreve efetivamente a reação de titulação é:



Para a construção da curva de titulação vamos acompanhar as duas titulações nas quatro regiões da titulação detalhadas nas seções anteriores.

Curva de titulação hipotética de V_0 mL de um ácido forte HX C_0 mol L^{-1} por V mL de uma base forte BOH de concentração analítica C mol L^{-1}	Titulação de 50,00 mL de HCl 0,100 mol L^{-1} por uma solução 0,100 mol L^{-1} de NaOH.
<p>• Antes da adição de titulante</p> <p>Nesta etapa temos uma solução constituída de ácido forte, HX.</p> <p>Para calcular o pH desta solução vamos desprezar os íons H_3O^+ provenientes da água na expressão do balanço de cargas para uma solução de um ácido forte. Note que, nesta simulação, estamos considerando que C_0 é maior que $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}.</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-]$ <p>Como desprezamos a $[\text{OH}^-]$ proveniente da água, temos:</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-]$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 \text{ mol } \text{L}^{-1} \text{ e } \text{pH} = -\log[C_0]$	<p>• Antes da adição de titulante</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,100 \text{ mol } \text{L}^{-1} \text{ e } \text{pH} = -\log(10^{-1})$ $\text{pH} = 1$

<p>• Adição de uma quantidade de titulante, antes do ponto de equivalência</p> <p>Solução constituída de excesso de ácido forte, onde a quantidade de matéria do ácido em excesso é igual à diferença entre a quantidade de matéria do ácido inicial ($C_0 \times V_0$) e a quantidade de matéria de base adicionada ($C \times V$). Esta solução é considerada uma solução tampão até $\text{pH} \approx 2$.</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">Equação</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">H_3O^+</td> <td style="width: 5%; text-align: center;">+</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">OH^-</td> <td style="width: 5%; text-align: center;">=</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">$2 \text{H}_2\text{O}$</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n ácido</i></td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n base</i></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td style="text-align: center;">$C_0 V_0$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈ 0</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td></td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td style="text-align: center;">$C_0 V_0 - CV$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈ 0</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> $C_{\text{HX}} = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$ $\text{pH} = -\log(C_{\text{HX}})$	Equação	H_3O^+	+	OH^-	=	$2 \text{H}_2\text{O}$		<i>n ácido</i>		<i>n base</i>				(mmol)		(mmol)			Início	$C_0 V_0$		≈ 0			Reage	CV		CV			Equilíbrio	$C_0 V_0 - CV$		≈ 0			<p>• Adição de 10,00 mL de NaOH</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">Equação</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">H_3O^+</td> <td style="width: 5%; text-align: center;">+</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">OH^-</td> <td style="width: 5%; text-align: center;">=</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">$2 \text{H}_2\text{O}$</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n ácido</i></td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n base</i></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td style="text-align: center;">5,0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈ 0</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td style="text-align: center;">1,0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">1,0</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td style="text-align: center;">4,0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈ 0</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> $C_{\text{HCl}} = \frac{(50 \times 0,1 - 10 \times 0,1) \text{ mmol}}{(50 + 10) \text{ mL}}$ $C_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$\text{pH} = 1,18$</p> <p>• Adição de 30,00 mL de NaOH</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$\text{pH} = 1,60$</p> <p>• Adição de 40,00 mL de NaOH</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$\text{pH} = 1,95$</p> <p>• Adição de 49,00 mL de NaOH</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$\text{pH} = 3,00$</p> <p>• Adição de 49,90 mL de NaOH</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$\text{pH} = 4,00$</p> <p>• Adição de 49,99 mL de NaOH</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$\text{pH} = 5,00$</p>	Equação	H_3O^+	+	OH^-	=	$2 \text{H}_2\text{O}$		<i>n ácido</i>		<i>n base</i>				(mmol)		(mmol)			Início	5,0		≈ 0			Reage	1,0		1,0			Equilíbrio	4,0		≈ 0		
Equação	H_3O^+	+	OH^-	=	$2 \text{H}_2\text{O}$																																																																				
	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>																																																																						
	(mmol)		(mmol)																																																																						
Início	$C_0 V_0$		≈ 0																																																																						
Reage	CV		CV																																																																						
Equilíbrio	$C_0 V_0 - CV$		≈ 0																																																																						
Equação	H_3O^+	+	OH^-	=	$2 \text{H}_2\text{O}$																																																																				
	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>																																																																						
	(mmol)		(mmol)																																																																						
Início	5,0		≈ 0																																																																						
Reage	1,0		1,0																																																																						
Equilíbrio	4,0		≈ 0																																																																						
<p>• No ponto de equivalência</p> <p>Solução constituída de água e de íons espectadores Na^+ e Cl^-, um sal de reação neutra, que não reagem com a água. Portanto, a solução é neutra. Neste ponto, a quantidade de matéria de</p>	<p>• Adição de 50,00 mL de NaOH</p> <p>Solução constituída de água e de íons espectadores Na^+ e Cl^-, um sal de reação neutra, que não reagem com a água. Portanto, a solução é neutra.</p>																																																																								

<p>ácido forte será exatamente igual à quantidade de base adicionada.</p> <p>$[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$</p> <p>e,</p> <p>pH = 7,00</p>	<p>Equação $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2 H_2O$</p> <p style="text-align: center;">$n_{\text{ácido}}$ n_{base}</p> <p style="text-align: center;">(mmol) (mmol)</p> <p>Início 5,0 ≈ 0</p> <p>Reage 5,0 5,0</p> <p>Equilíbrio R R</p> <p>A concentração residual R de íons H_3O^+ e OH^- em solução é dado por $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e, assim, para a solução,</p> <p>pH = 7,00</p>
<p>• Adição de uma quantidade de NaOH, após o ponto de equivalência</p> <p>Solução constituída de excesso de base forte onde a quantidade de matéria da base em excesso é igual à diferença entre a quantidade de matéria da base adicionada ($C \times V$) e a quantidade de matéria do ácido inicial ($C_0 \times V_0$). Esta solução é considerada uma solução tampão quando o seu pH está no final da escala de pH, pH = 12 a 14.</p> <p>Nesta etapa temos uma solução constituída de base forte, BOH.</p> <p>Para calcular o pH desta solução vamos desprezar os íons H_3O^+ provenientes da água na expressão do balanço de cargas para uma solução de uma base forte. Note que, nesta simulação, estamos considerando que C é maior que $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.</p> <p>$[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$</p> <p>Como desprezamos a $[H_3O^+]$ proveniente da água, temos:</p> <p>$[OH^-] = [Na^+]$</p>	<p>• Adição de 60,00mL de NaOH</p> <p>Solução constituída de excesso de base forte, isto é, uma solução contendo um tampão de base forte, pois o pH da solução resultante está no final da escala de pH (pH = 12 a 14).</p> <p>Equação $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2 H_2O$</p> <p style="text-align: center;">$n_{\text{ácido}}$ n_{base}</p> <p style="text-align: center;">(mmol) (mmol)</p> <p>Início 5,0 ≈ 0</p> <p>Reage 5,0 6,0</p> <p>Equilíbrio ≈ 0 1,0</p> <p>$C_{NaOH} = \frac{(60 \times 0,1 - 50 \times 0,1) \text{ mmol}}{(60 + 50) \text{ mL}}$</p> <p>$C_{NaOH} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$</p> <p>pOH = 2,04</p> <p>pH = 11,96</p> <p>• Adição de 70,00 mL de NaOH</p> <p>$[OH^-] = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$</p> <p>pOH = 1,78, portanto, pH = 12,22</p> <p>• Adição de 80,00 mL de NaOH</p>

$[OH^-] = C_{BOH} \text{ mol L}^{-1}$ Assim, $pOH = -\log[OH^-]$ e, $pH = pK_w - pOH$	$[OH^-] = 2,31 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $pOH = 1,64$, portanto, $pH = 12,36$
Equação H_3O^+ + OH^- = $2 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de 90,00 mL de NaOH $[OH^-] = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $pOH = 1,54$, portanto, $pH = 12,46$
<p style="text-align: center;"><i>n ácido</i> <i>n base</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de 100,00 mL de NaOH $[OH^-] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $pOH = 1,48$, portanto, $pH = 12,52$
Início $C_0 V_0$ ≈ 0	
Reage $C_0 V_0$ CV	
Equilíbrio $C_0 V_0 - C_0 V_0$ $CV - C_0 V_0$	
$C_{NaOH} = \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$	
$pOH = -\log C_{BOH}$	
$pK_w = pH + pOH$	
$pH = pK_w - pOH$	

A Figura 3.1 representa o gráfico obtido para o pH das soluções tituladas de acordo com a descrição do quadro acima. Este gráfico é denominado de curva de titulação. Para a construção desta curva de titulação outros valores de pH foram calculados e estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Titulação de 50,00 mL de HCl 0,100 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH 0,100 mol L⁻¹, para diversas adições de volumes da solução de NaOH

Volume de NaOH	[H ₃ O ⁺]	pH	Volume de NaOH	[H ₃ O ⁺]	pH
0,00	1,00×10 ⁻¹	1,00	52,00	5,14×10 ⁻¹²	11,29
2,00	9,23×10 ⁻²	1,03	54,00	2,62×10 ⁻¹²	11,58
4,00	8,52×10 ⁻²	1,06	56,00	1,78×10 ⁻¹²	11,75
6,00	7,86×10 ⁻²	1,10	58,00	1,36×10 ⁻¹²	11,87
8,00	5,15×10 ⁻²	1,29	60,00	1,11×10 ⁻¹²	11,96
10,00	6,67×10 ⁻²	1,18	62,00	9,41×10 ⁻¹³	12,03
12,00	6,13×10 ⁻²	1,21	64,00	8,21×10 ⁻¹³	12,09
14,00	5,63×10 ⁻²	1,25	66,00	7,31×10 ⁻¹³	12,14
16,00	5,15×10 ⁻²	1,29	68,00	6,61×10 ⁻¹³	12,18
18,00	4,71×10 ⁻²	1,33	70,00	6,05×10 ⁻¹³	12,22
20,00	4,27×10 ⁻²	1,37	72,00	5,59×10 ⁻¹³	12,25
22,00	3,89×10 ⁻²	1,41	74,00	5,21×10 ⁻¹³	12,28
24,00	3,51×10 ⁻²	1,45	76,00	4,89×10 ⁻¹³	12,31
26,00	3,16×10 ⁻²	1,50	78,00	4,61×10 ⁻¹³	12,34
28,00	2,82×10 ⁻²	1,55	80,00	4,37×10 ⁻¹³	12,36
30,00	2,50×10 ⁻²	1,60	82,00	4,16×10 ⁻¹³	12,38
32,00	2,20×10 ⁻²	1,66	84,00	3,97×10 ⁻¹³	12,40
34,00	1,91×10 ⁻²	1,72	86,00	3,81×10 ⁻¹³	12,42
36,00	1,63×10 ⁻²	1,79	88,00	3,66×10 ⁻¹³	12,44
38,00	1,36×10 ⁻²	1,87	90,00	3,53×10 ⁻¹³	12,45
40,00	1,11×10 ⁻²	1,95	92,00	3,41×10 ⁻¹³	12,47
42,00	8,70×10 ⁻³	2,06	94,00	3,30×10 ⁻¹³	12,48
44,00	6,38×10 ⁻³	2,20	96,00	3,20×10 ⁻¹³	12,50
46,00	4,17×10 ⁻³	2,38	98,00	3,11×10 ⁻¹³	12,51
48,00	2,04×10 ⁻³	2,69	100,00	3,02×10 ⁻¹³	12,52
50,00	1,00×10 ⁻⁷	7,00			

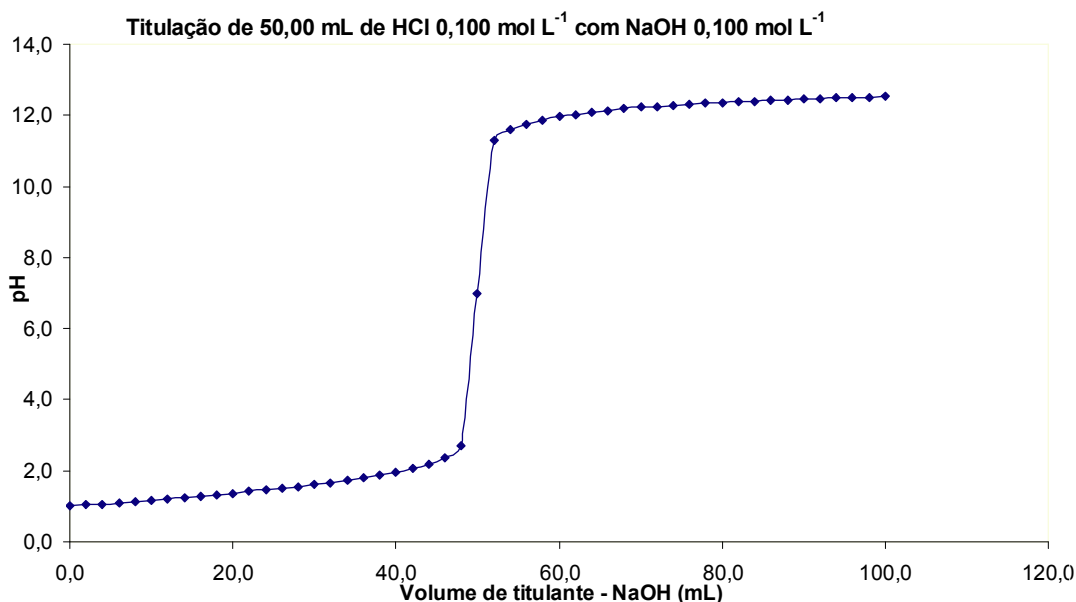


Figura 3.1. Curva para a titulação de 50,00 mL de HCl 0,100 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH 0,100 mol L⁻¹, para diversas adições de NaOH

4.1 Interpretando a curva de titulação para um ácido forte

Analisando os dados da Tabela 3.1 e da Figura 3.1, podemos imediatamente verificar que o ponto de equivalência da titulação corresponde ao momento em que 50,00 mL de NaOH foram adicionados à solução ácida do titulante. Este ponto de equivalência é encontrado na posição média na curva de titulação, exatamente onde é observada uma variação brusca e bem definida nos valores do pH da solução para pequenas adições da base.

Adicionalmente, podemos notar que a região da curva de titulação compreendida desde o seu início (antes da adição da base) até imediatamente antes do seu ponto de equivalência (adição de aproximadamente 48,00 mL de NaOH) apresenta uma elevação no pH suave e gradual; esta é uma característica da curva e há a formação, nesta região, de uma solução tampão de um ácido forte. O mesmo comportamento é observado para a região da curva de titulação após o ponto de equivalência, aproximadamente após a adição de 52 mL da NaOH. Nesta região, temos a formação de uma solução tampão de uma base forte.

Nas regiões onde há a formação de um tampão, a solução do titulado mostra uma variação (uma elevação) muito pequena no seu pH, mesmo para adições consideravelmente grandes da base forte utilizada como titulante. A característica fundamental de um tampão é exatamente ser uma

solução que resiste à variação do pH para pequenas adições de uma base forte (ou um ácido forte) ao meio.

Como visto, nas imediações do ponto de equivalência há um aumento muito acentuado no valor do pH da solução causado pela adição de pequenas quantidades de titulante. Esse resultado, garante o uso prático na titulação de indicadores com um pH de transição (pH onde o indicador muda de cor) diferente do pH do ponto de equivalência das soluções dos ácidos e bases tratados. Um erro é introduzido pelo uso de indicadores com um pH de transição diferente do ponto de equivalência da reação ácido-base estudada, mas esse erro é mínimo já que a variação do volume de base será muito pequeno para que o pH de transição do indicador seja alcançado.

4.2 A escolha do indicador para a titulação de um ácido forte por uma base forte

Neste momento, estamos preparados para fazer uma escolha consciente de um indicador para as determinações quantitativas de ácidos fortes. Essa escolha deve ser realizada de acordo com o pH do ponto de equivalência da titulação. Devemos escolher um indicador cujo pH de transição seja o mais próximo possível do ponto de equivalência. No nosso exemplo podemos observar que o pH do ponto de equivalência é 7 e que o volume de base necessária para alcançar este pH é 25,00 mL. Entretanto, podemos notar que o pH da solução é 3 após a adição de 49,00 mL de NaOH, 4,00 após a adição de 49,90 mL de NaOH, 5 após a adição de 49,99 mL de titulante e 10,30 após a adição de 50,10 mL de titulante. Assim, a variação no volume é muito pequeno para uma diferença de pH muito grande em torno do ponto de equivalência, o que nos permite escolher indicadores que tenham pH de transição e, conseqüentemente, mudam de cor em uma ampla escala de pH. Podemos utilizar com muita segurança a fenolftaleína como indicador (pH de transição é 9), pois neste pH sabemos que gastaremos menos que 25,10 mL de NaOH em excesso. Isso nos garante um pequeno erro de titulação conforme discutido na aula 2 deste livro.

4.3 Efeito da concentração do titulante e titulado na curva de calibração de um ácido forte por uma base forte

O efeito da concentração de titulante e titulado utilizados em uma análise quantitativa deve sempre ser avaliada. Vamos investigar o efeito dessa concentração pela simulação de três curvas de titulação para soluções de HCl nas concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Essas três soluções ácidas, de concentrações diferentes, serão tituladas com soluções de NaOH cujas concentrações são iguais à concentração das soluções do ácido investigado. Os valores

de pH para a simulação dessas titulações estão apresentados na Tabela 3.2; as respectivas curvas de titulação podem ser vistas na Figura 3.2.

Tabela 3.2: Titulação de 25,00mL de solução de HCl nas concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com solução de NaOH nas concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Volume de NaOH (mL)	Concentração das soluções do titulado (ácido) e titulante (base)		
	$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
	pH	pH	pH
0,00	1,00	2,00	3,00
5,00	1,18	2,18	3,18
10,00	1,37	2,37	3,37
15,00	1,60	2,60	3,60
20,00	1,95	2,85	3,95
24,00	2,69	3,69	4,69
24,95	4,00	5,00	6,00
25,00	7,00	7,00	7,00
25,05	10,00	9,00	8,00
26,00	11,29	10,29	9,29
30,00	11,96	10,96	9,96
35,00	12,22	11,22	10,22
40,00	12,36	11,36	10,36
45,00	12,46	11,46	10,46
50,00	12,52	11,52	10,52

Titulação de HCl em diversas concentrações com NaOH nas mesmas concentrações

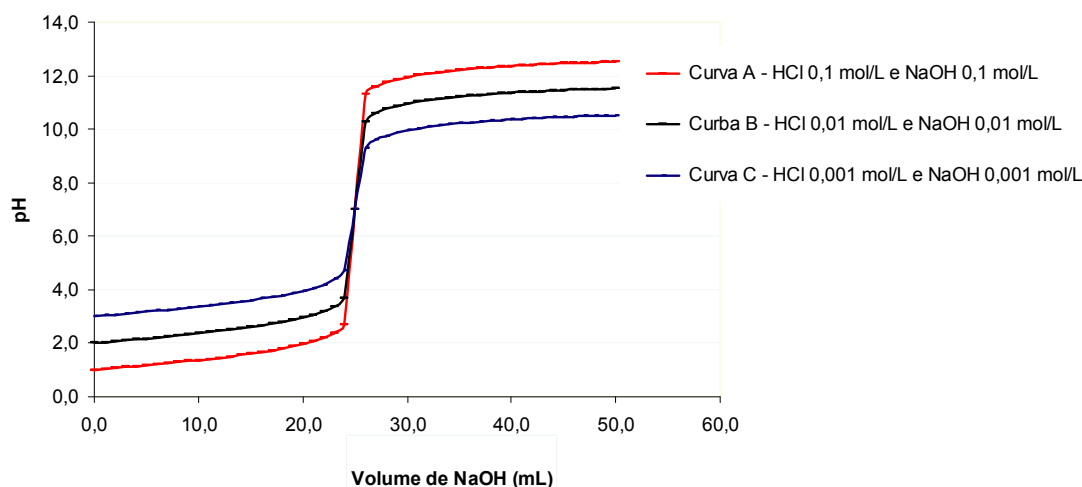


Figura 3.2. Efeito da concentração na curva de titulação de um ácido forte com uma base forte

Curva A: 25,00mL de HCl $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Curva B: 25,00mL de HCl $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Curva C: 25,00mL de HCl $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Pelos resultados encontrados, podemos ver que as três curvas de titulação apresentam um comportamento semelhante. Para todas essas curvas de titulação, há uma primeira etapa onde o pH se eleva gradualmente; em seguida, nas proximidades do ponto de equivalência, pode-se observar uma elevação brusca desta propriedade da solução para adições mínimas da base, e, finalmente, na última etapa, após o ponto de equivalência, a elevação do pH segue normalmente o seu curso de forma gradual e suave.

As concentrações do titulado e do titulante não afetam a forma da curva de titulação. Porém, há uma alteração importante na curva de titulação quando a concentração do titulante e titulado é modificada. Esta alteração é notada para a faixa de valores de pH nas vizinhanças do ponto de equivalência; justamente na região onde há uma grande variação no valor de pH da solução para pequenas adições de titulante. Podemos observar que quanto maior for a concentração do ácido titulado (e, de acordo com a titulação proposta, também a concentração do titulante, a base NaOH) maior é a faixa da variação abrupta do pH da solução em torno do ponto de equivalência da titulação. Em detalhes, tomemos como base a curva de titulação onde HCl e NaOH têm concentração $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. O pH antes do ponto de equivalência é determinado pela concentração do ácido forte não titulado: para ácidos mais diluídos, o pH é maior (parte da curva

acima da curva do HCl $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). O pH após o ponto de equivalência é determinado pela concentração do excesso de base forte adicionado: para bases mais diluídas, o pH é menor (parte da curva abaixo da curva do HCl $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). A combinação desses dois efeitos diminui o tamanho do salto do valor de pH próximo ao ponto de equivalência.

Obviamente, podemos esperar a existência de concentrações das soluções do ácido e da base onde a faixa de variação abrupta de pH na titulação não seja ampla o suficiente tal que nenhum indicador químico possa ser utilizado adequadamente para marcar o ponto final da titulação. Como regra, quanto mais diluídas forem as soluções dos titulantes e titulados, menor será a faixa de variação brusca no valor de pH em torno do ponto de equivalência, e assim, mais limitado será o uso de indicadores ácidos-base na sinalização do ponto final da titulação. Como uma regra empírica, geralmente, procura-se utilizar soluções de titulantes e titulados para uma concentração em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quando a faixa de variação de pH em torno do ponto de equivalência é da ordem de 10 unidades, ver Figura 3.2.

5. Titulação de uma base forte por uma ácido forte

No início desta aula foi estabelecido que a técnica de titulação poderia ser feita de duas formas alternativas. Elas correspondem às duas escolhas possíveis que podemos fazer para eleger o titulante e o titulado. Na titulação ácido-base, essas duas possibilidades são (a) escolher o titulado com um volume fixo de uma solução contendo um ácido forte e o titulante uma solução de uma base forte; reciprocamente, podemos escolher (b) o titulado com um volume fixo de uma solução da base forte e o titulante uma solução do ácido forte. Em ambos os casos, é considerado que uma das soluções (solução ácida ou básica) tem uma concentração fixa e conhecida a priori. Nas seções 2 até 4 dessa aula, consideramos uma titulação de uma solução ácida (o titulado) por uma solução de uma base (o titulante). Nesta seção, consideraremos o caso de uma titulação inversa: uma solução de um ácido forte será o titulante em uma titulação de um volume fixo de uma base forte.

A curva para a titulação de uma base forte com um ácido forte é construída de forma análoga à da titulação de um ácido forte com uma base forte. A solução é básica antes do ponto de equivalência e ácida após o ponto de equivalência. No ponto de equivalência a solução resultante é constituída de um sal de reação neutra e água. O cálculo de pH é análogo a curva de titulação de um ácido forte por uma base forte.

5.1 Cálculo do pH da solução do titulado em cada etapa de uma titulação de uma base forte por um ácido forte

Por razões de clareza, como analisado anteriormente, vamos considerar os quatro estágios dominantes de um processo de titulação. Neste exercício modelo, o titulante é uma solução de ácido forte enquanto que o titulado é uma solução de uma base forte.. Como anteriormente considerado, o solvente para essas soluções continua sendo a água. Também, vamos admitir, no que se segue, que a concentração da base é maior que $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; isto nos permite desconsiderar a contribuição de íons OH^- ou H_3O^+ provenientes da ionização da água nos cálculos do pH das soluções analisadas, exceto nas proximidades do ponto de equivalência da titulação.

Região 1: Antes da adição do titulante

A base forte está completamente dissociada, então a concentração do íon hidroxila, OH^- , é igual a concentração analítica da base, em mol L^{-1} .

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

Desta forma, podemos calcular a concentração de íons hidrônio na solução,

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

o seu pOH,

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

e, finalmente, o seu pH:

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

Região 2: Antes do ponto de equivalência

Adicionando ácido à solução de base forte, parte da base reage com o ácido forte, em quantidade equivalente a quantidade de ácido adicionado. Admitindo que a solução ainda não esteja próxima do ponto de equivalência, uma quantidade remanescente da base mantém-se ainda sem reagir com o ácido; há, nesta região, um excesso da base forte. A quantidade de matéria da base forte em excesso é igual à diferença entre a quantidade de matéria inicial da base forte e a quantidade de matéria de ácido forte adicionado:

$$n_B(\text{base forte em excesso}) = n_{B_{\text{inic}}}(\text{base forte inicial}) - n_A(\text{ácido forte adicionado})$$

A concentração da base restante é determinada dividindo a quantidade de matéria de base forte em excesso pelo novo volume da solução. Esta também será a concentração de íons OH^- na solução:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{base}} = \frac{n_B}{(V_B + V_A(\text{adicionado}))}$$

Região 3: No ponto de equivalência

O produto da titulação é um sal neutro e íons hidroxila e hidrônio presentes na solução são devidos ao processo de ionização da água. Assim:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}, \text{ a } 25^\circ \text{C}$$

$$\text{pOH} = 7$$

$$\text{pH} = 7$$

Região 4: Após o ponto de equivalência

Nesta região, há excesso de titulante, o ácido forte. A quantidade de matéria de ácido em excesso é calculada pela diferença entre a quantidade de matéria total de ácido adicionado e a quantidade de base forte consumida até o ponto de equivalência, isto é, quantidade de base forte presente inicialmente na solução.

$$n_A(\text{ácido forte em excesso}) = n_A(\text{ácido adicionado}) - n_{B_{\text{inicial}}}(\text{base forte inicial})$$

A concentração de ácido é determinada dividindo a quantidade de matéria de ácido em excesso pelo novo volume total da solução:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{ácido}} = \frac{n_A(\text{excesso})}{(V_B + V_A(\text{adicionado}))}$$

5.2 Construindo uma curva de titulação de uma solução de uma base forte por um ácido forte

Na tabela 3.3 estão apresentados os valores de pH calculados para uma titulação simulada de 50,00 mL uma solução 0,100 mol L⁻¹ de NaOH por uma solução 0,100 mol L⁻¹ de HCl. A Figura 3.3 representa o gráfico obtido para o pH em função da solução titulada, a curva de titulação.

Tabela 3.3: Titulação de 50,00 mL de NaOH 0,100 mol L⁻¹ com uma solução de HCl 0,100 mol L⁻¹, para diversas adições do ácido forte

Volume de HCl	[H ₃ O ⁺]	pH	Volume de HCl	[H ₃ O ⁺]	pH
0,00	1,00×10 ⁻¹³	13,00	26,00	1,96×10 ⁻³	2,71
1,00	1,08×10 ⁻¹³	12,97	27,00	3,85×10 ⁻³	2,41
2,00	1,17×10 ⁻¹³	12,93	28,00	5,66×10 ⁻³	2,25
3,00	1,27×10 ⁻¹³	12,90	29,00	7,41×10 ⁻³	2,13
4,00	1,38×10 ⁻¹³	12,86	30,00	9,09×10 ⁻³	2,04
5,00	1,50×10 ⁻¹³	12,82	31,00	1,07×10 ⁻²	1,97
6,00	1,63×10 ⁻¹³	12,79	32,00	1,23×10 ⁻²	1,91
7,00	1,78×10 ⁻¹³	12,75	33,00	1,38×10 ⁻²	1,86
8,00	1,94×10 ⁻¹³	12,71	34,00	1,53×10 ⁻²	1,82
9,00	2,13×10 ⁻¹³	12,67	35,00	1,67×10 ⁻²	1,78
10,00	2,33×10 ⁻¹³	12,63	36,00	1,80×10 ⁻²	1,74
11,00	2,57×10 ⁻¹³	12,59	37,00	1,94×10 ⁻²	1,71
12,00	2,85×10 ⁻¹³	12,55	38,00	2,06×10 ⁻²	1,69
13,00	3,17×10 ⁻¹³	12,50	39,00	2,19×10 ⁻²	1,66
14,00	3,55×10 ⁻¹³	12,45	40,00	2,31×10 ⁻²	1,64
15,00	4,00×10 ⁻¹³	12,40	41,00	2,42×10 ⁻²	1,62
16,00	4,56×10 ⁻¹³	12,34	42,00	2,54×10 ⁻²	1,60
17,00	5,25×10 ⁻¹³	12,28	43,00	2,65×10 ⁻²	1,58
18,00	6,14×10 ⁻¹³	12,21	44,00	2,75×10 ⁻²	1,56
19,00	7,33×10 ⁻¹³	12,13	45,00	2,86×10 ⁻²	1,54
20,00	9,00×10 ⁻¹³	12,05	46,00	2,96×10 ⁻²	1,53
21,00	1,15×10 ⁻¹²	11,94	47,00	3,06×10 ⁻²	1,51
22,00	1,57×10 ⁻¹²	11,81	48,00	3,15×10 ⁻²	1,50
23,00	2,40×10 ⁻¹²	11,62	49,00	3,24×10 ⁻²	1,49
24,00	4,90×10 ⁻¹²	11,31	50,00	3,33×10 ⁻²	1,48
25,00	1,00×10 ⁻⁷	7,00			

**Curva de titulação de 50,00 mL de NaOH 0,100 mol L⁻¹ com
HCl 0,100 mol L⁻¹**

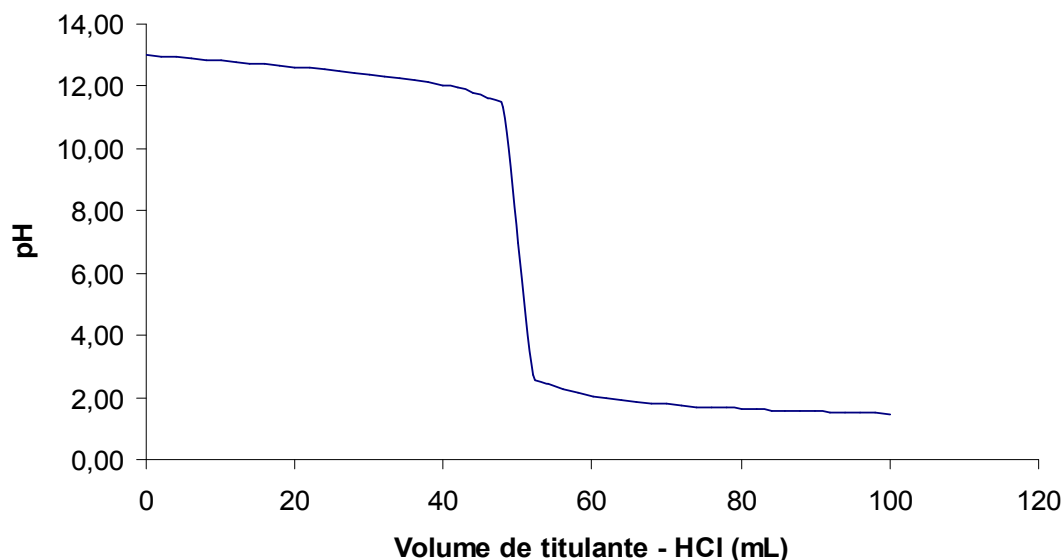


Figura 3.3: Curva para a titulação de 50,00 mL de NaOH 0,100 mol L⁻¹ com uma solução de HCl 0,100 mol L⁻¹

As características da curva de titulação (de uma base forte por um ácido forte) da Figura 3.3 são, em tudo, equivalentes à curva de titulação de um ácido forte por uma base forte da Figura 3.1. Podemos observar nas regiões antes e após o ponto de equivalência a formação de uma solução tampão de uma base forte (pH entre 13 a aproximadamente 12) e, respectivamente, de um ácido forte (pH entre aproximadamente 2 e 1,5)

Observando, entretanto, atentamente os gráficos das Figuras 3.1 e 3.3, percebemos imediatamente que as curvas apresentadas são uma a imagem especular da outra. Para se ver esta simetria, imagine um espelho vertical posicionado perpendicular ao plano dessas figuras, passando pelo ponto de equivalência; Se a curva de titulação da Figura 3.3. for feita usando pOH da solução, e não o seu pH, então ela terá a mesma a forma da curva da Figura 3.1. No entanto, é padrão construir as curvas de titulação em termos de pH, daí a apresentação da Figura 3.3..

Finalmente, pode-se mostrar seguindo o mesmo esquema apresentado na seção 4.4, que o efeito da concentração na forma da curva é análogo ao verificado para a titulação de um ácido forte

com uma base forte, ver Figura 3.2. Todas as considerações feitas para a titulação de um ácido forte por uma base forte são aqui consideradas de modo equivalente.

6. Autoavaliação

1. Numa titulação de 25,00 mL de ácido nítrico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, calcule o pH das soluções resultantes antes da adição de NaOH e após a adição de 5,00 mL; 10,00 mL; 24,90 mL; 24,99 mL; 25,00 mL; 35,00 mL e 50,00 mL de NaOH. Construa a curva de titulação.
2. Considerando o mesmo ácido acima, HNO_3 e o mesmo titulante, NaOH, ambos na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, calcule o pH das soluções resultantes antes da adição de NaOH e após a adição de 5,00 mL; 10,00 mL; 24,90 mL; 24,99 mL; 25,00 mL; 35,00 mL e 50,00 mL de NaOH. Construa a curva de titulação. Qual o indicador você usaria para esta titulação?
3. Considere a titulação de 50,00 mL de KOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o pH das soluções resultantes antes da adição do titulante, após a adição de 10,00 mL; 25,00 mL; 49,00 mL; 49,90 mL; 50,00 mL; 55,00 mL; 60,00 mL e 70,00 de HCl. Construa a curva de titulação. Qual o indicador você escolheria para esta titulação?

Aula 4

Volumetria ácido-base

Ácidos monopróticos e bases monoácidas fracas

Meta

Calcular o pH das várias soluções formadas durante uma titulação entre ácidos monopróticos fracos e bases monoácidas fracas. Simular as respectivas curvas de titulação. Escolher os melhores procedimentos experimentais para as determinações quantitativas das concentrações de ácidos monopróticos e bases monoácidas fracos presentes em uma solução a partir da forma de uma curva de titulação.

Objetivos

Ao final desta aula, para uma titulação entre um ácido monoprótico fraco e uma base forte ou entre uma base monoácida fraca e um ácido forte, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Escrever as equações químicas das reações químicas que ocorrem durante essa titulação.
- ✓ Calcular a concentração das espécies ácidas ou básicas presentes durante a titulação.
- ✓ Construir as curvas de titulação de um ácido monoprótico fraco por uma base forte e de uma base monoácida fraca por um ácido forte.
- ✓ Escolher o indicador mais apropriado para diferentes tipos de titulação de um ácido monoprótico fraco por uma base forte e de uma base monoácida fraca por um ácido forte.
- ✓ Escolher as melhores condições experimentais para determinações quantitativas de concentrações de ácidos ou bases fracos por métodos volumétricos.

1. Considerações preliminares

Ácidos monopróticos fracos e bases monoácidas fracas são espécies químicas que, diferentes dos ácidos e bases fortes, não se encontram completamente na forma ionizada em

soluções aquosas. Utilizando a denominação genérica HA para um ácido fraco e B para uma base fraca, em uma solução aquosa encontramos:



Compare esses processos de ionização com os processos de ionização de um ácido forte ou uma base forte BOH, dissolvidos em água:

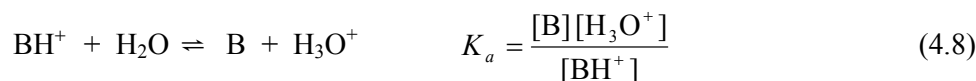
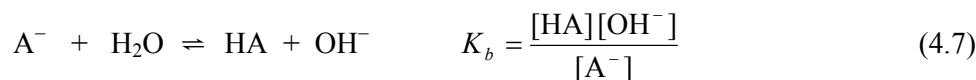


Notem que, para os ácidos e bases fracas há, em solução aquosa, um equilíbrio entre as formas neutras e iônicas das espécies presentes, enquanto que para ácidos e bases fortes há, efetivamente, somente as espécies iônicas estabilizadas pelas moléculas de água.

As reações entre um ácido fraco e uma base forte ou uma base fraca com um ácido forte, ambos os casos em solução aquosa, podem ser representadas, respectivamente, pelas equações químicas 4.5 e 4.6



As constantes de equilíbrio para essas reações são, respectivamente, o recíproco das constantes de ionização da base $\text{A}^- \left(\frac{1}{K_b} \right)$ e do ácido $\text{BH}^+ \left(\frac{1}{K_a} \right)$, como mostrado a seguir:



Para que titulações do tipo ácido fraco-base forte ou base fraca-ácido forte tenham sucesso, a constante de equilíbrio das reações (4.5) e (4.6) devem ser suficientemente grandes para garantir que todo titulante adicionado à solução titulada irá consumir, até o ponto de equivalência, uma quantidade estequiométrica do titulado.

As equações específicas usadas para o cálculo das concentrações do íon hidrônio, H_3O^+ (ou o seu logaritmo negativo, o pH da solução) durante uma titulação de um ácido fraco com uma base

forte ou uma titulação de uma base fraca com um ácido forte, dependem da composição da solução que, por sua vez, depende do estágio ou da região que se encontra a titulação.

2. Titulação de um ácido monoprotico fraco por uma base forte

2.1 Principais etapas de uma titulação de um ácido monoprotico fraco por uma base forte

Exatamente como foi estudado na aula 3, a titulação de um ácido monoprotico fraco por uma base forte pode também ser dividida em quatro etapas (ou regiões) distintas. Um resumo dessas 4 etapas de uma titulação é apresentado no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Regiões ou etapas importantes de uma titulação de um ácido fraco com uma base forte e os principais constituintes presentes em solução em cada uma das etapas indicadas	
Região	Principais constituintes
1. Antes da adição do titulante	ácido fraco
2. Antes do ponto de equivalência	ácido fraco + base conjugada(sal)
3. No ponto de equivalência	base conjugada(sal)
4. Após o ponto de equivalência	base conjugada(sal) e base forte

Embora semelhantes nestas quatro regiões, é importante observar que as espécies químicas presentes em cada uma das etapas de uma titulação ácido forte-base forte e ácido fraco-base forte são consideravelmente distintas entre si. Estas diferenças serão detalhadas mais adiante na subseção 4.2 desta aula. No momento, é importante analisarmos qualitativamente as consequências mais gerais que essas diferenças irão causar nas respectivas curvas de titulação desses sistemas.

Primeiramente, justo antes da adição de qualquer quantidade do titulante, a concentração de íons H_3O^+ é significativamente menor em uma solução de ácido fraco do que em qualquer solução contendo um ácido forte a ser titulado. Isto porque, o ácido fraco se encontra apenas parcialmente ionizado em uma solução aquosa; um ácido forte, sabemos, se encontra integralmente ionizado em água. Compare as equações químicas que descrevem o equilíbrio de ionização de ácidos ou bases fracas, equações 4.1 e 4.2, com o processo de ionização e dissociação, respectivamente, de um ácido ou uma base fortes, equações 4.3 e 4.4. Para soluções preparadas com uma mesma concentração analítica, o pH de uma solução de um ácido forte deve mostrar sempre um pH menor que o pH medido para uma solução de um ácido fraco qualquer.

Tão logo o processo da titulação inicia-se propriamente, quando as primeiras gotas do titulante (uma base forte) são adicionadas – porém não em quantidade suficiente para que o ponto de equivalência seja alcançado – a concentração de íons H_3O^+ na solução é determinada pelas concentrações do ácido fraco ainda não titulado e de sua base conjugada formada. O ácido doa prótons para o meio enquanto que sua base conjugada recebe prótons do meio. Esta característica difere do modo como a concentração de íons H_3O^+ é regulada para a titulação de um ácido forte, pois, a concentração desses íons é determinada apenas pela concentração do ácido forte não titulado ainda presente em solução. Não há qualquer contribuição de uma base conjugada que efetivamente irá reduzir a concentração de íons H_3O^+ na solução, neste segundo caso.

Independente da diferença apontada acima, ainda na região compreendida antes do ponto de equivalência de uma titulação, desenvolve-se uma ação tamponante nas soluções tituladas de ambos, um ácido fraco ou um ácido forte. A eficiência do tampão da solução que contém o ácido forte é, contudo, maior que a do tampão formado com um ácido fraco e sua base conjugada. A figura 4.2 (sub-seção 4.2) ilustra bem esta diferença. Uma curva mais suave (uma reta) e com uma taxa de crescimento menor é desenvolvida para o exemplo de uma titulação de um ácido forte (HCl) com uma base forte (NaOH) do que a correspondente curva mostrada na mesma região para a titulação de um ácido fraco (ácido acético) pela mesma base.

Finalmente, devido ao fato que, na titulação de um ácido fraco com uma base forte, uma base fraca é gradativamente formada, um pH maior que 7 (sete) deve ser medido no ponto de equivalência desta titulação; este resultado contrasta com o valor de pH igual a 7 (sete), previsto e sempre medido no ponto de equivalência de uma titulação de ácidos fortes por bases fortes.

Após o ponto de equivalência, o pH de ambas soluções das titulações ácido fraco-base forte e ácido forte-base forte, é determinado pela concentração do excesso de titulante. Esse excesso é o exatamente o mesmo (para uma mesma base utilizada e com concentrações analíticas iguais) o que nos possibilita antever que as curvas de titulação para os dois casos considerados irão coincidir após os seus pontos de equivalência terem sido cruzados.

3. O cálculo do pH da solução do titulado em cada etapa de uma titulação de um ácido fraco por uma base forte

O cálculo de pH para cada região da titulação é realizado considerando a(s) espécie(s) presente(s) na etapa considerada e o tratamento sistemático do equilíbrio químico envolvido. Se necessário, reveja as discussões realizadas nas aulas 5, 6 e 7 da disciplina Fundamentos de Química Analítica.

Para a presente discussão, retomamos a equação geral para o cálculo da concentração de íons hidrônio, H_3O^+ para uma solução tampão ácida:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad (4.9)$$

onde C_a é a concentração de ácido fraco, C_b a concentração da base conjugada, K_a é a constante de ionização do ácido fraco.

E para um tampão básico temos:

$$[OH^-] = \frac{K_b (C_b - [OH^-] + [H_3O^+])}{C_a + [OH^-] - [H_3O^+]} \quad (4.10)$$

onde C_b é a concentração da base fraca, C_a é a concentração de ácido conjugado e K_b é a constante de ionização da base fraca.

Caso a caso, para as quatro regiões da titulação que estamos tratando, as equações gerais 4.9 e 4.10 assumem as formas mais simplificadas.

Para um tampão ácido, podemos e devemos negligenciar a concentração de íons hidroxila, OH^- , e a concentração de íons hidrônio, H_3O^+ , no segundo termo da equação (4.9), obtendo:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{C_b} \quad (4.11)$$

Para um tampão básico, podemos e devemos negligenciar a concentração de íons hidrônio, H_3O^+ , e a concentração de íons hidroxila, OH^- , no segundo termo da equação 4.10, obtendo:

$$[OH^-] = \frac{K_b C_b}{C_a} \quad (4.12)$$

Para um ácido fraco, a equação 4.10 também é utilizada considerando que a concentração analítica da base, C_b é zero e também, podemos seguramente considerar que a concentração de íons hidroxila é muito pequena, então

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+])}{[H_3O^+]}$$

ou,

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a C_a = 0 \quad (4.13)$$

Como anteriormente, C_a é a concentração analítica do ácido fraco e K_a é a constante de ionização do ácido fraco.

Para uma base fraca, a equação 4.11 também é utilizada considerando que a concentração analítica do ácido, C_a é zero e também podemos considerar que a concentração de íons hidrônio é muito pequena, então

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b (C_b - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]}$$

ou,

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C_b = 0 \quad (4.14)$$

Como anteriormente, C_b é a concentração analítica da base fraca e K_b é a constante de ionização da base fraca.

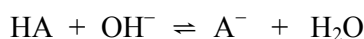
Região 1: Antes da adição do titulante

A solução do titulado contém o ácido fraco. A concentração de íons hidrônio, H_3O^+ é dada pela equação 4.13.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0 \quad (4.13)$$

Região 2: Antes do ponto de equivalência

Pela estequiometria 1:1 da reação de titulação,



a adição de uma quantidade de matéria n_B da base forte consome uma quantidade de matéria igual a do ácido fraco. Isto até que n_B seja igual a $n_{\text{Ainic}} = C_A V_A$, a quantidade de ácido presente no volume V_A (a alíquota) da solução titulada. Nesta etapa da titulação, não muito próxima do ponto de equivalência, há na solução do titulado um excesso do ácido fraco e a base conjugada formada deste ácido em quantidade equivalente à base forte adicionada.

A quantidade de matéria n_A de ácido fraco em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria inicial do ácido fraco, subtraído pela quantidade de matéria de base forte adicionada.

$$n_A(\text{ácido fraco em excesso}) = n_{\text{Ainic}}(\text{ácido fraco inicial}) - n_B(\text{base forte adicionada})$$

A concentração $C_{\text{ácido}}$ do ácido restante é determinada pela razão dividindo n_A pelo volume total $V_A + V_B$ (adicionado) da solução titulada:

$$C_{\text{ácido}} = \frac{n_A}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

A quantidade de matéria de base conjugada formada é igual à quantidade de matéria de base forte adicionada:

$$n_{\text{base conjugada}}(\text{base conjugada}) = n_B(\text{base forte adicionada})$$

A concentração $C_{\text{base conjugada}}$ da base conjugada é determinada dividindo $n_{\text{base conjugada}}$ pelo volume total $V_A + V_B$ (adicionado) da solução titulada.

$$C_{\text{base conjugada}} = \frac{n_{\text{base conjugada}}}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

A concentração de íons hidrônio é calculada de forma usual, pela equação simplificada para uma solução tampão, a expressão (4.11)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_a}{C_b} \quad (4.11)$$

e o pH da solução é calculado por:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log\left(\frac{C_a}{C_b}\right).$$

Região 3: No ponto de equivalência

Neste momento temos um sal de reação básica ($\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$), ou simplesmente a base conjugada do ácido fraco, A^- .

A quantidade de matéria de base conjugada formada é igual à quantidade de matéria de ácido inicial que é exatamente igual à quantidade de matéria de base forte adicionada

$$n_{\text{base conjugada}}(\text{base conjugada}) = n_B(\text{base forte adicionada}) = n_{\text{Ainic}}$$

A concentração $C_{\text{base conjugada}}$ da base conjugada é determinada dividindo $n_{\text{base conjugada}}$ pelo volume total $V_A + V_B(\text{adicionado})$ da solução titulada.

$$C_{\text{base conjugada}} = \frac{n_{\text{base conjugada}}}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

A solução então é uma base fraca. A concentração de íons hidroxila, OH^- é dada pela equação 4.14.

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C_b = 0 \quad (4.14)$$

A concentração de íons hidrônio é calculada por:

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

Região 4: Após o ponto de equivalência

A solução contém duas bases, a base forte (NaOH) e a base fraca (NaA). O NaOH é uma base forte e dissocia totalmente em água, fornecendo ao meio íons OH^- , conforme mostrado na equação 4.4. O aumento da concentração de íons hidroxila devido ao excesso de base forte inibe a

ionização da base fraca, deslocando o seu equilíbrio para a formação de reagentes, diminuindo a concentração de íons hidroxila proveniente da base fraca. Portanto, vamos considerar que a concentração de íons hidroxila é proveniente apenas da base forte e por isso, passa a ser a única espécie responsável pela presença do OH^- em solução. Em outras palavras, o pH da solução é calculado como se calcula o pH de uma solução de base forte.

Há, agora, um excesso de base na solução titulada. A quantidade de matéria de base forte em solução $n_B(\text{excesso})$ é determinada comparando com a quantidade de matéria de base n_B adicionada com a quantidade de matéria $n_{A_{\text{inic}}}$ de ácido fraco presente inicialmente na solução.

$$n_B(\text{excesso}) = n_B(\text{base adicionada}) - n_{A_{\text{inic}}}(\text{ácido fraco inicial})$$

A concentração da base é determinada dividindo a quantidade de matéria de base em excesso pelo volume total da solução:

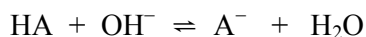
$$[\text{OH}^-] = C_{\text{base}} = \frac{n_B(\text{excesso})}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

A partir do valor de $[\text{OH}^-]$, calculamos o valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

4. Construindo uma curva de titulação de uma solução de um ácido monoprótico fraco por uma base forte

Vamos considerar a titulação hipotética de V_0 mL de um ácido fraco HA de concentração analítica $C_0 \text{ mol L}^{-1}$ por V mL de uma base forte BOH de concentração analítica $C \text{ mol L}^{-1}$ para a construção de uma curva de titulação geral. Concomitantemente, daremos um exemplo de uma titulação específica de 25,00 mL de uma solução de ácido acético, CH_3COOH , $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ por uma solução de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

Como vimos na seção 1 desta aula, a equação química que descreve efetivamente a reação de titulação é:



Para a construção da curva de titulação vamos acompanhar as duas titulações nas quatro regiões da titulação detalhadas nas seções anteriores.

<p>Curva de titulação hipotética de V_0 mL de um ácido forte HA C_0 mol L⁻¹ por V mL de uma base forte BOH de concentração analítica C mol L⁻¹</p>	<p>Titulação de 25,00 mL de CH₃COOH (HAc) 0,100 mol L⁻¹ por uma solução 0,100 mol L⁻¹ de NaOH.</p>																																																
<p>• Antes da adição de titulante</p> <p>Nesta etapa temos uma solução constituída de ácido fraco, HÁ.</p> <p>Para calcular o pH desta solução, vamos utilizar a expressão (9)</p> $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_0 = 0 \quad (4.13)$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \times 1 \times K_a \times C_0}}{2 \times 1}$ <p>pH = -log [H₃O⁺]</p>	<p>• Antes da adição de titulante</p> $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0.$ $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,8 \times 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,8 \times 10^{-6} = 0$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 1 \times (-1,8 \times 10^{-6})}}{2}$ <p>[H₃O⁺] = 1,35 × 10⁻³ mol L⁻¹</p> <p>pH = 2,87</p>																																																
<p>• Adição de uma quantidade de titulante, antes do ponto de equivalência</p> <p>Solução constituída de ácido fraco, HA, e de sua base conjugada, um sal, A⁻, isto é, uma solução tampão, onde a quantidade de matéria de ácido fraco em excesso na solução até o ponto de equivalência, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria inicial do ácido fraco, subtraída pela quantidade de matéria de base forte adicionada,</p> <p>$n_A(\text{ácido fraco em excesso}) = n_{A_{\text{inic}}}(\text{ácido fraco inicial}) - n_B(\text{base forte adicionada})$</p> <p>e a quantidade de matéria de base conjugada formada é igual à quantidade de matéria de base forte adicionada,</p> <p>$n_{\text{base conjugada}}(\text{base conjugada}) = n_B(\text{base forte$</p>	<p>• Adição de 5,00 mL de NaOH</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Equação</th> <th>HAc</th> <th>+</th> <th>OH⁻</th> <th>=</th> <th>Ac⁻</th> <th>+</th> <th>H₂O</th> </tr> <tr> <td></td> <td><i>n ácido</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Início</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>0,5</td> <td></td> <td>0,5</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>2,0</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>0,5</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Equação	HAc	+	OH ⁻	=	Ac ⁻	+	H ₂ O		<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>				(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início	2,5		≈0		-			Reage	0,5		0,5		-			Equilíbrio	2,0		≈0		0,5		
Equação	HAc	+	OH ⁻	=	Ac ⁻	+	H ₂ O																																										
	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>																																												
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																																												
Início	2,5		≈0		-																																												
Reage	0,5		0,5		-																																												
Equilíbrio	2,0		≈0		0,5																																												

adicionada)				
Equação	HA	+	OH ⁻	= A ⁻ + H ₂ O
	<i>n</i> _{ácido} (mmol)		<i>n</i> _{base} (mmol)	<i>n</i> _{base} (mmol)
Início	C ₀ V ₀		≈ 0	-
Reage	CV		CV	-
Equilíbrio	C ₀ V ₀ -CV		≈ 0	CV

As concentrações do ácido fraco e sua base conjugada são calculadas dividindo a quantidade de matéria do ácido e da base conjugada, respectivamente, pelo volume total da solução contida no erlenmeyer até este ponto da titulação.

$$C_{HA} = \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V}$$

$$C_{A^-} = \frac{CV}{V_0 + V}$$

A concentração de íons H₃O⁺ é calculada pela expressão (4.11):

$$[H_3O^+] = \frac{K_a C_a}{C_b}$$

Então,

$$[H_3O^+] = \frac{1,8 \times 10^{-5} \left(\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V} \right)}{\left(\frac{CV}{V_0 + V} \right)}$$

pH = -log [H₃O⁺]

$$C_{HA} = \frac{(25 \times 0,1 - 5 \times 0,1) \text{ mmol}}{(25 + 5) \text{ mL}}$$

$$C_{HA} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{Ac^-} = \frac{5 \times 0,1 \text{ mmol}}{(25 + 5) \text{ mL}} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{Ac^-} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,8 \times 10^{-5} (6,67 \times 10^{-2})}{1,67 \times 10^{-2}}$$

$$[H_3O^+] = 7,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 4,14

Adição de 10,00 mL de NaOH

$$[H_3O^+] = 2,70 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 4,57

- Adição de 12,50 mL de NaOH**

$$[H_3O^+] = 1,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 4,74

- Adição de 15,00 mL de NaOH**

$$[H_3O^+] = 1,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 4,92

- Adição de 20,00 mL de NaOH**

$$[H_3O^+] = 4,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 5,35

- Adição de 24,00 mL de NaOH**

$$[H_3O^+] = 7,50 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 6,13

- Adição de 24,90 mL de NaOH**

$$[H_3O^+] = 7,21 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 7,14

- Adição de 24,99 mL de NaOH**

$$[H_3O^+] = 7,20 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 8,14

<p>• No ponto de equivalência</p> <p>Solução constituída de base fraca, isto é, o sal A^-, que dissocia completamente em água.</p> <p>Portanto, a solução é constituída de íons A^-.</p> <p>Neste ponto, a quantidade de matéria de base fraca será exatamente igual à quantidade de base adicionada ou a quantidade de ácido fraco presente inicialmente.</p> <p>Equação $HA + OH^- = A^- + H_2O$</p> <table border="1" data-bbox="196 871 810 1060"> <thead> <tr> <th></th> <th>$n_{ácido}$ (mmol)</th> <th>n_{base} (mmol)</th> <th>n_{base} (mmol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Início</td> <td>C_0V_0</td> <td>≈ 0</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>CV</td> <td>CV</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈ 0</td> <td>≈ 0</td> <td>CV</td> </tr> </tbody> </table> $C_{A^-} = \frac{CV}{V_0 + V}$ <p>ou</p> $C_{A^-} = \frac{C_0V_0}{V_0 + V}$ <p>A concentração de íons OH^- é calculado pela expressão (14)</p> $[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_bC_0 = 0 \quad (4.14)$ <p>Assim,</p> $pOH = -\log[OH^-]$ <p>e,</p> $pH = pK_w - pOH$		$n_{ácido}$ (mmol)	n_{base} (mmol)	n_{base} (mmol)	Início	C_0V_0	≈ 0	-	Reage	CV	CV	-	Equilíbrio	≈ 0	≈ 0	CV	<p>• Adição de 25,00mL de NaOH</p> <p>Solução constituída de água e de íons Na^+ e Ac^-, um sal de reação básica. Portanto, a solução é básica.</p> <p>Equação $HAc + OH^- = Ac^- + H_2O$</p> <table border="1" data-bbox="812 661 1427 850"> <thead> <tr> <th></th> <th>$n_{ácido}$ (mmol)</th> <th>n_{base} (mmol)</th> <th>n_{base} (mmol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Início</td> <td>2,5</td> <td>≈ 0</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>2,5</td> <td>2,5</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈ 0</td> <td>≈ 0</td> <td>2,5</td> </tr> </tbody> </table> <p>A concentração de íons acetato, Ac^- é</p> $C_{Ac^-} = \frac{01 \times 25 \text{ mmol}}{(25 + 25) \text{ mL}}$ $C_{Ac^-} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ <p>E a constante de ionização básica é:</p> $K_b = \frac{K_w}{K_a}$ $K_b = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}$ $K_b = 5,6 \times 10^{-10}$ <p>A concentração de íons OH^- é dada por:</p> $[OH^-]^2 + 5,6 \times 10^{-10} [OH^-] - 2,8 \times 10^{-11} = 0$ $[OH^-] = \frac{-5,6 \times 10^{-10} \pm \sqrt{(5,6 \times 10^{-10})^2 + (4 \times 1 \times 2,8 \times 10^{-11})}}{2 \times 1}$ $[OH^-] = 5,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pOH=5,28 pH=14-5,28 pH=8,72</p>		$n_{ácido}$ (mmol)	n_{base} (mmol)	n_{base} (mmol)	Início	2,5	≈ 0	-	Reage	2,5	2,5	-	Equilíbrio	≈ 0	≈ 0	2,5
	$n_{ácido}$ (mmol)	n_{base} (mmol)	n_{base} (mmol)																														
Início	C_0V_0	≈ 0	-																														
Reage	CV	CV	-																														
Equilíbrio	≈ 0	≈ 0	CV																														
	$n_{ácido}$ (mmol)	n_{base} (mmol)	n_{base} (mmol)																														
Início	2,5	≈ 0	-																														
Reage	2,5	2,5	-																														
Equilíbrio	≈ 0	≈ 0	2,5																														

<p>• Adição de uma quantidade de NaOH, após o ponto de equivalência</p> <p>A solução contém duas bases, a base forte (NaOH) e a base fraca (NaA), mas vamos considerar que a concentração de íons hidroxila é proveniente apenas da base forte. O pH da solução é calculado como se calcula o pH de uma solução de base forte.</p> <p>Então, após o ponto de equivalência há um excesso de base na solução titulada, onde a quantidade de matéria da base forte em excesso na solução é determinada comparando a quantidade de matéria de base n_B adicionada com a quantidade de matéria $n_{A_{inicial}}$ de ácido fraco presente inicialmente na solução.</p> $n_B (\text{excesso}) = n_B(\text{base adicionada}) - n_{A_{inicial}}(\text{ácido fraco inicial})$ <table border="0"> <tr> <td>Equação</td> <td>HA</td> <td>+</td> <td>OH⁻</td> <td>=</td> <td>A⁻</td> <td>+</td> <td>H₂O</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$n_{ácido}$</td> <td></td> <td>n_{base}</td> <td></td> <td>n_{base}</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td>$C_0 V_0$</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>$C_0 V_0$</td> <td></td> <td>CV</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>CV - $C_0 V_0$</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> $[\text{OH}^-] = \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V}$ <p>Assim,</p> $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$	Equação	HA	+	OH ⁻	=	A ⁻	+	H ₂ O		$n_{ácido}$		n_{base}		n_{base}				(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início	$C_0 V_0$		≈ 0		-			Reage	$C_0 V_0$		CV		-			Equilíbrio	≈ 0		≈ 0		CV - $C_0 V_0$			<p>• Adição de 26,00 mL de NaOH</p> <p>Solução constituída de excesso de base forte.</p> <table border="0"> <tr> <td>Equação</td> <td>H₃O⁺</td> <td>+</td> <td>OH⁻</td> <td>⇌</td> <td>2 H₂O</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$n_{ácido}$</td> <td></td> <td>n_{base}</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>2,6</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>0,1</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> $C_{\text{NaOH}} = \frac{(26 \times 0,1 - 25 \times 0,1) \text{ mmol}}{(25 + 26) \text{ mL}}$ $C_{\text{NaOH}} = 1,96 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pOH = 2,71 pH = 11,29</p> <p>• Adição de 30,00 mL de NaOH</p> $[\text{OH}^-] = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pOH = 2,04 pH = 11,96</p> <p>• Adição de 40,00 mL de NaOH</p> $[\text{OH}^-] = 2,31 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pOH = 1,64 pH = 12,36</p> <p>Adição de 50,00 mL de NaOH</p> $[\text{OH}^-] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pOH = 1,48 pH = 12,52</p>	Equação	H ₃ O ⁺	+	OH ⁻	⇌	2 H ₂ O		$n_{ácido}$		n_{base}				(mmol)		(mmol)			Início	2,5		≈ 0			Reage	2,5		2,6			Equilíbrio	≈ 0		0,1		
Equação	HA	+	OH ⁻	=	A ⁻	+	H ₂ O																																																																														
	$n_{ácido}$		n_{base}		n_{base}																																																																																
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																
Início	$C_0 V_0$		≈ 0		-																																																																																
Reage	$C_0 V_0$		CV		-																																																																																
Equilíbrio	≈ 0		≈ 0		CV - $C_0 V_0$																																																																																
Equação	H ₃ O ⁺	+	OH ⁻	⇌	2 H ₂ O																																																																																
	$n_{ácido}$		n_{base}																																																																																		
	(mmol)		(mmol)																																																																																		
Início	2,5		≈ 0																																																																																		
Reage	2,5		2,6																																																																																		
Equilíbrio	≈ 0		0,1																																																																																		

A Figura 4.1 representa o gráfico obtido para o pH das soluções tituladas de acordo com a descrição do quadro acima. Para a construção desta curva de titulação outros valores de pH foram calculados e estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Titulação de 25,00 mL de ácido acético 0,100 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH 0,100 mol L⁻¹, para diversas adições de volumes da solução de NaOH

Volume de NaOH	[H ₃ O ⁺] mol L ⁻¹	pH	Volume de NaOH	[H ₃ O ⁺] mol L ⁻¹	pH
0,00	1,31×10 ⁻³	2,88	26,00	5,14×10 ⁻¹²	11,29
1,00	3,81×10 ⁻⁴	3,42	27,00	2,62×10 ⁻¹²	11,58
2,00	1,96×10 ⁻⁴	3,71	28,00	1,78×10 ⁻¹²	11,75
3,00	1,27×10 ⁻⁴	3,90	29,00	1,36×10 ⁻¹²	11,87
4,00	9,11×10 ⁻⁵	4,04	30,00	1,11×10 ⁻¹²	11,96
5,00	6,96×10 ⁻⁵	4,16	31,00	9,41×10 ⁻¹³	12,03
6,00	5,52×10 ⁻⁵	4,26	32,00	8,21×10 ⁻¹³	12,09
7,00	4,49×10 ⁻⁵	4,35	33,00	7,31×10 ⁻¹³	12,14
8,00	3,71×10 ⁻⁵	4,43	34,00	6,61×10 ⁻¹³	12,18
9,00	3,11×10 ⁻⁵	4,51	35,00	6,05×10 ⁻¹³	12,22
10,00	2,62×10 ⁻⁵	4,58	36,00	5,59×10 ⁻¹³	12,25
11,00	2,22×10 ⁻⁵	4,65	37,00	5,21×10 ⁻¹³	12,28
12,00	1,89×10 ⁻⁵	4,72	38,00	4,89×10 ⁻¹³	12,31
13,00	1,61×10 ⁻⁵	4,79	39,00	4,61×10 ⁻¹³	12,34
14,00	1,37×10 ⁻⁵	4,86	40,00	4,37×10 ⁻¹³	12,36
15,00	1,17×10 ⁻⁵	4,93	41,00	4,16×10 ⁻¹³	12,38
16,00	9,84×10 ⁻⁶	5,01	42,00	3,97×10 ⁻¹³	12,40
17,00	8,23×10 ⁻⁶	5,08	43,00	3,81×10 ⁻¹³	12,42
18,00	6,80×10 ⁻⁶	5,17	44,00	3,66×10 ⁻¹³	12,44

19,00	$5,52 \times 10^{-6}$	5,26	45,00	$3,53 \times 10^{-13}$	12,45
20,00	$4,37 \times 10^{-6}$	5,36	46,00	$3,41 \times 10^{-13}$	12,47
21,00	$3,33 \times 10^{-6}$	5,48	47,00	$3,30 \times 10^{-13}$	12,48
22,00	$2,39 \times 10^{-6}$	5,62	48,00	$3,20 \times 10^{-13}$	12,49
23,00	$1,52 \times 10^{-6}$	5,82	49,00	$3,11 \times 10^{-13}$	12,51
24,00	$7,29 \times 10^{-7}$	6,12	50,00	$3,02 \times 10^{-13}$	12,52
25,00	$1,88 \times 10^{-9}$	8,72			

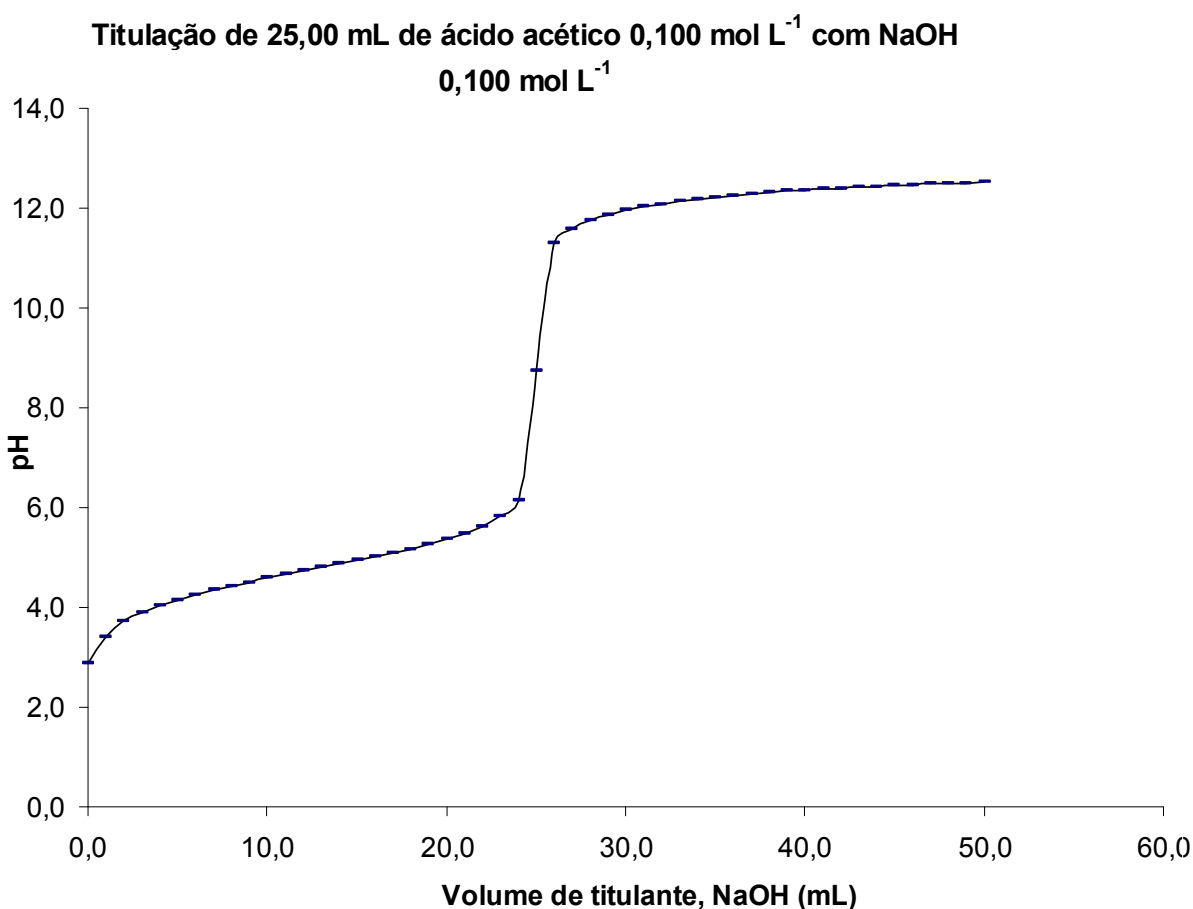


Figura 4.1. Curva de titulação de 25,00 mL de H_3CCOOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, para diversas adições de NaOH

4.1 Interpretando a curva de titulação para um ácido fraco

Analisando os dados da Tabela 4.1 e da Figura 4.1, podemos verificar que o ponto de equivalência da titulação corresponde ao momento em que 25,00 mL de NaOH foram adicionados à solução ácida do titulado. Este ponto de equivalência é encontrado na posição média na curva de

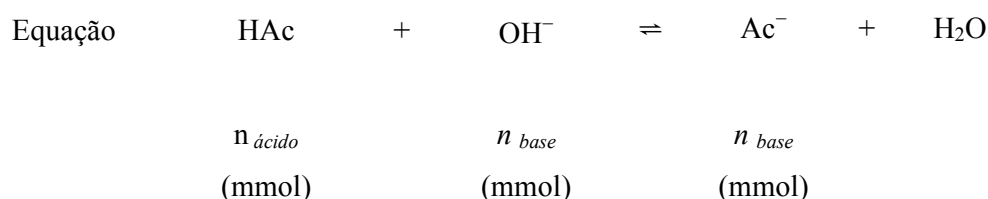
titulação, exatamente onde é observada uma variação brusca e bem definida nos valores do pH da solução para pequenas adições da base. Além disso, o produto da titulação de um ácido fraco com uma base forte é uma base fraca, resultando em um pH maior do que 7 no ponto de equivalência.

Adicionalmente, também podemos notar que a região da curva de titulação compreendida desde o seu início até imediatamente antes do seu ponto de equivalência apresenta uma elevação no pH suave e gradual; esta é uma característica da curva e há a formação, nesta região, de uma solução tampão de um ácido fraco e sua base conjugada. O mesmo comportamento é observado para a região da curva de titulação após o ponto de equivalência. Nesta região, temos a formação de uma solução tampão de uma base forte.

Nas regiões onde há a formação de um tampão, a solução do titulado mostra uma variação (uma elevação) pequena no seu pH, mesmo para adições consideravelmente grandes da base forte utilizada como titulante. A característica fundamental de um tampão é exatamente ser uma solução que resiste à variação do pH para pequenas adições de uma base forte (ou um ácido forte) ao meio.

Como visto, nas imediações do ponto de equivalência há um aumento muito acentuado no valor do pH da solução causado pela adição de pequenas quantidades de titulante. Esse resultado garante o uso prático na titulação de indicadores com um pH de transição (pH onde o indicador muda de cor) diferente do pH do ponto de equivalência das soluções dos ácidos e bases tratados. Um erro é introduzido pelo uso de indicadores com um pH de transição diferente do ponto de equivalência da reação ácido-base estudada, mas esse erro é mínimo já que a variação do volume de base será muito pequeno para que o pH de transição do indicador seja alcançado.

Temos que destacar que um ponto muito importante da curva de titulação de ácidos fracos é aquele no qual o volume de base (V) adicionado é igual à metade do volume do ponto de equivalência (V_{PE}), isto é, o ponto onde a titulação está 50% completa. Neste ponto, a concentração do ácido não titulado é igual à concentração da base conjugada formada e, conseqüentemente, a concentração de íons H_3O^+ é igual à constante de ionização do ácido. Voltemos ao exemplo da titulação de 25,00 mL de ácido acético $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, quando é realizada a adição de 12,50 mL de NaOH, que corresponde à metade do volume necessário para o ponto de equivalência:



Início	2,5	≈0	-
Reage	1,25	1,25	-
Equilíbrio	1,25	≈0	1,25

A concentração de ácido acético e do íon acetato é:

$$C_{\text{HA}} = \frac{(25 \times 0,1 - 12,5 \times 0,1) \text{ mmol}}{(25 + 12,5) \text{ mL}}$$

$$C_{\text{HA}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Ac}^-} = \frac{12,5 \times 0,1 \text{ mmol}}{(25 + 12,5) \text{ mL}}$$

$$C_{\text{Ac}^-} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,8 \times 10^{-5} (3,33 \times 10^{-2})}{3,33 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,74$$

Note que o pH é exatamente igual ao $\text{p}K_a$.

Ainda, devemos ressaltar que a capacidade de tamponamento máxima de uma solução tampão ocorre quando $\text{pH} = \text{p}K_a$, isto é, durante a titulação a solução resiste mais a variações do pH quando volume de base forte adicionada, $V = 1/2V_{\text{PE}}$. Portanto, a titulação ácido-base pode ser usada para a determinação da constante de ionização de um ácido fraco.

4.2 Comparando a curva de titulação de um ácido fraco e um ácido forte, ambos titulados com base forte

A Figura 4.3 mostra a curva de titulação do ácido acético $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, um ácido fraco, e a curva de titulação para o ácido clorídrico, um ácido forte, na mesma concentração, titulados com solução de hidróxido de sódio.

Analisando a Figura 4.3, podemos observar que antes da adição do titulante, a concentração de íons H_3O^+ na solução inicial é menor para a titulação de um ácido fraco com base forte, pois o ácido fraco está apenas parcialmente ionizado, resultando num aumento de pH da solução inicial. O pH da solução inicial de um ácido forte é menor.

Podem-se observar diferenças importantes entre as curvas antes e no ponto de equivalência, mas nenhuma diferença é constatada depois do ponto de equivalência.

Na região antes do ponto de equivalência a concentração de íons H_3O^+ para a titulação de um ácido fraco é determinada pela concentração do ácido não titulado presente em solução e de sua base conjugada e para a titulação do ácido forte, a concentração de íons H_3O^+ é determinada pela concentração do ácido não titulado presente em solução. Nas duas titulações temos uma solução tampão, mas a eficiência da solução tampão de um ácido forte é maior que a eficiência de um tampão constituído do ácido fraco e sua base conjugada, conforme pode ser observado na Figura 4.3 na região antes do ponto de equivalência. A curva para a titulação do ácido acético apresenta maior variação de pH em função do volume de base forte adicionada, portanto tem uma eficiência relativamente menor do que para uma solução de um ácido forte.

Além disso, o produto da titulação de um ácido fraco com uma base forte é um sal de reação básica, isto é, uma base fraca, resultando em um pH maior do que 7 (sete) no ponto de equivalência, enquanto o produto de reação para ácidos fortes, um sal neutro, o pH é sete.

Após o ponto de equivalência, o pH é determinado pela concentração do excesso de titulante, que é o mesmo para ambas as titulações, ou seja, excesso de NaOH. Isto explica porque as duas curvas coincidem após os seus pontos de equivalência.

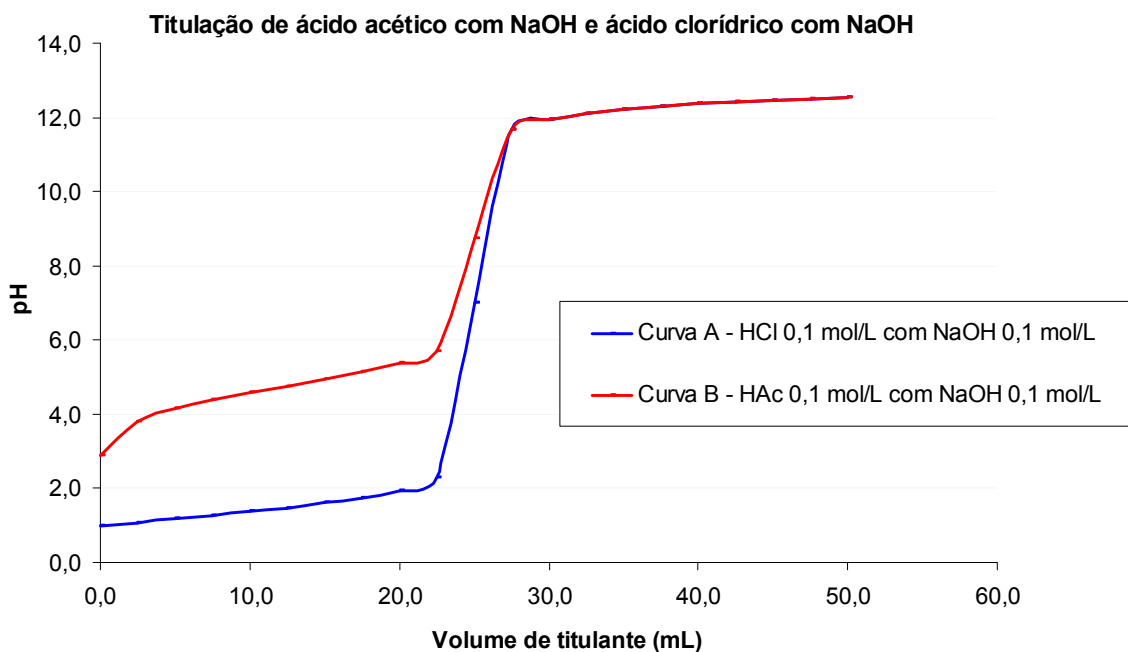


Figura 4.2: Curvas de titulação para o ácido acético $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, titulados com NaOH mol L^{-1}

4.3 Efeito da concentração do titulante e titulado na curva de calibração de um ácido fraco por uma base forte

O efeito da concentração de titulante e titulado utilizados em uma análise quantitativa deve sempre ser avaliada. Vamos investigar o efeito dessa concentração pela simulação de três curvas de titulação para soluções de CH_3COOH nas concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Essas três soluções ácidas, de concentrações diferentes, serão tituladas com soluções de NaOH cujas concentrações são iguais à concentração das soluções do ácido investigado. Os valores de pH para a simulação dessas titulações estão apresentados na Tabela 4.2 e as respectivas curvas de titulação podem ser vistas na Figura 4.3.

Tabela 4.2: Titulação de 25,00mL de solução de H_3CCOOH nas concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com solução de NaOH nas concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Volume de NaOH (mL)	Concentração das soluções do titulado (ácido) e titulante (base)		
	$1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
	pH	pH	pH
0,00	2,88	3,39	3,90
5,00	4,15	4,18	4,30
10,00	4,58	4,59	4,64
15,00	4,93	4,94	4,96
20,00	5,36	5,36	5,38
24,00	6,14	6,14	6,15
24,95	7,46	7,46	7,47
25,00	8,73	8,23	7,73
25,05	10,00	9,00	8,00
26,00	11,29	10,29	9,29
30,00	11,96	10,96	9,96
35,00	12,22	11,22	10,22

40,00	12,36	11,36	10,36
45,00	12,46	11,46	10,46
50,00	12,52	11,52	10,52

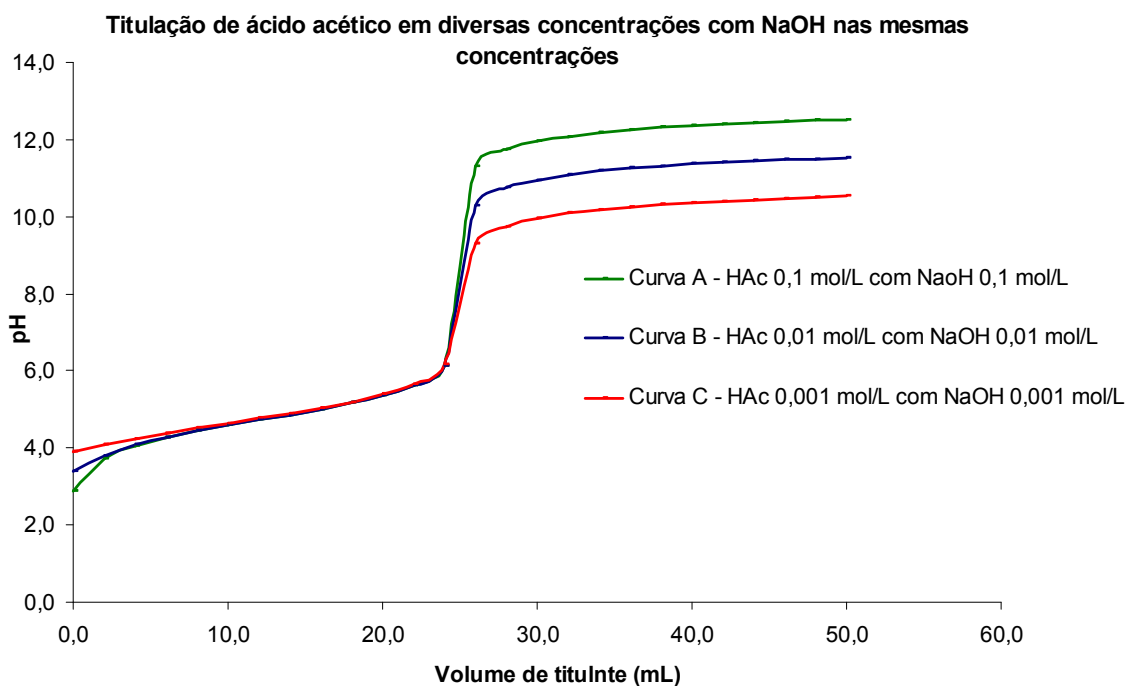


Figura 4.3. Efeito da concentração na curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte

Curva A: 25,00mL de HCl $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Curva B: 25,00mL de HCl $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Curva C: 25,00mL de HCl $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Pelos resultados encontrados, podemos ver que as três curvas de titulação apresentam um comportamento semelhante. Para todas essas curvas de titulação, há uma primeira etapa onde o pH se eleva gradualmente; em seguida, nas proximidades do ponto de equivalência, pode-se observar uma elevação brusca desta propriedade da solução para adições mínimas da base, e, finalmente, na última etapa, após o ponto de equivalência, a elevação do pH segue normalmente o seu curso de forma gradual e suave.

As concentrações do titulado e do titulante não afetam a forma da curva de titulação. Porém, há uma alteração importante na curva de titulação quando a concentração do titulante e titulado é modificada. Esta alteração é notada para a faixa de valores de pH nas vizinhanças do ponto de equivalência; justamente na região onde há uma grande variação no valor de pH da solução para

pequenas adições de titulante. Podemos observar que quanto maior for a concentração do ácido titulado (e, de acordo com a titulação proposta, também a concentração do titulante, a base NaOH) maior é a faixa da variação abrupta do pH da solução em torno do ponto de equivalência da titulação. Em detalhes, tomemos como base a curva de titulação do HAc com NaOH na concentração $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. O pH antes do ponto de equivalência é determinado pela concentração do ácido fraco e sua base conjugada: para ácidos mais diluídos, o pH é maior (parte da curva acima da curva do HAc $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). O pH após o ponto de equivalência é determinado pela concentração do excesso de base forte adicionado: para bases mais diluídas, o pH é menor (parte da curva abaixo da curva do HAc $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). A combinação desses dois efeitos diminui o tamanho do salto no valor de pH próximo ao ponto de equivalência.

Obviamente, podemos esperar a existência de concentrações das soluções do ácido e da base onde a faixa de variação abrupta de pH na titulação não seja ampla o suficiente tal que nenhum indicador químico possa ser utilizado adequadamente para marcar o ponto final da titulação. Como regra, quanto mais diluídas forem as soluções dos titulantes e titulados, menor será a faixa de variação brusca no valor de pH em torno do ponto de equivalência, e assim, mais limitado será o uso de indicadores ácidos-base na sinalização do ponto final da titulação. Como uma regra empírica, geralmente, procura-se utilizar soluções de titulantes e titulados para uma concentração em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quando a faixa de variação de pH em torno do ponto de equivalência é da ordem de algumas unidades, ver Figura 4.3.

4.4 Efeito da constante de ionização

A constante de ionização do ácido fraco tem um efeito significativo na forma da curva de titulação, como mostrado na Figura 4.4.

Os valores de pH antes do ponto de equivalência aumentam à medida que o ácido fica mais fraco, resultando em uma menor variação do pH próximo ao ponto de equivalência. O pH do ponto de equivalência também muda para valores maiores porque quanto mais fraco o ácido titulado, mais forte a base conjugada formada, e é essa base a responsável pelo pH no ponto de equivalência. Esses dois efeitos resultam em um estreitamento do segmento vertical da curva de titulação.

Há obviamente um conjunto mínimo de valores para a concentração e a força do ácido além do qual a mudança de pH próximo do ponto de equivalência é tão pequena que não permite uma estimativa adequada do ponto de equivalência. O mínimo exato é arbitrário, e depende da exatidão

requerida para a titulação. A regra mais comumente usada é a de que $K_a \times C_a$ não deve exceder o valor de 10^{-9} .

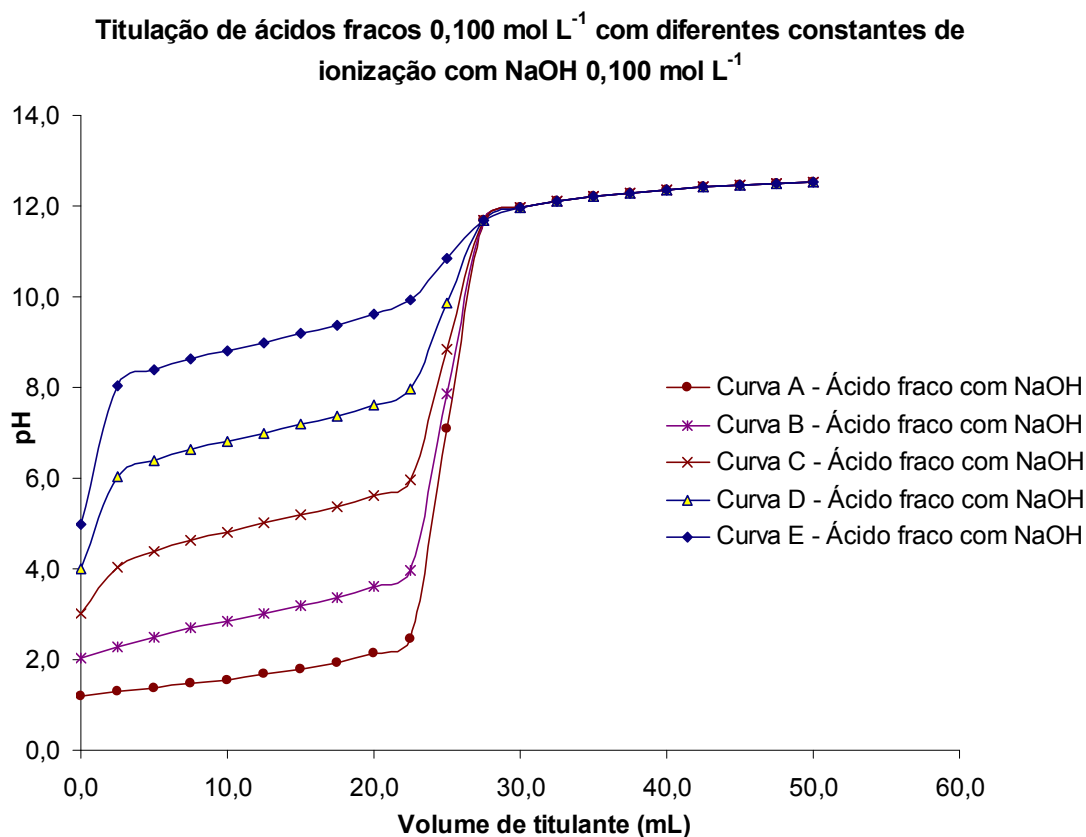


Figura 4.4: Efeito da constante de ionização na curva de titulação de um ácido fraco $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com uma base forte $0,100 \text{ mol L}^{-1}$

Curva A: Ácido fraco com $K_a = 10^{-1}$

Curva B: Ácido fraco com $K_a = 10^{-3}$

Curva C: Ácido fraco com $K_a = 10^{-5}$

Curva D: Ácido fraco com $K_a = 10^{-7}$

Curva E: Ácido fraco com $K_a = 10^{-9}$

4.5 A escolha do indicador para a titulação de um ácido fraco por uma base forte

Podemos fazer uma escolha consciente de um indicador para as determinações quantitativas de ácidos fracos. Essa escolha deve ser realizada de acordo com o pH do ponto de equivalência da titulação. Devemos escolher um indicador cujo pH de transição seja o mais próximo possível do

ponto de equivalência. No nosso exemplo podemos observar que o pH do ponto de equivalência é maior que 7 e que o volume de base necessária para alcançar este pH é 25,00 mL. Neste momento devemos escolher indicadores cuja alteração de cor aconteça em pH maior que 7.

Observem o pH da solução resultante após adição do titulante NaOH, nas imediações do ponto de equivalência:

V_{NaOH} mL	pH
24,00	6,14
24,90	7,14
24,99	8,14
25,00	8,72
25,10	10,30
26,00	11,29
30,00	11,96

Podemos notar que a variação no volume é muito pequena para uma diferença de pH muito grande em torno do ponto de equivalência, o que nos permite escolher indicadores que tenham pH de transição e, conseqüentemente, mudam de cor em uma ampla escala de pH. Podemos utilizar com muita segurança a fenolftaleína como indicador, cujo pH de transição é 9, pois neste pH sabemos que gastaremos entre 25,00 e 25,10 mL de NaOH. Gastaremos menos que 0,10 mL de NaOH em excesso. Isso nos garante um pequeno erro de titulação conforme discutido na aula 2 deste livro, que é definido como a diferença do volume entre o ponto final e ponto de equivalência, dividido pelo volume teoricamente correto, o volume do ponto de equivalência.

5. Titulação de uma base fraca por um ácido forte

A curva para a titulação de uma base fraca com um ácido forte é construída de forma análoga à da titulação de um ácido fraco com uma base forte. A solução é constituída de um tampão básico antes do ponto de equivalência e ácido após o ponto de equivalência. No ponto de equivalência a solução resultante é constituída de um sal de reação ácida e água. O cálculo de pH é análogo a curva de titulação de um ácido fraco por uma base forte.

5.1 Cálculo do pH da solução do titulado em cada etapa de uma titulação de uma base fraca por um ácido forte

Por razões de clareza, como analisado anteriormente, vamos considerar nesta seção os quatro estágios dominantes de um processo de titulação de uma base fraca por um ácido forte. Neste

exemplo, o titulante é uma solução de ácido forte enquanto que o titulado é uma solução de uma base fraca. Como anteriormente considerado, o solvente para essas soluções continua sendo a água.

O cálculo de pH para cada região da titulação é realizado considerando a(s) espécie(s) presente(s) nas respectivas etapas e todo o tratamento sistemático do equilíbrio químico envolvido, conforme discussões feitas nas aulas 5, 6 e 7 da disciplina Fundamentos de Química Analítica. Portanto, torna-se necessário que vocês tenham um conhecimento prévio desses resultados.

Região 1: Antes da adição do titulante

A solução do titulado contém uma base fraca. A concentração de íons hidroxila, OH^- é dada pela equação 4.14.

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C_b = 0 \quad (4.14)$$

Desta forma, podemos calcular a concentração de íons hidrônio na solução por:

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

o seu pOH,

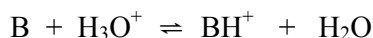
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

e, finalmente, o seu pH:

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

Região 2: Antes do ponto de equivalência

Pela estequiometria 1:1 da reação de titulação,



a adição de uma quantidade de matéria n_A , expressa em mol ou mmol, de ácido forte consome uma quantidade de matéria igual da base fraca, desde que n_A seja menor que $n_{\text{Binic}} = C_B V_B$, o produto da concentração analítica da solução da base titulada e o volume (a alíquota) V_B desta solução utilizada. Portanto, nesta etapa, antes do ponto de equivalência, há ainda um excesso da base fraca na solução do titulado, mas também há a formação de um ácido conjugado desta base em quantidade equivalente ao ácido forte adicionado.

A quantidade de matéria de base fraca em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria inicial da base fraca, subtraído pela quantidade de matéria de ácido forte adicionado:

$$n_B(\text{base fraca em excesso}) = n_{\text{Binic}}(\text{base fraca inicial}) - n_A(\text{ácido forte adicionado})$$

A concentração C_{base} da base restante é determinada dividindo n_B pelo volume total $V_A + V_B(\text{adicionado})$ da solução titulada.

$$C_{\text{base}} = \frac{n_B}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

A quantidade de matéria de ácido conjugado formado é igual a quantidade de matéria de ácido forte adicionado:

$$n_{\text{ácido conjugado}}(\text{ácido conjugado}) = n_A(\text{ácido forte adicionado})$$

A concentração $C_{\text{ácido conjugado}}$ do ácido conjugado é determinada dividindo $n_{\text{ácido conjugado}}$ pelo volume total $V_A + V_B(\text{adicionado})$ da solução titulada.

$$C_{\text{ácido conjugado}} = \frac{n_{\text{ácido conjugado}}}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

A concentração de íons hidroxila é calculada de forma usual, pela equação simplificada para uma solução tampão, a expressão (4.12)

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_a} \quad (4.12)$$

e o pOH da solução é calculado por:

$$pOH = pK_b - \log\left(\frac{C_b}{C_a}\right).$$

e, finalmente, o seu pH:

$$pH = pK_w - pOH$$

Região 3: No ponto de equivalência

Neste momento temos um sal de reação ácida ($BHX \rightarrow BH^+ + X^-$), ou simplesmente o ácido conjugado da base fraca, BH^+ .

A quantidade de matéria de ácido conjugado formado é igual à quantidade de matéria de base inicial que é exatamente igual à quantidade de matéria de ácido forte adicionado

$$n_{\text{ácido conjugado}}(\text{ácido conjugado}) = n_A(\text{ácido forte adicionado}) = n_{\text{Binic}}$$

A concentração $C_{\text{ácido conjugado}}$ do ácido conjugado é determinada dividindo $n_{\text{ácido conjugado}}$ pelo volume total $V_A + V_B(\text{adicionado})$ da solução titulada.

$$C_{\text{ácido conjugado}} = \frac{n_{\text{ácido conjugado}}}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

Assim, a concentração de íons hidrônio, H_3O^+ é dada pela equação (4.11)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0 \quad (4.11)$$

Região 4: Após o ponto de equivalência

A solução contém dois ácidos, o ácido forte (HX) e o ácido fraco (BHCl). O HX é um ácido forte e ioniza totalmente em água, fornecendo ao meio íons H_3O^+ . O aumento da concentração de íons hidrônio inibe a ionização do ácido forte, deslocando o seu equilíbrio para a formação de reagentes, diminuindo a concentração de íons hidrônio provenientes do ácido fraco. Portanto, vamos considerar que a concentração de íons hidrônio é proveniente apenas do ácido forte e por isso, passa a ser responsável pela presença do H_3O^+ em solução. Em outras palavras, o pH da solução é calculado como se calcula o pH de uma solução de ácido forte.

Há, agora, um excesso de ácido forte na solução titulada. A quantidade de matéria de ácido forte em solução $n_A(\text{excesso})$ é determinada comparando com a quantidade de matéria de ácido n_A adicionado com a quantidade de matéria $n_{B_{\text{inicial}}}$ de base fraca presente inicialmente na solução.

$$n_A(\text{excesso}) = n_A(\text{ácido adicionado}) - n_{B_{\text{inicial}}}(\text{base fraca inicial})$$

A concentração do ácido é determinada dividindo a quantidade de matéria de ácido em excesso pelo volume total da solução:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{ácido}} = \frac{n_A(\text{excesso})}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

5.2 Construindo uma curva de titulação de uma solução de uma base fraca por um ácido forte

Na tabela 4.3 estão apresentados os valores de pH calculados para uma titulação simulada de 25,00 mL de uma solução 0,100 mol L⁻¹ de amônia, NH_3 , por uma solução 0,100 mol L⁻¹ de HCl. A Figura 4.5 representa o gráfico obtido para o pH em função da solução titulada, a curva de titulação.

Tabela 4.3: Titulação de 25,00 mL de NH_3 0,100 mol L^{-1} com uma solução de HCl 0,100 mol L^{-1} , para diversas adições do ácido forte

Volume de HCl	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	Volume de HCl	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH
0,00	$7,63 \times 10^{-12}$	11,12	26,00	$1,96 \times 10^{-3}$	2,71
1,00	$2,62 \times 10^{-11}$	10,58	27,00	$3,85 \times 10^{-3}$	2,42
2,00	$5,10 \times 10^{-11}$	10,29	28,00	$5,66 \times 10^{-3}$	2,25
3,00	$7,88 \times 10^{-11}$	10,10	29,00	$7,41 \times 10^{-3}$	2,13
4,00	$1,09 \times 10^{-10}$	9,96	30,00	$9,09 \times 10^{-3}$	2,04
5,00	$1,43 \times 10^{-10}$	9,84	31,00	$1,07 \times 10^{-2}$	1,97
6,00	$1,81 \times 10^{-10}$	9,74	32,00	$1,23 \times 10^{-2}$	1,91
7,00	$2,22 \times 10^{-10}$	9,65	33,00	$1,38 \times 10^{-2}$	1,86
8,00	$2,69 \times 10^{-10}$	9,57	34,00	$1,53 \times 10^{-2}$	1,82
9,00	$3,21 \times 10^{-10}$	9,49	35,00	$1,67 \times 10^{-2}$	1,78
10,00	$3,81 \times 10^{-10}$	9,42	36,00	$1,80 \times 10^{-2}$	1,74
11,00	$4,49 \times 10^{-10}$	9,35	37,00	$1,94 \times 10^{-2}$	1,71
12,00	$5,27 \times 10^{-10}$	9,28	38,00	$2,06 \times 10^{-2}$	1,69
13,00	$6,18 \times 10^{-10}$	9,21	39,00	$2,19 \times 10^{-2}$	1,66
14,00	$7,26 \times 10^{-10}$	9,14	40,00	$2,31 \times 10^{-2}$	1,64
15,00	$8,56 \times 10^{-10}$	9,07	41,00	$2,42 \times 10^{-2}$	1,62
16,00	$1,01 \times 10^{-9}$	8,99	42,00	$2,54 \times 10^{-2}$	1,60
17,00	$1,21 \times 10^{-9}$	8,92	43,00	$2,65 \times 10^{-2}$	1,58
18,00	$1,47 \times 10^{-9}$	8,83	44,00	$2,75 \times 10^{-2}$	1,56
19,00	$1,81 \times 10^{-9}$	8,74	45,00	$2,86 \times 10^{-2}$	1,54
20,00	$2,28 \times 10^{-9}$	8,64	46,00	$2,96 \times 10^{-2}$	1,53
21,00	$2,99 \times 10^{-9}$	8,52	47,00	$3,06 \times 10^{-2}$	1,52
22,00	$4,18 \times 10^{-9}$	8,38	48,00	$3,15 \times 10^{-2}$	1,50
23,00	$6,56 \times 10^{-9}$	8,18	49,00	$3,24 \times 10^{-2}$	1,49
24,00	$1,37 \times 10^{-8}$	7,86	50,00	$3,33 \times 10^{-2}$	1,48

25,00	$5,34 \times 10^{-6}$	5,27			
-------	-----------------------	------	--	--	--

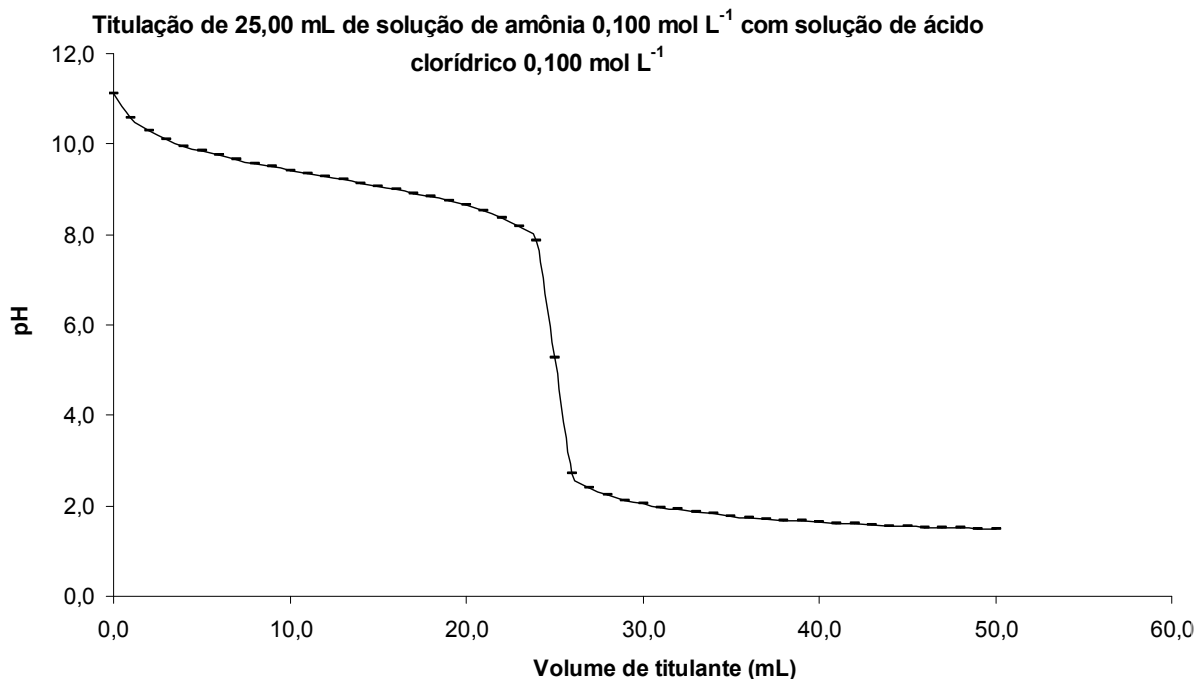


Figura 4.5: Curva de titulação de 25,00 mL de NH_3 0,100 mol L⁻¹ com uma solução de HCl 0,100 mol L⁻¹

As características da curva de titulação (de uma base fraca por um ácido forte) da Figura 4.5 são, em tudo, equivalentes à curva de titulação de um ácido fraco por uma base forte da Figura 4.1. Podemos observar nas regiões antes e após o ponto de equivalência a formação de uma solução tampão de uma base fraca e, respectivamente, de um ácido forte.

Observando, entretanto, atentamente os gráficos das Figuras 4.1 e 4.5, percebemos imediatamente que as curvas apresentadas são uma a imagem especular da outra. Para se ver esta simetria, imagine um espelho vertical posicionado perpendicular ao plano dessas figuras, passando pelo ponto de equivalência. Se a curva de titulação da Figura 4.5. for feita usando pOH da solução, e não o seu pH, então ela terá a mesma a forma da curva da Figura 4.1. No entanto, é padrão construir as curvas de titulação em termos de pH, daí a apresentação da Figura 4.5.

Finalmente, pode-se mostrar seguindo os mesmos esquemas apresentados nas seções 4.3 e 4.4, que os efeitos da concentração e da constante de ionização ácida na forma da curva são análogos ao verificado para a titulação de um ácido fraco com uma base forte, ver Figuras 4.3 e 4.4.

Todas as considerações feitas para a titulação de um ácido fraco por uma base forte são aqui consideradas de modo equivalente.

6. Autoavaliação

4. Para uma titulação de 25,00 mL de ácido fórmico, HCOOH , $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, calcule o pH das soluções resultantes antes da adição de NaOH e após a adição de 5,00 mL; 10,00 mL; 24,90 mL; 24,99 mL; 25,00 mL; 35,00 mL e 50,00 mL de NaOH . Construa a curva de titulação. $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$
5. Considerando o mesmo ácido acima, HCOOH e o mesmo titulante, NaOH , ambos na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, calcule o pH das soluções resultantes antes da adição de NaOH e após a adição de 5,00 mL; 10,00 mL; 24,90 mL; 24,99 mL; 25,00 mL; 35,00 mL e 50,00 mL de NaOH . Construa a curva de titulação. Qual o indicador você usaria para esta titulação?
6. Considere as titulações de 25,00 mL de amônia, NH_3 , $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ com HCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ e 25,00 mL de NH_3 $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ com HCl $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o pH das soluções resultantes antes da adição do titulante, após a adição de 10,00 mL; 25,00 mL; 49,00 mL; 49,90 mL; 50,00 mL; 55,00 mL; 60,00 mL e 70,00 mL de HCl para cada titulação. Construa as curvas de titulação. Compare as curvas obtidas com a Figura 4.3. Qual o indicador você escolheria para cada uma dessas titulações? $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Aula 5

Volumetria ácido-base

Titulação de ácidos polipróticos com bases fortes e bases poliácidas com ácidos fortes

Meta

Calcular o pH das várias soluções formadas durante uma titulação entre ácidos polipróticos fracos e bases poliácidas fracas. Simular as respectivas curvas de titulação. Escolher os melhores procedimentos experimentais para as determinações quantitativas das concentrações de ácidos polipróticos e bases poliácidas fracas presentes em uma solução a partir da forma de uma curva de titulação.

Objetivos

Ao final desta aula, para uma titulação entre um ácido poliprótico fraco e uma base forte ou entre uma base poliácida fraca e um ácido forte, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Escrever as equações químicas das reações químicas que ocorrem durante essa titulação.
- ✓ Calcular a concentração das espécies ácidas ou básicas presentes durante a titulação.
- ✓ Construir as curvas de titulação de um ácido poliprótico fraco por uma base forte e de uma base poliácida fraca por um ácido forte.
- ✓ Escolher o indicador mais apropriado para diferentes tipos de titulação de um ácido poliprótico fraco por uma base forte e de uma base poliácida fraca por um ácido forte.
- ✓ Escolher as melhores condições experimentais para determinações quantitativas de concentrações de ácidos polipróticos e bases poliácidas por métodos volumétricos.

1. Considerações preliminares

Ácidos polipróticos fracos e bases poliácidas fracas são espécies químicas que, não se encontram completamente na forma ionizada em soluções aquosas. Os ácidos polipróticos são

capazes de doar mais de um próton para o solvente, ou seja, possuem dois ou mais hidrogênios ionizáveis, enquanto as bases poliácidas são capazes de receber mais de um próton do solvente

Para soluções aquosas de ácidos polipróticos ou bases poliácidas podemos escrever equações das várias reações de equilíbrio, já que são várias as etapas de ionização. O número de reações em equilíbrio está ligado ou associado ao número de hidrogênios ionizáveis nos ácidos polipróticos e ao número de hidrogênios que a base poliácida pode receber do solvente ou à carga desta base.

As ionizações são sucessivas e os valores das constantes diminuem de uma etapa para outra, pois as sucessivas etapas de ionização são reprimidas pelo íon hidrônio ou pelo íon hidroxila formados nas etapas anteriores.

Em geral, as constantes de ionização destes ácidos e destas bases são diferentes entre si, ou seja, normalmente, a primeira constante é bem maior que a segunda, que é bem maior que a terceira e assim sucessivamente. No entanto, alguns ácidos e algumas bases apresentam valores muito semelhantes para as diversas constantes de ionização. A grandeza da diferença das constantes de ionização dos ácidos polipróticos e das bases poliácidas é uma função da estrutura do ácido.

Utilizando a denominação genérica H_2A para um ácido diprótico fraco e B^{2-} para uma base diácida fraca, em uma solução aquosa, encontramos:

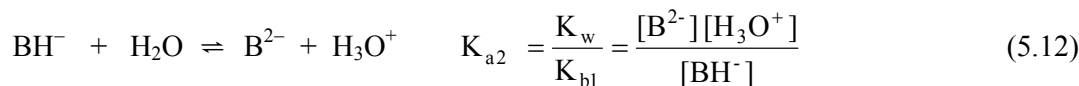
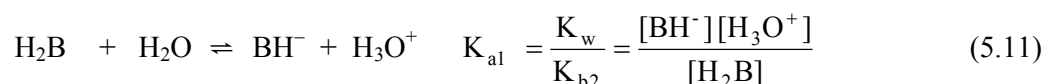
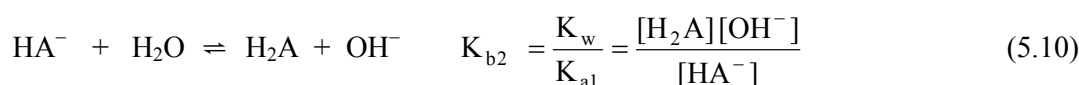
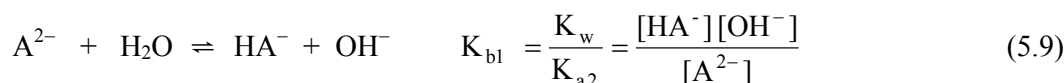


As reações entre um ácido diprótico fraco e uma base forte e uma base diácida fraca com um ácido forte, ambos os casos em solução aquosa, podem ser representadas, respectivamente, pelas equações químicas 5.5; 5.6; 5.7 e 5.8.





As constantes de equilíbrio para essas reações são, respectivamente, o recíproco das constantes de ionização da base A^{2-} e do ácido BH_2 , como mostrado a seguir:



Para que titulações do tipo ácido poliprótico-base forte ou base poliácida-ácido forte tenham sucesso, a constante de equilíbrio das reações (5.9), (5.10), (5.11) e (5.12) devem ser suficientemente grandes para garantir que todo titulante adicionado à solução titulada irá consumir, até cada ponto de equivalência, uma quantidade estequiométrica do titulado.

As equações específicas usadas para o cálculo das concentrações do íon hidrônio, H_3O^+ (ou o seu logaritmo negativo, o pH da solução) durante uma titulação de um ácido poliprótico com uma base forte ou uma titulação de uma base polióácida com um ácido forte, dependem da composição da solução que, por sua vez, dependem do estágio ou da região que se encontra a titulação.

2. Titulação de um ácido monoprótico fraco por uma base forte

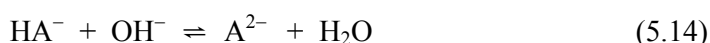
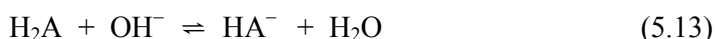
2.1 Principais etapas de uma titulação de um ácido monoprótico fraco por uma base forte

A titulação de um ácido poliprótico com uma base forte assemelha-se à titulação de vários ácidos monopróticos fracos de forças diferentes, pois, normalmente, as diferenças das sucessivas constantes de ionização do ácido são bastante grandes para que a neutralização ocorra etapa por etapa. Desta maneira, as curvas de titulação de ácidos polipróticos podem ser construídas mediante

o uso, em linhas gerais, do mesmo tratamento aplicado no caso dos ácidos monopróticos fracos; as diferenças referem-se aos pontos de equivalência.

Um pouco diferente do que foi estudado nas aulas 3 e 4, a titulação de um ácido poliprótico fraco por uma base forte é dividida em mais que quatro etapas (ou regiões) distintas.

Considerando o ácido diprótico genérico H_2A que pode reagir com o NaOH em duas etapas tem-se:



Se H_2A for um ácido muito mais forte que HA^- , isto é, se K_{a1} for bem maior que K_{a2} , a reação (5.13) estará praticamente completa antes da reação (5.14) começar. Assim, haverá dois pontos de equivalência e a curva de titulação poderá ser dividida em seis regiões distintas, conforme resumo apresentado no quadro 5.1.

Quadro 4.1 – Regiões ou etapas importantes de uma titulação de um ácido poliprótico fraco com uma base forte e os principais constituintes presentes em solução em cada uma das etapas indicadas	
Região	Principais constituintes
1. Antes da adição do titulante	Ácido poliprótico - H_2A
2. Antes do 1º ponto de equivalência	Ácido poliprótico, H_2A e sua base conjugada, HA^- (sal, NaHA, completamente dissociado)
3. No 1º ponto de equivalência	Anfótero, HA^- , ou sal anfótero (NaHA)
4. Entre o 1º e o 2º pontos de equivalência	Ácido monoprótico, HA^- e sua base poliácida conjugada, A^{2-} (sal, Na_2A , completamente dissociado)
5. No 2º ponto de equivalência	Base poliácida, A^{2-} (sal, Na_2A , completamente dissociado)
6. Após o 2º ponto de equivalência	Base poliácida, A^{2-} (sal, Na_2A , completamente dissociado) e base forte, NaOH

Embora haja semelhanças nas regiões das titulações de um ácido poliprótico fraco por uma base forte e de um ácido monoprótico fraco por uma base forte, é importante observar que as espécies químicas presentes em cada uma das etapas de uma titulação de ácido poliprótico fraco-

base forte são parcialmente distintas das espécies químicas presentes em cada uma das etapas de uma titulação ácido monoprótico fraco-base forte. A análise qualitativa das consequências mais gerais que essas diferenças irão causar nas respectivas curvas de titulação desses sistemas é muito importante e devem ser avaliadas.

Já no início, antes da adição de titulante, temos que para uma titulação de um ácido diprótico, a espécie presente é um ácido, que possui dois hidrogênios ionizáveis, enquanto numa titulação de um ácido monoprótico, a espécie presente é um ácido com um único hidrogênio ionizável. Isso garante uma diferença no pH no início da titulação.

Após a adição de algum titulante, mas não em quantidade suficiente para que o primeiro ponto de equivalência seja alcançado, a concentração de íons H_3O^+ na solução é determinada pelas concentrações do ácido diprótico ainda não titulado e de sua base conjugada formada, que se assemelha ao modo como a concentração de íons H_3O^+ é determinada numa titulação de um ácido monoprótico. Na região compreendida antes do primeiro ponto de equivalência nas soluções tituladas de um ácido diprótico e antes do ponto de equivalência de um ácido monoprótico fraco, desenvolve-se uma ação tamponante. Essa é uma semelhança entre as duas curvas.

Na titulação de um ácido monoprótico fraco com uma base forte, uma base fraca é gradativamente formada, um pH maior que 7 (sete) deve ser medido no ponto de equivalência desta titulação; este resultado contrasta com o valor de pH previsto para uma titulação de um ácido diprótico, pois a solução formada no primeiro ponto de equivalência é um anfótero, cujo pH dependerá das constantes de ionização do ácido, podendo ter um pH para este ponto de equivalência em regiões ácidas ou básicas na escala de pH.

Para uma titulação de um ácido monoprótico, após o ponto de equivalência teremos uma região constituída por uma base forte e uma base monoácida fraca, cujo pH é determinado pelo excesso de base forte. Para um ácido diprótico, após o primeiro ponto de equivalência, mas não em quantidade suficiente para que o segundo ponto de equivalência seja alcançado, a concentração de íons H_3O^+ na solução é determinada pelas concentrações do ácido monoprótico, HA^- , ainda não titulado e de sua base conjugada formada, A^{2-} , constituindo, portanto, uma solução tampão.

No segundo ponto de equivalência, a solução resultante é de uma base diácida, cujo pH é determinado considerando os equilíbrios envolvidos nas reações de ionização desta base.

Após o segundo ponto de equivalência, teremos um excesso de base forte e uma base diácida, cuja ionização é reprimida pelo excesso de íons OH^- provenientes da dissociação da base forte, resultando numa região similar à última região da curva de titulação de um ácido monoprótico fraco. O pH é determinado pelo excesso de base forte.

3. O cálculo do pH da solução do titulado em cada etapa de uma titulação de um ácido diprótico fraco por uma base forte

O cálculo de pH para cada região da titulação é realizado considerando a(s) espécie(s) presente(s) na etapa considerada e o tratamento sistemático do equilíbrio químico envolvido. Se necessário, reveja as discussões realizadas nas aulas 6, 7 e 8 da disciplina Fundamentos de Química Analítica.

Para a presente discussão, retomamos a equação geral para o cálculo da concentração de íons hidrônio, H_3O^+ para uma solução tampão ácida derivado de um ácido poliprótico:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{an} (C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad (5.15)$$

onde C_a é a concentração de ácido fraco, C_b a concentração da base conjugada, K_{an} é a constante de ionização do ácido poliprótico envolvida na reação. Se a reação envolver a primeira ionização do ácido poliprótico, esta constante será K_{a1} , se a segunda ionização a constante será K_{a2} e assim, sucessivamente.

E para um tampão derivado de uma base poliácida temos:

$$[OH^-] = \frac{K_{bn} (C_b - [OH^-] + [H_3O^+])}{C_a + [OH^-] - [H_3O^+]} \quad (5.16)$$

onde C_b é a concentração da base fraca, C_a é a concentração de ácido conjugado e K_{bn} é a constante de ionização da base fraca para a reação envolvida, isto é, K_{b1} quando a base poliácida aceitar o primeiro próton do solvente, K_{b2} quando a base poliácida aceitar o segundo próton do solvente, assim sucessivamente.

Em cada uma das regiões da titulação que estamos tratando, as equações gerais 5.15 e 5.16 assumem as formas mais simplificadas.

Para um tampão ácido, podemos e devemos negligenciar a concentração de íons hidroxila, OH^- , e a concentração de íons hidrônio, H_3O^+ , no segundo termo da equação (5.15), obtendo:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{an} C_a}{C_b} \quad (5.17)$$

Para um tampão básico, podemos e devemos negligenciar a concentração de íons hidrônio, H_3O^+ , e a concentração de íons hidroxila, OH^- , no segundo termo da equação 5.16, obtendo:

$$[OH^-] = \frac{K_{bn} C_b}{C_a} \quad (5.18)$$

Para um ácido poliprótico, a equação 5.15 também é utilizada se este ácido tem as constantes de ionização separadas de pelo menos 10^4 unidades, isto é, se a primeira constante de ionização do ácido for 10^4 vezes maior que a segunda, que deve ser 10^4 vezes maior que a terceira e assim sucessivamente, além de que devemos considerar que a concentração analítica da base, C_b é zero e também, podemos seguramente considerar que a concentração OH^- é muito pequena, então

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1} (C_a - [H_3O^+])}{[H_3O^+]}$$

ou,

$$[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_a = 0 \quad (5.19)$$

Como anteriormente, C_a é a concentração analítica do ácido fraco e K_{a1} é a primeira constante de ionização do ácido poliprótico fraco.

Para uma base fraca, a equação 5.16 também é utilizada considerando que esta base tem as constantes de ionização separadas de pelo menos 10^4 unidades, isto é, se a primeira constante de ionização da base for 10^4 vezes maior que a segunda, que deve ser 10^4 vezes maior que a terceira e assim sucessivamente, além de considerar que a concentração analítica do ácido, C_a é zero e também que a concentração de H_3O^+ é muito pequena, então

$$[OH^-] = \frac{K_{b1} (C_b - [OH^-])}{[OH^-]}$$

ou,

$$[OH^-]^2 + K_{b1}[OH^-] - K_{b1}C_b = 0 \quad (5.20)$$

Como anteriormente, C_b é a concentração analítica da base fraca e K_{b1} é a primeira constante de ionização da base poliácida fraca.

Para soluções aquosas constituídas de um sal anfótero, $Na_nH_{n+1}A$ (ou simplesmente $H_{n+1}A^{-n}$ pois são sais e sais se dissociam completamente em água), que tanto podem doar prótons para o solvente como podem receber estes prótons do solvente, reagem, portanto, como um ácido ou como uma base, a concentração de H_3O^+ é obtida a partir da seguinte equação genérica:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{an} (K_{an+1} C_s + K_w)}{C_s + K_{an}} \quad (5.21)$$

onde C_s é a concentração do anfótero, K_{an} é a primeira constante de ionização envolvida na reação e K_{an+1} é a segunda constante de ionização envolvida na reação.

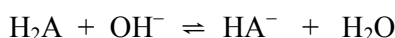
Região 1: Antes da adição do titulante

A solução do titulado contém o ácido diprótico fraco, H_2A . A concentração de íons hidrônio, H_3O^+ , é dada pela equação 5.19, se K_{a1} for bem maior que K_{a2} .

$$[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_a = 0 \quad (5.19)$$

Região 2: Antes do ponto de equivalência

Pela estequiometria 1:1 da reação de titulação 5.13,



a adição de uma quantidade de matéria n_B da base forte consome uma quantidade de matéria igual a do ácido diprótico fraco. Isto até que n_B seja igual a $n_{H_2A} = C_{H_2A} V_{H_2A}$, a quantidade de ácido presente no volume V_{H_2A} (a alíquota) da solução titulada. Nesta etapa da titulação, não muito próxima do ponto de equivalência, há na solução do titulado um excesso do ácido diprótico fraco e a base conjugada formada deste ácido em quantidade equivalente à base forte adicionada.

A quantidade de matéria n_{H_2A} de ácido diprótico fraco em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria inicial do ácido diprótico fraco, subtraído pela quantidade de matéria de base forte adicionada.

$$n_{H_2A} \text{ (ácido diprótico fraco em excesso)} = n_{H_2A\text{inic}} \text{ (ácido diprótico fraco inicial)} - n_B \text{ (base forte adicionada)}$$

A concentração $C_{\text{ácido}}$ do ácido restante é determinada pela razão dividindo n_{H_2A} pelo volume total $V_{H_2A} + V_B$ (adicionado) da solução titulada:

$$C_{\text{ácido}} = \frac{n_{H_2A}}{(V_{H_2A} + V_B \text{ (adicionado)})}$$

A quantidade de matéria de base conjugada, n_{HA^-} formada é igual à quantidade de matéria de base forte adicionada:

$$n_{HA^-} \text{ (base conjugada)} = n_B \text{ (base forte adicionada)}$$

A concentração $C_{\text{base conjugada}}$ da base conjugada é determinada dividindo n_{HA^-} pelo volume total $V_{H_2A} + V_B$ (adicionado) da solução titulada.

$$C_{\text{base conjugada}} = \frac{n_{\text{HA}^-}}{(V_A + V_B(\text{adicionado}))}$$

A concentração de íons hidrônio é calculada de forma usual, pela equação simplificada para uma solução tampão, a expressão (5.17)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a1} C_a}{C_b} \quad (5.17)$$

e o pH da solução é calculado por:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \log\left(\frac{C_a}{C_b}\right).$$

Atenção deve ser dada para a constante de ionização. Notem que a reação de titulação envolve a primeira ionização do ácido diprótico, portanto, utilizaremos a primeira constante de ionização, K_{a1} .

Região 3: No ponto de equivalência

Nesta região da curva a solução aquosa é constituída de um sal anfótero, NaHA, ou simplesmente HA^- .

A quantidade de matéria do sal anfótero será igual à quantidade de matéria de ácido diprótico inicial que é exatamente igual à quantidade de matéria de base forte adicionada

$$n_{\text{HA}^-} (\text{anfótero}) = n_{\text{H}_2\text{A}_{\text{inic}}} (\text{ácido diprótico inicial}) = n_B (\text{base forte adicionada})$$

A concentração C_s da anfótero é determinada dividindo n_{HA^-} pelo volume total $V_{\text{H}_2\text{A}} + V_B(\text{adicionado})$ da solução titulada.

$$C_s = \frac{n_{\text{HA}^-}}{(V_{\text{H}_2\text{A}} + V_B(\text{adicionado}))}$$

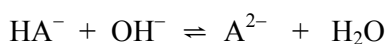
A concentração de H_3O^+ é obtida a partir da seguinte equação 5.21:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1}(K_{a2} C_s + K_w)}{C_s + K_{a1}}$$

onde C_s é a concentração do anfótero, K_{a1} é a primeira constante de ionização do ácido diprótico e K_{a2} é a segunda constante de ionização envolvida na reação.

Região 4: Entre o 1º e o 2º ponto de equivalência

Pela estequiometria 1:1 da reação de titulação 5.14,



a adição de uma quantidade de matéria $n_{B'}$ da base forte após o primeiro ponto de equivalência consome uma quantidade de matéria igual a do ácido monoprótico fraco, HA^- . Isto até que $n_{B'}$ seja igual a $n_{HA^-} = C_{HA^-} V_{HA^-}$, a quantidade de ácido presente no volume V_{HA^-} (Volume da alíquota da solução titulada mais o V_B adicionado até o primeiro ponto de equivalência). Nesta etapa da titulação, não muito próxima do ponto de equivalência, há na solução do titulado um excesso do ácido monoprótico, HA^- e a base conjugada formada deste ácido, A^{2-} , em quantidade equivalente à base forte adicionada após o ponto de equivalência ($n_{B'}$).

A quantidade de matéria n_{HA^-} de ácido monoprótico fraco em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria do sal anfótero, subtraído pela quantidade de matéria de base forte adicionada após o primeiro ponto de equivalência.

$$n_{HA^-} \text{ (ácido monoprótico fraco em excesso)} = n_{\text{anfótero}} \text{ (sal anfótero)} - n_{B'} \text{ (base forte adicionada após o primeiro ponto de equivalência)}$$

A concentração $C_{\text{ácido}}$ do ácido restante é determinada dividindo n_{HA^-} pelo volume total V_{HA^-} (Volume da alíquota da solução titulada mais o V_B de base adicionado até o primeiro ponto de equivalência + $V_{B'}$ (adicionado após o primeiro ponto de equivalência)):

$$C_{\text{ácido}} = \frac{n_{HA^-}}{(V_{HA^-} + V_{B'} \text{ (adicionado após o primeiro PE)})}$$

A quantidade de matéria de base conjugada, $n_{A^{2-}}$ formada é igual à quantidade de matéria de base forte adicionada após o primeiro ponto de equivalência:

$$n_{A^{2-}} \text{ (base conjugada)} = n_{B'} \text{ (base forte adicionada após o primeiro PE)}$$

A concentração $C_{\text{base conjugada}}$ da base conjugada é determinada dividindo $n_{A^{2-}}$ pelo volume total $V_{HA^-} + V_{B'}$ (adicionado após o primeiro ponto de equivalência) da solução titulada.

$$C_{\text{base conjugada}} = \frac{n_{A^{2-}}}{(V_{HA^-} + V_{B'} \text{ (adicionado após o primeiro PE)})}$$

A concentração de íons hidrônio é calculada de forma usual, pela equação simplificada para uma solução tampão, a equação (5.17)

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2} C_a}{C_b} \quad (5.17)$$

e o pH da solução é calculado por:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} - \log \left(\frac{C_a}{C_b} \right).$$

Região 5: No 2º ponto de equivalência

A solução do titulado contém a base diácida fraco, A^{2-} .

A quantidade de matéria da base conjugada formada é igual à quantidade de matéria do sal anfótero que é exatamente igual à quantidade de matéria de base forte adicionada após o primeiro ponto de equivalência

$$n_{A^{2-}} \text{ (base conjugada)} = n_{\text{anfótero}} = n_{B'} \text{ (base forte adicionada após o primeiro PE)}$$

A concentração $C_{\text{base conjugada}}$ da base conjugada é determinada dividindo $n_{A^{2-}}$ pelo volume total $V_{HA^-} + V_{B'}$ (adicionado após o primeiro ponto de equivalência) da solução titulada.

$$C_{\text{base conjugada}} = \frac{n_{A^{2-}}}{(V_{HA^-} + V_{B'} \text{ (adicionado após o primeiro PE)})}$$

A concentração de íons hidroxila, OH^- , é dada pela equação 5.20, se K_{b1} for bem maior que K_{b2} .

$$[OH^-]^2 + K_{b1}[OH^-] - K_{b1}C_b = 0 \tag{5.20}$$

Como anteriormente, C_b é a concentração analítica da base diácida e K_{b1} é a primeira constante de ionização da base.

A concentração de íons hidrônio é calculada por:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Região 6: Após o 2º ponto de equivalência

A solução contém duas bases, a base forte (NaOH) e a base fraca (Na_2A ou simplesmente A^{2-}). O NaOH é uma base forte e dissocia totalmente em água, fornecendo ao meio íons OH^- . O aumento da concentração de íons hidroxila devido ao excesso de base forte inibe a ionização da base diácida, deslocando o seu equilíbrio para a formação de reagentes, diminuindo a concentração de íons hidroxila proveniente da base diácida. Portanto, vamos considerar que a concentração de íons hidroxila é proveniente apenas da base forte e por isso, passa a ser a única espécie responsável pela presença do OH^- em solução. Em outras palavras, o pH da solução é calculado como se calcula o pH de uma solução de base forte.

Há nesta etapa, um excesso de base forte na solução titulada. A quantidade de matéria de base forte em solução $n_{B''}$ (base em excesso) é determinada comparando com a quantidade de matéria de base $n_{B'}$ adicionada com a quantidade de matéria $n_{A^{2-}}$ de base diácida formada na solução.

$$n_{B''} (\text{excesso}) = n_{B'} (\text{base forte adicionada após o primeiro PE}) - n_{\text{anfótero}} (\text{anfótero})$$

A concentração da base é determinada dividindo a quantidade de matéria de base em excesso pelo volume total da solução:

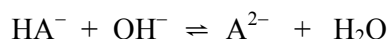
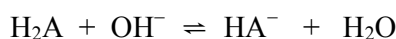
$$[\text{OH}^-] = C_{\text{base}} = \frac{n_{B''} (\text{excesso})}{(V_{\text{HA}^-} + V_{B'} (\text{adicionado após o primeiro PE}))}$$

A partir do valor de $[\text{OH}^-]$, calculamos o valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

4. Construindo uma curva de titulação de uma solução de um ácido poliprótico fraco por uma base forte

Vamos considerar a titulação hipotética de V_0 mL de um ácido diprótico fraco H_2A de concentração analítica C_0 mol L^{-1} por V mL de uma base forte BOH de concentração analítica C mol L^{-1} para a construção de uma curva de titulação geral. Concomitantemente daremos um exemplo de uma titulação específica de 25,00 mL de uma solução de ácido maleico, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (H_2M), 0,100 mol L^{-1} por uma solução de NaOH 0,100 mol L^{-1} . $K_{a1} = 1,2 \times 10^{-2}$ e $K_{a2} = 5,9 \times 10^{-7}$

Como vimos na seção 1 desta aula, as equações químicas que descrevem efetivamente as reações de titulação são:



Para a construção da curva de titulação vamos acompanhar as duas titulações nas seis regiões da titulação detalhadas nas seções anteriores.

Curva de titulação hipotética de V_0 mL de um ácido poliprótico H_2A C_0 mol L^{-1} por V mL de uma base forte BOH de concentração analítica C mol L^{-1}	Titulação de 25,00 mL de ácido maleico, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (H_2M) 0,100 mol L^{-1} por uma solução 0,100 mol L^{-1} de NaOH.
• Antes da adição de titulante	• Antes da adição de titulante

<p>Nesta etapa temos uma solução constituída de ácido diprótico, H₂A.</p> <p>Para calcular o pH desta solução, vamos utilizar a expressão (5.19)</p> $[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_a = 0$ $[H_3O^+] = \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{(K_{a1})^2 - 4 \times 1 \times K_{a1} \times C_0}}{2 \times 1}$ <p>pH = -log [H₃O⁺]</p>	$[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_a = 0.$ $[H_3O^+]^2 + 1,2 \times 10^{-2}[H_3O^+] - 1,2 \times 10^{-3} = 0$ $[H_3O^+] = \frac{-1,2 \times 10^{-2} \pm \sqrt{(1,8 \times 10^{-2})^2 - 4 \times 1 \times (-1,2 \times 10^{-3})}}{2}$ $[H_3O^+] = 2,92 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pH = 1,53</p>																																																																																										
<p>• Adição de uma quantidade de titulante, antes do primeiro ponto de equivalência</p> <p>Solução constituída de ácido diprótico, H₂A, e de sua base conjugada, um sal, HA⁻, isto é, uma solução tampão, onde a quantidade de matéria de ácido fraco em excesso na solução até o ponto de equivalência pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria inicial do ácido diprótico, subtraído pela quantidade de matéria de base forte adicionada,</p> $n_{H_2A} \text{ (ácido diprótico fraco em excesso)} = n_{H_2A_{inicial}} \text{ (ácido diprótico fraco inicial)} - n_B \text{ (base forte adicionada)}$ <p>e a quantidade de matéria de base conjugada formada, HA⁻, é igual a quantidade de matéria de base forte adicionada,</p> $n_{HA^-} \text{ (base conjugada)} = n_B \text{ (base forte adicionada)}$ <p>Equação H₂M + OH⁻ = HM⁻ + H₂O</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{ácido}</td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{base}</td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{base}</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td style="text-align: center;">2,5</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td style="text-align: center;">1,0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">1,0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td style="text-align: center;">1,5</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">1,0</td> </tr> </table> $C_{H_2M} = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$ $C_{H_2M} = \frac{25 \times 0,1 - 10 \times 0,1}{25 + 10}$ $C_{H_2M} = 4,29 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $C_{HM^-} = \frac{10 \times 0,1}{25 + 10}$ $C_{HM^-} = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>Equação H₂M + OH⁻ = HM⁻ + H₂O</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{ácido}</td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{base}</td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{base}</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td style="text-align: center;">C₀V₀</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td></td> <td style="text-align: center;">CV</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td style="text-align: center;">C₀V₀-CV</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">CV</td> </tr> </table>		<i>n</i> _{ácido}		<i>n</i> _{base}		<i>n</i> _{base}		(mmol)		(mmol)		(mmol)	Início	2,5		≈0		-	Reage	1,0		1,0		-	Equilíbrio	1,5		≈0		1,0		<i>n</i> _{ácido}		<i>n</i> _{base}		<i>n</i> _{base}		(mmol)		(mmol)		(mmol)	Início	C ₀ V ₀		≈0		-	Reage	CV		CV		-	Equilíbrio	C ₀ V ₀ -CV		≈0		CV	<p>• Adição de 10,00 mL de NaOH</p> <p>Solução constituída de H₂M e HM⁻, isto é, uma solução contendo um tampão.</p> <p>Equação H₂M + OH⁻ = HM⁻ + H₂O</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{ácido}</td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{base}</td> <td></td> <td style="text-align: center;"><i>n</i>_{base}</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> <td></td> <td style="text-align: center;">(mmol)</td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td style="text-align: center;">2,5</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td style="text-align: center;">1,0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">1,0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td style="text-align: center;">1,5</td> <td></td> <td style="text-align: center;">≈0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">1,0</td> </tr> </table> $C_{H_2M} = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$ $C_{H_2M} = \frac{25 \times 0,1 - 10 \times 0,1}{25 + 10}$ $C_{H_2M} = 4,29 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $C_{HM^-} = \frac{10 \times 0,1}{25 + 10}$ $C_{HM^-} = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$		<i>n</i> _{ácido}		<i>n</i> _{base}		<i>n</i> _{base}		(mmol)		(mmol)		(mmol)	Início	2,5		≈0		-	Reage	1,0		1,0		-	Equilíbrio	1,5		≈0		1,0
	<i>n</i> _{ácido}		<i>n</i> _{base}		<i>n</i> _{base}																																																																																						
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																						
Início	2,5		≈0		-																																																																																						
Reage	1,0		1,0		-																																																																																						
Equilíbrio	1,5		≈0		1,0																																																																																						
	<i>n</i> _{ácido}		<i>n</i> _{base}		<i>n</i> _{base}																																																																																						
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																						
Início	C ₀ V ₀		≈0		-																																																																																						
Reage	CV		CV		-																																																																																						
Equilíbrio	C ₀ V ₀ -CV		≈0		CV																																																																																						
	<i>n</i> _{ácido}		<i>n</i> _{base}		<i>n</i> _{base}																																																																																						
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																						
Início	2,5		≈0		-																																																																																						
Reage	1,0		1,0		-																																																																																						
Equilíbrio	1,5		≈0		1,0																																																																																						

<p>As concentrações do ácido diprótico e sua base conjugada são calculadas dividindo a quantidade de matéria do ácido e da base conjugada, respectivamente, pelo volume total da solução contida no erlenmeyer até este ponto da titulação.</p> $C_{H_2M} = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$ $C_{HM^-} = \frac{CV}{V_0 + V}$ <p>A concentração de íons H_3O^+ é calculada pela expressão (5.17):</p> $[H_3O^+] = \frac{K_{a1} C_a}{C_b}$ <p>Então,</p> $[H_3O^+] = K_{a1} \frac{C_{H_2M}}{C_{HM^-}}$ $[H_3O^+] = \frac{1,2 \times 10^{-2} \left(\frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \right)}{\left(\frac{CV}{V_0 + V} \right)}$ <p>pH = - log $[H_3O^+]$</p>	$[H_3O^+] = K_{a1} \frac{C_{H_2M}}{C_{HM^-}}$ $[H_3O^+] = 1,2 \times 10^{-2} \frac{(0,1 \times 25 - 10 \times 0,1) \text{ mmol}}{0,1 \times 10 \text{ mmol}}$ $[H_3O^+] = 1,2 \times 10^{-2} \frac{1,5 \text{ mmol}}{1,0 \text{ mmol}}$ <p>ou</p> $[H_3O^+] = 1,2 \times 10^{-2} \frac{4,29 \times 10^{-2}}{2,68 \times 10^{-2}}$ $[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pH = 1,74</p> <ul style="list-style-type: none"> • Adição de 12,50 mL de NaOH $[H_3O^+] = K_{a1}$ $[H_3O^+] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ pH = 1,92 • Adição de 24,00 mL de NaOH $[H_3O^+] = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pH = 3,30 • Adição de 24,90 mL de NaOH $[H_3O^+] = 4,81 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pH = 4,32 • Adição de 24,99 mL de NaOH $[H_3O^+] = 4,80 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ pH = 5,32 																																
<ul style="list-style-type: none"> • No 1º ponto de equivalência Solução constituída de um anfótero, isto é, o sal NaHA, que dissocia completamente em água. Portanto, a solução é constituída de íons HA^-. A quantidade de matéria do sal anfótero será igual à quantidade de matéria de ácido diprótico 	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de 25,00 mL de NaOH Solução constituída de um anfótero. <table border="0"> <tr> <td>Equação</td> <td>H_2M</td> <td>+</td> <td>OH^-</td> <td>=</td> <td>HM^-</td> <td>+</td> <td>H_2O</td> </tr> <tr> <td></td> <td><i>n ácido</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Equação	H_2M	+	OH^-	=	HM^-	+	H_2O		<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>				(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início	2,5		≈ 0		-		
Equação	H_2M	+	OH^-	=	HM^-	+	H_2O																										
	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>																												
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																												
Início	2,5		≈ 0		-																												

inicial que é exatamente igual à quantidade de matéria de base forte adicionada	<table border="1"> <tr> <td>Reage</td> <td>2,5</td> <td>2,5</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈0</td> <td>≈0</td> <td>2,5</td> </tr> </table>	Reage	2,5	2,5	-	Equilíbrio	≈0	≈0	2,5
Reage	2,5	2,5	-						
Equilíbrio	≈0	≈0	2,5						
n_{HA^-} (anfótero) = $n_{\text{H}_2\text{A}_{\text{inicial}}}$ (ácido diprótico inicial) = n_{B} (base forte adicionada)	$C_{\text{HM}^-} = \frac{CV}{V_0 + V} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$ $C_{\text{HM}^-} = \frac{25 \times 0,1}{25 + 25}$ $C_{\text{HM}^-} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$								
Equação $\text{H}_2\text{M} + \text{OH}^- = \text{HM}^- + \text{H}_2\text{O}$	ATENÇÃO: Não se esqueçam que neste momento não temos mais NaOH e que o volume da solução resultante é 50,00 mL.								
<table border="1"> <tr> <td></td> <td>$n_{\text{ácido}}$</td> <td>n_{base}</td> <td>n_{base}</td> </tr> <tr> <td></td> <td>(mmol)</td> <td>(mmol)</td> <td>(mmol)</td> </tr> </table>		$n_{\text{ácido}}$	n_{base}	n_{base}		(mmol)	(mmol)	(mmol)	
	$n_{\text{ácido}}$	n_{base}	n_{base}						
	(mmol)	(mmol)	(mmol)						
Início $C_0 V_0$ ≈0 -									
Reage CV CV -									
Equilíbrio ≈0 ≈0 $CV=C_0 V_0$									
A concentração do anfótero é calculado dividindo a quantidade de matéria do anfótero pelo volume total da solução contida no erlenmeyer até este ponto da titulação.	$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1}(K_{a2}C_{\text{HM}^-} + K_w)}{K_{a1} + C_{\text{HM}^-}}$ $\frac{1,2 \times 10^{-2} (5,9 \times 10^{-7} \times 5,00 \times 10^{-2} + 10^{-14})}{1,2 \times 10^{-2} + 5,00 \times 10^{-2}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pH = 4,12</p>								
$C_{\text{HM}^-} = \frac{CV}{V_0 + V} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$									
A concentração de íons H_3O^+ é calculada pela expressão (5.21):									
$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{\text{an}}(K_{\text{an}+1} C_S + K_w)}{C_S + K_{\text{an}}} \quad (5.21)$									
Então,									
$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1}(K_{a2} C_{\text{HM}^-} + K_w)}{C_S + K_{\text{an}}}$									
$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a1} \left(K_{a2} \frac{CV}{V + V_0} + K_w \right)}{C_S + K_{\text{an}}}$									
pH = -log $[\text{H}_3\text{O}^+]$									
<ul style="list-style-type: none"> • Adição de alguma quantidade de NaOH entre o primeiro e segundo ponto de 	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de 35,00 mL de NaOH Solução constituída de HM^- e M^{2-} , isto é, uma								

<p>equivalência</p> <p>Solução constituída de ácido monoprotico, HA⁻, e de sua base conjugada, um sal, A²⁻, isto é, uma solução tampão, onde a quantidade de matéria n_{HA⁻} de ácido monoprotico fraco em excesso na solução pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria do sal anfótero, subtraído pela quantidade de matéria de base forte adicionada após o primeiro ponto de equivalência.</p> $n_{HA^-} \text{ (ácido monoprotico fraco em excesso)} = n_{anfótero} \text{ (sal anfótero)} - n_{B'} \text{ (base forte adicionada após o primeiro ponto de equivalência)}$ <p>e a quantidade de matéria de base conjugada formada, A²⁻, é igual à quantidade de matéria de base forte adicionada após o primeiro ponto de equivalência:</p> $n_{A^{2-}} \text{ (base conjugada)} = n_{B'} \text{ (base forte adicionada após o primeiro PE)}$	<p>solução contendo um tampão.</p> <p>ATENÇÃO: Lembrem-se que dos 35,00mL de NaOH adicionados, 25,00mL foram consumidos pelo H₂M para a formação de HM⁻. Por isso, temos que a quantidade de matéria de HM⁻ será igual à C₀ = 0,05 mol L⁻¹ × 50 mL, pois o volume da solução no 1º PE é 50,00 mL (V₀ = 25,00 mL de H₂M mais 25,00 mL de NaOH). Então estamos adicionando mais 10,00 mL de NaOH para reagir com o HM⁻. Então passaremos a considerar que estamos adicionando 10,00ml de NaOH.</p>																																																																																				
<p>Equação</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>HM⁻</td> <td>+</td> <td>OH⁻</td> <td>=</td> <td>M²⁻</td> <td>+</td> <td>H₂O</td> </tr> <tr> <td><i>n ácido</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td></td> <td>1,0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>1,0</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>			(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início		≈0		-			Reage		1,0		-			Equilíbrio		≈0		1,0			<p>Equação</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>HM⁻</td> <td>+</td> <td>OH⁻</td> <td>=</td> <td>M²⁻</td> <td>+</td> <td>H₂O</td> </tr> <tr> <td><i>n ácido</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td></td> <td>1,0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>1,0</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>			(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início		≈0		-			Reage		1,0		-			Equilíbrio		≈0		1,0		
HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O																																																																															
<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>																																																																																	
(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																	
Início		≈0		-																																																																																	
Reage		1,0		-																																																																																	
Equilíbrio		≈0		1,0																																																																																	
HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O																																																																															
<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>																																																																																	
(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																	
Início		≈0		-																																																																																	
Reage		1,0		-																																																																																	
Equilíbrio		≈0		1,0																																																																																	
<p>Equação</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>HM⁻</td> <td>+</td> <td>OH⁻</td> <td>=</td> <td>M²⁻</td> <td>+</td> <td>H₂O</td> </tr> <tr> <td><i>n ácido</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td><i>n base</i></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Início</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td></td> <td>CV</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>CV</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>			(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início		≈0		-			Reage		CV		-			Equilíbrio		≈0		CV			$C_{HM^-} = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$ $C_{HM^-} = \frac{50 \times 0,05 - 10 \times 0,1}{50 + 10}$ $C_{HM^-} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $C_{M^{2-}} = \frac{10 \times 0,1}{50 + 10}$ $C_{M^{2-}} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$																																										
HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O																																																																															
<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>																																																																																	
(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																	
Início		≈0		-																																																																																	
Reage		CV		-																																																																																	
Equilíbrio		≈0		CV																																																																																	
<p>As concentrações do ácido monoprotico e sua base conjugada são calculadas dividindo a quantidade de matéria do ácido e da base conjugada, respectivamente, pelo volume total da solução contida no erlenmeyer até este ponto</p>																																																																																					

<p>da titulação.</p> $C_{HM^-} = \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$ $C_{M^{2-}} = \frac{CV}{V_0 + V}$ <p>A concentração de íons H_3O^+ é calculada pela expressão (5.17):</p> $[H_3O^+] = \frac{K_{a2} C_a}{C_b}$ <p>Então,</p> $[H_3O^+] = K_{a2} \frac{C_{HM^-}}{C_{M^{2-}}}$ $[H_3O^+] = \frac{5,9 \times 10^{-7} \left(\frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} \right)}{\left(\frac{CV}{V_0 + V} \right)}$ <p>$pH = -\log [H_3O^+]$</p>	$[H_3O^+] = K_{a2} \frac{C_{HM^-}}{C_{M^{2-}}}$ $[H_3O^+] = 5,9 \times 10^{-7} \frac{(0,05 \times 50 - 10 \times 0,1) \text{ mmol}}{0,1 \times 10 \text{ mmol}}$ $[H_3O^+] = 5,9 \times 10^{-7} \frac{1,5 \text{ mmol}}{1,0 \text{ mmol}}$ <p>ou</p> $[H_3O^+] = 5,9 \times 10^{-7} \frac{2,50 \times 10^{-2}}{1,67 \times 10^{-2}}$ $[H_3O^+] = 8,85 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$pH = 6,05$</p> <p>Adição de 37,50 mL de NaOH</p> $[H_3O^+] = K_{a2}$ $[H_3O^+] = 5,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$pH = 6,22$</p> <ul style="list-style-type: none"> Adição de 49,00 mL de NaOH $[H_3O^+] = 2,37 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ <p>$pH = 7,63$</p>																																																																																																
<ul style="list-style-type: none"> No 2º ponto de equivalência <p>Nesta etapa temos uma solução constituída de uma base diácida, A^{2-}.</p> <p>Para calcular o pH desta solução, vamos utilizar a expressão (5.20)</p> $[OH^-]^2 + K_{b1}[OH^-] - K_{b1}C_b = 0 \quad (5.20)$ <table border="1"> <thead> <tr> <th>Equação</th> <th>HM^-</th> <th>$+$</th> <th>OH^-</th> <th>$=$</th> <th>M^{2-}</th> <th>$+$</th> <th>H_2O</th> </tr> <tr> <td></td> <td>$n_{\text{ácido}}$</td> <td></td> <td>n_{base}</td> <td></td> <td>n_{base}</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Início</td> <td>$C_0 V_0$</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>CV</td> <td></td> <td>CV</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>$CV = C_0 V_0$</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Equação	HM^-	$+$	OH^-	$=$	M^{2-}	$+$	H_2O		$n_{\text{ácido}}$		n_{base}		n_{base}				(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início	$C_0 V_0$		≈ 0		-			Reage	CV		CV		-			Equilíbrio	≈ 0		≈ 0		$CV = C_0 V_0$			<ul style="list-style-type: none"> Adição de 50,00 mL de NaOH <p>Solução constituída de uma base diácida</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Equação</th> <th>HM^-</th> <th>$+$</th> <th>OH^-</th> <th>$=$</th> <th>M^{2-}</th> <th>$+$</th> <th>H_2O</th> </tr> <tr> <td></td> <td>$n_{\text{ácido}}$</td> <td></td> <td>n_{base}</td> <td></td> <td>n_{base}</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td>(mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Início</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>2,5</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>≈ 0</td> <td></td> <td>2,5</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Lembrem-se que a quantidade de matéria de M^{2-} será igual à $C_0 = 0,0333 \text{ mol L}^{-1} \times 75,00 \text{ mL}$, pois o volume da solução neste ponto da titulação é 75,00 mL ($V_0 = 25,00 \text{ mL}$ de H_2M mais 50,00 mL de NaOH)</p>	Equação	HM^-	$+$	OH^-	$=$	M^{2-}	$+$	H_2O		$n_{\text{ácido}}$		n_{base}		n_{base}				(mmol)		(mmol)		(mmol)			Início	2,5		≈ 0		-			Reage	2,5		2,5		-			Equilíbrio	≈ 0		≈ 0		2,5		
Equação	HM^-	$+$	OH^-	$=$	M^{2-}	$+$	H_2O																																																																																										
	$n_{\text{ácido}}$		n_{base}		n_{base}																																																																																												
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																												
Início	$C_0 V_0$		≈ 0		-																																																																																												
Reage	CV		CV		-																																																																																												
Equilíbrio	≈ 0		≈ 0		$CV = C_0 V_0$																																																																																												
Equação	HM^-	$+$	OH^-	$=$	M^{2-}	$+$	H_2O																																																																																										
	$n_{\text{ácido}}$		n_{base}		n_{base}																																																																																												
	(mmol)		(mmol)		(mmol)																																																																																												
Início	2,5		≈ 0		-																																																																																												
Reage	2,5		2,5		-																																																																																												
Equilíbrio	≈ 0		≈ 0		2,5																																																																																												

<p>A concentração da base diácida é calculada dividindo a quantidade de matéria da base diácida pelo volume total da solução contida no erlenmeyer até este ponto da titulação.</p> $C_{M^{2-}} = \frac{C_0 \times V_0}{V_0 + V}$ $C_{M^{2-}} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 50}{50 + 25} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>A concentração de íons H_3O^+ é calculada pela expressão (5.20):</p> $[OH^-] = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \times 1 \times K_{b1} \times C_0}}{2 \times 1}$ <p>pOH = -log [OH⁻] pH = pK_w - pOH</p>	$C_{M^{2-}} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 50}{50 + 25}$ $C_{M^{2-}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ <p>A primeira constante de ionização da base diácida é obtida a seguir:</p> $K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$ $K_{b1} = 1,69 \times 10^{-8}$ $[OH^-]^2 + 1,69 \times 10^{-8} [OH^-] + 5,94 \times 10^{-10} = 0$ $[OH^-] = 2,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pOH = 4,62 pH = 9,38</p>																																								
<p>• Adição de uma quantidade de NaOH, após o 2º ponto de equivalência</p> <p>A solução contém duas bases, a base forte (NaOH) e a base diácida (A²⁻), mas vamos considerar que a concentração de íons hidroxila é proveniente apenas da base forte. O pH da solução é calculado como se calcula o pH de uma solução de base forte.</p> <p>Então, após o ponto de equivalência há um excesso de base forte na solução titulada. A quantidade de matéria de base forte em solução $n_{B'}$ (base em excesso) é determinada comparando com a quantidade de matéria de base n_B adicionada com a quantidade de matéria $n_{A^{2-}}$ de base diácida formada na solução.</p> <p>$n_{B'}$ (excesso) = $n_{B'}$ (base forte após o 1º PE) - $n_{anfótero}$ (anfótero)</p>	<p>• Adição de 55,00 mL de NaOH</p> <p>Solução constituída de excesso de base forte.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Equação</th> <th>HM⁻</th> <th>+</th> <th>OH⁻</th> <th>=</th> <th>M²⁻</th> <th>+</th> <th>H₂O</th> </tr> <tr> <td></td> <td><i>n ácido</i> (mmol)</td> <td></td> <td><i>n base</i> (mmol)</td> <td></td> <td><i>n base</i> (mmol)</td> <td></td> <td></td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Início</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>≈0</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Reage</td> <td>2,5</td> <td></td> <td>2,55</td> <td></td> <td>-</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Equilíbrio</td> <td>≈0</td> <td></td> <td>0,05</td> <td></td> <td>2,5</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $C_{NaOH} = \frac{(2,55 \times 0,1 - 75 \times 3,33 \times 10^{-2}) \text{ mmol}}{(25 + 55) \text{ mL}}$ $C_{NaOH} = 6,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ <p>pOH = 3,20 pH = 11,80</p>	Equação	HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O		<i>n ácido</i> (mmol)		<i>n base</i> (mmol)		<i>n base</i> (mmol)			Início	2,5		≈0		-			Reage	2,5		2,55		-			Equilíbrio	≈0		0,05		2,5		
Equação	HM ⁻	+	OH ⁻	=	M ²⁻	+	H ₂ O																																		
	<i>n ácido</i> (mmol)		<i>n base</i> (mmol)		<i>n base</i> (mmol)																																				
Início	2,5		≈0		-																																				
Reage	2,5		2,55		-																																				
Equilíbrio	≈0		0,05		2,5																																				

Equação	HM^-	+	OH^-	=	M^{2-}	+	H_2O
	$n_{\text{ácido}}$		n_{base}		n_{base}		
	(mmol)		(mmol)		(mmol)		
Início	C_0V_0		≈ 0		-		
Reage	CV		CV		-		
Equilíbrio	≈ 0		$CV - C_0V_0$		C_0V_0		
$[\text{OH}^-] = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$							
Assim,							
$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$							
$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$							

A Figura 5.1 representa o gráfico obtido para o pH das soluções tituladas de acordo com a descrição do quadro acima. Para a construção desta curva de titulação outros valores de pH foram calculados e estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Titulação de 25,00 mL de ácido acético 0,100 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH 0,100 mol L⁻¹, para diversas adições de volumes da solução de NaOH

Volume de NaOH	[H ₃ O ⁺] mol L ⁻¹	pH	Volume de NaOH	[H ₃ O ⁺] mol L ⁻¹	pH
0,00	$2,92 \times 10^{-2}$	1,53	39,00	6,37	$4,22 \times 10^{-7}$
1,00	$2,63 \times 10^{-2}$	1,58	40,00	6,45	$3,58 \times 10^{-7}$
2,00	$2,37 \times 10^{-2}$	1,62	41,00	6,52	$3,02 \times 10^{-7}$
3,00	$2,14 \times 10^{-2}$	1,67	42,00	6,60	$2,53 \times 10^{-7}$
4,00	$1,93 \times 10^{-2}$	1,71	43,00	6,68	$2,09 \times 10^{-7}$
5,00	$1,74 \times 10^{-2}$	1,76	44,00	6,77	$1,70 \times 10^{-7}$
6,00	$1,57 \times 10^{-2}$	1,81	45,00	6,87	$1,34 \times 10^{-7}$
7,00	$1,41 \times 10^{-2}$	1,85	46,00	6,99	$1,02 \times 10^{-7}$
8,00	$1,27 \times 10^{-2}$	1,90	47,00	7,14	$7,32 \times 10^{-8}$
9,00	$1,14 \times 10^{-2}$	1,94	48,00	7,33	$4,67 \times 10^{-8}$

10,00	$1,02 \times 10^{-2}$	1,99	49,00	7,65	$2,24 \times 10^{-8}$
11,00	$9,06 \times 10^{-3}$	2,04	50,00	9,39	$4,03 \times 10^{-10}$
12,00	$8,05 \times 10^{-3}$	2,09	51,00	11,12	$7,66 \times 10^{-12}$
13,00	$7,12 \times 10^{-3}$	2,15	52,00	11,41	$3,88 \times 10^{-12}$
14,00	$6,26 \times 10^{-3}$	2,20	53,00	11,58	$2,62 \times 10^{-12}$
15,00	$5,47 \times 10^{-3}$	2,26	54,00	11,70	$1,99 \times 10^{-12}$
16,00	$4,73 \times 10^{-3}$	2,32	55,00	11,79	$1,61 \times 10^{-12}$
17,00	$4,05 \times 10^{-3}$	2,39	56,00	11,87	$1,36 \times 10^{-12}$
18,00	$3,42 \times 10^{-3}$	2,47	57,00	11,93	$1,18 \times 10^{-12}$
19,00	$2,83 \times 10^{-3}$	2,55	58,00	11,98	$1,05 \times 10^{-12}$
20,00	$2,28 \times 10^{-3}$	2,64	59,00	12,03	$9,41 \times 10^{-13}$
21,00	$1,76 \times 10^{-3}$	2,75	60,00	12,07	$8,57 \times 10^{-13}$
22,00	$1,28 \times 10^{-3}$	2,89	61,00	12,10	$7,88 \times 10^{-13}$
23,00	$8,31 \times 10^{-4}$	3,08	62,00	12,14	$7,31 \times 10^{-13}$
24,00	$4,13 \times 10^{-4}$	3,38	63,00	12,17	$6,82 \times 10^{-13}$
25,00	$7,21 \times 10^{-5}$	4,14	64,00	12,19	$6,41 \times 10^{-13}$
26,00	$1,25 \times 10^{-5}$	4,90	65,00	12,22	$6,05 \times 10^{-13}$
27,00	$6,12 \times 10^{-6}$	5,21	66,00	12,24	$5,73 \times 10^{-13}$
28,00	$3,92 \times 10^{-6}$	5,41	67,00	12,26	$5,46 \times 10^{-13}$
29,00	$2,81 \times 10^{-6}$	5,55	68,00	12,28	$5,21 \times 10^{-13}$
30,00	$2,15 \times 10^{-6}$	5,67	69,00	12,30	$4,99 \times 10^{-13}$
31,00	$1,70 \times 10^{-6}$	5,77	70,00	12,32	$4,79 \times 10^{-13}$
32,00	$1,38 \times 10^{-6}$	5,86	71,00	12,34	$4,61 \times 10^{-13}$
33,00	1,14E-06	5,94	72,00	12,35	$4,45 \times 10^{-13}$
34,00	$9,54 \times 10^{-7}$	6,02	73,00	12,37	$4,30 \times 10^{-13}$
35,00	$8,05 \times 10^{-7}$	6,09	74,00	12,38	$4,16 \times 10^{-13}$
36,00	$6,83 \times 10^{-7}$	6,17	75,00	12,39	$4,03 \times 10^{-13}$
37,00	$5,82 \times 10^{-7}$	6,24			

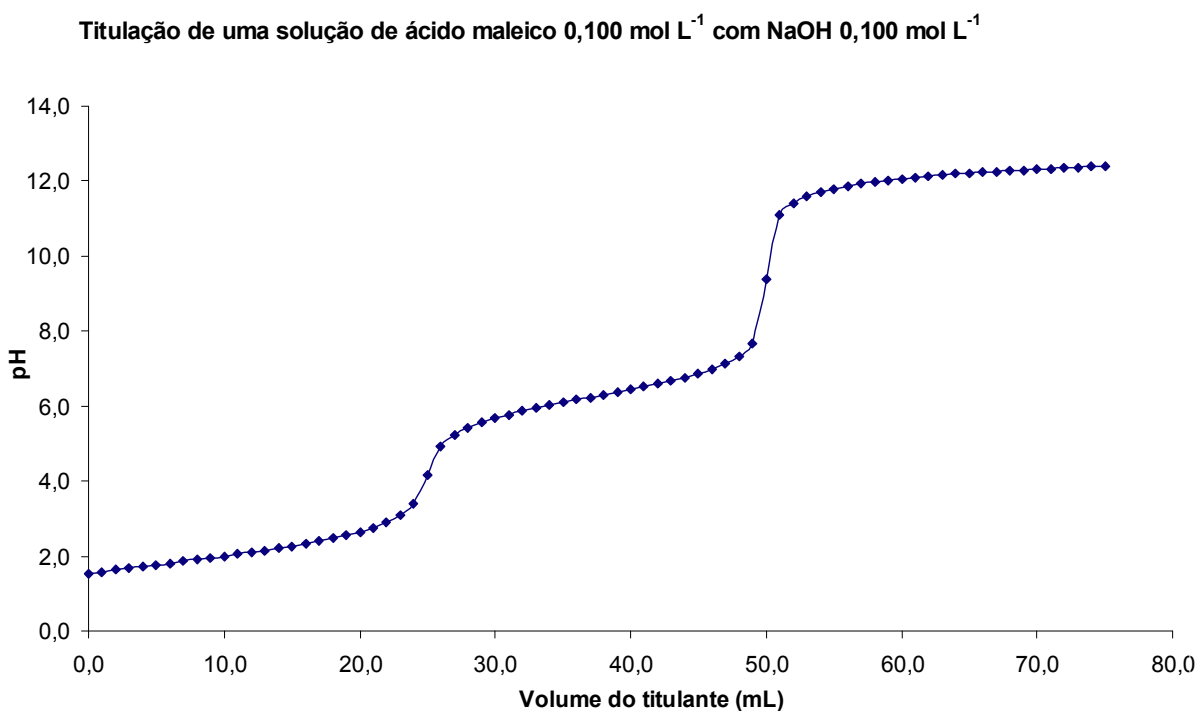


Figura 5.1. Curva de titulação de 25,00 mL de $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, para diversas adições de NaOH

4.1 Interpretando a curva de titulação para um ácido fraco

Analisando os dados da Tabela 5.1 e da Figura 5.1, podemos verificar que o primeiro ponto de equivalência da titulação corresponde ao momento em que 25,00 mL de NaOH foram adicionados à solução ácida do titulado e que o segundo ponto de equivalência fosse alcançado, o mesmo volume de titulante (25,00 mL de NaOH) também teve que ser adicionado. Estes pontos de equivalência são encontrados na curva de titulação, exatamente onde é observada uma variação brusca e bem definida nos valores do pH da solução para pequenas adições da base.

Duas regiões da curva, regiões que precedem o primeiro e segundo ponto de equivalência, apresentam uma elevação no pH suave e gradual; esta é uma característica da curva e há a formação, nesta região, de uma solução tampão dos ácidos dipróticos, H_2M , e sua base conjugada, HM^- , e do ácido monoprótico, HM^- , e sua base conjugada, M^{2-} . O mesmo comportamento é observado para a região da curva de titulação após o segundo ponto de equivalência. Nesta região, temos a formação de uma solução tampão de uma base forte.

Nas regiões onde há a formação de um tampão, a solução do titulado mostra uma variação (uma elevação) pequena no seu pH, mesmo para adições consideravelmente grandes da base forte utilizada como titulante.

Como visto, nas imediações dos pontos de equivalência há um aumento muito acentuado no valor do pH da solução causado pela adição de pequenas quantidades de titulante. Esse resultado garante o uso prático na titulação de indicadores com um pH de transição (pH onde o indicador muda de cor) diferente do pH do ponto de equivalência das soluções dos ácidos e bases tratados. Um erro é introduzido pelo uso de indicadores com um pH de transição diferente do ponto de equivalência da reação ácido-base estudada, mas esse erro é mínimo já que a variação do volume de base adicionada será muito pequeno para que o pH de transição do indicador seja alcançado.

Um destaque deve ser dado a um ponto muito importante da curva de titulação de ácidos dipróticos: é aquele no qual o volume de base (V) adicionado é igual à metade do volume dos pontos de equivalência (V_{PE}), isto é, os pontos onde a titulação está 50% completa. Nestes pontos, a concentração dos ácidos não titulados é igual à concentração das bases conjugadas formadas e, conseqüentemente, a concentração de íons H_3O^+ é igual à constante de ionização dos ácidos. Voltemos ao exemplo da titulação de 25,00 mL de ácido maleico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, quando é realizada a adição de 12,50 mL de NaOH, que corresponde à metade do volume necessário para o primeiro ponto de equivalência:

Equação	H_2M	+	OH^-	\rightleftharpoons	HM^-	+	H_2O
	$n_{\text{ácido}}$		n_{base}		n_{base}		
	(mmol)		(mmol)		(mmol)		
Início	2,5		≈ 0		-		
Reage	1,25		1,25		-		
Equilíbrio	1,25		≈ 0		1,25		

A concentração de H_2M e HM^- é:

$$C_{\text{H}_2\text{M}} = \frac{(25 \times 0,1 - 12,5 \times 0,1) \text{ mmol}}{(25 + 12,5) \text{ mL}}$$

$$C_{\text{H}_2\text{M}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{HM}^-} = \frac{12,5 \times 0,1 \text{ mmol}}{(25 + 12,5) \text{ mL}}$$

$$C_{\text{HM}^-} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,2 \times 10^{-2} (3,33 \times 10^{-2})}{3,33 \times 10^{-2}}$$

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

$$\text{pH} = 1,92$$

Note que o pH é exatamente igual ao $\text{p}K_{\text{a}1}$. Quando o volume de base adicionada corresponde a metade do volume entre os dois pontos de equivalência, a concentração do ácido HM^- e da base M^{2-} é igual, portanto, para este volume o $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2}$.

Equação	HM^-	+	OH^-	\rightleftharpoons	M^{2-}	+	H_2O
	<i>n ácido</i>		<i>n base</i>		<i>n base</i>		
	(mmol)		(mmol)		(mmol)		
Início	2,5		≈ 0		-		
Reage	1,25		1,25		-		
Equilíbrio	1,25		≈ 0		1,25		

A concentração de H_2M e HM^- é:

$$C_{\text{HM}^-} = \frac{(50 \times 0,05 - 12,5 \times 0,1) \text{ mmol}}{(50 + 12,5) \text{ mL}}$$

$$C_{\text{HM}^-} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{M}^{2-}} = \frac{12,5 \times 0,1 \text{ mmol}}{(25 + 12,5) \text{ mL}}$$

$$C_{\text{M}^{2-}} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,9 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6,23$$

Ainda, devemos ressaltar que a capacidade de tamponamento máxima de uma solução tampão ocorre quando $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}1}$ e $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2}$, isto é, durante a titulação a solução resiste mais a

variações do pH quando volume de base forte adicionada, $V = 1/2V_{PE}$. Portanto, a titulação ácido-base pode ser usada para a determinação das constantes de ionização de um ácido poliprótico.

Para tentar estabelecer uma forma geral para a curva de titulação de ácidos polipróticos com base forte é necessário estimar o tamanho do salto na região de cada ponto de equivalência. A magnitude de cada salto depende não somente dos valores das constantes de ionização, K_{an} e da concentração do ácido, mas também da acidez relativa do ácido que está sendo titulado e do produto da reação. Para o exemplo anterior, na primeira etapa da titulação de H_2M com NaOH, se a acidez do HM^- não for muito diferente daquela do H_2M , o pH não vai variar muito até que todo HM^- seja convertido a M^{2-} no ponto de equivalência. Por outro lado, se HM^- é um ácido muito mais fraco do que o H_2A , uma variação maior no pH é possível.

Generalizando, quando a razão de duas constantes de ionização sucessivas for menor do que 10^4 o salto correspondente à região do ponto de equivalência pode não ser grande o suficiente para ter valor prático. No entanto, se a razão for maior ou igual a 10^4 o tamanho do salto ainda dependerá do valor de $K_a \times C$ (deve ser maior do que 10^{-9}).

Em outras palavras, o desenvolvimento das curvas de titulação de ácidos polipróticos depende dos valores absolutos e relativos das suas constantes de ionização sucessivas. Em princípio, haverá uma inflexão para cada hidrogênio lábil. Entretanto, para que a uma inflexão se associe uma variação de pH convenientemente grande é preciso, em primeiro lugar, que a relação da respectiva constante de ionização para a seguinte seja maior do que 10^4 e, em segundo lugar, que a correspondente constante de ionização não seja a de um ácido extremamente fraco.

4.2 Efeito da concentração do titulante e titulado na curva de titulação de um ácido fraco por uma base forte

O efeito da concentração de titulante e titulado utilizados em uma volumetria deve sempre ser avaliada. Vamos investigar o efeito dessa concentração pela simulação de três curvas de titulação para soluções ácido maleico, nas concentrações $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Essas três soluções ácidas, de concentrações diferentes, serão tituladas com soluções de NaOH cujas concentrações são iguais à concentração das soluções do ácido investigado. Os valores de pH para a simulação dessas titulações estão apresentados na Tabela 5.2 e as respectivas curvas de titulação podem ser vistas na Figura 5.2.

Tabela 5.2: Titulação de 25,00mL de solução de HOOHCH₂CH₂CCOOH nas concentrações $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹, $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ com solução de NaOH nas concentrações $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹; $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹

Volume de NaOH (mL)	Concentração das soluções do titulado (ácido) e titulante (base)		
	$1,0 \times 10^{-1}$ mol L ⁻¹	$1,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	$1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹
	pH	pH	pH
0,00	1,53	2,19	3,03
5,00	1,76	2,35	3,20
10,00	1,99	2,54	3,39
15,00	2,26	2,76	3,62
20,00	2,69	3,11	3,96
24,00	3,38	3,81	4,54
25,00	4,14	4,36	4,80
26,00	4,90	4,93	5,06
30,00	5,67	5,67	5,68
35,00	6,09	6,09	6,10
40,00	6,45	6,45	6,45
45,00	6,87	6,87	6,87
49,00	7,65	7,65	7,64
50,00	9,39	8,89	8,39
51,00	11,12	10,12	9,13
55,00	11,79	10,79	9,79
60,00	12,07	11,07	10,07

Titulação de uma solução de ácido maleico em diversas concentrações com NaOH em diversas concentrações

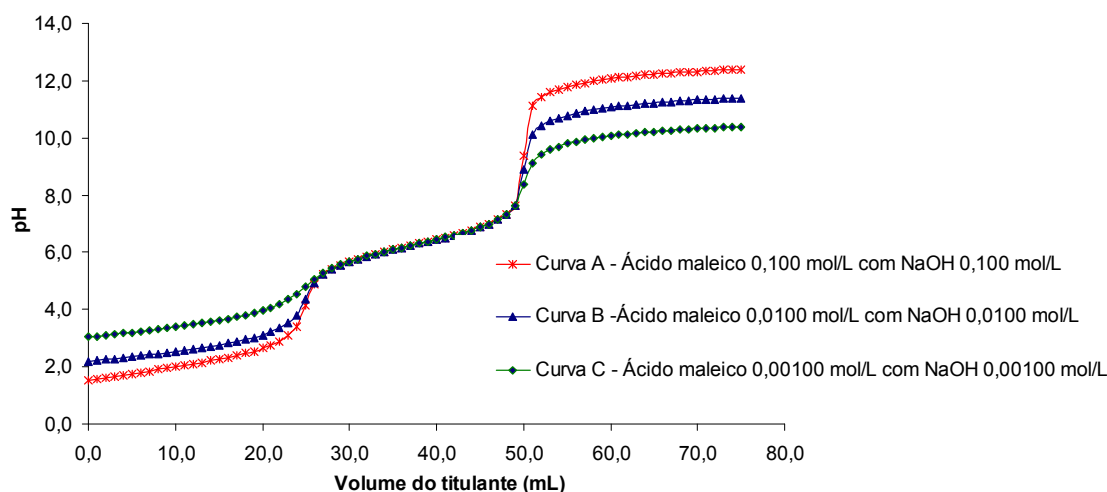


Figura 5.2. Efeito da concentração na curva de titulação de um ácido diprótico fraco com uma base forte

Curva A: 25,00mL de H_2M $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Curva B: 25,00mL de H_2M $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Curva C: 25,00mL de H_2M $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com NaOH $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Pelos resultados encontrados, podemos ver que as três curvas de titulação apresentam um comportamento semelhante. Para todas essas curvas de titulação, há uma primeira etapa onde o pH se eleva gradualmente; em seguida, nas proximidades do ponto de equivalência, pode-se observar uma elevação brusca desta propriedade da solução para adições mínimas da base, e, finalmente, na última etapa, após o ponto de equivalência, a elevação do pH segue normalmente o seu curso de forma gradual e suave.

As concentrações do titulado e do titulante não afetam a forma da curva de titulação. Porém, há uma alteração importante na curva de titulação quando a concentração do titulante e titulado é modificada. Esta alteração é notada para a faixa de valores de pH nas vizinhanças do ponto de equivalência; justamente na região onde há uma grande variação no valor de pH da solução para pequenas adições de titulante. Podemos observar que quanto maior for a concentração do ácido titulado (e, de acordo com a titulação proposta, também a concentração do titulante, a base NaOH) maior é a faixa da variação abrupta do pH da solução em torno do ponto de equivalência da titulação. Em detalhes, tomemos como base a curva de titulação do H_2M com NaOH na concentração $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. O pH antes do primeiro ponto de equivalência é determinado pela

concentração do ácido diprótico e sua base conjugada: para ácidos mais diluídos, o pH é maior (parte da curva acima da curva do H_2M $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). Assim, para ácidos mais diluídos a variação de pH em torno deste ponto de equivalência é menos pronunciado. O pH após o segundo ponto de equivalência é determinado pela concentração do excesso de base forte adicionado: para bases mais diluídas, o pH é menor (parte da curva abaixo da curva do H_2M $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e portanto, uma variação menos pronunciada é percebida em torno do segundo ponto de equivalência para soluções mais diluídas.

Obviamente, podemos esperar a existência de concentrações das soluções do ácido e da base onde a faixa de variação abrupta de pH na titulação não seja ampla o suficiente tal que nenhum indicador químico possa ser utilizado adequadamente para sinalizar o ponto final da titulação. Como regra, quanto mais diluídas forem as soluções dos titulantes e titulados, menor será a faixa de variação brusca no valor de pH em torno do ponto de equivalência, e assim, mais limitado será o uso de indicadores ácidos-base na sinalização do ponto final da titulação. Como uma regra empírica, geralmente, procura-se utilizar soluções de titulantes e titulados para uma concentração em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quando a faixa de variação de pH em torno do ponto de equivalência é da ordem de algumas unidades, ver Figura 5.2.

4.3 Efeito da constante de ionização

As constantes de ionização de ácidos polipróticos têm um efeito significativo na forma da curva de titulação, como mostrado na Figura 5.3.

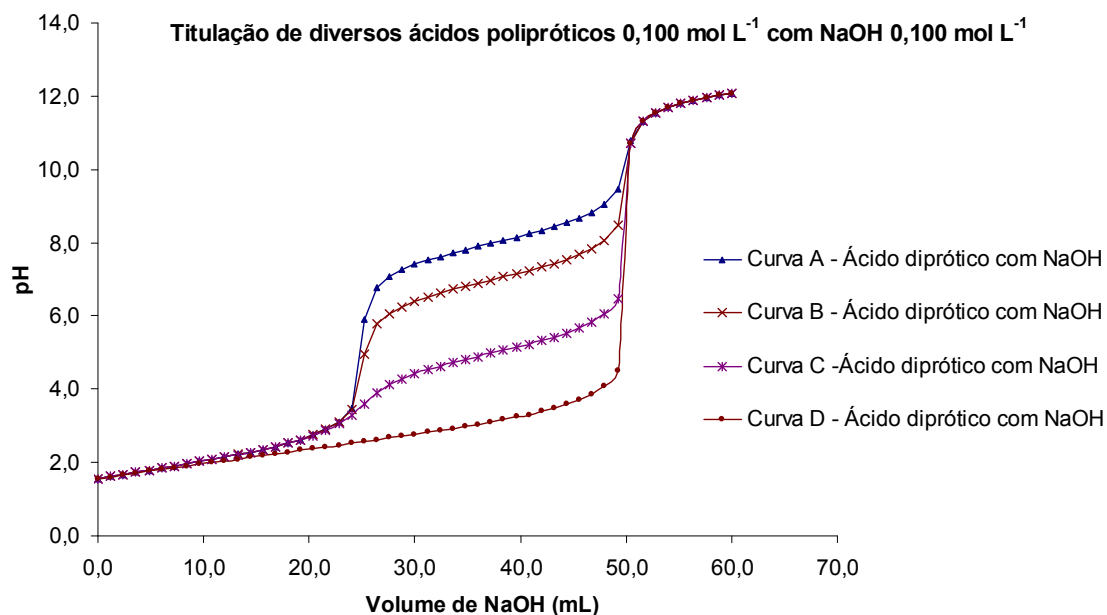


Figura 5.3: Efeito da constante de ionização na curva de titulação de um ácido diprótico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com uma base forte $0,100 \text{ mol L}^{-1}$

Curva A: Ácido com $K_{a1} = 10^{-2}$ e $K_{a2} = 10^{-8}$

Curva B: Ácido com $K_{a1} = 10^{-2}$ e $K_{a2} = 10^{-7}$

Curva C: Ácido com $K_{a1} = 10^{-2}$ e $K_{a2} = 10^{-5}$

Curva D: Ácido com $K_{a1} = 10^{-2}$ e $K_{a2} = 10^{-3}$

Os valores de pH antes dos pontos de equivalência aumentam à medida que os ácidos H_2M e HM^- , ficam mais fracos, resultando em uma menor variação do pH próximo aos pontos de equivalência. Os pH's dos pontos de equivalência também mudam para valores maiores porque quanto mais fraco os ácidos titulados, mais forte as bases conjugadas formadas em cada ponto de equivalência, e são essas espécies as responsáveis pelo pH nos pontos de equivalência. Esses dois efeitos resultam em um estreitamento do segmento vertical da curva de titulação próximo aos pontos de equivalência.

Há obviamente um conjunto mínimo de valores para a concentração e a força do ácido além do qual a mudança de pH próximo do ponto de equivalência é tão pequena que não permite uma estimativa adequada do ponto de equivalência. O mínimo exato é arbitrário, e depende da exatidão requerida para a titulação. A regra mais comumente usada é a de que $K_a \times C_a$ não deve exceder o valor de 10^{-9} .

Uma análise das curvas de titulação para três ácidos hipotéticos de concentração analítica igual à $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e o mesmo valor de K_{a1} pode e deve ser realizada onde e com a mesma .

A curva A apresenta duas inflexões, ambas associadas a pronunciadas variações de pH. A relação K_{a1}/K_{a2} é maior que 10^4 , mas o valor de $K_{a2} \times C$ não suficientemente grande para dar uma boa inflexão no segundo ponto de equivalência. Portanto, para esse ácido a titulação é mais bem sucedida se ela for realizada até o primeiro ponto de equivalência, utilizando um indicador cujo pH de transição sofra alguma alteração macroscópica nesta região.

A curva B apresenta duas inflexões, ambas associadas a pronunciadas variações de pH. A relação K_{a1}/K_{a2} é maior que 10^4 e o valor de $K_{a2} \times C$ é ainda suficientemente grande para dar uma boa inflexão. O ácido pode ser titulado como ácido monoprotico ao 1º e ao 2º ponto de equivalência, mas a variação do pH em torno do 2º ponto é mais favorável.

A curva C ($K_{a1}/K_{a2} \sim 10^3$) apresenta uma inflexão nítida para o 1º ponto de equivalência, mas a variação de pH não é suficientemente grande para permitir uma fácil titulação ao 1º ponto de equivalência. No entanto, $K_{a2} \times C \gg 10^{-9}$ e, então, o ácido pode ser titulado ao 2º ponto de equivalência, com uma inflexão associada a uma grande variação de pH.

A curva D é semelhante à dos ácidos monopróticos fortes. O ácido em questão é relativamente forte em relação aos seus dois prótons (K_{a1} e $K_{a2} > 10^{-5}$) e a razão K_{a1}/K_{a2} é aproximadamente 10^1 , então, os dois prótons resultantes da ionização são indiscerníveis (ou seja, o 1º ponto de equivalência não pode ser visualizado) e a inflexão da curva dá a neutralização total do ácido, que, portanto, é titulado como diprótico.

4.4 A escolha do indicador para a titulação de um ácido poliprótico por uma base forte

Podemos fazer uma escolha consciente de um indicador para as determinações quantitativas de ácidos fracos. Essa escolha deve ser realizada de acordo com o pH do ponto de equivalência da titulação. Devemos escolher um indicador cujo pH de transição seja o mais próximo possível do ponto de equivalência. No nosso exemplo podemos observar que o pH do ponto de equivalência é maior que 7 e que o volume de base necessária para alcançar este pH é 25,00 mL. Neste momento devemos escolher indicadores cuja alteração de cor aconteça em pH maior que 7.

Observem o pH da solução resultante após adição do titulante NaOH, nas imediações do ponto de equivalência:

V_{NaOH} mL	pH
24,00	6,14
24,90	7,14
24,99	8,14
25,00	8,72
25,10	10,30
26,00	11,29
30,00	11,96

Podemos notar que a variação no volume é muito pequena para uma diferença de pH muito grande em torno do ponto de equivalência, o que nos permite escolher indicadores que tenham pH de transição e, conseqüentemente, mudam de cor em uma ampla escala de pH. Podemos utilizar com muita segurança a fenolftaleína como indicador, cujo pH de transição é 9, pois neste pH sabemos que gastaremos entre 25,00 e 25,10 mL de NaOH. Gastaremos menos que 0,10 mL de NaOH em excesso. Isso nos garante um pequeno erro de titulação conforme discutido na aula 2 deste livro, que é definido como a diferença do volume entre o ponto final e ponto de equivalência, dividido pelo volume teoricamente correto, o volume do ponto de equivalência.

Aula 6

Volumetria de complexação

Meta

Calcular a variação da concentração de íons metálicos durante uma titulação de soluções contendo estes íons e um ligante polidentado. Simular as curvas de titulação, considerando todas as possíveis reações paralelas. Escolher os melhores procedimentos experimentais para as determinações quantitativas das concentrações dos íons metálicos presentes em uma solução a partir da forma de uma curva de titulação.

Objetivos

Ao final desta aula, para uma titulação entre um íon metálico e um ligante polidentado, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Escrever as equações químicas das reações químicas que ocorrem durante essa titulação.
- ✓ Calcular a concentração das espécies presentes durante a titulação.
- ✓ Construir as curvas de titulação.
- ✓ Identificar o indicador mais apropriado para diferentes tipos de titulação.
- ✓ Identificar as melhores condições experimentais para determinações quantitativas de íons metálicos com ligantes polidentados por métodos volumétricos.

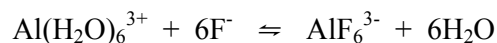
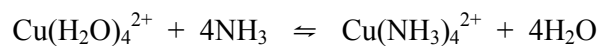
1. Introdução

Os métodos titulométricos baseados na formação de complexos, algumas vezes denominados métodos complexométricos, têm sido utilizados há mais de um século. No entanto, o crescimento na sua aplicação na Química Analítica, baseado em uma classe particular de compostos de coordenação chamados quelatos, teve seu início nos anos 40.

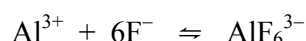
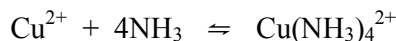
Relembrando, o que já foi estudado na aula de Equilíbrio de Complexação, um quelato é formado quando um íon metálico coordena-se com dois ou mais grupos doadores de um único ligante (ligante polidentado) para formar um anel heterocíclico de cinco ou seis membros.

É importante mencionar que não é possível termos um íon metálico não coordenado em solução aquosa. A água é um excelente ligante e reage para formar um aquo-íon. Como

conseqüência, as reações de complexação em solução aquosa são, na verdade, reações de troca de ligantes, como mostrado nos exemplos a seguir:



No entanto, é comum omitir a água e escrever as reações na forma simplificada:



As discussões desta aula estarão centradas nas reações dos íons metálicos com agentes quelantes, justamente por serem as que têm maior aplicação na Análise Quantitativa. Essas reações têm, geralmente, estequiometria do tipo 1:1, levam a um complexo solúvel como produto e podem ser representadas, de uma forma genérica, por:



cuja expressão da constante de estabilidade ou de formação do complexo é dada por:

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \times [\text{L}]}$$

Já mostramos na aula sobre Volumetria Ácido-Base que, reações com constantes de equilíbrio maiores do que 10^8 estão suficientemente completas no ponto de equivalência, para serem usadas na análise volumétrica. Podemos, então, prever que reações de formação de complexos do tipo ML, com constante de estabilidade dessa mesma ordem de grandeza levarão a uma titulação viável para a análise quantitativa.


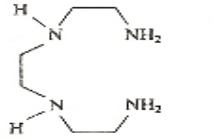
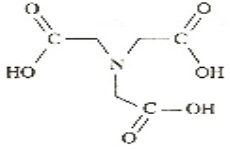
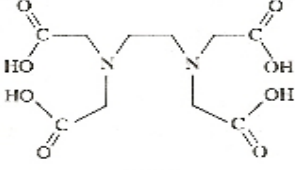
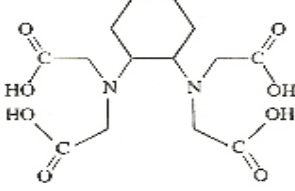
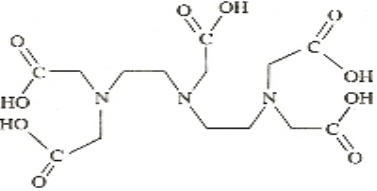
2. Complexos envolvendo ligantes polidentados

Vários ligantes polidentados são capazes de formar complexos com estequiometria do tipo 1:1, solúveis em água, com a maioria dos íons metálicos, em reações que ocorrem em uma única etapa. Como resultado da formação de complexos em uma única etapa e a alta estabilidade dos complexos formados, esses ligantes, quando usados como titulantes, são capazes de causar

mudanças bruscas na concentração do íon metálico em torno do ponto de equivalência para permitir, quando houver indicador apropriado e disponível, a detecção do ponto final da titulação muito próximo do ponto de equivalência.

Os ligantes polidentados são também bastante seletivos nas reações com os íons metálicos. A seletividade depende da geometria do ligante e do tipo de átomos doadores que eles possuem. Alguns íons metálicos preferem coordenar com o oxigênio enquanto outros preferem o nitrogênio ou o enxofre. Os ácidos aminopolicarboxílicos contêm átomos de oxigênio e nitrogênio em sua estrutura formando, portanto, complexos especialmente estáveis com um grande número de íons metálicos. A tabela 6.1 lista alguns exemplos dos ligantes polidentados que têm aplicação na volumetria de complexação.

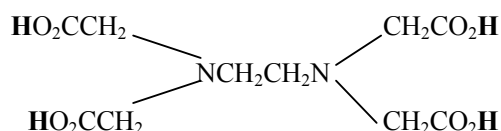
Tabela 6.1: Ligantes polidentados mais comuns

Tipo	Estrutura	Nome
Bidentado		Etilenodiamina (en)
Tetradentado	 	Trietilenotetraamina (trien) Ácido Nitrotriacético (NTA)
Hexadentado	 	Ac. Etilenodiaminotetracético (EDTA) Ac. Cicloexanodiaminotetracético (CDTA)
Octadentado		Ac. Dietilenotriaminopentacético (DTPA)

A grande maioria das aplicações da complexometria com ácidos aminocarboxílicos baseia-se no uso do EDTA. De fato, a complexometria com EDTA se constitui, presentemente, em um dos mais importantes métodos titulométricos.

3. Complexometria com EDTA

O EDTA é um ligante hexadentado que pode coordenar com o íon metálico através de seus quatro átomos de oxigênio (quatro grupos carboxílicos) e de seus dois átomos de nitrogênio. A estrutura do EDTA, representada a seguir mostra, em negrito, os átomos de hidrogênio que se ionizam para que haja formação de complexos metálicos.



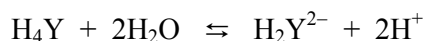
A estrutura pode ser simbolizada por H_4Y e o comportamento desse ácido tetraprótico em solução aquosa já foi estudado na aula de “Equilíbrio de Complexação” da disciplina Fundamentos de Química Analítica. Essa aula deve agora ser lida novamente para relembrar alguns aspectos necessários no entendimento do que se segue.

A distribuição das espécies do EDTA em função do pH mostra que apenas para valores de pH maiores do que 12 a maior parte do EDTA existe como o tetraânion Y^{4-} , ou seja, na sua forma totalmente desprotonada. Em valores mais baixos de pH as espécies protonadas, H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} e HY^{3-} predominam. Todas essas formas, ou qualquer uma delas, podem reagir com um dado metal para formar um complexo metal-EDTA e cada reação será representada por uma constante de equilíbrio diferente. Para as aplicações em volumetria com EDTA vamos usar a reação com o tetraânion e sua respectiva constante de equilíbrio para descrever a formação do complexo metal-EDTA durante uma titulação:

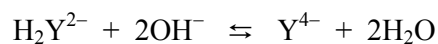


Portanto, a concentração de íons hidrogênio no meio afetará a posição de equilíbrio dessa reação, uma vez que influencia diretamente a concentração de Y^{4-} na solução.

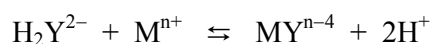
Para o EDTA reagir com o íon metálico é necessário que os quatro prótons sejam removidos; os dois primeiros são facilmente liberados na dissolução do EDTA em água:



Em solução fortemente básica, os outros dois prótons são removidos pela reação com a hidroxila:



Em soluções mais ácidas, os íons metálicos devem ser capazes de deslocar os prótons para a formação do complexo:

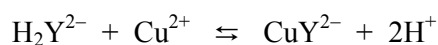


Como os íons metálicos diferem significativamente na sua habilidade de deslocar esses hidrogênios, a acidez da solução pode ser usada para “regular” a reatividade do EDTA frente aos íons metálicos. Por exemplo, muitos íons metálicos reagem quantitativamente com uma quantidade estequiométrica de EDTA em pH 10, mas, somente alguns poucos, tais como Fe^{3+} e Hg^{2+} , reagem quantitativamente em pH 2.

3.1. Efeito do pH na composição do EDTA

Do exposto anteriormente fica claro que, o íon H_3O^+ compete com um íon metálico com relação ao EDTA e, fica claro também que, a tendência real para formar um quelato entre um íon metálico e o EDTA, em um determinado valor de pH, não pode ser avaliada diretamente pela expressão da constante de equilíbrio K.

Por exemplo, em pH 4, H_2Y^{2-} é a espécie predominante (veja curva de distribuição das espécies do EDTA em função do pH no material instrucional de Fundamentos de Química Analítica), e a reação com um metal como o cobre pode ser representada como:



Obviamente, à medida que o pH diminui o equilíbrio é deslocado no sentido contrário ao da formação do quelato CuY^{2-} e haverá, portanto, um valor de pH abaixo do qual a titulação de cobre com EDTA não será viável. O pH mínimo admissível para a titulação de um íon metálico com EDTA depende da constante de estabilidade do respectivo complexo. Os íons metálicos que formam complexos menos estáveis somente podem ser satisfatoriamente titulados em solução alcalina; por outro lado, os íons metálicos cujos complexos são muito estáveis podem ser titulados mesmo em soluções ácidas.

Em valores de pH abaixo do pH mínimo podem coexistir outras espécies do EDTA, que também podem formar complexos com o íon metálico e, portanto, é necessário calcularmos o coeficiente das reações paralelas para cada situação.

Relembrando: o coeficiente das reações paralelas determina a grandeza da influência de uma dada reação paralela sobre a reação principal. Para as reações paralelas do EDTA com o íon H_3O^+ esse coeficiente é definido como:

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]}$$

3.2. Efeito de agentes complexantes auxiliares na concentração dos íons metálicos

Como já mencionado, a ação complexante do EDTA é máxima em solução fortemente alcalina, condição em que o EDTA se encontra na forma de Y^{4-} . No entanto, é preciso considerar que, aumentando o pH, aumenta a tendência dos metais para a formação de hidróxidos ou sais básicos pouco solúveis. Esses efeitos opostos determinam um valor de pH ideal para a titulação de um dado íon metálico, que depende da estabilidade do complexo M-EDTA e da tendência do íon metálico para hidrolisar. Frequentemente, um íon metálico tem que ser titulado em um nível de pH em que, normalmente, ele precipitaria como hidróxido ou sal básico. Para evitar a precipitação é comum, nas titulações com EDTA, adicionar um agente complexante auxiliar; o complexo formado deve ter estabilidade intermediária entre o complexo metal-EDTA e o hidróxido metálico. A amônia é especialmente usada para esse fim porque forma complexos solúveis com a maioria dos metais de transição e, quando misturada com o seu ácido conjugado, o íon amônio, forma um tampão de pH na região básica.

Também pode ser definido o termo coeficiente de reação paralela para as reações que acontecem com o metal além da reação principal com o EDTA.

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M^{n+}]}$$

É importante lembrarmos que todas as possíveis reações paralelas com o íon metálico devem ser consideradas, de modo que, se o íon reagir com mais de uma espécie presente no meio, deve ser calculado o coeficiente de reação paralela para cada uma das espécies envolvidas.

3.3. Constante de formação condicional

Considerando a reação genérica de um íon metálico com o EDTA:



fica claro do exposto anteriormente que a aproximação, normalmente feita em situações de equilíbrio, que a concentração do íon metálico, M^{n+} , é aproximadamente igual à concentração do

EDTA, Y^{4-} , $[M^{n+}] \sim [Y^{4-}]$, não é válida para os complexos com EDTA, porque tanto o metal como o EDTA estão usualmente envolvidos em outros equilíbrios de competição, as reações paralelas. No entanto, a suposição de que a concentração de M' é aproximadamente igual à concentração de Y' , $[M'] \sim [Y']$, pode ser feita, já que essas concentrações correspondem à soma das concentrações de todas as diferentes formas em equilíbrio que não estão complexadas entre si.

Sabendo que genericamente: $\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]}$ e que $\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M^{n+}]}$ e substituindo na expressão da constante de formação K_f tem-se:

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{\alpha_{M(L)} [M^{n+}] \times \alpha_{Y(H)} [Y^{4-}]}$$

então:

$$\frac{K_f}{\alpha_{M(L)} \times \alpha_{Y(H)}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M'] \times [Y']} = K'_f$$

Onde a constante K'_f é chamada “*constante condicional*”.

Concluindo, a constante condicional pode então ser expressa como:

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{M(L)} \times \alpha_{Y(H)}}$$

Ou

$$K'_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M'] \times [Y']}$$

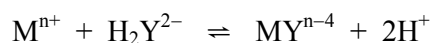
A palavra “condicional” é apropriada porque $\alpha_{Y(H)}$ e $\alpha_{M(L)}$ são constantes somente sob certas condições. Se a solução for adequadamente tamponada, os valores de α permanecerão essencialmente constantes durante uma titulação.

4. Curvas de Titulação

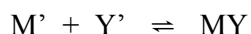
O curso de uma titulação de complexação pode ser seguido acompanhando a concentração do íon metálico no decorrer da titulação e traçando um gráfico pM' versus o volume do titulante adicionado. Como no caso das titulações ácido-base, os dados para a confecção do gráfico podem ser obtidos por medidas feitas com eletrodos íon-seletivos ou calculados usando as equações derivadas anteriormente.

4.1. Cálculo da concentração do íon metálico no decorrer da titulação

Para ilustrar os cálculos, consideremos a titulação de uma solução de um íon metálico (M^{n+}) com solução de EDTA (Y^{4-}). A reação de titulação é:



ou, em termos mais genéricos, considerando todas as possíveis reações paralelas:



A constante de equilíbrio para essa reação é a constante de formação do complexo. Se as condições das soluções são escolhidas de modo que a constante condicional seja grande o suficiente, é possível dizer que a reação se completa e que qualquer quantidade de EDTA adicionada antes do ponto de equivalência consumirá uma quantidade equivalente e estequiométrica do íon metálico.

As equações usadas para calcular as concentrações do íon metálico dependem da composição da solução, a qual por sua vez depende do estágio ou da região da titulação. As titulações de complexação com EDTA podem ser divididas em quatro regiões distintas baseadas na composição da solução em cada uma delas:

Região	Principais constituintes
1. Antes da adição do titulante	M'
2. Antes do ponto de equivalência	$M' + MY$
3. No ponto de equivalência	MY
4. Após o ponto de equivalência	$MY + Y'$

Cada região será considerada separadamente, onde primeiramente devemos determinar a composição da solução e, posteriormente, determinar a concentração do íon metálico livre.

Vamos mostrar como se fazem os cálculos a partir de um exemplo:

Consideremos a titulação de 25,00mL de solução de $Ca(NO_3)_2$ 0,0100 mol L^{-1} , com solução de EDTA 0,0100 mol L^{-1} . Vamos calcular pCa' e $[Ca^{2+}]$ após a adição de 0,00; 20,00; 25,00 e 30,00 mL de solução de EDTA, em pH 10.

$$K_f = 5,01 \times 10^{10}; \quad \alpha_{Y(H)} = 2,86; \quad \alpha_{Ca(L)} = 7,14$$

1. Antes da adição do titulante

Como a titulação está ocorrendo em um meio onde foi ajustado o pH vão acontecer reações com o íon metálico e com o ligante, por isso foram fornecidos os valores dos coeficientes de reações paralelas para ambos.

Então, o somatório das concentrações de todas as espécies que contém o metal é igual à concentração analítica da solução inicial.

$$[Ca'] = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$$

Então,

$$pCa' = 2,0$$

Como,

$$\alpha_{Ca} = \frac{[Ca']}{[Ca^{2+}]}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{[Ca']}{\alpha_{Ca}}$$

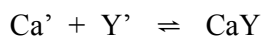
$$[Ca^{2+}] = \frac{1,00 \times 10^{-2}}{7,14}$$

$$[Ca^{2+}] = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

2. Após a adição de 20,00mL de EDTA – Antes do ponto de equivalência

Iniciada a titulação a concentração do íon metálico diminui devido à formação do complexo e, também, devido à diluição provocada pela adição do titulante.

A estequiometria da reação de titulação é de 1:1,



A adição de uma quantidade de matéria $n_{Y'}$, expressa em mol ou mmol, de Y' consome uma quantidade de matéria igual de Ca' . Nesta etapa, porém antes do ponto de equivalência, haverá um excesso de Ca' na solução do titulado. A principal fonte de cálcio neste instante da titulação é o excesso de Ca' , ou seja, vamos considerar que o complexo formado é suficientemente estável de modo que a quantidade de cálcio proveniente da sua dissociação pode ser desprezada.

Então, a quantidade de matéria de Ca' em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria inicial do Ca' , subtraído pela quantidade de matéria de Y' adicionado:

$$n_{Ca'}(Ca' \text{ em excesso}) = n_{Ca' \text{ inic}}(Ca' \text{ inicial}) - n_{Y'}(Y' \text{ adicionada})$$

onde,

quantidade de matéria de Ca' inicial é igual a $25,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1} = 0,2500 \text{ mmol}$

quantidade de matéria de Y' adicionada = quantidade de matéria de Ca' que reagiu = $20,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1} = 0,2000 \text{ mmol}$

Equação	Ca'	+	Y'	⇌	CaY
	$n_{Ca'}$		$n_{Y'}$		n_{CaY}
	(mmol)		(mmol)		(mmol)
Início	0,25		≈ 0		
Reage	0,20		0,20		
Equilíbrio	0,05		≈ 0		0,20

A concentração $C_{Ca'}$ do Ca' restante é determinada dividindo $n_{Ca'}$ pelo volume total $V_{Ca'} + V_{Y'}$ (adicionado) da solução titulada.

$$[Ca'] = \frac{25 \times 0,01 - 20 \times 0,01}{25 + 20}$$

$$[Ca'] = \frac{0,050}{45}$$

$$[Ca'] = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Logo,

$$pCa' = 2,95$$

A concentração de íons cálcio livre é calculada por:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[Ca']}{\alpha_{Ca}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{1,11 \times 10^{-2}}{7,14}$$

$$[Ca^{2+}] = 1,56 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

3. Após a adição de 25,00mL de EDTA – No ponto de equivalência

No ponto de equivalência, a quantidade de matéria do titulante é igual à quantidade de matéria do titulado, então, a solução resultante é uma solução contendo o complexo CaY. Assim, a principal fonte de Ca' e Y' é a dissociação do complexo.

Neste ponto da titulação todo o Ca' inicialmente presente na solução reagiu completamente com uma quantidade equivalente de Y' adicionada, portanto, temos uma solução constituída do complexo CaY e Ca' e Y' devido a dissociação deste complexo.

A adição de uma quantidade de matéria $n_{Y'}$, expressa em mol ou mmol, de Y' consome uma quantidade de matéria exatamente igual de Ca'. Nesta etapa, não haverá excesso de Ca' na solução do titulado. A principal fonte de cálcio neste instante da titulação é apenas a dissociação do complexo.

Comparando a quantidade de matéria de Ca' presente inicialmente e a quantidade de matéria de EDTA adicionada temos:

$$\text{quantidade de matéria de Ca' inicial} = 25,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1} = 0,2500 \text{ mmol}$$

$$\text{quantidade de matéria de EDTA adicionada} = \text{quantidade de matéria de Ca' que reagiu} = 25,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1} = 0,2500 \text{ mmol}$$

Equação	Ca'	+	Y'	⇌	CaY
	$n_{Ca'}$		$n_{Y'}$		n_{CaY}
	(mmol)		(mmol)		(mmol)
Início	0,25		≈ 0		
Reage	0,25		0,25		
Equilíbrio	≈ 0		≈ 0		0,25

A concentração $C_{Ca'}$ do Ca' que é exatamente igual à $C_{Y'}$ do $C_{Y'}$ é determinada por meio da constante de formação condicional do complexo de CaY,

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY]}{[Ca'] \times [Y']}$$

$$[Ca']^2 = \frac{[CaY]}{K'_{CaY}}$$

$$[Ca'] = \sqrt{\frac{[CaY]}{K'_{CaY}}}$$

Como estão envolvidas reações paralelas devemos calcular o valor de K'_{CaY} .

$$K'_{CaY} = \frac{K_f}{\alpha_{Ca(L)} \times \alpha_{Y(H)}}$$

$$K'_{CaY} = \frac{5 \times 10^{10}}{7,14 \times 2,86}$$

$$K'_{CaY} = 2,46 \times 10^9$$

A concentração do complexo CaY, C_{CaY} , é determinada dividindo n_{CaY} pelo volume total $V_{Ca^{2+}} + V_{Y'}$ (adicionado) da solução titulada.

$$[CaY] = \frac{0,25 \text{ mmol}}{(25 + 25) \text{ mL}}$$

$$[CaY] = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

No ponto de equivalência $[Ca'] = [Y']$, então:

$$[Ca'] = \sqrt{\frac{[CaY]}{K'_{CaY}}}$$

$$[Ca'] = \sqrt{\frac{0,05}{2,46 \times 10^9}}$$

$$[Ca'] = 1,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Logo,

$$pCa' = 5,84$$

A concentração de íons cálcio livre é calculada por:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[Ca']}{\alpha_{Ca}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{1,43 \times 10^{-6}}{7,14}$$

$$[Ca^{2+}] = 2,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

4. Após a adição de 30,00mL de EDTA – Após o ponto de equivalência

Neste ponto da titulação temos um excesso de ligante sem reagir, mas a principal fonte de Ca^{2+} continua sendo a dissociação do complexo.

A adição de uma quantidade de matéria $n_{Y'}$, expressa em mol ou mmol, de Y' consome uma quantidade de matéria menor de Ca' . Nesta etapa, após o ponto de equivalência, haverá um excesso de Y' na solução do titulado.

Então, a quantidade de matéria de Y' em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria adicionada de Y', subtraído pela quantidade de matéria de Ca' inicial:

$$n_{Y'}(\text{Y' em excesso}) = n_{Y'}(\text{Y' adicionada}) - n_{Ca'_{inic}}(\text{Ca' inicial})$$

onde,

quantidade de matéria de Ca' inicial é igual a $25,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1} = 0,2500 \text{ mmol}$

quantidade de matéria de Y' adicionada = $30,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1} = 0,3000 \text{ mmol}$

quantidade de matéria de EDTA em excesso = $0,3000 - 0,2500 = 0,05000 \text{ mmol}$

Equação	Ca'	+	Y'	⇌	CaY
	$n_{Ca'}$		$n_{Y'}$		n_{CaY}
	(mmol)		(mmol)		(mmol)
Início	0,25		≈0		
Reage	0,25		0,30		
Equilíbrio	≈ 0		0,05		0,25

A concentração $C_{Y'}$ do Y' restante é determinada dividindo $n_{Y'}$ pelo volume total $V_{Ca'} + V_{Y'}(\text{adicionado})$ da solução titulada.

$$[Y'] = \frac{30 \times 0,01 - 25 \times 0,01}{25 + 50}$$

$$[Y'] = \frac{0,050}{55}$$

$$[Y'] = 9,09 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Como a quantidade de matéria de Ca' é proveniente da dissociação do complexo CaY, a sua concentração é determinada por meio da constante condicional, substituindo a concentração de Y' em excesso, $[Y']$, e a concentração do complexo, $[CaY]$, na expressão da constante condicional.

A concentração do complexo é determinada por:

$$[CaY] = \frac{0,25 \text{ mmol}}{(25 + 30) \text{ mL}}$$

$$[CaY] = 4,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo $[Y']$ e $[CaY]$ em K'_{CaY} temos:

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY]}{[Ca'] \times [Y']}$$

$$[Ca'] = \frac{[CaY]}{K'_{CaY} \times [Y']}$$

$$[Ca'] = \frac{4,55 \times 10^{-3}}{2,46 \times 10^9 \times 9,09 \times 10^{-4}}$$

$$[Ca'] = 2,03 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pCa' = 8,69$$

A concentração de íons cálcio livre é calculada por:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[Ca']}{\alpha_{Ca}}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{2,03 \times 10^{-9}}{7,14}$$

$$[Ca^{2+}] = 2,84 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

A Figura 6.1 representa o gráfico obtido para o pCa' das soluções tituladas de acordo com a descrição acima. Este gráfico é denominado de curva de titulação. Para a construção desta curva de titulação outros valores de pCa foram calculados e estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Titulação de 25,00 mL de Ca^{2+} $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, para diversas adições de volumes da solução de EDTA

Volume de EDTA (mL)	$[\text{Ca}^{2+}]$	pCa ²⁺
0	0,01	2,00
1	$9,23 \times 10^{-3}$	2,03
2	$8,52 \times 10^{-3}$	2,07
3	$7,86 \times 10^{-3}$	2,10
4	$7,24 \times 10^{-3}$	2,14
5	$6,67 \times 10^{-3}$	2,18
6	$6,13 \times 10^{-3}$	2,21
7	$5,63 \times 10^{-3}$	2,25
8	$5,15 \times 10^{-3}$	2,29
9	$4,71 \times 10^{-3}$	2,33
10	$4,29 \times 10^{-3}$	2,37
11	$3,89 \times 10^{-3}$	2,41
12	$3,51 \times 10^{-3}$	2,45
13	$3,16 \times 10^{-3}$	2,50
14	$2,82 \times 10^{-3}$	2,55
15	$2,50 \times 10^{-3}$	2,60
16	$2,20 \times 10^{-3}$	2,66
17	$1,91 \times 10^{-3}$	2,72
18	$1,63 \times 10^{-3}$	2,79
19	$1,36 \times 10^{-3}$	2,87
20	$1,11 \times 10^{-3}$	2,95
21	$8,70 \times 10^{-4}$	3,06
22	$6,38 \times 10^{-4}$	3,19
23	$4,17 \times 10^{-4}$	3,38
24	$2,04 \times 10^{-4}$	3,69
25	$1,43 \times 10^{-6}$	5,85
26	$1,02 \times 10^{-8}$	7,99
27	$5,08 \times 10^{-9}$	8,29
28	$3,39 \times 10^{-9}$	8,47
29	$2,54 \times 10^{-9}$	8,60
30	$2,03 \times 10^{-9}$	8,69
31	$1,69 \times 10^{-9}$	8,77
32	$1,45 \times 10^{-9}$	8,84
33	$1,27 \times 10^{-9}$	8,90
34	$1,13 \times 10^{-9}$	8,95
35	$1,02 \times 10^{-9}$	8,99

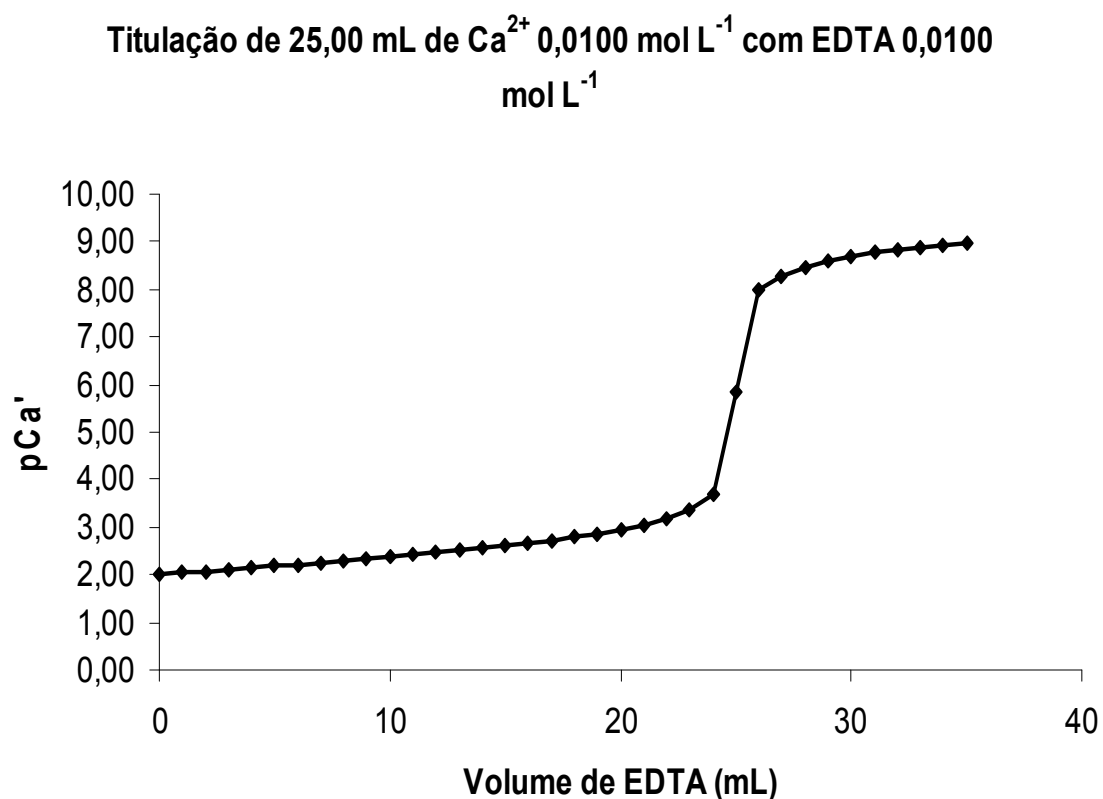


Figura 6.1: Curva de titulação de 25,00mL de soluções de Ca^{2+} 0,0100 mol L⁻¹ com EDTA 0,0100 mol L⁻¹ em pH 10

4.2. Efeito da concentração

A figura 6.2 mostra uma série de curvas para diferentes concentrações de íons cálcio com EDTA. Fica claro que à medida que a concentração do titulado e/ou do titulante diminui a altura e a inclinação do salto na região do ponto de equivalência também diminuem. Esse efeito é exatamente o mesmo observado nas titulações ácido-base.

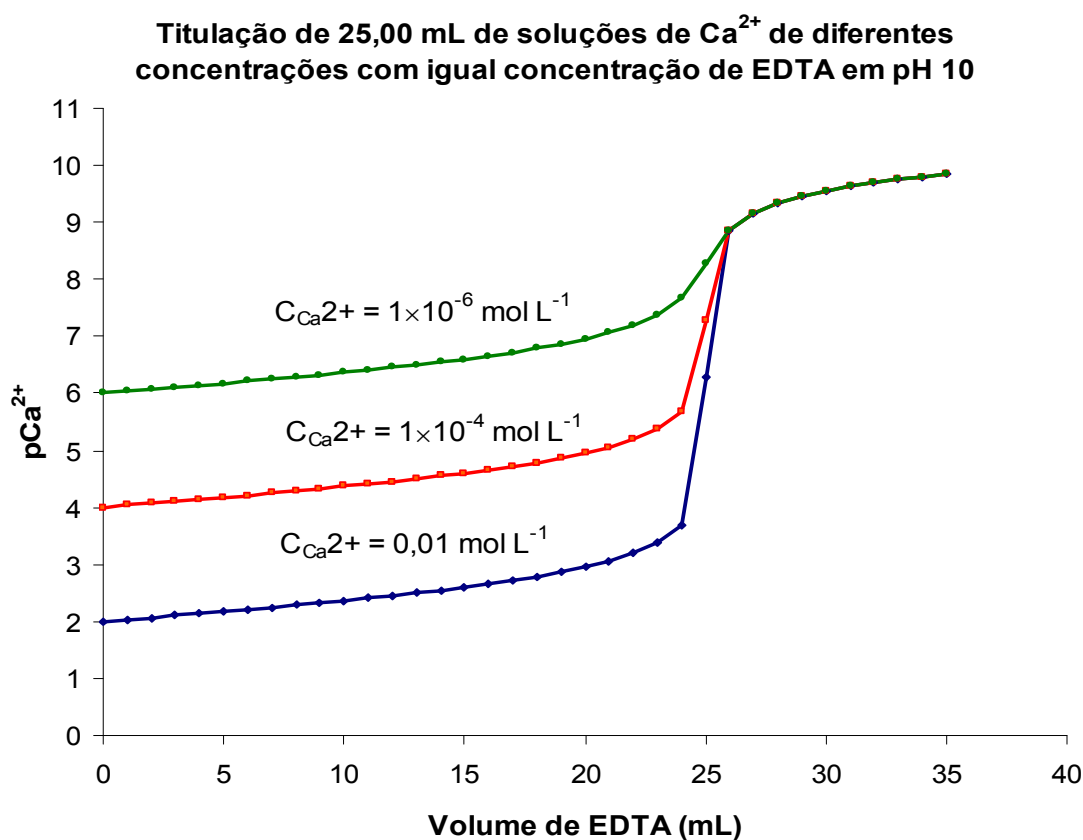


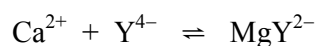
Figura 6.2: Curvas para a titulação de 25,00mL de soluções de Ca^{2+} de diferentes concentrações com igual concentração de EDTA em pH 10

Por outro lado, as titulações com o EDTA são dependentes do pH do meio e em valores de pH mais altos muitos íons metálicos tendem a hidrolisar e até precipitar como hidróxidos. Portanto, na maioria das titulações a concentração do cátion é mantida em valores abaixo de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para diminuir as chances de precipitação. Então, na prática, a volumetria de complexação com EDTA deve ser feita em uma faixa de concentração que varia entre $0,01$ e $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ para o íon metálico.

4.3. Efeito da Constante Condicional

A extensão de uma reação de complexação é descrita pela sua constante de formação condicional, a qual, por sua vez, depende parcialmente dos valores de α para metal e o ligante. Sabendo que o salto na região do ponto de equivalência é menos distinto para as reações menos completas, pode-se prever o efeito do pH na forma da curva de titulação complexométrica de

diversas maneiras. O efeito pode ser previsto qualitativamente simplesmente pela reação de titulação e o princípio de equilíbrio. Considerando, por exemplo, a titulação de Ca^{2+} com EDTA,



À medida que a acidez do meio aumenta, mais a espécie Y^{4-} se torna protonada e o decréscimo na concentração de Y^{4-} desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo a extensão da reação. A extensão quantitativa desse efeito pode ser definida por meio do cálculo da constante de formação condicional. A figura 6.3 mostra curvas para a titulação de Ca^{2+} com EDTA em diferentes valores de pH.

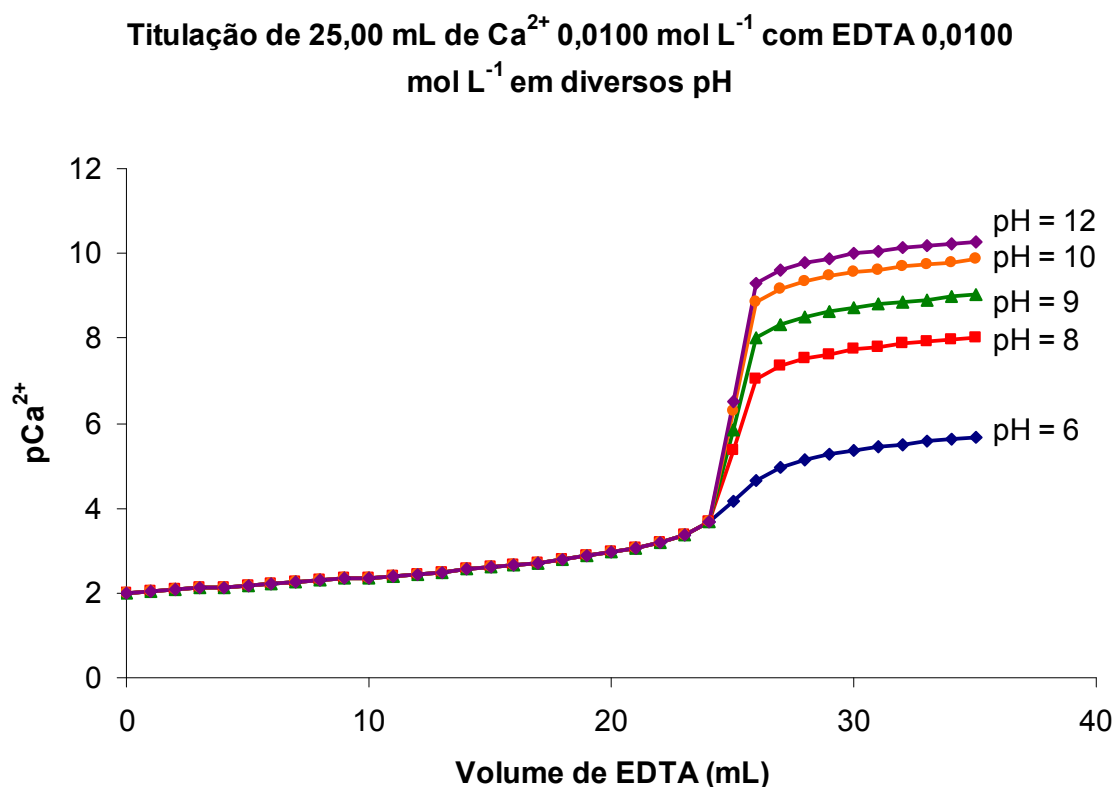


Figura 6.3: Efeito do pH na curva para a titulação de 25,00 mL de soluções 0,0100 mol L⁻¹ de Ca^{2+} com igual concentração de EDTA.. O valor de $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ foi considerado igual a 1,0

Para o sucesso de uma titulação, a constante de formação condicional multiplicada pela concentração do analito deve ser igual ou maior do que cerca de 10^6 . Obviamente, esse mínimo não ocorrerá no mesmo pH para todos os metais devido aos diferentes valores das constantes de formação (K_{MY}) para cada caso. A figura 6.4 mostra o valor mínimo de pH no qual vários íons metálicos (na concentração de 0,01 mol L⁻¹) podem ser titulados, supondo que eles não formam nenhum complexo auxiliar em solução ($\alpha_{\text{M}^{n+}} = 1,0$). Os dados da figura são úteis para determinar as

condições da solução que permitem uma titulação seletiva de um íon metálico em uma mistura. Por exemplo, o Mg^{2+} forma um complexo relativamente fraco com o EDTA, como evidenciado pelo fato do pH ter de ser no mínimo 9,7 para se ter uma titulação bem sucedida. Já o zinco, por outro lado, forma um complexo mais forte e pode ser titulado a um pH tão baixo quanto 4,0. Se uma solução contendo ambos os íons em pH 7 for titulada com EDTA, somente o íon zinco levará a um ponto final detectável.

Constante de formação para complexos com diversos íons metálicos em função do pH mínimo para uma titulação adequada

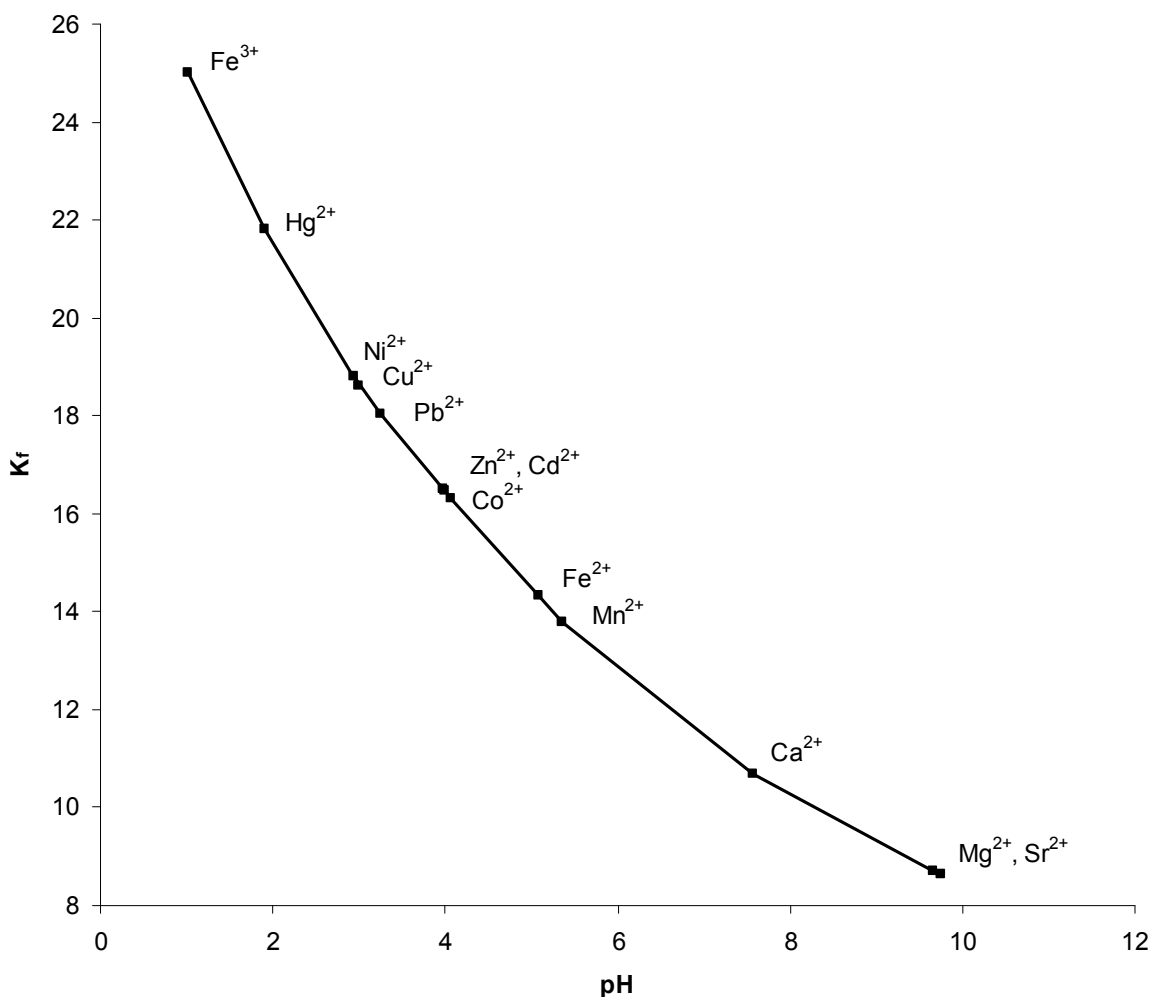


Figura 6.4: Valor mínimo de pH necessário para tornar a constante de formação condicional grande o suficiente para uma titulação bem sucedida. ($C_M = 0,10\text{mol/L}$ e $\alpha_{Mn^+} = 1,0$)

Os dados das figuras 6.3 e 6.4 são baseados na suposição de que não acontecem reações paralelas com os íons metálicos, isto é, os íons metálicos não reagem com nenhuma outra substância presente na solução que não seja o EDTA. No entanto, já foi discutido que isso raramente acontece porque o ajuste do pH, para satisfazer as condições mostradas na figura 6.3, implica em adicionar ao meio substâncias que podem reagir com os íons metálicos, além de, muitas vezes, ser necessário a adição de um agente complexante auxiliar para evitar a formação de hidróxidos ou óxidos básicos. Como resultado, a extensão da reação de titulação metal-EDTA vai ser afetada pela concentração dessa nova espécie presente no meio, uma vez que isso afeta o valor de $\alpha_{M^{n+}}$, da mesma forma que a variação da concentração de íons hidrogênio afeta o valor de $\alpha_{Y^{4-}}$ e ambos definem o valor da constante de formação condicional. A figura 6.5 mostra o efeito da concentração da amônia na forma da curva de titulação de Cd^{2+} com EDTA em pH 9,0.

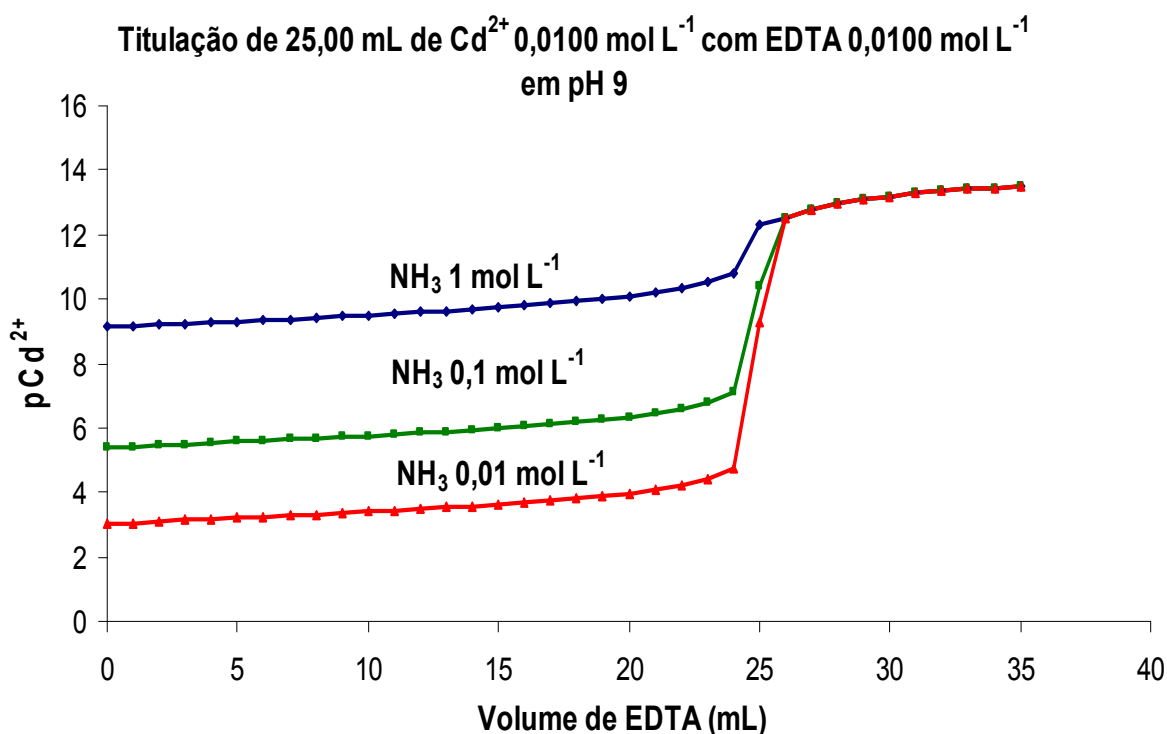


Figura 6.5: Efeito da concentração de amônia na curva de titulação de 25,00 mL de solução de Cd^{2+} 0,0100 mol L⁻¹ com EDTA 0,0100 mol L⁻¹ em pH 9,0

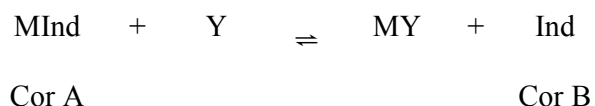
A definição das condições apropriadas para se realizar uma determinada titulação de complexação é um tanto complicada uma vez que a concentração do agente complexante auxiliar e o pH freqüentemente não podem ser definidos independentemente.

5. Indicadores para titulações com EDTA (Indicadores metalocrômicos)

Os indicadores usados na complexometria são compostos orgânicos corados capazes de reagir com íons metálicos e formar quelatos com colorações diferentes daquelas dos corantes livres. Quando esses indicadores são adicionados à solução a ser titulada ocorre a formação de um complexo com o analito:



O frasco de titulação agora contém M e MIn. Quando o titulante é adicionado ocorre a reação com o metal livre até que praticamente todo o metal seja consumido, nesse ponto o EDTA desloca o íon metálico do complexo MIn:



A mudança de cor sinaliza o ponto final da titulação. O complexo MInd deve ser suficientemente estável, pois, do contrário, em virtude de sua dissociação, não haveria uma mudança de coloração nítida. Porém, o complexo MInd tem de ser menos estável do que o complexo MY para que a reação ocorra de forma conveniente. Além disso, o indicador deve ser muito sensível com relação ao íon metálico para que a mudança de coloração possa ocorrer tão perto quanto possível do ponto de equivalência.

Muitos indicadores metalocrômicos são afetados pelo pH do meio de maneira semelhante ao EDTA. Isto é, eles formam diferentes espécies protonadas que podem exibir diferentes reatividades com o íon metálico. Além disso, essas espécies, freqüentemente têm cores diferentes. Conseqüentemente, a coloração assumida por um indicador em uma solução depende do valor do pH e do valor de pM do íon metálico presente.

Vários compostos orgânicos são usados como indicadores metalocrômicos. Os mais importantes são o negro de eriocromo T (ErioT), a calmagita, a murexida e o alaranjado de xilenol.

6. Autoavaliação

Considere a titulação de 25,00 mL de solução 0,0100 mol L⁻¹ de cloreto de magnésio com solução 0,0100 mol L⁻¹ de EDTA em meio tamponado em pH 10. Calcule [Mg⁺], [Mg²⁺], [Y[']] e [MgY²⁻] no ponto de equivalência.

Dados: $K_f(\text{MgY}^{2-}) = 4,9 \times 10^8$

$\alpha_{Y(H)}$ em pH 10 = 2,86

$\alpha_{Mg(OH)}$ = 1,04

Aula 7

Volumetria de precipitação

Meta

Introduzir os principais aspectos teóricos sobre volumetria de precipitação. Calcular a variação da concentração de íons durante uma titulação, na qual se forma um composto ou sal pouco solúvel. Construir as respectivas curvas de titulação. Escolher os melhores métodos para as determinações quantitativas da volumetria de precipitação usando como reagente o nitrato de prata.

Objetivos

Ao final desta aula, para uma titulação entre um íon e um agente precipitante, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Escrever as equações químicas das reações químicas que ocorrem durante essa titulação.
- ✓ Calcular a concentração das espécies presentes durante a titulação.
- ✓ Construir as curvas de titulação.
- ✓ Escolher o método mais apropriado para diferentes tipos de titulação.
- ✓ Identificar as melhores condições experimentais para determinações quantitativas de íons com nitrato de prata por métodos volumétricos.
- ✓ Explicar a influência da solubilidade e da concentração nas curvas de titulação.

1. Introdução

A titulação de precipitação pode ser descrita como uma reação entre titulante e titulado levando a formação de um precipitado ou um sal pouco solúvel.

Como qualquer reação, as reações de precipitação devem seguir as seguintes condições:

- (1) alcançar o equilíbrio rapidamente após a adição do titulante.
- (2) não ocorrer nenhuma situação de interferência, como a co-precipitação.

A co-precipitação é a contaminação do precipitado por substâncias que são normalmente solúveis na água mãe. A água mãe é uma solução de sais proveniente da mistura de sólidos dissolvida em água, que permanece após a precipitação de um dos componentes. Existem dois tipos de co-precipitação: adsorção, que ocorre na superfície das partículas e oclusão que ocorre quando substâncias estranhas são absorvidas durante o processo de formação do cristal.

- (3) existir um indicador capaz de localizar nitidamente o ponto final da titulação.

Em geral, são poucos os métodos gerais de precipitação usados na análise volumétrica em comparação com os métodos já estudados, volumetria ácido-base e volumetria de complexação.

Entretanto, existem vários métodos volumétricos de precipitação com caráter específico, como os métodos que envolvem a titulação dos haletos, Cl^- , Br^- e I^- ; do cianeto, CN^- e do tiocianato, SCN^- pela prata (I), frequentemente chamados “Métodos Argentimétricos”, que como veremos são os mais conhecidos e mais usados.

1.1 Limitações do método

A volumetria de precipitação apresenta algumas limitações:

1.1.1. A falta de indicadores adequados. Os indicadores usados para localizar o ponto final nas titulações de precipitação não pertencem a uma classe geral de substâncias, como no caso dos indicadores ácido-base. Os indicadores para as titulações de precipitação incluem:

1) aqueles que formam um segundo precipitado, claramente detectável, com o titulante próximo do ponto de equivalência; tal técnica envolve uma forma de titulação fracionada. Lembrete: revisem a aula Precipitação Fracionada - Equilíbrio de Solubilidade da disciplina Fundamentos de Química Analítica.

2) aqueles que formam com o titulante um complexo solúvel colorido, facilmente detectável, próximo do ponto de equivalência.

3) aqueles que estão envolvidos, de alguma forma, em processos de adsorção na superfície do precipitado e que provocam uma mudança de cor próximo do ponto de equivalência, como resultado desse processo.

1.1.2. Outro aspecto importante a considerar é que muitas reações de precipitação se processam muito lentamente, isto é, demoram a estabelecer o equilíbrio de solubilidade. Às vezes, é possível acelerar convenientemente a reação mediante adição de etanol ou acetona à solução.

1.1.3. Outra dificuldade é que a composição do precipitado frequentemente não é conhecida devido aos efeitos da co-precipitação. Embora esses últimos possam ser minimizados ou parcialmente corrigidos por processos como o envelhecimento do precipitado, isso frequentemente não é possível em uma titulação direta porque demandaria um tempo consideravelmente grande para ser eficiente.

Atualmente, as possibilidades de aplicação das reações de precipitação na análise volumétrica se ampliam consideravelmente com a utilização dos métodos físico-químicos para a localização do ponto final, isto é, podemos utilizar métodos instrumentais como a técnica condutimétrica para essa determinação.

2. Curvas de Titulação

As curvas de titulação geradas teoricamente são úteis para estabelecer os critérios para uma boa titulação e para a escolha do indicador.

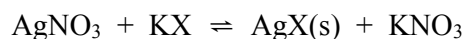
Sabemos que em uma análise volumétrica em geral, a variação das concentrações dos íons reagentes em torno do ponto de equivalência depende fundamentalmente do grau como se completa a reação.

Na volumetria de precipitação, os fatores que decidem uma boa precipitação são o produto de solubilidade e a concentração dos reagentes. Esses dados são usados para o cálculo das curvas de titulação.

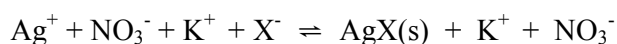
As curvas de titulação baseiam-se no uso de $pM = -\log[M^{n+}]$ como variável da concentração crítica em função do volume do titulante.

2.1 Cálculo da concentração do íon M^{n+} no decorrer da titulação

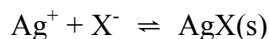
Para calcularmos a concentração dos íons M^{n+} , consideremos a titulação de uma solução de um haleto de potássio (KX), sendo $X = Cl^-$, Br^- ou I^- , com solução de nitrato de prata ($AgNO_3$). A reação de titulação é:



representando todos os íons da solução temos,



Considerando somente os íons participantes, isto é, desprezando os íons espectadores, a equação é representada por:



A reação de formação de $AgX(s)$ é o inverso da reação de dissolução desse sal pouco solúvel e conseqüentemente tem uma constante de equilíbrio de $1/K_{ps}$. Uma vez que o K_{ps} é pequeno, seu valor recíproco é grande, o que significa que a reação ocorre completamente. Devemos lembrar que para qualquer quantidade de íons prata adicionados antes do ponto de equivalência, uma quantidade estequiométrica de íons X^- será consumida.

O tratamento matemático específico depende da composição da solução, que varia à medida que a titulação se processa.

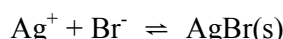
As titulações de precipitação podem ser divididas em quatro regiões distintas baseadas na composição da solução em cada uma delas.

Região	Principais constituintes
1. Antes da adição do titulante	X^-
2. Antes do ponto de equivalência	$AgX(s) + X^-$
3. No ponto de equivalência	$AgX(s)$
4. Após o ponto de equivalência	$AgX(s) + Ag^+$

2.2 Construindo uma curva de titulação de uma solução de um haleto por uma solução de nitrato de prata

Vamos mostrar como se fazem os cálculos a partir de um exemplo. Consideremos a titulação de 25,00 mL de uma solução de brometo de potássio, KBr 0,1000 mol L⁻¹ após a adição de 0,00, 20,00, 24,95, 25,00 e 30,00 mL do titulante, uma solução de nitrato de prata, AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹.

A equação química que descreve a titulação é:



Para a construção da curva de titulação vamos acompanhar a titulação nas quatro regiões detalhadas no item anterior. Para isso vamos calcular o pAg = - log [Ag⁺] e o pBr = - log [Br⁻]. O K_{ps} do brometo de prata, KBr, é igual a 5,00 × 10⁻¹³, na temperatura de 25 °C.

2.2.1. Antes da adição do titulante:

Como ainda não foi adicionada nenhuma quantidade da solução de prata então:

$$[Ag^+] = \text{nula}$$

$$pAg = -\log [Ag^+] = \text{indeterminado}$$

E a concentração dos íons Br⁻ é igual à concentração analítica da solução inicial

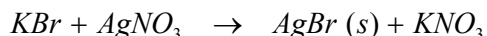
$$[Br^-] = C_{KBr} = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$pBr = -\log [Br^-] = 1$$

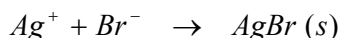
2.2.2. Adição de uma quantidade do titulante, antes do ponto de equivalência - Adição de 20,00 mL de AgNO₃:

Iniciada a titulação, a concentração do brometo diminui devido à formação do precipitado e, também, devido à diluição provocada pela adição do titulante, nitrato de prata.

A estequiometria da reação é de 1:1,



podemos representar a equação acima, somente em termos dos íons participantes:



A adição de uma quantidade de matéria n_{Ag} , expressa em mol ou mmol, de Ag^+ consome uma quantidade de matéria igual de Br^- . Nesta etapa, antes do ponto de equivalência, haverá um excesso de Br^- na solução do titulado. Na verdade, há duas fontes do Br^- : **o brometo de sódio remanescente e o precipitado, brometo de prata, $AgBr$** . Como o brometo de prata é um sal muito pouco solúvel, a sua contribuição para a concentração do brometo em solução é muito pequena, então:

$$n_{Br^-} (\text{Br}^- \text{ em excesso}) = n_{Br^- \text{ inicial}} (\text{Br}^- \text{ inicial}) - n_{Ag^+} (\text{Ag}^+ \text{ adicionada})$$

onde,

$$\text{quantidade de matéria de } Br^- \text{ inicial} = 25,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1000 \text{ mol L}^{-1} = 2,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{quantidade de matéria de } Ag^+ \text{ adicionada} = 20,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1000 \text{ mol L}^{-1} = 2,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{quantidade de matéria de KBr restante ou } Br^- = 2,500 \times 10^{-3} \text{ mol} - 2,000 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Equação	Ag^+	+	Br^-	\rightarrow	$AgBr (s)$
	n_{Ag^+}		n_{Br^-}		
Início	$2,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$2,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$		
Reage	$2,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$2,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$		
Equilíbrio	~ 0		$0,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$		

A concentração analítica do Br^- restante é determinada dividindo n_{Br^-} pelo volume total $V_{Br^-} + V_{Ag}(\text{adicionado})$ da solução titulada.

$$V_T = V_{Br^-} + V_{Ag(\text{adicionado})}$$

$$[Br^-] \sim [KBr]_{\text{res tan te}}$$

$$[Br^-] = \frac{0,500 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(25,00 + 20,00) \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,11 \text{ mol L}^{-2}$$

$$pBr = 1,95$$

O íon prata é formado a partir da pequena dissolução do precipitado:



e a sua concentração pode ser calculada a partir da expressão do equilíbrio:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Br^-]} = \frac{K_{ps}}{[KBr]_{\text{res tan te}}}$$

então:
$$[Ag^+] = \frac{5,00 \times 10^{-13}}{0,0111} = 4,50 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = 10,35$$

2.2.3 No ponto de equivalência- Adição de 25,00 mL de AgNO₃

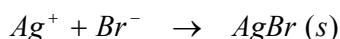
No ponto de equivalência, a quantidade de matéria do titulante é igual à quantidade de matéria do titulado. O sistema é uma solução saturada do brometo de prata, portanto a única fonte de íon Br⁻ é o precipitado. Como os íons prata e os íons brometo são formados simultaneamente quando o precipitado se dissolve, então:

$$[Ag^+] = [Br^-]$$

Substituindo na expressão do K_{ps}:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}}$$



A adição de uma quantidade de matéria n_{Ag}, expressa em mol ou mmol, de Ag⁺ consome uma quantidade de matéria igual de Br⁻. Nesta etapa, não haverá excesso de Br⁻ na solução do titulado.

Comparando a quantidade de matéria de Br⁻ presente inicialmente e a quantidade de matéria de Ag⁺ adicionada temos:

- quantidade de matéria de Br⁻ inicial = 25,00 × 10⁻³ L × 0,1000 mol L⁻¹ = 2,500 × 10⁻³ mol

- quantidade de matéria de Ag⁺ adicionada = 25,00 × 10⁻³ L × 0,1000 mol L⁻¹ = 2,500 × 10⁻³ mol

Equação	Ag ⁺	+	Br ⁻	→	AgBr(s)
	<i>n</i> _{Ag⁺}		<i>n</i> _{Br⁻}		
Início	2,500 × 10 ⁻³ mol		2,500 × 10 ⁻³ mol		
Reage	2,500 × 10 ⁻³ mol		2,500 × 10 ⁻³ mol		
Equilíbrio	~0		~0		

A concentração de Ag⁺ e Br⁻ são determinadas por meio do produto de solubilidade

$$K_{ps} = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = 7,071 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = pBr = 6,15$$

2.2.5 Após o ponto de equivalência - Adição de 30,00 mL de $AgNO_3$

Neste ponto da titulação temos um excesso de nitrato de prata sem reagir. A concentração total de íons Ag^+ na solução é igual à concentração devida ao excesso mais a concentração devida à solubilidade do haleto de prata. A contribuição da solubilidade pode ser ignorada, salvo na região muito próxima do ponto de equivalência.

Então, a quantidade de matéria de Ag^+ em excesso na solução, nesta etapa, pode ser calculada como a diferença entre a quantidade de matéria adicionada de Ag^+ , subtraído pela quantidade de matéria de Br^- inicial:

$$n_{Ag} (Ag^+ \text{ em excesso}) = n_{Ag} (Ag^+ \text{ adicionada}) - n_{Brinic} (Br^- \text{ inicial})$$

onde,

- quantidade de matéria de Ag^+ adicionada = $30,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1000 \text{ mol L}^{-1} = 3,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$

- quantidade de matéria de Br^- inicial = $25,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1000 \text{ mol L}^{-1} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

- quantidade de matéria de Ag^+ em excesso = $3,000 \times 10^{-3} \text{ mol} - 2,500 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Equação	Ag^+	+	Br^-	\rightarrow	$AgBr (s)$
	n_{Ag^+}		n_{Br^-}		
Início	$3,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$2,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$		
Reage	$2,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$2,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$		
Equilíbrio	$0,500 \times 10^{-3} \text{ mol}$		~ 0		

A concentração do íon prata é determinada pelo excesso de $AgNO_3$. Essa concentração da prata que não reagiu é determinada dividindo a quantidade de matéria pelo volume total da solução.

$$V_T = V_{Br^-} + V_{Ag(adicionado)}$$

$$[Ag^+] = \frac{0,5000 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(25,00 + 30,00) \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,0091 \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = 2,04$$

Sabendo que $Kps = [Ag^+][Br^-]$ logo a concentração do brometo é dada por

$$[Br^-] = \frac{Kps}{Ag^+} = \frac{5,00 \times 10^{-13}}{0,0091} = 5,49 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pBr = 10,26$$

A figura 1 representa o gráfico obtido para o pAg e pBr das soluções tituladas de acordo com a descrição acima. Este gráfico é denominado de curva de titulação. Para a construção desta curva de titulação outros valores de pAg e de pBr foram calculados e estão apresentados no Quadro 1.

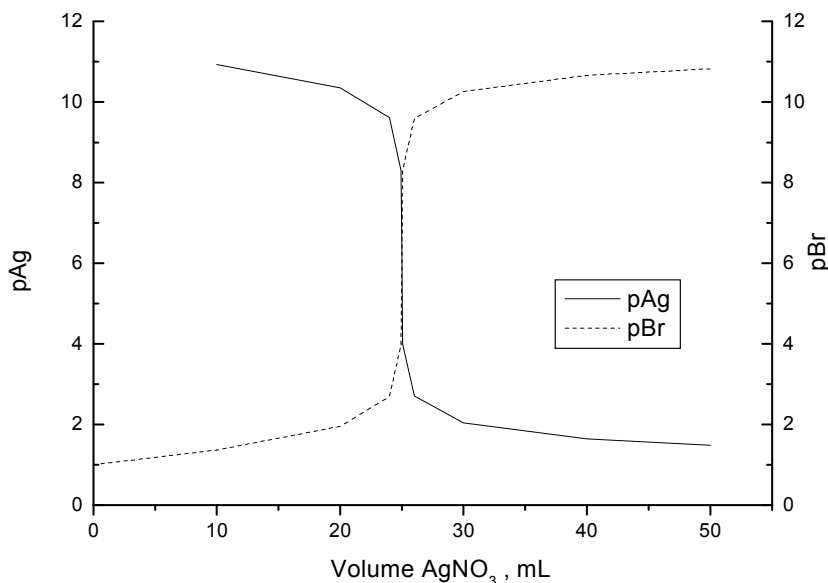


Figura 1: Titulação de 25,00 mL de KBr 0,1000 mol L⁻¹ com AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹

Quadro 1: Titulação de 25,00 mL de solução de KBr com solução de AgNO₃ de concentrações idênticas

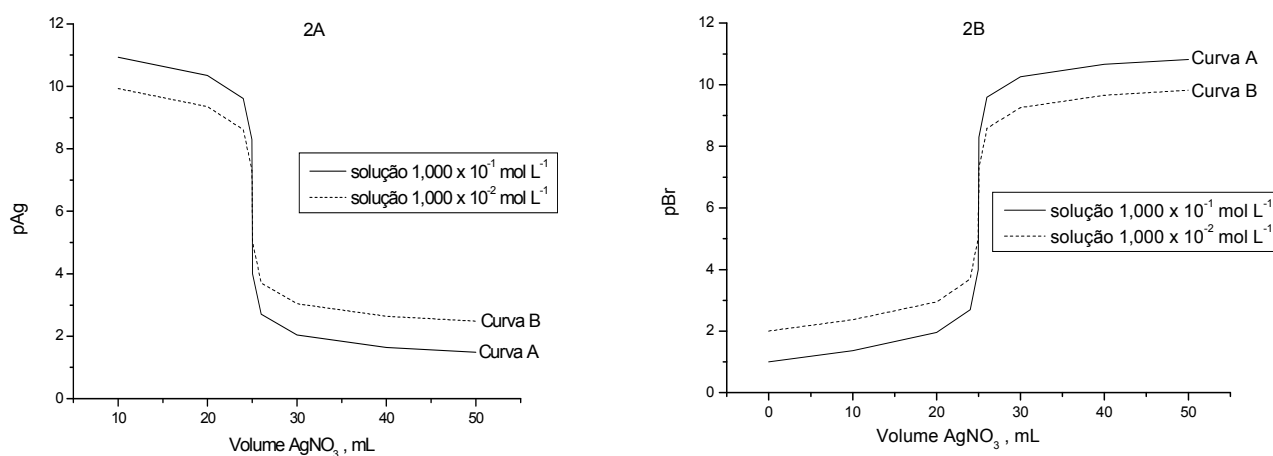
Volume de AgNO ₃ , mL	Soluções 1,000 × 10 ⁻¹ mol L ⁻¹	
	pAg	pBr
0,00	∞	1,00
10,00	10,93	1,37
20,00	10,35	1,95
24,00	9,61	2,69
24,95	8,30	4,00
25,00	6,15	6,15
25,05	4,00	8,30
26,00	2,71	9,59
30,00	2,04	10,26
40,00	1,64	10,66
50,00	1,48	10,82

Analisando os dados do quadro 1 e a figura 1 podemos verificar que o ponto de equivalência da titulação corresponde ao momento em que 25,00 mL de AgNO_3 foram adicionados à solução do haleto, KBr . Esse ponto de equivalência é encontrado na posição média da curva de titulação exatamente onde é observada uma variação brusca e bem definida nos valores de pAg da solução para pequenas adições do titulante, AgNO_3 . É importante ressaltar que, ao traçarmos um gráfico de pBr em função do volume do titulante, AgNO_3 , uma variação brusca ocorre simultaneamente com o valor de pBr , apenas em sentido oposto da curva de $\text{pAg} \times V_{\text{AgNO}_3}$. A região antes do ponto de equivalência mostra que a concentração dos íons prata depende parcialmente da concentração inicial dos íons brometo, isto é, a partir da concentração dos íons brometo calculado pelo brometo que restou sem reagir na solução, podemos calcular a concentração dos íons prata, pelo K_{ps} . Após o ponto de equivalência a concentração dos íons prata depende parcialmente de sua própria concentração inicial, isto é, como a prata está em excesso, podemos calcular diretamente a sua concentração.

2.3 Efeito da concentração

As figuras 2A e 2B mostram curvas para duas concentrações diferentes de íons brometo com AgNO_3 .

Titulação de 25,00 mL de KBr $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ e 25,00 mL de KBr $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$.



Figuras 2A e 2B: Efeito da concentração na curva de titulação de um haleto com um sal de prata

Curva A: 25,00 mL de KBr $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com AgNO_3 $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Curva B: 25,00 mL de KBr $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ titulados com AgNO_3 $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Observamos na figura 2A que para uma maior concentração do titulado, Br^- , $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e do titulante, AgNO_3 , resultam em um salto maior e mais inclinado em torno do ponto de

equivalência (Figura 2A, curva A), do que para concentrações menores, $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 2A, curva B).

Podemos observar ainda, que as curvas da figura 2B correspondem as curvas da figura 2A no sentido oposto, pBr X volume do titulante. Ambas as curvas das figuras 2A e 2B apresentam comportamento semelhante. Para todas essas curvas de titulação, há uma primeira etapa onde o pAg diminui (figura 2A) ou o pBr (figura 2B) aumenta gradualmente. Em seguida, nas proximidades do ponto de equivalência, pode-se observar uma diminuição (figura 2A) ou elevação (figura 2B) brusca quando se adiciona o titulante, e finalmente, na última etapa, após o ponto de equivalência, a diminuição do pAg ou a elevação do pBr, seguem normalmente o seu curso de forma gradual e suave. As concentrações do titulado e do titulante não afetam a forma da curva de titulação. Porém há uma alteração importante na curva de titulado quando a concentração do titulante e do titulado é modificada. Podemos observar que quanto maior for a concentração do titulado e do titulante, maior é a faixa da variação abrupta do pAg ou pBr da solução em torno do ponto de equivalência. Podemos observar esse fenômeno nas figuras 2A e 2B, pelas curvas A e B.

2.4 Efeito da solubilidade

Um outro fator importante é a solubilidade. A figura 3 mostra o efeito da solubilidade na forma da curva de titulação. Vamos estudar os haletos: cloreto, brometo e iodeto. Sabemos que:

$$K_{ps \text{ AgCl}} = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps \text{ AgBr}} = 5,0 \times 10^{-13}$$

$$K_{ps \text{ AgI}} = 8,3 \times 10^{-17}$$

Traçando o gráfico de pAg em função do volume do titulante, AgNO_3 , temos

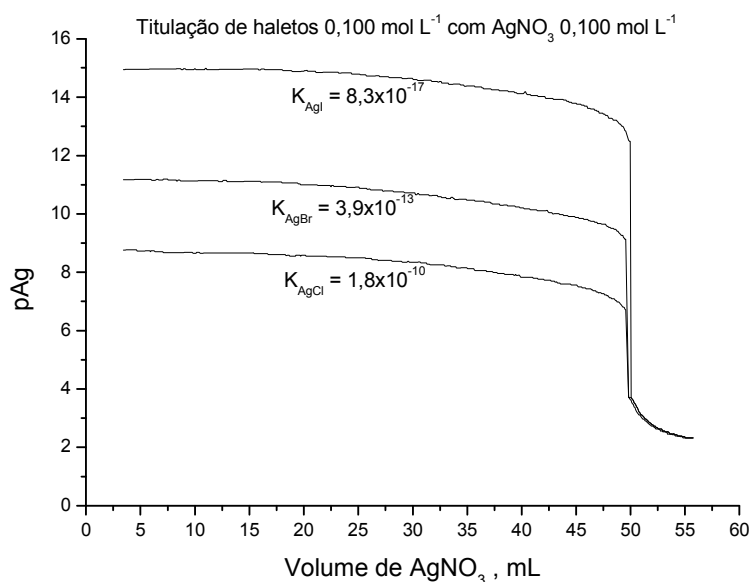


Figura 3: Efeito da solubilidade na forma da curva de titulação. Cada curva representa a titulação de $50,00 \text{ mL}$ de uma solução $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ de um haleto com uma solução $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3

Podemos notar que entre os íons considerados, o íon iodeto forma o sal de prata menos solúvel, solubilidade, $s = 9,11 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Para o caso dos precipitados com estequiometria 1:1, essa comparação pode ser feita em termos da constante do produto de solubilidade (K_{ps}). O salto será tanto maior quanto menor o valor do K_{ps} , isto é, quanto mais completa a reação. A menor variação no pAg acontece com o íon cloreto, o qual forma o sal de prata mais solúvel, $s = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Porém, mesmo para o AgCl , a variação no pAg é abrupta o suficiente para se localizar o ponto de equivalência. O AgBr , encontra-se com um valor intermediário de solubilidade, $s = 6,24 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Em resumo, a variação da função p, isto é, pX na proximidade do ponto de equivalência depende da concentração dos reagentes envolvidos na titulação, bem como do grau com que se completa a reação. Os saltos mais pronunciados se verificam para as soluções mais concentradas e as reações de precipitação mais completas, isto é, menos solúveis.

Ao compararmos as curvas de titulação calculadas e as obtidas experimentalmente em alguns casos, essas não coincidem perfeitamente. As principais causas são:

a) Nos cálculos, são omitidos os efeitos das atividades. Vamos recordar na parte Equilíbrio Químico, do livro Fundamentos de Química Analítica. Na verdade, qualquer eletrólito inerte presente na solução faz com que no ponto de equivalência, os coeficientes de atividade dos íons na solução diminuam, aumentando assim a solubilidade do precipitado. Conseqüentemente, a reação

de titulação é, efetivamente, menos completa e o ponto final menos nítido do que indicam os cálculos. O efeito do eletrólito inerte é, obviamente, mais acentuado nas reações de precipitação que envolvem íons multivalentes, isto é, com carga maior do que +1.

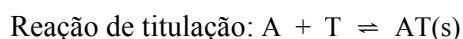
b) Baixas velocidades de algumas reações podem interferir em muitas reações de precipitação.

c) Uma curva de titulação de precipitação obtida na prática pode desviar-se consideravelmente da curva ideal em virtude de fenômenos de co-precipitação determinados por adsorção e oclusão.

3. Indicadores utilizados nas titulações de precipitação (Métodos

Argentimétricos)

Os indicadores usados nas titulações de precipitação reagem seletivamente com o titulante para formar compostos coloridos. O titulado A reage com o titulante T formando o composto AT, pouco solúvel.



O indicador In também pode reagir com o titulante T formando a espécie InT.



Neste caso, o titulado e o indicador podem ser vistos como competidores.

O titulado reage preferencialmente ao titulante. É bom lembrar que a reação entre o titulante e o titulado é a reação principal, portanto a constante de equilíbrio dessa reação é maior do que a da reação entre o indicador e o titulante.

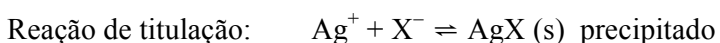
Para que o erro da titulação seja pequeno é necessário que a reação do indicador produza uma mudança de cor apreciável com um consumo negligenciável do titulante.

4. Métodos volumétricos de precipitação

4.1 Método de Mohr (Formação de precipitado colorido)

O método de Mohr foi desenvolvido para a determinação de íons cloreto e brometo em soluções neutras e de cianeto em soluções ligeiramente alcalinas, usando como titulante uma solução padrão de nitrato de prata, AgNO_3 , e como indicador uma solução de cromato de potássio, K_2CrO_4 . O ponto final é assinalado pela formação de cromato de prata, Ag_2CrO_4 , que é um precipitado vermelho-tijolo.

As equações das reações dessa titulação podem ser representadas por:



Reação do indicador: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ precipitado vermelho

Como visto em Fundamentos de Química Analítica, quando a solubilidade de um dado composto é menor em comparação a outro composto, o composto de solubilidade menor precipita primeiro. Considerando os precipitados, cloreto de prata, AgCl e cromato de prata, Ag_2CrO_4 , calculando as solubilidades do AgCl e do Ag_2CrO_4 , pelos seus produtos de solubilidade encontramos: AgCl ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$, solubilidade igual à $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$, solubilidade igual à $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Observamos que a solubilidade do cromato de prata é cerca de 5 vezes maior do que a do cloreto de prata, logo, o cloreto de prata precipita primeiro. Imediatamente, após a precipitação do AgCl inicia-se a precipitação do cromato de prata.

Conhecendo a concentração dos íons prata no ponto de equivalência, a concentração dos íons cromato necessária para se iniciar a precipitação do cromato de prata pode ser calculada. Sabemos que no ponto de equivalência, PE,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{ps}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{PE}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, a concentração de íons cromato necessária para precipitar o cromato de prata no ponto de equivalência é:

$$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$1,1 \times 10^{-12} = (1,34 \times 10^{-5})^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Na prática, a concentração dos íons cromato, CrO_4^{2-} , tem que ser um pouco mais baixa do que a calculada. A concentração utilizada é de aproximadamente $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Essa concentração é empregada devido a coloração amarela das soluções mais concentradas de cromato, que dificulta a visualização do ponto final. Como a concentração dos íons cromato, na prática, é mais baixa do que a necessária para precipitar o Ag_2CrO_4 , para que essa precipitação ocorra, devemos requerer uma maior concentração dos íons prata (mais titulante) para iniciar a precipitação. Então, o cromato de prata começará a precipitar quando:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{ps}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

Observamos que para ocorrer a precipitação de Ag_2CrO_4 precisamos de uma concentração de íons prata de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Este valor é maior do que o valor calculado para os íons prata no ponto de equivalência, que é de $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Portanto será necessário um consumo adicional de prata, que levará a um erro de titulação.

Isto mostra que o ponto de equivalência é ultrapassado ainda mais para formar cromato de prata em quantidade suficiente para tornar a mudança de coloração perceptível.

O método de Mohr tem uma limitação intrínseca que é a necessidade do controle cuidadoso do pH da solução, que deve ficar entre 6,5 e 10,5. Em soluções ácidas, isto é, quando pH é inferior a 6,5, o cromato de prata torna-se excessivamente solúvel, devido à reação



Podemos notar que, com a formação do íon dicromato $Cr_2O_7^{2-}$, teremos como produto da reação com a prata o dicromato de prata que não é o precipitado esperado. O dicromato de prata, $Ag_2Cr_2O_7$, é consideravelmente mais solúvel do que o cromato de prata, o que aumenta o erro do indicador, isto é, precisaremos de mais Ag^+ para precipitar o $Ag_2Cr_2O_7$. Por outro lado, quando o pH é superior a 10,5, os íons prata podem reagir com os íons hidróxidos, OH^- , ao invés do íon cloreto, formando o hidróxido de prata ou o óxido de prata, ambos compostos insolúveis em água. Logo, a reação principal dos íons Ag^+ com Cl^- não é completa, pois a quantidade de prata diminui com a reação paralela que ocorreu entre a prata e os íons hidróxido.



Outro cuidado que se deve ter com o método de Mohr são as interferências proporcionadas pelos cátions dos metais de transição. Esses metais de transição formam hidróxidos insolúveis ou sais básicos em meio neutro ou em soluções alcalinas, que tendem a co-precipitar os íons cloreto e brometo. Além disso, alguns hidróxidos, como sabemos, são bastante coloridos, como o $Fe(OH)_3$, e mascaram a cor do indicador. Os íons chumbo e bário não devem estar presentes por formarem cromatos pouco solúveis.

Como devemos trabalhar entre pH 6,5 a 10, é bom lembrar que ânions como fosfato, arseniato, carbonato e oxalato interferem por formarem sais pouco solúveis com a prata em soluções neutras ou alcalinas. Se essas espécies estiverem presentes em quantidades apreciáveis, inicialmente elas devem ser separadas da amostra ou deve ser usado algum outro método alternativo.

4.2 Método de Volhard (Formação de um complexo colorido)

O método de Volhard é usado para a determinação direta ou indireta de íons que precipitam com a prata, em meio ácido, com uma solução padrão de tiocianato e o íon ferro (III), Fe^{3+} como indicador. Os íons Fe^{3+} produzem uma coloração vermelha na solução com o primeiro excesso de tiocianato.

As equações das reações dessa titulação podem ser representadas por:

Reação de titulação: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN (s)}$ precipitado branco

Reação do indicador: $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fé(SCN)}_3$ complexo solúvel vermelho

O íon Fe^{3+} é um indicador extremamente sensível para o íon SCN^- . Na prática usamos soluções de íons Fe^{3+} em concentrações entre 0,005 a 1,5 mol L^{-1} . Concentrações maiores que 2,0 mol L^{-1} devem ser evitadas porque os íons Fe^{3+} dão à solução uma coloração amarelada, que mascara a mudança de cor do indicador.

A principal vantagem do método de Volhard é ser feito em meio ácido, necessário para evitar a hidrólise do íon Fe^{3+} . Logo, os íons que interferem em pH mais elevados podem estar presentes na solução, como por exemplo os fosfatos, os carbonatos que estão protonados em meio ácido e portanto, deixam de ser interferentes.

4.2.1 Método de Volhard direto:

A aplicação mais comum do método de Volhard direto é a padronização de solução de tiocianato de potássio com solução padronizada de nitrato de prata, em meio ácido.

Reação de titulação: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN(s)}$ precipitado branco $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$

Reação do indicador: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe(SCN)}_3$ complexo solúvel vermelho $K_f = 138$

As condições de titulação devem ser tais que a prata seja quantitativamente precipitada como tiocianato de prata branco antes que a coloração do complexo vermelho seja perceptível.

Sabendo que a concentração dos íons prata é igual a dos íons tiocianato no ponto de equivalência, podemos calcular a concentração dos íons tiocianato necessária para se iniciar a precipitação do tiocianato de prata. Logo no ponto de equivalência, temos

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{K_{ps}}$$

$$[\text{SCN}^-]_{PE} = \sqrt{1,1 \times 10^{-12}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

No método de Volhard o indicador usado é uma solução de Fe^{3+} . Na prática, a concentração dos íons Fe^{3+} no ponto final tem que ser de, aproximadamente, $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, isto é devido a coloração amarela das soluções mais concentradas de Fe^{3+} que dificulta a visualização do fim da titulação. Além disso, na prática foi verificado que a concentração mínima de tiocianato de ferro(III) necessária para uma mudança de coloração bem definida corresponde a, aproximadamente, $6,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Refazendo os cálculos para o valor de tiocianato, utilizando os valores experimentais para a solução de Fe^{3+} e de $Fe(SCN)_3$, encontramos:

$$[SCN^-] = \frac{[Fe(SCN)_3]}{[Fe^{3+}]K_f} = \frac{6,4 \times 10^{-6}}{2 \times 10^{-2} \times 138} = 2,3 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

Observamos que para ocorrer a formação do complexo solúvel $Fe(SCN)_3$, que sinaliza o ponto final dessa titulação, precisamos de uma concentração de íons tiocianato de $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Este valor é maior do que o valor calculado para os íons tiocianato no ponto de equivalência, que é de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Portanto será necessário um consumo adicional de tiocianato, para a formação do complexo de ferro(III), que levará a um erro de titulação.

4.2.2 Método de Volhard indireto:

A principal aplicação do método de Volhard é a determinação indireta de íons haletos (Cl^- , Br^- e I^-), uma vez que a titulação pode ser feita em solução fortemente ácida. Nessa titulação, um excesso de solução padrão de nitrato de prata é adicionado ao titulado (haletos) e a quantidade que não reagiu com esses haletos (Cl^- , Br^- e I^-) é contra-titulada com solução padrão de tiocianato. Os íons ferro(III) são usados como indicador e o ponto final é assinalado pelo aparecimento da cor vermelha do complexo $FeSCN^{2+}$.

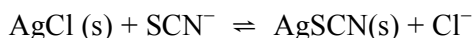
Reação do analito: $Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX (s)$ precipitado

Reação de titulação: $Ag^+_{residual} + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s)$ precipitado branco

Reação do indicador: $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$ complexo solúvel vermelho

Um exemplo que foi discutido na prática é a utilização do método de Volhard indireto para determinar cloreto, Cl^- , em meio ácido, onde um excesso de íons Ag^+ é adicionado. Inicialmente, os íons prata reagem com o Cl^- presente, a prata residual é titulada com SCN^- , usando o Fe^{3+} como indicador. Porém um problema ocorre nessa determinação, pois o cloreto de prata é mais solúvel do

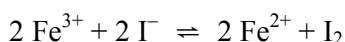
que o tiocianato de prata, como já vimos. O cloreto de prata formado pode ter sua solubilidade reduzida quando o excesso de íons Ag^+ é titulado com uma solução de SCN^- , ocasionando a seguinte reação indesejada,



Assim mais tiocianato terá que ser adicionado na titulação de excesso de Ag^+ com SCN^- , levando a um erro muito grande na determinação. Podemos evitar esse problema de duas maneiras:

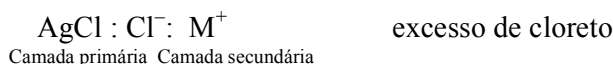
- 1- Removendo o AgCl mediante filtração. Essa técnica é eficiente, mas bastante demorada.
- 2- Adicionando uma pequena porção de nitrobenzeno antes de efetuar a titulação com o tiocianato, a fim de revestir as partículas do precipitado e, assim, evitar a ação dissolvente do tiocianato sobre o cloreto de prata.

Na determinação indireta dos íons Br^- e I^- pelo método de Volhard não há necessidade de se isolar os haletos de prata, pois tanto o AgBr como o AgI são menos solúveis do que o AgSCN . É bom ressaltar que na determinação do iodeto, o íon Fe^{3+} só deve ser adicionado após a precipitação do AgI para evitar a oxidação do íon iodeto pelo Fe^{3+} . O íon Fe^{3+} não tem ação sobre o iodeto de prata.

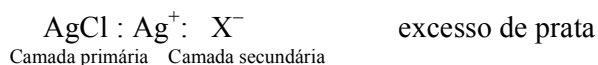


4.3 Método de Fajans (Uso de indicadores de adsorção)

O método de Fajans utiliza indicadores de adsorção para sinalizar o ponto final da titulação. O que são os indicadores de adsorção? São corantes orgânicos, ácidos ou bases fracas (aniônicos ou catiônicos, respectivamente), que acusam o ponto final através de uma mudança de coloração sobre o precipitado. A mudança de coloração se deve à adsorção ou à dessorção do corante como consequência de uma modificação da dupla camada elétrica em torno das partículas do precipitado na passagem do ponto de equivalência; assim, o aparecimento ou o desaparecimento de uma coloração sobre o precipitado servem para sinalizar o ponto final. Na aplicação desses indicadores à argentimetria é preciso considerar que a sensibilidade do haleto de prata à luz é aumentada pelos corantes. Em vista disso, a titulação deve ser efetuada rapidamente e sob a luz difusa. Vamos exemplificar esse ponto, considerando-se a titulação direta de íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata. Antes do ponto de equivalência, apesar da formação do precipitado de AgCl , temos um excesso de Cl^- . Partículas coloidais de AgCl são carregadas negativamente devido à adsorção dos íons Cl^- existentes na solução.



Os íons Cl^- adsorvidos formam uma camada primária, tornando as partículas coloidais negativamente carregadas. Essas partículas atraem os íons positivos da solução para formar uma segunda camada, mais fracamente ligada. Imediatamente após o ponto de equivalência, o excesso de íons Ag^+ desloca os íons Cl^- da camada primária e as partículas se tornam positivamente carregadas.



Os ânions da solução são atraídos para formar a camada secundária.

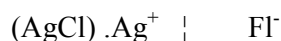
Alguns indicadores de adsorção estão listados no Quadro 2.

Quadro 2: Alguns exemplos de Indicadores de Adsorção

Indicador	Íon titulado	Titulante	Condições
Diclorofluoresceína	Cl^-	Ag^+	pH 4
Fluoresceína	Cl^-	Ag^+	pH 7-8
Eosina	$\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$	Ag^+	pH 2
Torin	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	pH 1,5-3,5
Verde de bromocresol	SCN^-	Ag^+	pH 4-5
Violeta de metila	Ag^+	Cl^-	solução ácida
Rodamina 6 G	Ag^+	Br^-	HNO_3 até 0,3 mol/L
Ortrocromo T	Pb^{2+}	CrO_4^{2-}	solução neutra 0,02 mol/L
Azul de bromofenol	Hg_2^{2+}	Cl^-	solução 0,1 mol/L

Vamos explicar o uso de indicadores de adsorção, utilizando a fluoresceína como exemplo.

A fluoresceína é um ácido orgânico fraco, que pode ser representado como HFl. Antes de iniciarmos a titulação temos apenas uma solução de cloreto, Cl^- . Logo ao adicionarmos a fluoresceína no frasco da titulação, isto é o ânion, Fl^- , este não é adsorvido pelo AgCl coloidal, pois ainda não se formou o precipitado. Ao iniciarmos a titulação, a fluoresceína é adsorvida muito lentamente pelo precipitado que se forma, uma vez que o meio tem íons Cl^- em excesso. Como Fl^- e Cl^- têm cargas iguais, a adsorção é muito pouca. Contudo, no ponto de equivalência e após o ponto de equivalência quando os íons Ag^+ estão em excesso, os íons Fl^- são mais atraídos para a superfície das partículas positivamente carregadas.



O agregado resultante é rosa e a cor é suficientemente intensa para servir como indicador visual.

Alguns fatores devem ser considerados para a escolha do indicador de adsorção apropriado para uma titulação de precipitação, entre eles:

- 1) O precipitado deve separar-se com uma superfície específica relativamente grande (pelo menos uma porção do haleto de prata deve permanecer na forma coloidal), pois o funcionamento dos indicadores de adsorção envolve um fenômeno de superfície.
- 2) A adsorção do indicador deve começar imediatamente antes do ponto de equivalência e aumentar rapidamente no ponto de equivalência. Alguns indicadores são tão fortemente adsorvidos que deslocam o íon primariamente adsorvido bem antes do ponto de equivalência ser alcançado.
- 3) O pH do meio deve ser controlado para garantir uma concentração eficiente do ácido ou da base. A fluoresceína, por exemplo, tem um $K_a \sim 10^{-7}$ e em soluções mais ácidas do que pH 7 a concentração dos íons Fl^- é tão pequena que nenhuma coloração é observada. Portanto, esse indicador só pode ser usado em uma faixa de pH de 7 a 10. Já a diclorofluoresceína tem um $K_a \sim 10^{-4}$ e pode ser usada em soluções com pH variando entre 4 e 10.
- 4) É preferível que o íon do indicador tenha a carga contrária à do íon adicionado como titulante. A adsorção do indicador não ocorrerá até que um excesso do titulante esteja presente.

5. Auto-avaliação

1. Considere a titulação de 20,00 mL de solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com uma solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 .
 - a) Escreva a equação da reação da titulação
 - b) Calcule as concentrações dos íons cloreto e prata após adição de:
 - b.1- 10,00 mL AgNO_3
 - b.2- 20,00 mL AgNO_3
 - b.3- 30,0 mL AgNO_3
2. Descreva resumidamente o Método de Mohr.
3. Descreva resumidamente o Método de Volhard.

Aula 8

Volumetria de oxirredução

Meta

Calcular a variação da concentração das espécies oxidantes e redutoras durante uma titulação entre soluções contendo espécies com propriedades eletroquímicas. Simular as curvas de titulação. Escolher os melhores procedimentos experimentais para as determinações quantitativas das concentrações de espécies oxidantes ou redutoras presentes em uma solução a partir da forma de uma curva de titulação.

Objetivos

Ao final desta aula, para uma titulação entre uma espécie oxidante e uma espécie redutora, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Escrever as equações das reações químicas que ocorrem durante essa titulação.
- ✓ Calcular a concentração das espécies presentes durante a titulação.
- ✓ Construir as curvas de titulação.
- ✓ Identificar o indicador mais apropriado para diferentes tipos de titulação
- ✓ Identificar as melhores condições experimentais para determinações quantitativas entre espécies oxidantes e espécies redutoras por métodos volumétricos.

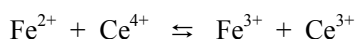
1. Introdução

As titulações de oxidação-redução, ou de oxirredução, ou ainda redox, envolvem reações onde ocorre transferência de elétrons entre as espécies participantes. Devido ao grande número de reações de oxidação-redução que obedecem aos requisitos para serem usadas na análise volumétrica, há um maior número de métodos volumétricos que usam essas reações do que os que usam as reações ácido-base, de precipitação ou de complexação.

As duas semi-reações, para qualquer sistema de titulação oxidação-redução, estão em equilíbrio em todos os pontos após o início da titulação, de modo que o potencial de redução para as

semi-células envolvidas é o mesmo em todos os pontos da titulação. Assim, o “potencial da solução”, ou “potencial de eletrodo” ou E , varia durante o processo da titulação e resulta em um salto de potencial relativamente grande e característico na vizinhança do ponto de equivalência para todas as titulações conduzidas com base na conversão quantitativa.

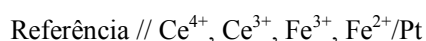
O potencial de eletrodo da solução titulada é determinado pela composição da solução. Uma vez iniciada a titulação, a solução contém os produtos e os reagentes da reação de titulação. Por exemplo, quando ferro(II) é titulado com cério(IV) a reação de titulação pode ser escrita como:



e a solução contém todas as quatro substâncias em concentrações relativas à quantidade de reagente adicionada e à constante de equilíbrio da reação. Podemos ser levados a pensar que a solução tem dois potenciais de eletrodo: um determinado pela semi-reação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e o outro pela semi-reação $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Mas isso não é verdade! Devemos sempre lembrar que a solução alcança o equilíbrio após cada adição do titulante e os potenciais de eletrodo determinados pelas duas semi-reações são iguais. Isto é, a solução tem apenas um potencial:

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Fe}} = E_{\text{solução}}$$

O potencial de eletrodo da solução pode ser determinado experimentalmente pela medida da voltagem de uma célula galvânica na qual uma semi-célula é uma referência e a outra semi-célula é a solução a ser titulada. A célula para a titulação de ferro(II) pode ser representada como:



e a voltagem da célula dada por:

$$\Delta E_{\text{célula}} = E_{\text{solução}} - E_{\text{referência}}$$

Se o eletrodo de referência é o eletrodo padrão de hidrogênio, o potencial da célula é o potencial de eletrodo da solução. Se for usado um eletrodo de referência diferente, o seu potencial deve ser adicionado ao potencial da célula para se obter o potencial de eletrodo da solução:

$$E_{\text{solução}} = \Delta E_{\text{célula}} + E_{\text{referência}}$$

2. Curvas de Titulação

O potencial de eletrodo da solução é uma função logarítmica da concentração dos reagentes e dos produtos da titulação (Equação de Nernst). Além disso, a maioria dos indicadores usados nas

titulações de oxidação-redução é mais sensível às variações no potencial de eletrodo da solução de titulação do que às variações na concentração de um reagente ou produto específico. Por essa razão é comum construir as curvas de titulação colocando nos eixos potencial de eletrodo x volume de titulante adicionado.

As reações de titulação de oxidação-redução podem, em geral, ser classificadas em dois grupos principais, com três importantes sub-grupos em cada um deles.

Grupo 1: Titulações onde H_3O^+ e OH^- não participam diretamente da reação de oxidação-redução

Sub-grupo 1: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

Existe uma relação equimolar entre o reagente e o produto para ambas as semi-reações do oxidante e do redutor. Isto implica que, para uma dada concentração de H_3O^+ , o valor do potencial da solução no ponto de equivalência da titulação é geralmente independente das concentrações iniciais das soluções do reagente e/ou do titulante e que a curva potencial x volume do titulante será idêntica para titulações de soluções 1 mol/L, 0,1 mol/L, 0,05 mol/L, etc. do reagente e do titulante. Variações na concentração de H_3O^+ da solução resultarão, por efeitos diversos no valor de E^{of} (potencial formal) de cada uma das semi-reações, na variação no valor do potencial da solução em todos os pontos da titulação; mas para as titulações mais comuns essa variação não é significativa com relação ao tamanho do ΔE em torno do ponto de equivalência. Em geral, então, o potencial da solução será independente tanto da concentração de H_3O^+ como das concentrações iniciais do reagente e/ou do titulante.

Como existe uma relação equimolar entre a espécie oxidante e a espécie redutora a curva de titulação será simétrica em torno do ponto de equivalência.

Sub-grupo 2: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

Existe uma relação equimolar entre o reagente e o produto para ambas as semi-reações do oxidante e do redutor. Assim, o potencial da solução será independente tanto da concentração de H_3O^+ como das concentrações iniciais do reagente e/ou do titulante.

No entanto, neste caso não existe uma relação equimolar entre as substâncias oxidantes e redutoras. Isso implica que a curva de titulação não será simétrica em torno do ponto de equivalência.

Sub-grupo 3: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

Não existe uma relação equimolar entre o reagente e o produto para ambas as semi-reações do oxidante e do redutor. Assim, embora o potencial da solução seja independente da concentração de H_3O^+ ele será dependente das concentrações iniciais do reagente e/ou do titulante.

Neste caso também não existe uma relação equimolar entre as substâncias oxidantes e redutoras. Isso implica, novamente, que a curva de titulação não será simétrica em torno do ponto de equivalência.

Grupo 2: Titulações onde H_3O^+ e OH^- participam diretamente da reação de oxidação-redução

Sub-grupo 1: $\text{Fe}^{2+} + \text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{VO}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O}$

Existe uma relação equimolar entre o reagente e o produto para ambas as semi-reações do oxidante e do redutor. Isto implica que, para uma dada concentração de H_3O^+ , o valor do potencial da solução no ponto de equivalência da titulação é geralmente independente das concentrações iniciais das soluções do reagente e/ou do titulante e que a curva potencial x volume do titulante será idêntica para titulações de soluções 1 mol/L, 0,1 mol/L, 0,05 mol/L, etc. do reagente e do titulante.

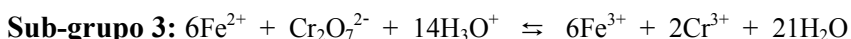
Uma vez que a extensão da reação de oxidação-redução depende da concentração de H_3O^+ , o valor do potencial da solução em todos os pontos da titulação será dependente dessa concentração. Para todas as titulações desse tipo haverá um valor crítico da concentração de H_3O^+ abaixo do qual a reação principal não se completa no ponto de equivalência.

Como existe uma relação equimolar entre a espécie oxidante e a espécie redutora a curva de titulação será simétrica em torno do ponto de equivalência.

Sub-grupo 2: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$

Existe uma relação equimolar entre o reagente e o produto para ambas as semi-reações do oxidante e do redutor. Para uma dada concentração de H_3O^+ , o valor do potencial da solução no ponto de equivalência da titulação é geralmente independente das concentrações iniciais das soluções do reagente e/ou do titulante. Novamente o valor do potencial da solução em todos os pontos da titulação será dependente da concentração de H_3O^+ e haverá um valor crítico da concentração de H_3O^+ abaixo do qual a reação principal não se completa no ponto de equivalência.

Como existe uma relação não equimolar entre a espécie oxidante e a espécie redutora a curva de titulação será assimétrica em torno do ponto de equivalência.



Não existe uma relação equimolar entre o reagente e o produto para ambas as semi-reações do oxidante e do redutor. Assim, para uma dada concentração de H_3O^+ , o valor do potencial da solução no ponto de equivalência da titulação é dependente das concentrações iniciais das soluções do reagente e/ou do titulante. Novamente o valor do potencial da solução em todos os pontos da titulação será dependente da concentração de H_3O^+ e haverá um valor crítico da concentração de H_3O^+ abaixo do qual a reação principal não se completa no ponto de equivalência.

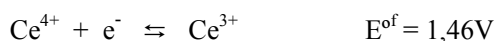
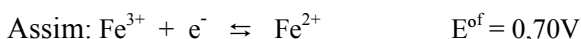
Como existe uma relação não equimolar entre a espécie oxidante e a espécie redutora a curva de titulação será assimétrica em torno do ponto de equivalência.

2.1 - Cálculo dos potenciais de eletrodo para titulações onde H_3O^+ e OH^- não participam diretamente da reação de oxidação-redução (Grupo 1)

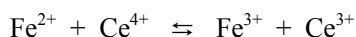
2.1.1 - Titulação de ferro(II) com cério(IV) (Sub-grupo 1)

Considere a titulação de 25,00 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de ferro(II) com solução 0,1000 mol L⁻¹ de cério(IV) em um meio 0,5 mol L⁻¹ em H_2SO_4 .

O meio ácido é necessário para prevenir a hidrólise tanto dos reagentes como dos produtos, de maneira que a concentração de H_3O^+ afeta os valores de $E^{\text{of}}_{\text{ox/red}}$, mas não participa diretamente da reação.



A reação de titulação é:



e a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

Essa constante de equilíbrio pode ser determinada a partir dos valores de E^{of} :

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n\Delta E^{\circ}}{0,0592} = \frac{1(1,46 - 0,70)}{0,0592} = 12,84$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{12,84} = 6,9 \times 10^{12}$$

Como os valores das constantes de equilíbrio para as reações de oxirredução não são tabelados, devemos calcular concentração da espécie titulada no ponto de equivalência, para avaliarmos se a reação foi quantitativa ou não.

No ponto de equivalência dessa titulação temos que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

Então:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = 6,9 \times 10^{12}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 2,6 \times 10^6$$

Assim, no ponto de equivalência, para uma concentração dos reagentes de $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, tem-se:

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2,6 \times 10^6 [\text{Fe}^{2+}]$$

de modo que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

E isso representa a conversão quantitativa de Fe^{2+} em Fe^{3+} no ponto de equivalência dessa titulação.

A equação usada para calcular o potencial de eletrodo depende da composição da solução, que varia à medida que a titulação ocorre. Para obtermos a curva, a titulação pode ser dividida em quatro regiões:

Região	Principais constituintes	Comentários
1. Antes da adição do titulante	Fe^{2+}	?
2. Antes do ponto de equivalência	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	Semi-reação do Fe
3. No ponto de equivalência	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	Equação do PE
4. Após o ponto de equivalência	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$	Semi-reação do Ce

Região 1: Antes da adição do titulante

A solução original contém apenas o íon ferro(II) na concentração especificada (C_a). Então:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$E_{\text{solução}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Como o valor da $[\text{Fe}^{3+}]$ não é precisamente conhecido, ele depende, basicamente, do método de preparação da solução de Fe^{2+} e da extensão da oxidação do Fe^{2+} pelo ar, é comum considerar como indefinido o potencial da solução nesse ponto da titulação.

Região 2: Antes do ponto de equivalência

Como a estequiometria da reação é 1:1 e a constante de equilíbrio é grande, a adição de qualquer quantidade de matéria de Ce^{4+} reage com uma quantidade de matéria igual de Fe^{2+} .

quantidade de matéria de Fe^{2+} inicial – quantidade de matéria de Ce^{4+} adicionada (= quantidade de matéria de Fe^{2+} que reagiu) = quantidade de matéria de Fe^{2+} restante

quantidade de matéria de Fe^{2+} que reagiu = quantidade de matéria de Fe^{3+} formada

quantidade de matéria de Ce^{4+} adicionada = quantidade de matéria de Ce^{3+} formada

O cálculo do potencial da solução pode ser feito usando a equação de Nernst para qualquer um dos pares redox, considerando que o sistema está em equilíbrio e que ambos os pares têm o mesmo potencial. A escolha vai recair naquele par cujas concentrações sejam mais facilmente conhecidas. Neste caso, deverá ser usada a semi-reação do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$$

$$E_{\text{solução}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

As concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} podem ser encontradas dividindo a quantidade de matéria de cada íon pelo volume da solução:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{Fe}^{2+} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\text{Fe}^{3+} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

Região 3: No ponto de equivalência

Uma quantidade estequiométrica do titulante foi adicionada e os principais constituintes da solução são os produtos da reação, Fe^{3+} e Ce^{3+} . A única fonte de Fe^{2+} e Ce^{4+} é a reação inversa, que acontece em uma extensão muito pequena, já que a constante de equilíbrio é grande.

Considerando a reação de titulação podemos afirmar que no ponto de equivalência

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] \text{ e } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

Os valores dessas concentrações não estão imediatamente disponíveis para resolver a equação de Nernst para nenhuma das duas semi-reações independentemente, mas as equações podem ser resolvidas simultaneamente para se obter o potencial de eletrodo.

As equações de Nernst para as semi-reações do analito e do titulante são:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Somando as duas equações

$$E_{\text{Fe}} + E_{\text{Ce}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + E_{\text{Ce}}^{\text{of}} - 0,0592 \left(\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \times \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right)$$

Substituindo as igualdades do ponto de equivalência, o termo logarítmico se converte na unidade e desaparece da equação.

Como:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Ce}} = E_{\text{solução}}$$

Então:

$$2E_{\text{solução}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + E_{\text{Ce}}^{\text{of}}$$

$$E_{\text{solução}} = \frac{E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + E_{\text{Ce}}^{\text{of}}}{2}$$

Região 4: Após o ponto de equivalência

A solução contém ambos os produtos da reação mais excesso de solução de Ce^{4+} .

quantidade de matéria de Ce^{4+} adicionada – quantidade de matéria de Fe^{2+} inicial (=quantidade de matéria de Ce^{4+} que reagiu) = quantidade de matéria de Ce^{4+} em excesso

quantidade de matéria de Ce^{3+} formada = quantidade de matéria de Ce^{4+} que reagiu

Uma vez que as concentrações de Ce^{4+} e de Ce^{3+} são facilmente calculadas, será usada a equação de Nernst do par Ce^{4+}/Ce^{3+} para o cálculo do potencial da solução.



$$E_{Ce} = E_{Ce}^{of} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Onde:

$$[Ce^{4+}] \approx C_{Ce^{4+}} = \frac{Ce^{4+} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

$$[Ce^{3+}] \approx C_{Ce^{3+}} = \frac{Ce^{3+} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

A curva calculada para a titulação de Fe^{2+} com Ce^{3+} é mostrada na figura 1.

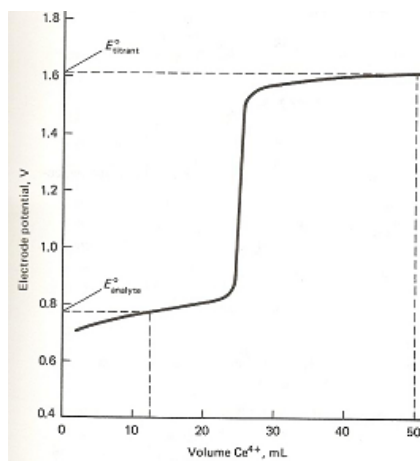


Figura 1: Curva para a titulação de 25,00 mL de solução 0,1000 mol/L de Fe^{2+} com solução 0,1000mol/L de Ce^{4+}

A parte da curva antes do ponto de equivalência foi calculada usando a equação de Nernst para o par Fe^{3+}/Fe^{2+} . Quando a titulação estiver 50% completa, metade da quantidade inicial de Fe^{2+} se converteu em Fe^{3+} , tornando a concentração dos dois íons iguais. Neste ponto da titulação o potencial da solução é igual ao potencial formal de eletrodo para o ferro:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Como $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$, então:

$$E_{\text{Fe}} = 0,70 - 0,0592 \log 1$$

$$E_{\text{Fe}} = 0,70 \text{ V}$$

Este ponto está mostrado na figura 1 pela primeira linha tracejada.

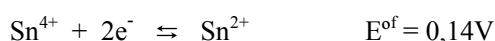
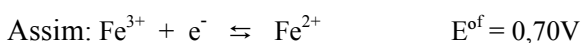
A parte da curva depois do ponto de equivalência foi calculada usando a equação de Nernst para o par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Quando o volume adicionado da solução de Ce^{4+} corresponder ao dobro do volume do ponto de equivalência (200% da titulação), a concentração do excesso de Ce^{4+} é igual a concentração de Ce^{3+} produzido na titulação, e o potencial da solução é igual ao potencial formal de eletrodo para o cério. Este ponto está mostrado na figura 1 pela segunda linha tracejada

A curva de titulação é simétrica em torno do ponto de equivalência porque a estequiometria da reação de titulação é 1:1.

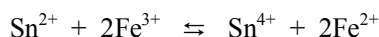
2.1.2 - Titulação de estanho(II) com ferro(III) (Sub-grupo 2)

Considere a titulação de 25,00 mL de solução $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ de estanho(II) com solução $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ de ferro(III) em um meio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 .

O meio ácido novamente é necessário para prevenir a hidrólise tanto dos reagentes como dos produtos, de maneira que a concentração de H_3O^+ afeta os valores de $E^{\text{of}}_{\text{ox/red}}$, mas não participa diretamente da reação.



A reação de titulação é:



e a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

Essa constante de equilíbrio pode ser determinada a partir dos valores de E^{of} :

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n\Delta E^0}{0,0592} = \frac{2(0,70 - 0,14)}{0,0592} = 18,92$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{18,92} = 8,3 \times 10^{18}$$

No ponto de equivalência dessa titulação tem-se que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$$

Então:

$$K_{\text{eq}} = \frac{2[\text{Sn}^{4+}]^3}{2[\text{Sn}^{2+}]^3} = 8,3 \times 10^{18}$$

$$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 2,0 \times 10^6$$

Assim, no ponto de equivalência tem-se:

$$[\text{Sn}^{2+}] + [\text{Sn}^{4+}] = 0,0250 \text{ mol/L}$$

de modo que:

$$[\text{Sn}^{2+}] = 1,3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

E isso representa a conversão quantitativa de Sn^{2+} em Sn^{4+} no ponto de equivalência dessa titulação.

A equação usada para calcular o potencial de eletrodo depende da composição da solução, que varia à medida que a titulação ocorre. Para se obter a curva, a titulação pode ser dividida em quatro regiões:

Região	Principais constituintes	Comentários
1. Antes da adição do titulante	Sn^{2+}	?
2. Antes do ponto de equivalência	$\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$	Semi-reação do Sn
3. No ponto de equivalência	$\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$	Equação do PE
4. Após o ponto de equivalência	$\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$	Semi-reação do Fe

Região 1: Antes da adição do titulante

A solução original contém apenas o íon estanho(II) na concentração especificada (C_a). Então:

$$[\text{Sn}^{2+}] = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$$

$$E_{\text{solução}} = E_{\text{Sn}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

Como o valor da $[\text{Sn}^{4+}]$ não é precisamente conhecido o potencial da solução nesse ponto da titulação é indefinido.

Região 2: Antes do ponto de equivalência

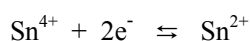
Como a estequiometria da reação é 1:2 e a constante de equilíbrio é grande, metade de qualquer quantidade de matéria de Fe^{3+} adicionada reage com uma quantidade de matéria de Sn^{2+} .

quantidade de matéria de Sn^{2+} inicial $-1/2 \times$ quantidade de matéria de Fe^{3+} adicionada (= quantidade de matéria de Sn^{2+} que reagiu) = quantidade de matéria de Sn^{2+} restante

quantidade de matéria de Sn^{2+} que reagiu = quantidade de matéria de Sn^{4+} formada

quantidade de matéria de Fe^{2+} formada = quantidade de matéria de Fe^{3+} adicionada

O cálculo do potencial da solução será feito usando a semi-reação do par $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.



$$E_{\text{solução}} = E_{\text{Sn}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

A concentração analítica de Sn^{2+} e Sn^{4+} pode ser encontrada dividindo a quantidade de matéria de cada íon pelo volume da solução:

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{\text{Sn}^{2+} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{\text{Sn}^{4+} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

Região 3: No ponto de equivalência

Os principais constituintes da solução são os produtos da reação, Fe^{2+} e Sn^{4+} . A única fonte de Fe^{3+} e Sn^{2+} é a reação inversa, que acontece em uma extensão muito pequena.

Considerando a reação de titulação podemos afirmar que no ponto de equivalência

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Sn}^{4+}] \text{ e } [\text{Fe}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$$

Os valores dessas concentrações não estão imediatamente disponíveis para resolver a equação de Nernst para nenhuma das duas semi-reações independentemente, mas as equações podem ser resolvidas simultaneamente para se obter o potencial de eletrodo.

As equações de Nernst para as semi-reações do analito e do titulante são:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Sn}} = E_{\text{Sn}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

Somando as duas equações

$$E_{\text{Fe}} + 2E_{\text{Sn}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + 2E_{\text{Sn}}^{\text{of}} - 0,0592 \log \left(\frac{2[\text{Sn}^{4+}]}{2[\text{Sn}^{2+}]} \times \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \right)$$

Substituindo as igualdades do ponto de equivalência, o termo logarítmico se converte na unidade e desaparece da equação.

Como:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Sn}} = E_{\text{solução}}$$

Então:

$$3E_{\text{solução}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + 2E_{\text{Sn}}^{\text{of}}$$

$$E_{\text{solução}} = \frac{E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + 2E_{\text{Sn}}^{\text{of}}}{3}$$

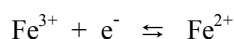
Região 4: Após o ponto de equivalência

A solução contém ambos os produtos da reação mais excesso de solução de Fe^{3+} .

quantidade de matéria de Fe^{3+} em excesso = a quantidade de matéria que corresponde à diferença entre o volume total adicionado e o volume consumido até o ponto de equivalência

quantidade de matéria de Fe^{2+} formada = quantidade de matéria de Fe^{3+} adicionada

Uma vez que as concentrações de Fe^{2+} e de Fe^{3+} são facilmente calculadas, será usada a equação de Nernst do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para o cálculo do potencial da solução.



$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Onde:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{Fe}^{2+} (\text{mmol})}{\text{mL}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\text{Fe}^{3+} (\text{mmol})}{\text{mL}}$$

A curva calculada para a titulação de Fe^{2+} com Sn^{2+} é mostrada na figura 2.

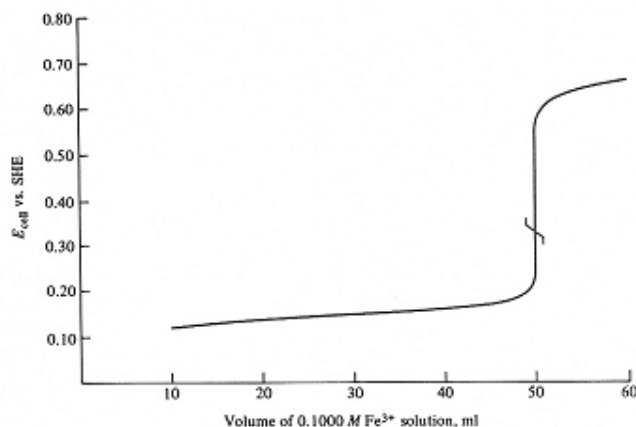


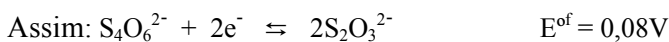
Figura 2: Curva para a titulação de 50,00 mL de solução 0,0500 mol/L de Sn^{2+} com solução 0,1000 mol L⁻¹ de Fe^{3+}

A curva é assimétrica em torno do ponto de equivalência, pois há uma relação não equimolar entre as espécies oxidantes e redutoras.

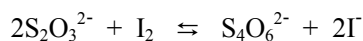
2.1.3 - Titulação de iodo com tiosulfato (Sub-grupo 3)

Considere a titulação de 25,00 mL de solução 0,0500 mol L⁻¹ de iodo, contendo o íon iodeto em solução levemente ácida, com solução 0,1000 mol L⁻¹ de tiosulfato de sódio.

Embora o iodo esteja presente na solução na forma do íon triiodeto, I_3^- , no momento, vamos considerar que a solução contenha apenas o iodo.



A reação de titulação é:



e a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{I}^-]^2 [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{I}_2] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

Essa constante de equilíbrio pode ser determinada a partir dos valores de E^{of} :

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n\Delta E^{\text{of}}}{0,0592} = \frac{2(0,54 - 0,08)}{0,0592} = 15,41$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{15,41} = 2,6 \times 10^{15}$$

No ponto de equivalência dessa titulação tem-se que:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2[\text{I}_2]$$

$$2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = [\text{I}^-]$$

Então:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{I}^-]^2 \times 1/2 [\text{I}^-]}{[\text{I}_2] \times 4 [\text{I}_2]^2} = \frac{[\text{I}^-]^3}{8 [\text{I}_2]^3}$$

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{I}_2]} = 2 \times \sqrt[3]{2,6 \times 10^{15}} = 2,75 \times 10^5$$

Assim, no ponto de equivalência tem-se:

$$[\text{I}^-] + 2[\text{I}_2] = 0,0250 \text{ mol/L}$$

de modo que:

$$[\text{I}_2] = 9,1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

E isso representa a conversão quantitativa de I_2 em I^- no ponto de equivalência dessa titulação.

A equação usada para calcular o potencial de eletrodo depende da composição da solução, que varia à medida que a titulação ocorre. Para se obter a curva, a titulação pode ser dividida em quatro regiões:

Região	Principais constituintes	Comentários
1. Antes da adição do titulante	I_2	?
2. Antes do ponto de equivalência	$\text{I}_2 + \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Semi-reação do I_2
3. No ponto de equivalência	$\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Equação do PE
4. Após o ponto de equivalência	$\text{I}_2 + \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Semi-reação do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Região 1: Antes da adição do titulante

A solução original contém apenas o iodo na concentração molar especificada (C_a). Então:

$$[I_2] = 0,0500 \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{solução}} = E_{\text{iodo}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]}$$

Como o valor da $[I^-]$ não é precisamente conhecido o potencial da solução nesse ponto da titulação é indefinido.

Região 2: Antes do ponto de equivalência

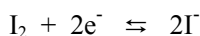
Como a estequiometria da reação é 1:2 e a constante de equilíbrio é grande, metade de qualquer quantidade de matéria de $S_2O_3^{2-}$ adicionada reage com uma quantidade de matéria de I_2 .

quantidade de matéria de I_2 inicial $-1/2 \times$ quantidade de matéria de $S_2O_3^{2-}$ adicionada (= quantidade de matéria de I_2 que reagiu) = quantidade de matéria de I_2 restante

$2 \times$ quantidade de matéria de I_2 que reagiu = quantidade de matéria de I^- formada

quantidade de matéria de $S_4O_6^{2-}$ formada $=1/2 \times$ quantidade de matéria de $S_2O_3^{2-}$ adicionada

O cálculo do potencial da solução será feito usando a semi-reação do par I^-/I_2 .



$$E_{\text{solução}} = E_{\text{iodo}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]}$$

A concentração analítica de Sn^{2+} e Sn^{4+} pode ser encontrada dividindo a quantidade de matéria de cada íon pelo volume da solução:

$$[I^-] = \frac{I^- \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

$$[I_2] = \frac{I_2 \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

Região 3: No ponto de equivalência

Os principais constituintes da solução são os produtos da reação, Γ e $S_4O_6^{2-}$. A única fonte de I_2 e $S_2O_3^{2-}$ é a reação inversa, que acontece em uma extensão muito pequena.

Considerando a reação de titulação podemos afirmar que no ponto de equivalência

$$[S_2O_3^{2-}] = 2[I_2] \text{ e } 2[S_4O_6^{2-}] = [I^-]$$

Os valores dessas concentrações não estão imediatamente disponíveis para resolver a equação de Nernst para nenhuma das duas semi-reações independentemente, mas as equações podem ser resolvidas simultaneamente para se obter o potencial de eletrodo.

As equações de Nernst para as semi-reações do analito e do titulante são:

$$E_{\text{iodo}} = E_{\text{iodo}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]}$$

$$E_{\text{tiosulfato}} = E_{\text{tiosulfato}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{[S_4O_6^{2-}]}$$

Somando as duas equações e substituindo as igualdades do ponto de equivalência tem-se:

$$E_{\text{iodo}} + E_{\text{tiosulfato}} = E_{\text{iodo}}^{\text{of}} + E_{\text{tiosulfato}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{[I^-]^2}{[I_2]} \times \frac{4[I_2]^2}{[I^-]^2} \right)$$

$$2E = E_{\text{iodo}}^{\text{of}} + E_{\text{tiosulfato}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log 8[I_2][I^-]$$

Usando novamente o balanço de massa e o valor já calculado da $[I_2]$ no ponto de equivalência, determinamos o valor do potencial da solução no ponto de equivalência.

Região 4: Após o ponto de equivalência

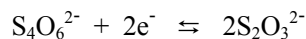
A solução contém ambos os produtos da reação mais excesso de solução de $S_2O_3^{2-}$.

quantidade de matéria de $S_2O_3^{2-}$ em excesso = a quantidade de matéria que corresponde à diferença entre o volume total adicionado e o volume consumido até o ponto de equivalência

quantidade de matéria de Γ formada = 2 x quantidade de matéria de I_2 que reagiu

quantidade de matéria de $S_4O_6^{2-}$ formada = 1/2 x quantidade de matéria de $S_2O_3^{2-}$ que reagiu

Uma vez que as concentrações de $S_2O_3^{2-}$ e de $S_4O_6^{2-}$ são facilmente calculadas, será usada a equação de Nernst do par $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ para o cálculo do potencial da solução.



$$E_{\text{tiosulfato}} = E_{\text{tiosulfato}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{[S_4O_6^{2-}]}$$

Onde:

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{S_2O_3^{2-} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{S_4O_6^{2-} \text{ (mmol)}}{\text{mL}}$$

A curva calculada para a titulação de I_2 com $S_2O_3^{2-}$ é mostrada na figura 3.

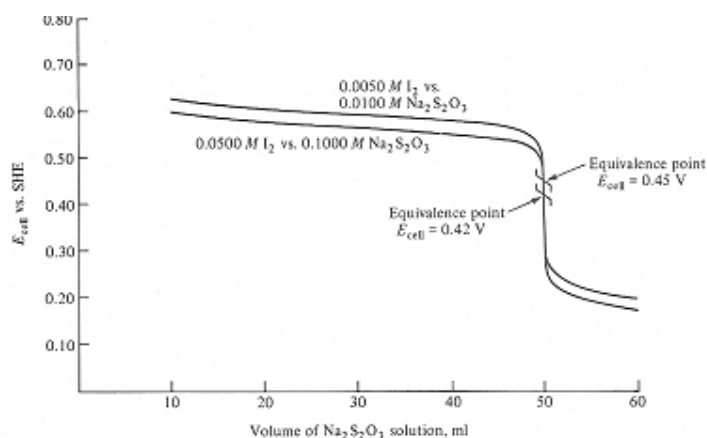


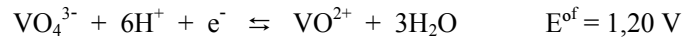
Figura 3: Curva para a titulação de 25,00 mL de solução 0,0500 mol/L de I_2 com solução 0,1000 mol L⁻¹ de $Na_2S_2O_3$

A curva é assimétrica em torno do ponto de equivalência, pois há uma relação não equimolecular entre as espécies oxidantes e redutoras.

2.2 - Cálculo dos potenciais de eletrodo para titulações onde H_3O^+ e OH^- participam diretamente da reação de oxidação-redução (Grupo 2)

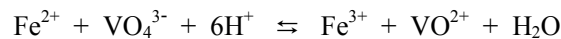
2.2.1 - Titulação de vanadato com ferro(II) (Sub-grupo 1)

Considere a titulação de 25,00mL de solução 0,1000mol/L de vanadato com solução 0,1000 mol L⁻¹ de ferro(II) em um meio 5 mol L⁻¹ em H₂SO₄.



O meio ácido é necessário para garantir a redução do íon vanadato. Sem uma concentração hidrogeniônica suficientemente alta na solução, esta reação e, conseqüentemente, a reação de titulação não ocorreria de forma quantitativa no ponto de equivalência. Assim, além do efeito no potencial formal dos pares, o H₃O⁺ participa diretamente da reação de oxirredução.

A reação de titulação é:



e a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{VO}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{VO}_4^{3-}][\text{H}^{+}]^6}$$

Essa constante de equilíbrio pode ser determinada a partir dos valores de E^{of}:

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n\Delta E^{\text{of}}}{0,0592} = \frac{1(1,20 - 0,70)}{0,0592} = 8,5$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{8,5} = 3,2 \times 10^8$$

Em uma solução 5,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ o valor da [H⁺] pode ser considerado ~ 5 mol L⁻¹. Então:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{VO}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{VO}_4^{3-}]} = 3,2 \times 10^8 \times [\text{H}^{+}]^6 = 3,2 \times 10^8 \times 5^6 = 5 \times 10^{12}$$

No ponto de equivalência dessa titulação tem-se que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{VO}_4^{3-}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{VO}^{2+}]$$

Então:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{VO}^{2+}]^2}{[\text{VO}_4^{3-}]^2} = 5,0 \times 10^{12}$$

$$\frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_4^{3-}]} = 2,2 \times 10^6$$

Assim, no ponto de equivalência, para uma concentração dos reagentes de $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, temos:

$$[\text{VO}^{2+}] + [\text{VO}_4^{3-}] = 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{VO}^{2+}] = 2,2 \times 10^6 [\text{VO}_4^{3-}]$$

de modo que: $[\text{VO}_4^{3-}] = 2,3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

E isso representa a conversão quantitativa de VO_4^{3-} em VO^{2+} no ponto de equivalência dessa titulação.

A equação usada para calcular o potencial de eletrodo depende da composição da solução, que varia à medida que a titulação ocorre. Para obtermos a curva, a titulação pode ser dividida em quatro regiões:

Região	Principais constituintes	Comentários
1. Antes da adição do titulante	VO_4^{3-}	?
2. Antes do ponto de equivalência	$\text{VO}_4^{3-} + \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	Semi-reação do VO_4^{3-}
3. No ponto de equivalência	$\text{Fe}^{3+} + \text{VO}^{2+}$	Equação do PE
4. Após o ponto de equivalência	$\text{VO}_4^{3-} + \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	Semi-reação do Fe

Os cálculos para cada uma das regiões da curva de titulação são feitos de maneira análoga àqueles do grupo 1, sub-grupo 1 (item 2.1.1). Vale ressaltar que as equações de Nernst para cada uma das semi-reações são:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

e

$$E_{\text{vanádio}} = E_{\text{vanádio}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_4^{3-}][\text{H}^+]^6}$$

Portanto, no ponto de equivalência:

$$E_{\text{Fe}} + E_{\text{vanádio}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + E_{\text{vanádio}}^{\text{of}} - 0,0592 \left(\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \times \frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO}_4^{3-}]} \right) - 0,0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^6}$$

Substituindo as igualdades do ponto de equivalência, o termo logarítmico se converte na unidade e desaparece da equação.

Como:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{vanádio}} = E_{\text{solução}}$$

Então:

$$E_{\text{solução}} = \frac{E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + E_{\text{vanádio}}^{\text{of}}}{2} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^6}$$

A curva calculada para a titulação de VO_4^{3-} com Fe^{2+} é mostrada na figura 4.

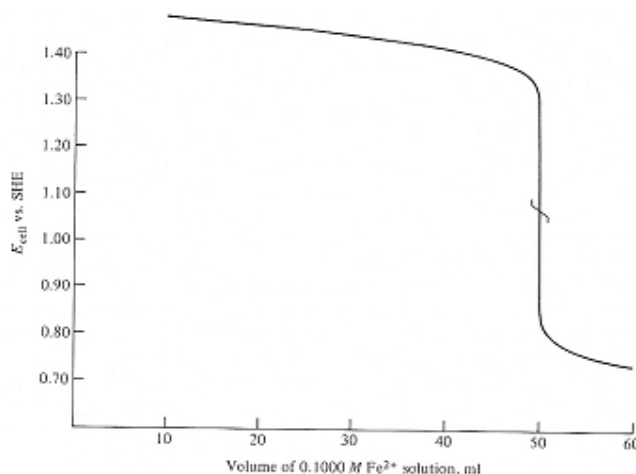
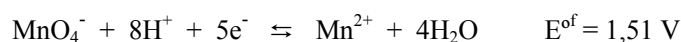


Figura 4: Curva para a titulação de 50,00 mL de solução 0,1000 mol/L de VO_4^{3-} com solução 0,1000 mol L⁻¹ de Fe^{2+}

A curva de titulação é simétrica em torno do ponto de equivalência porque a estequiometria da reação de titulação é 1:1.

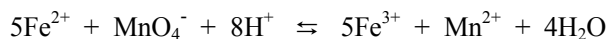
2.2.2 - Titulação de ferro(II) com permanganato (Sub-grupo 2)

Considere a titulação de 25,00 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de ferro(II) com solução 0,0500 mol L⁻¹ de permanganato em um meio 0,5 mol L⁻¹ em H_2SO_4 .



O meio ácido é necessário para garantir a redução do íon permanganato ao íon Mn^{2+} . Neste caso, o H_3O^+ também participa diretamente da reação de oxirredução.

A reação de titulação é:



e a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

Essa constante de equilíbrio pode ser determinada a partir dos valores de E^{of} :

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n\Delta E^{\text{of}}}{0,0592} = \frac{5(1,51 - 0,70)}{0,0592} = 68,4$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{68,4} = 2,6 \times 10^{68}$$

Em uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 o valor da $[\text{H}^+]$ pode ser considerado $\sim 1 \text{ mol L}^{-1}$. Então:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-]} = 2,6 \times 10^{68} \times [\text{H}^+]^8 = 2,6 \times 10^{68} \times 1^8 = 2,6 \times 10^{68}$$

No ponto de equivalência dessa titulação temos que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times [\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times [\text{Mn}^{2+}]$$

Então:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} = 2,6 \times 10^{68}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 2,5 \times 10^{11}$$

Assim, no ponto de equivalência, para uma concentração dos reagentes de $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, temos:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2,5 \times 10^{11} [\text{Fe}^{2+}]$$

de modo que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2,3 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

E isso representa a conversão quantitativa de Fe^{2+} em Fe^{3+} no ponto de equivalência dessa titulação.

A equação usada para calcular o potencial de eletrodo depende da composição da solução, que varia à medida que a titulação ocorre. Para se obter a curva, a titulação pode ser dividida em quatro regiões:

Região	Principais constituintes	Comentários
1. Antes da adição do titulante	Fe^{2+}	?
2. Antes do ponto de equivalência	$\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$	Semi-reação do Fe
3. No ponto de equivalência	$\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$	Equação do PE
4. Após o ponto de equivalência	$\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	Semi-reação do MnO_4^-

Os cálculos para cada uma das regiões da curva de titulação são feitos de maneira análoga àqueles do grupo 1, sub-grupo 2 (item 2.1.2). Vale ressaltar que as equações de Nernst para cada uma das semi-reações são:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{permanganato}} = E_{\text{permanganato}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

Portanto, no ponto de equivalência:

$$E_{\text{Fe}} + 5E_{\text{permanganato}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + 5E_{\text{permanganato}}^{\text{of}} - 0,0592 \left(\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \times \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} \right) - 0,0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

Substituindo as igualdades do ponto de equivalência, o termo logarítmico se converte na unidade e desaparece da equação.

Como:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{permanganato}} = E_{\text{solução}}$$

Então:

$$E_{\text{solução}} = \frac{E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + 5E_{\text{permanganato}}^{\text{of}}}{6} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

A curva calculada para a titulação de Fe^{2+} com MnO_4^- é mostrada na figura 5.

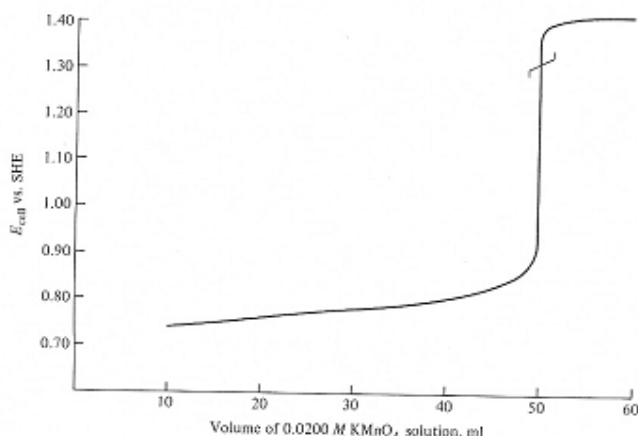


Figura 5: Curva para a titulação de 50,00 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de Fe²⁺ com solução 0,0200 mol L⁻¹ de KMnO₄

A curva de titulação não é simétrica em torno do ponto de equivalência porque a estequiometria da reação de titulação é diferente de 1:1.

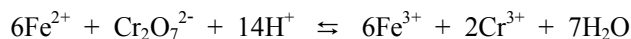
2.2.3 - Titulação de ferro(II) com dicromato (Sub-grupo 3)

Considere a titulação de 25,00 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de ferro(II) com solução 0,0167 mol L⁻¹ de dicromato em um meio 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄.



O meio ácido é necessário para garantir a redução do íon dicromato ao íon Cr³⁺. Neste caso, o H₃O⁺ também participa diretamente da reação de oxirredução.

A reação de titulação é:



e a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

Essa constante de equilíbrio pode ser determinada a partir dos valores de E^{of}:

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n\Delta E^0}{0,0592} = \frac{6(1,33 - 0,70)}{0,0592} = 63,9$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{63,9} = 7,1 \times 10^{63}$$

Em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ o valor da [H⁺] pode ser considerado ~ 1 mol L⁻¹. Então:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 7,1 \times 10^{63} \times [\text{H}^+]^{14} = 7,1 \times 10^{63} \times 1^{14} = 7,1 \times 10^{63}$$

No ponto de equivalência dessa titulação tem-se que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$2 \times [\text{Fe}^{3+}] = 6 \times [\text{Cr}^{3+}] \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 3 \times [\text{Cr}^{3+}]$$

Então:

$$K_{\text{eq}} = \frac{6 \times [\text{Fe}^{3+}]^8}{9 \times [\text{Fe}^{2+}]^7} = 7,1 \times 10^{63}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \sqrt[7]{\frac{6 \times [\text{Fe}^{3+}]^8}{9 \times 7,1 \times 10^{63}}}$$

Assim, no ponto de equivalência, para uma concentração dos reagentes de 0,1000 mol L⁻¹, tem-se:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 - [\text{Fe}^{2+}] \sim 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

de modo que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2,3 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

E isso representa a conversão quantitativa de Fe²⁺ em Fe³⁺ no ponto de equivalência dessa titulação.

A equação usada para calcular o potencial de eletrodo depende da composição da solução, que varia à medida que a titulação ocorre. Para obtermos a curva, a titulação pode ser dividida em quatro regiões:

Região	Principais constituintes	Comentários
1. Antes da adição do titulante	Fe ²⁺	?
2. Antes do ponto de equivalência	Cr ³⁺ + Fe ³⁺ + Fe ²⁺	Semi-reação do Fe
3. No ponto de equivalência	Fe ³⁺ + Cr ³⁺	Equação do PE
4. Após o ponto de equivalência	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + Cr ³⁺ + Fe ³⁺	Semi-reação do Cr ₂ O ₇ ²⁻

Os cálculos para cada uma das regiões da curva de titulação são feitos de maneira análoga àqueles do grupo 1, sub-grupo 3 (item 2.1.3). Vale ressaltar que as equações de Nernst para cada uma das semi-reações são:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{dicromato}} = E_{\text{dicromato}}^{\text{of}} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

Portanto, no ponto de equivalência:

$$E_{\text{Fe}} + 6E_{\text{dicromato}} = E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + 6E_{\text{dicromato}}^{\text{of}} - 0,0592 \left(\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \times \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \right) - 0,0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^{14}}$$

Substituindo as igualdades do ponto de equivalência temos

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{dicromato}} = E_{\text{solução}}$$

Então:

$$E_{\text{solução}} = \frac{E_{\text{Fe}}^{\text{of}} + 6E_{\text{dicromato}}^{\text{of}}}{7} - \frac{0,0592}{7} \log 2/3[\text{Fe}^{3+}] - \frac{0,0592}{7} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^{14}}$$

A curva calculada para a titulação de Fe^{2+} com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é mostrada na figura 6.

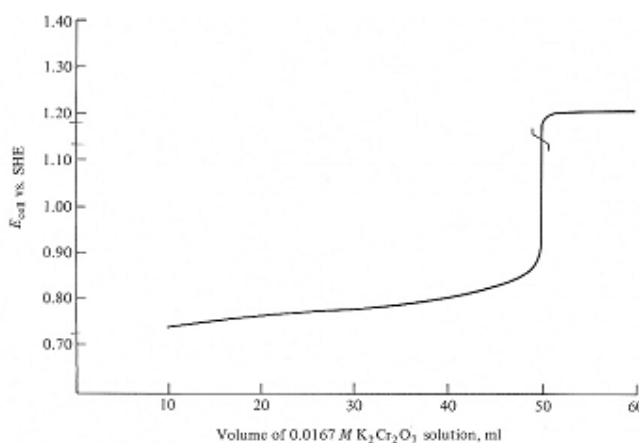


Figura 5: Curva para a titulação de 50,00 mL de solução 0,1000 mol/L de Fe^{2+} com solução 0,0167 mol L⁻¹ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

A curva de titulação não é simétrica em torno do ponto de equivalência porque a estequiometria da reação de titulação é diferente de 1:1.

Em resumo, para as titulações de oxirredução podemos generalizar os cálculos para os quatros pontos principais da curva de titulação da seguinte forma:

- Antes da titulação começar: nenhum cálculo é possível;
- Antes do ponto de equivalência: usar a equação de Nernst para a semi-reação do analito;
- No ponto de equivalência: derivar a equação mais apropriada, usando as equações de Nernst para as duas semi-reações;
- Depois do ponto de equivalência: usar a equação de Nernst para a semi-reação do titulante.

3. Fatores que afetam a forma das curvas de titulação

3.1 - Concentração

Os potenciais de eletrodo usados para construir as curvas de titulação foram calculados usando as equações de Nernst para a semi-reação adequada em cada caso. Em ambas as equações o potencial de eletrodo é uma função da razão das concentrações das espécies do par eletroquímico e, conseqüentemente, é independente da diluição. Isto é, se forem usadas soluções de concentração $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ao invés das soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a curva não sofreria nenhuma alteração. Isso leva a uma questão interessante: se o salto na região do ponto de equivalência da curva de titulação não diminui à medida que a concentração do analito e do titulante decresce, o que limita a menor concentração que pode ser titulada? A resposta leva a suposição que a solução do analito sempre contém pequenas quantidades de “outros” reagentes; o indicador do ponto final é um desses reagentes. Normalmente, as concentrações desses outros reagentes são muito pequenas quando comparadas com a concentração do analito e, conseqüentemente, consomem uma quantidade negligenciável do titulante. No entanto, se concentração do analito é muito pequena, a concentração relativa desses outros reagentes pode ser grande e eles podem consumir uma quantidade significativa do titulante. Na prática, a menor concentração limite para a maioria das titulações de oxidação-redução é de aproximadamente $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.2 - Extensão da reação:

A mudança no potencial de eletrodo na vizinhança do ponto de equivalência está diretamente relacionada com a extensão na qual a reação de titulação se completa. Este é o mesmo comportamento observado nos outros tipos de titulação.

A extensão de uma reação de oxirredução é determinada mais convenientemente a partir da diferença dos potenciais de eletrodo padrão das duas espécies reagentes. A figura 7 mostra uma

família de curvas na qual o Sn^{2+} ($E^\circ = 0,15 \text{ V}$) é titulado com uma série de oxidantes hipotéticos, cujos potenciais de eletrodo padrão variam de 0,25 a 1,75 V.

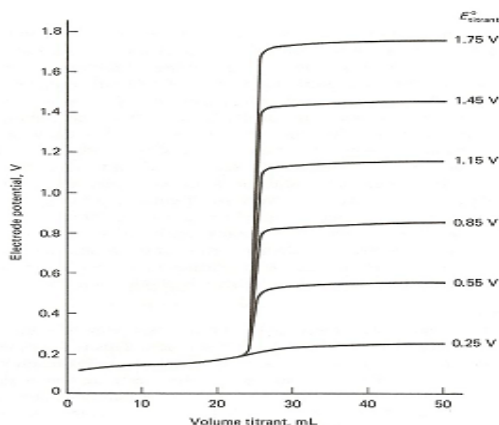


Figura 7: Curvas para a titulação de 25,00 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de Sn^{2+} com diferentes titulantes hipotéticos. Supor que as reações dos titulantes envolvem 2 elétrons

Na prática, a maioria dos indicadores de oxirredução necessita de uma variação de potencial em torno de 0,12 V para mostrar uma boa transição de cor. Assim, a curva para $E^\circ = 0,55 \text{ V}$ apresenta o menor salto que poderá levar a uma mudança de cor aceitável para um indicador.

As curvas na figura 7 são para reações nas quais tanto o analito como o titulante apresentam uma variação de 2 elétrons. As curvas para titulações envolvendo apenas 1 elétron apresentam saltos ligeiramente menores na região do ponto de equivalência.

O íon hidrogênio pode ser um reagente ou um produto de muitas reações de oxirredução e, conseqüentemente, sua concentração afeta a extensão com que a reação se completa. A direção do efeito é determinada facilmente a partir do conhecimento do equilíbrio envolvido na reação. Quando o íon hidrogênio é o reagente, o aumento na sua concentração aumenta a extensão da reação de titulação e aumenta o tamanho do salto na região do ponto de equivalência. Quando o íon hidrogênio é o produto, o efeito é contrário. A figura 8 mostra curvas para uma titulação em diferentes concentrações do íon hidrogênio.

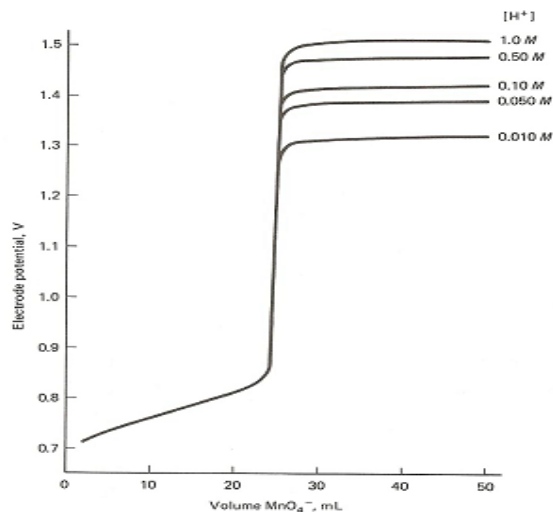
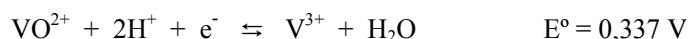
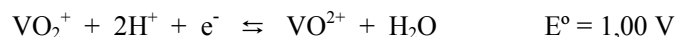


Figura 8: Curvas para a titulação de 25,00 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de Fe²⁺ com solução 0,0200 mol L⁻¹ de MnO₄⁻, em diferentes concentrações do íon hidrogênio

3.3 - Misturas:

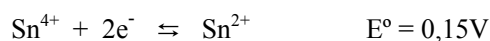
A titulação sucessiva de dois ou mais oxidantes ou redutores em uma amostra é possível se cada constituinte reagir separadamente e se cada reação for completa o suficiente para levar a um ponto final observável. Essa titulação em etapas é semelhante à titulação de dois ácidos com constantes de dissociação suficientemente diferentes. De um modo geral, para se conseguir uma titulação em etapas o potencial padrão de eletrodo de dois analitos deve diferir de, pelo menos, 0,2 V.

Substâncias que apresentam três ou mais estados de oxidação são análogas aos ácidos polipróticos. O vanádio é um exemplo dessas substâncias:



A curva para a titulação do V³⁺ com um oxidante forte terá dois saltos correspondentes à oxidação do V³⁺ a VO²⁺ e à oxidação do VO²⁺ a VO₂⁺, respectivamente.

As curvas de titulação para misturas e substâncias com múltiplos estados de oxidação podem ser facilmente calculadas. Considere, por exemplo, a mistura Sn²⁺ e Fe²⁺ sendo titulada com permanganato de potássio. As semi-reações para os dois analitos são:



O estanho(II) é um agente redutor mais forte como indicado pelo seu menor valor de E°. Conseqüentemente, quando o titulante permanganato é adicionado ele reage primeiro com o Sn²⁺. Antes do primeiro ponto de equivalência os principais constituintes da solução são Sn²⁺, Sn⁴⁺ e Mn²⁺ (da

redução do titulante). O potencial da solução é determinado pelo par $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ e pode ser calculado pela equação de Nernst:

$$E_{\text{Sn}} = E_{\text{Sn}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

Além do primeiro ponto de equivalência os principais constituintes da solução são Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} e Mn^{2+} , e o potencial é calculado mais facilmente a partir da equação de Nernst para o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Após o segundo ponto de equivalência, o potencial é calculado a partir da equação de Nernst para o par $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

$$E_{\text{permanganato}} = E_{\text{permanganato}}^{\circ} - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

A curva para essa titulação está mostrada na figura 9.

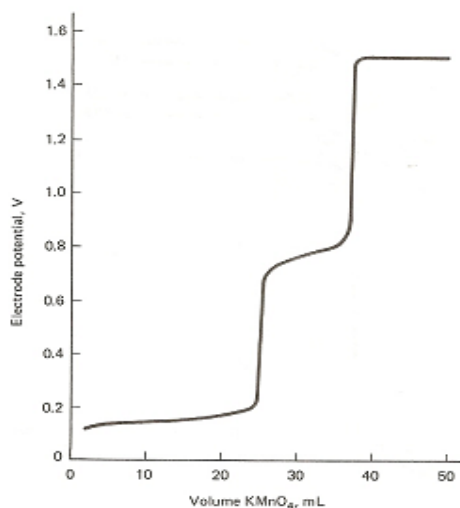


Figura 9: Curva para a titulação de 25,00 mL de uma solução contendo $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ de Sn^{2+} e $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} com solução $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 . A concentração de hidrogênio é constante e igual a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

4. Indicadores para as titulações de Oxirredução

4.1 - O próprio titulante

Em algumas situações, quando a solução do titulante tem uma cor intensa e característica, o ponto final pode ser detectado pela cor que um pequeno excesso dessa solução confere à solução titulada. A proximidade entre o ponto final e o ponto de equivalência depende da intensidade da cor do titulante e dos efeitos mascarantes introduzidos pela solução titulada, ou seja, sua própria cor, turbidez, etc.

Um exemplo típico desse tipo de indicador é a solução de permanganato de potássio. A intensidade da cor desse reagente, nas concentrações normalmente encontradas quando usado como titulante, é tal que, quando soluções incolores ou ligeiramente coloridas são tituladas, o olho pode detectar a cor rosa do permanganato quando a $[\text{MnO}_4^-]$ na solução titulada for de, aproximadamente, 5×10^{-6} mol/L. Isso leva a erro positivo na titulação, uma vez que um pequeno excesso de permanganato tem que ser adicionado para que a cor seja perceptível. No entanto, isso não gera um erro maior do que o erro de leitura da bureta.

4.2 - Indicadores internos que não são indicadores de oxirredução

Algumas substâncias reagem com os produtos ou reagentes de uma titulação de oxirredução em concentrações próximas das esperadas para o ponto de equivalência dessa titulação.

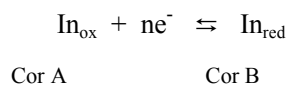
O tiocianato, por exemplo, pode ser usado com indicador da presença de Fe^{3+} , já que forma com este um complexo vermelho solúvel, $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, quando houver um excesso de $\sim 5 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} de Fe^{3+} em solução.

O amido pode ser usado como indicador nas titulações envolvendo iodo, já que reage com essa substância para formar o complexo azul amido-triiodeto. A sensibilidade do amido com o iodo é tal que a cor azul se torna visível quando a $[\text{I}_2]$ em solução for de, aproximadamente, 5×10^{-7} mol L^{-1} , a $[\text{I}^-]$ não for menor do que 10^{-4} mol L^{-1} e a solução titulada for incolor ou ligeiramente colorida.

4.3 - Indicadores de oxirredução

Esse tipo de indicador é um reagente redox cuja forma oxidada e reduzida têm cores diferentes. O indicador atua como um segundo oxidante ou redutor na solução e, conseqüentemente, deve ser mais fraco do que o analito para assegurar que a sua reação com o titulante possa ser negligenciável.

A cor observada do indicador depende da razão das suas duas formas. A semi-reação que relaciona as duas formas pode ser escrita como:



e a razão das concentrações das formas oxidada e reduzida é uma função do potencial de eletrodo da solução como descrito pela equação de Nernst:

$$E = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

Como o indicador está presente em baixa concentração, o potencial de eletrodo da solução é determinado essencialmente pelo par do analito ou do titulante. Assim, a concentração de In_{red} e de In_{ox} deve ser consistente com a equação, muito embora eles não sejam os principais responsáveis pelo valor de E.

Supondo que somente a cor do In_{ox} (cor A) é observada quando $[\text{In}_{\text{red}}] / [\text{In}_{\text{ox}}] < 1/10$ e que somente a cor do In_{red} (cor B) é observada quando $[\text{In}_{\text{red}}] / [\text{In}_{\text{ox}}] < 10/1$, a equação anterior pode ser usada para calcular a faixa de potencial na qual o indicador muda de cor:

$$E_{\text{corA}} = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{10} = E_{\text{In}}^{\circ} + \frac{0,0592}{n}$$

$$E_{\text{corB}} = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{10}{1} = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n}$$

Ou

$$\Delta E_{\text{viragem}} = \left(E_{\text{In}}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \right) - \left(E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \right) = \frac{2(0,0592)}{n}$$

Esta equação mostra que uma mudança no potencial da solução de, pelo menos, 0,0592 V é necessária para se obter uma mudança de cor desejável para um indicador que envolva uma reação de 2 elétrons. O potencial para uma reação que envolva apenas 1 elétron é duas vezes maior, ou seja, 0,118 V.

Na teoria, a faixa de potencial do indicador está centrada em torno de E° do indicador. Isto é:

$$\Delta E_{\text{viragem}} = E_{\text{In}}^{\circ} \pm \frac{0,0592}{n}$$

Esta equação supõe que as duas formas do indicador têm a mesma intensidade de cor e que o olho humano exibe sensibilidade igual para ambas as cores. Na prática isso raramente é verdade e a faixa de viragem do indicador é diferente da faixa calculada pela equação. Além disso, quando o íon hidrogênio faz parte da semi-reação do indicador, a sua faixa de viragem será influenciada pelo pH da solução.

A tabela 1 mostra uma lista dos indicadores de oxirredução mais comuns, as cores das formas oxidadas e reduzidas e o respectivo potencial de transição, que corresponde ao potencial médio da zona de viragem.

Tabela 1: Lista dos indicadores de oxirredução mais comuns

Indicador	Forma oxidada	Forma reduzida	E° (V)
Tris(2,2'-bipiridina) de rutênio(II)	Azul claro	Amarelo	1,29
Tris(1,10-fenantrolina) de ferro(II)	Azul claro	Vermelho	1,11
Ácido difenilaminossulfônico	Vermelho	Incolor	0,85
Difenilamina	Violeta	Incolor	0,76
Azul de metileno	Azul	Incolor	0,53
Indigotetrassulfonato	Azul	Incolor	0,36
Fenosafranina	Vermelho	Incolor	0,28