

Aula 12

TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE

META

Estabelecer quantitativamente as reações de neutralização.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
distinguir uma reação de neutralização; definir pH e pOH;
e resolver problemas relacionados ao assunto apresentado.

PRÉ-REQUISITOS

Saber reconhecer um ácido e uma base forte e fraco(a);
Entender estequiometria.

Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

A água é o mais comum e mais importante solvente do nosso planeta. Sua importância não se deve somente ao fato de sua abundância, mas, excepcionalmente, pela sua característica de dissolver grande variedade de substâncias. As soluções aquosas encontradas na natureza, como os fluidos biológicos e a água do mar, contêm muitos solutos. Como vimos na aula anterior, muitas das reações químicas que ocorrem em nós e ao nosso redor envolvem substâncias, tais como os ácidos e as bases, dissolvidas em água e, por esta razão, são ditas que ocorrem em solução aquosa. Nesta aula, focaremos nossa atenção para entendermos o equilíbrio ácido-base, que é o princípio básico de uma reação de neutralização. Para tanto, buscaremos um melhor entendimento dos conceitos de pH e pOH.



“As soluções aquosas encontradas na natureza, como fluidos biológicos e a água do mar, contêm muitos solutos.” (Fonte: <http://www.portaldascuriosidades.com>)

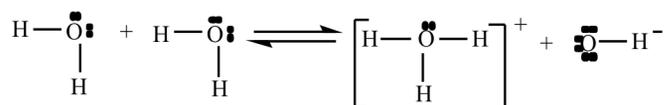
ÁGUA

Para entendermos o conceito de pH, necessitamos, além do conhecimento prévio a respeito de acidez e basicidade, força dos ácidos e bases estequiometria, entender o comportamento da água e é o que faremos a partir de agora.

AUTO-IONIZAÇÃO DA ÁGUA

Como vimos na aula passada, uma das mais importantes propriedades químicas da água é sua habilidade em agir tanto como ácido quanto como

base de Bronsted, ou seja, a água, em presença de um ácido, age como um receptor de próton, enquanto que, na presença de uma base, age como doador de próton. Assim, uma molécula de água pode doar próton para outra molécula de água:



Este processo é denominado de **auto-ionização** da água.

O PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA

A constante de equilíbrio para a reação que acabamos de ver é:

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

Constante de equilíbrio para auto-ionização da água

Em soluções diluídas, o solvente, a água, está em grande excesso. Assim, podemos eliminar o denominador da equação acima. A expressão resultante é chamada de *constante do produto iônico da água* e é escrita K_w :

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

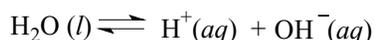
Constante de equilíbrio para auto-ionização da água

Como a 25 °C, $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

Logo, temos:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Como já vimos em aulas precedentes, os termos $\text{H}^+(aq)$ e $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ são muito utilizados pelos químicos, de maneira intercambiável, para representar o próton hidratado. Desta forma, a reação de auto-ionização da água bem como a sua constante de equilíbrio podem também ser escritas das seguintes formas:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ \text{C})$$

ATENÇÃO!

- Esta equação é aplicável a qualquer solução aquosa;
- Pode ser usada para calcular $[H^+]$, se a $[OH^-]$ for conhecida;
- Pode ser usada para calcular $[OH^-]$, se a $[H^+]$ for conhecida;
- Uma solução na qual $[H^+] = [OH^-]$ é conhecida como solução neutra;
- Em soluções ácidas: $[H^+] > [OH^-]$;
- Em soluções básicas: $[OH^-] > [H^+]$.

Observe que: sendo o K_w uma constante de equilíbrio, quando $[H^+]$ aumenta, $[OH^-]$ diminui e vice-versa para que o valor de K_w não seja alterado.

ESCALAS DE PH E POH

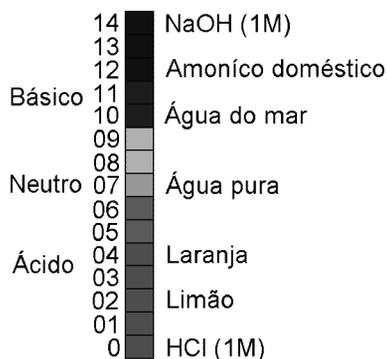
Como em geral, na maioria das soluções as concentrações molar de $H^+(aq)$ e (aq) são bem pequenas, por conveniência elas são expressas em termos de pH e pOH, que são cologarítmos na base de $[H^+]$ e $[OH^-]$, respectivamente:

$$pH = -\text{Log} [H^+]$$

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

Como regra geral podemos ter:

- Em água neutra a 25 °C, $pH = pOH = 7,00$.
- Em soluções ácidas, a $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7}$, então o $pH < 7,00$.
- Em soluções básicas, a $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7}$, então o $pH > 7,00$.
- Quanto mais alto o pH, mais baixo é o pOH e mais básica a solução.
- A maioria dos valores de pH e de pOH está entre 0 e 14.
- Não há limites teóricos nos valores de pH ou de pOH. (por exemplo, o pH de HCl 2,0 mol/L é -0,301.)



Os valores de pH característicos para várias soluções são mostrados na Figura 1.

	[H ⁺] (mol/L)	pH	pOH	[OH ⁻] (mol/L)
	1 (1×10 ⁻⁰)	0,0	14,0	1×10 ⁻¹⁴
Mais ácido ↑	1×10 ⁻¹	1,0	13,0	1×10 ⁻¹³
Suco gástrico -----	1×10 ⁻²	2,0	12,0	1×10 ⁻¹²
Suco de limão -----	1×10 ⁻³	3,0	11,0	1×10 ⁻¹¹
Refrigerante do tipo cola, vinagre -----	1×10 ⁻⁴	4,0	10,0	1×10 ⁻¹⁰
Vinho -----	1×10 ⁻⁵	5,0	9,0	1×10 ⁻⁹
Tomates -----	1×10 ⁻⁶	6,0	8,0	1×10 ⁻⁸
Banana -----	1×10 ⁻⁷	7,0	7,0	1×10 ⁻⁷
Café -----	1×10 ⁻⁸	8,0	6,0	1×10 ⁻⁶
Chuva -----	1×10 ⁻⁹	9,0	5,0	1×10 ⁻⁵
Saliva -----	1×10 ⁻¹⁰	10,0	4,0	1×10 ⁻⁴
Leite -----	1×10 ⁻¹¹	11,0	3,0	1×10 ⁻³
Sangue humano, lágrimas -----	1×10 ⁻¹²	12,0	2,0	1×10 ⁻²
Clara de ovos, água do mar -----	1×10 ⁻¹³	13,0	1,0	1×10 ⁻¹
Bicarbonato de sódio -----	1×10 ⁻¹⁴	14,0	0,0	1 (1×10 ⁻⁰)
Borax -----				
Leite de magnésia -----				
Água de cal -----				
Amônia doméstica -----				
Alvejante doméstico -----				
NaOH, 0,1 mol/L -----				
Mais básico ↓				

Figura 1. Concentrações de H⁺ e valores de algumas substâncias comuns a 25 °C. O pH e o pOH podem ser estimados usando-se concentrações de referência de H⁺ e OH⁻.

Outras escalas ‘p’

- Em geral, para um número X,
 $pX = -\text{Log} [X^+]$
- Por exemplo, $pKw = -\log Kw$.
 $Kw = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$
 $pKw = -\log ([H^+][OH^-]) = 14$
 $-\log ([H^+] - \text{Log}[OH^-]) = 14$
 $pH + POH = 14$

Medindo o pH

- O método mais preciso para medição do pH é usar um medidor de pH, Figura 2. Entretanto, alguns corantes mudam de cor quando o pH varia. Esses são chamados de *indicadores*.
- Um indicador ácido-base é uma substância (ácido ou base fraco) que tem a particularidade de apresentar cores diferentes na forma ácida e na forma básica:



Num meio ácido, o equilíbrio desloca para a esquerda
 Num meio básico, o equilíbrio desloca para a direita

- Os indicadores são menos precisos que os medidores de pH porque muitos deles não têm uma mudança acentuada como uma função do pH.

A maioria dos indicadores tende a ser vermelha em soluções mais ácidas. Alguns dos indicadores mais comuns estão disponibilizados na Figura 3.



Figura 2. Medidor de pH digital

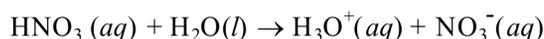
	Faixa de pH para a variação de cor								
	0	2	4	6	8	10	12	14	
Violeta de metila	Amarelo	[Gradiente]		Violeta					
Azul de timol	Vermelho	[Gradiente]		Amarelo	Amarelo	[Gradiente]	Azul		
Alaranjado de metila		Vermelho	[Gradiente]		Amarelo				
Vermelho de metila		Vermelho	[Gradiente]		Amarelo				
Azul de bromotimol			Amarelo	[Gradiente]		Azul			
Fenolftaleína					Incolor	[Gradiente]		Rosa	
Amarelo de alizarina R						Amarelo	[Gradiente]		Vermelho

Figura 3. Faixas de pH para a variação de cores de alguns indicadores comuns ácido-base. A maioria dos indicadores tem faixa útil de aproximadamente 2 unidades de pH.

ÁCIDOS E BASES FORTES

Vimos, na aula passada, que os ácidos e as bases fortes são eletrólitos fortes e que ionizam completamente em solução. Vamos então observar algumas reações relacionadas a ambos os casos:

Ácido forte:



Uma vez que H^+ e H_3O^+ são usados de maneira intercambiável, temos:

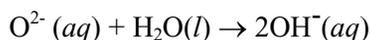


Dicas importantes:

- Os ácidos fortes mais comuns são HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , e H_2SO_4 .
- Em soluções, o ácido forte é geralmente a única fonte de H^+ .
- Se a concentração em quantidade de matéria do ácido é menor do que 10^{-6} mol/L, a auto-ionização da água precisa ser considerada.
- O pH da solução é a concentração em quantidade de matéria inicial do ácido.

Bases fortes:

- A maioria dos hidróxidos iônicos são bases fortes (por exemplo, NaOH , KOH , e $\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- O pOH (e, conseqüentemente, o pH) de uma base forte é dado pela concentração em quantidade de matéria inicial da base. *Tenha cuidado com a estequiometria.*
- Para um hidróxido ser uma base, ele deve ser solúvel.
- As bases não têm que conter necessariamente o íon OH^- :

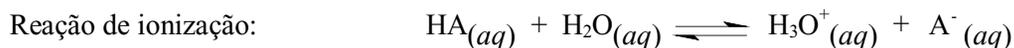


Ácidos fracos e constante de equilíbrio (K_a)

- Os ácidos fracos são simplesmente cálculos de equilíbrio.
- O pH fornece a concentração no equilíbrio de H^+ .
- Usando K_a , a concentração de H^+ (e, conseqüentemente, o pH) pode ser calculada. Para tanto teremos que:
 - Escrever a equação química balanceada mostrando claramente o equilíbrio.
 - Escrever a expressão de equilíbrio e encontrar o valor para K_a .
 - Anotar as concentrações iniciais e no equilíbrio para tudo, exceto para a água pura. Geralmente supomos que a variação na concentração de H^+ é x .

Usamos, portanto, a constante de equilíbrio da reação de ionização para expressar a extensão na qual um ácido fraco se ioniza.

Logo, se representarmos um ácido fraco por HA , teremos:



Como o $[\text{H}_2\text{O}]$ é o solvente, ele é omitido da expressão da constante de equilíbrio. Assim,

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ou} \quad K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Da mesma forma que fizemos com a constante do produto iônico da água, trocaremos K_{eq} (constante de equilíbrio) por K_a (constante de dissociação ácida). Neste caso, trocaremos o índice inferior da equação acima e passaremos a ter:

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

Atenção!

- A ordem de grandeza de K_a indica a tendência de um ácido ionizar em água. Portanto, quanto maior o valor de K_a , mais forte é o ácido.
- Os ácidos fracos são apenas *parcialmente* ionizados em solução, ou seja, existe uma mistura de íons e ácido não-ionizado em solução.
- Se $K_a \gg 1$, o ácido está completamente ionizado e o ácido é um ácido forte.

Bases fracas e constante de equilíbrio (K_b):

As bases fracas reagem com água, removendo prótons de H_2O , e com isso formam o ácido conjugado da base e íons OH^- .



Dicas importantes:

- As bases geralmente têm pares de elétrons solitários ou cargas negativas para atacar os prótons. Portanto, as bases fracas removem prótons das substâncias.

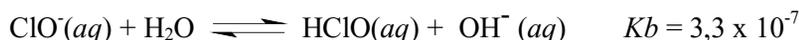
Existe um equilíbrio entre a base e os íons resultantes. Vejamos o exemplo abaixo:



- Da mesma forma que os ácidos, a constante de dissociação da base, K_b , é definida como:

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

- As bases fracas mais neutras contêm nitrogênio (aminas).
 - Ânions de ácidos fracos também são bases fracas. Exemplo: OCl^- é a base conjugada do HOCl (ácido fraco):



TITULAÇÃO

A partir de agora nós vamos, de fato, trabalhar as reações de neutralização num processo denominado titulação.

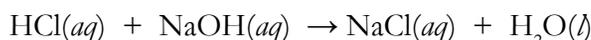
Por definição, titulação é o método de análise química pelo qual uma quantidade desconhecida de uma substância particular (analito) pode ser determinada, mediante a adição de uma solução de concentração conhecida (titulante), a qual reage com aquela em proporção definida e conhecida. Existem vários métodos de titulação, mas nós vamos, nesta aula, nos dedicarmos apenas à titulação ácido-base.

- Titulação Ácido-base

Numa titulação ácido-base ocorre uma reação completa entre um ácido e uma base. Portanto, o que se tem é uma *reação de neutralização*:



por exemplo:



Estas reações envolvem a combinação de íons hidrogênio e hidróxido para formar água.

Outro exemplo:



A titulação ácido-base pode ser do tipo:

- *Titulação por acidimetria*: titulação de bases livres ou as formadas da hidrólise de sais de ácidos fracos por um ácido padrão.

- *Titulação por alcalimetria*: titulação de ácidos livres ou os formados da hidrólise de sais de bases fracas por uma base padrão.

Na prática o que se tem é:

- Titulação ácido forte-base forte: o ponto de equivalência ocorre quando o $\text{pH} = 7$
- Titulação ácido fraco-base forte: o ponto de equivalência ocorre quando o $\text{pH} > 7$
- Titulação ácido forte-base fraca: o ponto de equivalência ocorre quando o $\text{pH} < 7$

Ponto de equivalência é o ponto no qual a quantidade do titulante adicionado é exatamente suficiente para que se combine em uma proporção estequiométrica, ou empiricamente reproduzível com o titulado (analito). Nesta situação o que se tem é:

$$n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$$

Importante!

A titulação, embora seja um processo muito simples, necessita de alguns cuidados especiais:

- A reação tem que ser estequiométrica e o analito e o titulante bem conhecidos:



- A reação deve ser rápida, específica e as substâncias interferentes devem ser removidas;
- É necessário o uso do indicador para que ocorra a alteração de alguma propriedade da solução quando o ponto de equivalência for atingido;

Cálculo da concentração

Como vimos que no ponto de equivalência o que temos é:

$$n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$$

No início da titulação:

Titulante (A)	Titulado (B)
Concentração conhecida (C_A)	Concentração desconhecida (C_B)
Volume conhecido (V_A)	Volume conhecido (V_B)

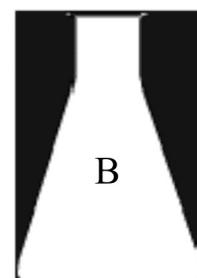
No final da titulação:

Titulante (A)	Titulante (B)
Concentração conhecida (C_A)	Concentração conhecida (C_B)
Volume conhecida (V_A)	Volume conhecida (V_B)

Como: $C = n/V \Leftrightarrow n = C \times V$

Temos no fim da titulação (ponto de equivalência):

$$n_A = n_B \text{ ou } C_A \times V_A = C_B \times V_B$$



CONCLUSÃO

Esta aula foi fundamental por propiciar ao aluno a oportunidade de ver a diferença entre um ácido forte e um fraco, bem como de uma base forte e uma base; reconhecer uma reação de neutralização; entender o que é um processo de titulação; saber também como determinar o pH e o pOH de uma solução. e, entender a importância da estequiometria no processo de titulação.



RESUMO

Nesta aula fizemos um estudo sobre as reações ácido base, procurando mostrar como se determinam as constantes de equilíbrio, de acidez e basicidade. Também procuramos mostrar a diferença entre um ácido forte e fraco e entre uma base forte e fraca.



ATIVIDADES

1. Calcule os valores de $[H^+]$ e $[OH^-]$ em uma solução neutra a $25\text{ }^\circ\text{C}$.
2. Calcule a concentração de $H^+(aq)$ em (a) uma solução na qual $[OH^-]$ é $0,010\text{ mol/L}$; (b) uma solução na qual $[OH^-]$ é $1,8 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$. Observe que: nesse problema, e em todos os outros que se seguem, a menos que seja dito o contrário, a temperatura é $25\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Um estudante preparou uma solução de $0,10\text{ mol/L}$ de ácido fórmico ($HCHO_2$) e mediu seu pH usando um medidor de pH do tipo ilustrado na Figura 2. Constatou que o pH a $25\text{ }^\circ\text{C}$ é $2,38$. (a) Calcule K_a para o ácido fórmico nessa temperatura. (b) Qual a porcentagem de ácido ionizada nessa solução de $0,10\text{ mol/L}$?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

ATIVIDADE 1 - Usaremos a equação para o cálculo de K_w e a prerrogativa de que numa solução neutra:

$$[H^+] = [OH^-]$$

Representaremos as concentrações de H^+ e OH^- em uma solução neutra com x . Logo,

$$[H^+][OH^-] = (x)(x) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$x = 1,0 \times 10^{-7}\text{ mol/L} = [H^+] = [OH^-]$$

Portanto, em uma solução ácida $[H^+]$ é maior $1,0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$; e em uma solução básica $[H^+]$ é menor que $1,0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$.

ATIVIDADE 2 - (a) Como a concentração do íon hidróxido é conhecida, podemos calcular a concentração do íon hidrônio. Usaremos a equação do equilíbrio:

Usaremos a equação do equilíbrio:

$$[H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,010} = 1,0 \times 10^{-12}\text{ mol/L}$$

Logo, essa solução é básica porque a $[OH^-] > [H^+]$.

(b) Neste caso,

$$[H^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-9}} = 5,0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$$

Essa solução é básica porque a $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$

ATIVIDADE 3 - Como temos a concentração molar da solução aquosa do ácido fraco e o pH da solução a 25°C, podemos determinar o valor de K_a para o ácido e a porcentagem do ácido ionizada. Portanto, (a) O primeiro passo na resolução de qualquer problema é escrever a equação:



Em seguida, escrever a expressão da constante de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]}$$

E com o pH medido, calcular $[\text{H}^+]$:

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+] = 2,38$$

$$\text{Log} [\text{H}^+] = - 2,38$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2,38} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

De posse destes dados, podemos fazer uma pequena contabilidade para determinar as concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio. Temos que a solução inicialmente é de 0,10 mol/L de moléculas de HCHO_2 e a ionização do ácido em H^+ e CH . Para cada molécula de HCHO_2 em solução que ioniza, um íon H^+ e um íon CH são produzidos. Como o pH medido indica que a $[\text{H}^+] = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ no equilíbrio, podemos então construir a seguinte tabela:

	$\text{HCHO}_2(aq)$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(aq)$	+	$\text{CHO}_2^-(aq)$
Inicial	0,10 mol/L		0		0
Varição	$-4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$		$+4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$		$+4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
Equilíbrio	$(0,10 - 4,2 \times 10^{-3}) \text{ mol/L}$		$4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$		$4,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Na resolução deste exercício devemos estar atentos para ver que:

- A concentração de H^+ , por ser muito pequena, foi desprezada devido à auto-ionização de H_2O ;
- A quantidade de HCHO_2 que se ioniza é muito pequena comparada à concentração inicial do ácido;
- Para o número de algarismo significativos que estamos usando, a subtração produzirá 0,10 mol/L:
 $(0,10 - 4,2 \times 10^{-3}) \text{ mol/L} \approx 0,10 \text{ mol/L}$
- Agora, podemos inserir as concentrações no equilíbrio na expressão para K_a :

(b) A porcentagem de ácido que ioniza é dada pela concentração de H^+ ou CHO_2^- no equilíbrio, dividida pela concentração inicial do ácido, multiplicada por 100%.

$$\text{Porcentagem de ionização} = \frac{[H^+] \text{ equilíbrio}}{[HCHO_2] \text{ inicial}} \times 100\% = \frac{4,2 \times 10^{-3}}{0,10} \times 100\% = 4,2\%$$



ATIVIDADES

- Por qual fator $[H^+]$ muda para uma variação de pH de:
 - 2,00 unidades?
 - 0,50 unidades?
- Complete a seguinte tabela calculando os itens que estão faltando e indique se a solução é ácida ou básica.

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Ácida ou básica?
$7,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$				
	$3,6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$			
		8,25		
			5,70	

- O que é uma base forte?
 - Uma solução é rotulada como 0,125 mol/L de $Sr(OH)_2$. Qual é a $[OH^-]$ para a solução?
 - A seguinte afirmativa é verdadeira ou falsa: como $Mg(OH)_2$ não é muito solúvel, ele não pode ser uma base forte. Justifique sua resposta.
- Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções de ácido forte:
 - $8,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de HBr
 - 1,52 g de HNO_3 em 575 mL de solução
 - 5,00 mL de 0,250 mol/L de $HClO_4$ diluído para 50,0 mL
 - uma solução formada pela mistura de 10,0 mL de 0,100 mol/L de HBr com 20,0 mL de 0,200 mol/L de HCl.

REFERÊNCIAS

- Brown, T. L. et al. **Química, a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall. 2005.
- Kotz, J. C.; Treichel Jr, P. M. **Química Geral 1 e reações Químicas**. Trad. 5 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning. 2005.