

EQUILÍBRIO IÔNICO

EQUILÍBRIO IÔNICO

Curvas de Titulação

- 1) Ácido forte + Base forte
- 2) Ácido fraco + Base forte

PROFESSOR: THÉ

LIÇÃO: 113

Curvas de titulação

1º CASO: ÁCIDO FORTE + BASE FORTE

Considerar a titulação de um ácido forte (HCl) por uma base forte (NaOH).

NaOH 0,1M

Vamos medir o pH a cada gota de NaOH que cair sobre o HCl.

HCl $\begin{cases} V = 50 \text{ mL} \\ m = 0,1 \text{ M} \end{cases}$

HCl $\begin{cases} V = 50 \text{ mL} \\ m = 0,1 \end{cases}$

V = 50 mL

NaOH $\begin{cases} V = 10 \text{ mL} \\ m = 0,1 \end{cases}$

V = 60 mL

NaOH $\begin{cases} V = 49 \text{ mL} \\ m = 0,1 \end{cases}$

V = 99 mL

NaOH $\begin{cases} V = 50 \text{ mL} \\ m = 0,1 \end{cases}$

V = 100 mL

NaOH $\begin{cases} V = 51 \text{ mL} \\ m = 0,1 \end{cases}$

V = 101 mL

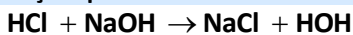
NaOH $\begin{cases} V = 60 \text{ mL} \\ m = 0,1 \end{cases}$

V = 110 mL

Para simplificar vamos determinar o pH em 6 situações

Antes de iniciar a titulação e após a adição de 10, 49, 50, 51 e 60 mL de NaOH 0,1M.

1) Reação química



Observe que o sal formado é neutro.

Cálculo do número de mols

1) $\text{HCl}_{\text{inicial}}$

$$n = m \cdot V \rightarrow n = (0,1)(50) = 5 \text{ mmol}$$

NaOH (0,1 M)

2) $V = 10 \text{ mL}$ $n = (0,1)(10) = 1 \text{ mmol}$

3) $V = 49 \text{ mL}$ $n = (0,1)(49) = 4,9 \text{ mmol}$

4) $V = 50 \text{ mL}$ $n = (0,1)(50) = 5,0 \text{ mmol}$

5) $V = 51 \text{ mL}$ $n = (0,1)(51) = 5,1 \text{ mmol}$

6) $V = 60 \text{ mL}$ $n = (0,1)(60) = 6,0 \text{ mmol}$

3) Cálculo do excesso, sua concentração e o pH da solução

1) Só tem HCl $\begin{cases} n = 5 \text{ mmol} \\ [\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol/L} \\ \text{pH} = 1 \end{cases}$

2)

HCl + NaOH → Produtos		
I	5	1
R	-1	-1
F	4	0

$$[\text{HCl}] = \frac{n}{V} = \frac{4}{60} = 0,067$$

$$\text{pH} = -\log 0,067 \therefore \text{pH} = 1,17$$

3)

HCl + NaOH → Produtos		
I	5	4,9
R	-4,9	-4,9
F	0,1	0

$$[\text{HCl}] = \frac{0,1}{99} = 0,001 = 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-3} = \text{pH} = 3$$

4)

HCl + NaOH → Produtos		
I	5	5
R	-5	-5
F	0	0

Não há excesso. Apenas o sal neutro. $\text{pH} = 7$

5)

HCl + NaOH → Produtos		
I	5	5,1
R	-5	-5
F	0	0,1

Agora o excesso é de NaOH.

$$[\text{NaOH}] = \frac{0,1}{101} \cong 0,001 \begin{cases} \text{pOH} = 3 \\ \text{pH} = 11 \end{cases}$$

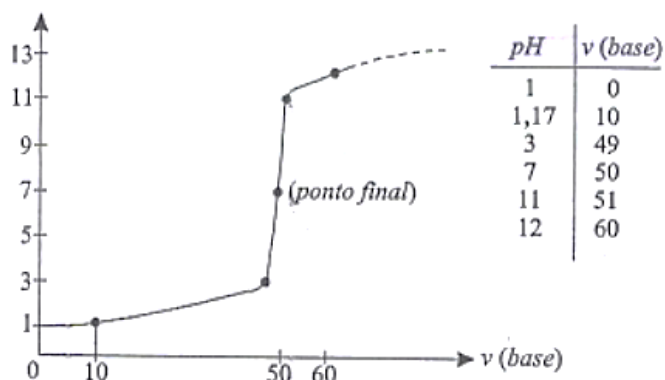
6) $V = 60 \text{ mL}$

HCl + NaOH → Produtos		
I	5	6
R	-5	-5
F	0	1

$$[\text{NaOH}] = \frac{1,0}{110} \cong 0,009$$

$$\text{pOH} = -\log 0,009 \cong 2,0 \therefore \text{pH} = 12,0$$

4) Gráfico – pH x Volume da Base

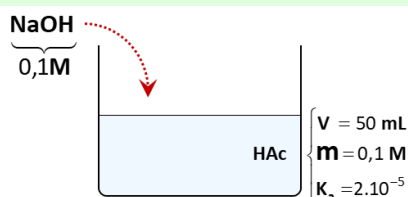


Conclusões:

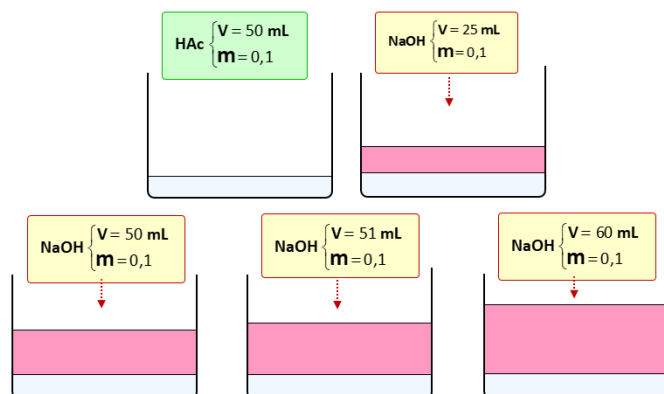
Ácido forte com uma base forte.

- 1) O ponto final da reação acontece em pH=7.
- 2) O indicador apropriado para essa reação é aquele que vira (muda de cor) em qualquer pH entre 3 e 11.

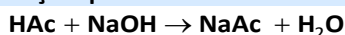
2º CASO: ÁCIDO FRACO + BASE FORTE



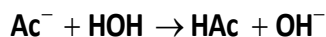
Vamos medir pH em 5 situações



1) Reação química



Observe que o sal formado sofre hidrólise básica



2) Cálculo do número de mols

a) HAc → início

$$n = m \cdot V \quad \therefore n = (0,1)(50) \rightarrow n = 5 \text{ mmol}$$

Para ocorrer a neutralização total a base deve participar também 5 mmol de OH^- .

b) NaOH

$$2) V = 25 \text{ mL} \quad n = (0,1)(25) = 2,5 \text{ mmol}$$

$$3) V = 50 \text{ mL} \quad n = (0,1)(50) = 5,0 \text{ mmol}$$

$$4) V = 51 \text{ mL} \quad n = (0,1)(51) = 5,1 \text{ mmol}$$

$$5) V = 60 \text{ mL} \quad n = (0,1)(60) = 6,0 \text{ mmol}$$

3) Cálculo do pH inicial e do excesso após cada adição de cada porção de base

a)

$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^- \quad K_a = 2 \cdot 10^{-5}$			
I	0,1	0	0
R	-x	+x	+x
F	0,1-x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0,1-x)}$$

$$x^2 = 2 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 1,4 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 2,85$$

b) (2) V = 25 mL

$\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAc} + \text{HOH}$				
I	5	2,5	0	0
R	-2,5	-2,5	+2,5	+2,5
F	2,5	0	2,5	2,5

Nesse ponto estamos na metade da titulação. Houve a formação de uma solução tampão (ácido fraco + sal do ácido fraco)

$$[\text{HAc}] = \frac{n}{V} = \frac{2,5}{75} = 0,033$$

$$[\text{NaAc}] = \frac{n}{V} = \frac{2,5}{75} = 0,033$$

pH do tampão

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$$

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+](0,033)}{(0,033)}$$

$$\text{pH} = -(\log 2 \cdot 10^{-5}) = 4,7$$

b) (3) $V = 50\text{mL}$

$\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAc} + \text{HOH}$				
I	5	5	0	0
R	-5	-5	+5	+5
F	0	0	5	5

Estamos no ponto final (ou ponto de equivalência). Na solução há apenas o sal, que sofre hidrólise.

$$[\text{NaAc}] = \frac{n}{V} = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ mol/L}$$

Hidrólise

$\text{Ac}^- + \text{HOH} \rightarrow \text{HAc} + \text{OH}^-$				
I	0,05	-	0	0
R	-x	-	+x	+x
F	0,05-x	-	x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = 0,5 \cdot 10^{-9} = 5 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$5 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,05 - x}$$

$$x^2 = 25 \cdot 10^{-12} \rightarrow x = 5 \cdot 10^{-6} \begin{cases} \text{pOH} = 5,3 \\ \text{pH} = 8,7 \end{cases}$$

b) (4) $V = 51\text{mL}$

$\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$				
I	5	5,1	0	0
R	-5	-5	+5	+5
F	0	0,1	5	5

Agora já ultrapassamos o ponto de equivalência. Há excesso de base e de sal formado.

$$[\text{NaOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,1}{101} = 0,00099 \approx 0,001$$

$$[\text{NaAc}] = \frac{n}{V} = \frac{5}{101} = 0,0495 \approx 0,05$$

Considerando apenas o excesso de NaOH, o pH será:

$$\text{pOH} = -\log 0,001 \begin{cases} \text{pOH} = 3 \\ \text{pH} = 11 \end{cases}$$

Considerando a hidrólise, o pH será:

$\text{Ac}^- + \text{HOH} \rightarrow \text{HAc} + \text{OH}^-$				
I	0,05	-	0	0,001
R	-x	-	+x	+x
F	(0,05-x)	-	x	(0,001+x)

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$5 \cdot 10^{-10} = \frac{(x)(0,001+x)}{(0,05-x)}$$

$$x = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,001 + x$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-8} \approx 10^{-3}$$

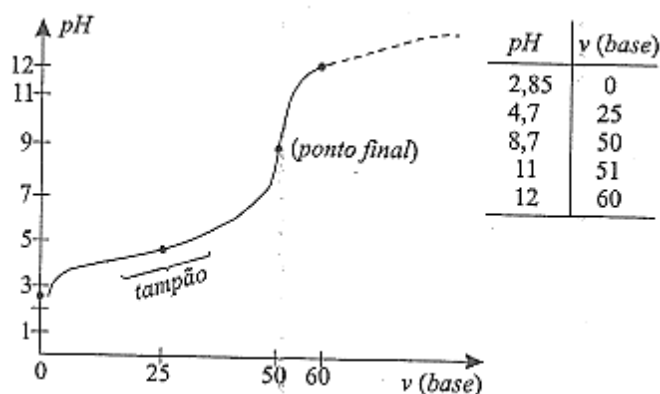
$$\text{pOH} = 3 \therefore \text{pH} = 11$$

A hidrólise do Ac^- praticamente não altera o pH estabelecido pela base forte (NaOH).

b) (5) $V = 60\text{mL}$

Na adição de 60 mL da base, já sabemos que haverá excesso da base e que a hidrólise não vai influir no pH. Então o pH será o mesmo que no caso de base forte, ou seja, $\text{pH} = 12$.

4) Gráfico: pH x Volume da Base



Conclusões:

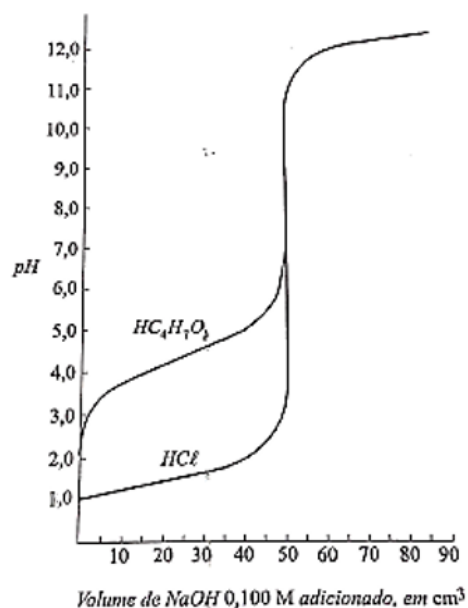
Ácido fraco com uma base forte:

- 1) O ponto final da reação acontece em $\text{pH} > 7$
- 2) O indicador apropriado para essa reação é aquele que vira em pH próximo do ponto final da reação, nesse caso seria próximo de 8,7.

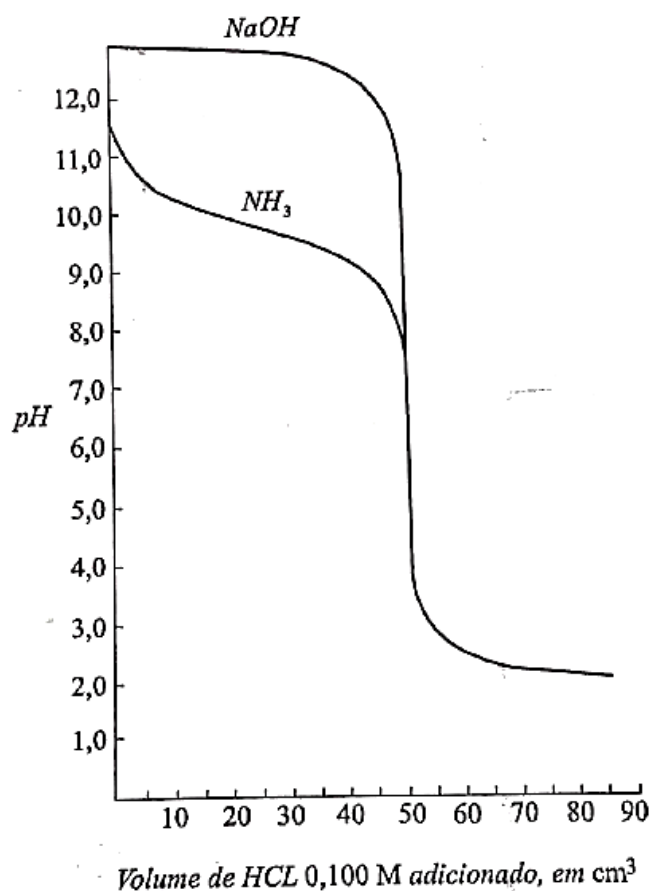
Com essas duas curvas é possível prever como seriam as demais.

OBS: Não se faz titulação entre um ácido fraco e uma base fraca porque o ponto de equivalência não é nítido.

1) Titulação de um ácido forte e de um ácido fraco com uma base forte.

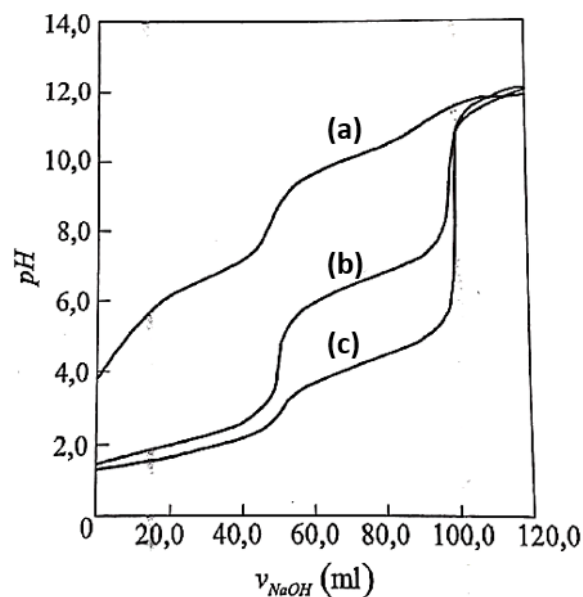


2) Titulação de uma base forte e de uma base fraca com um ácido forte.



3) Curvas de titulação de ácidos dipróticos com base forte

- a) Ácido carbônico
- b) Ácido maleico
- c) Ácido oxálico



Ácido	K_{a1}	K_{a2}	K_{a1}/K_{a2}
Carbônico	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^3$
Maleico	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^4$
Oxálico	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^3$