

Titulações - parte I

Hana Gabriela



1 Introdução

Titulação é uma técnica analítica que consiste em determinar concentrações desconhecidas, a partir de soluções com concentrações conhecidas. Note que, apesar de não sabermos uma das concentrações, devemos conhecer muito bem os reagentes e reações, para uma análise correta.

Investigaremos neste capítulo os componentes de uma titulação, como ocorre e quais os tipos de titulação.

2 O beabá da titulação - O que toda titulação tem?

Desde as mais simples até as mais complexas, sempre teremos:

1. O analito¹: solução da espécie de concentração desconhecida, geralmente, está em um erlenmeyer. Também é referida como "solução-problema".
2. O titulante: solução da espécie de concentração conhecida, geralmente, está em uma bureta.
3. Indicador ou instrumento para indicação do ponto final: algo deve mudar para que saibamos quando parar a titulação, e essa mudança é mostrada por "indicadores" ou por instrumentos, como veremos a seguir.
4. E os instrumentos de suporte. Lembre-se que as buretas *ainda* não flutuam.

Para ajudar, sempre tenha em mente esse aparato geral da titulação:

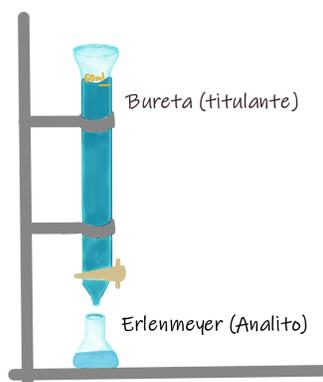


Figure 1: Aparato Geral da titulação

3 Ponto final versus ponto estequiométrico (ou ponto de equivalência)

Afinal, como a titulação funciona?

Inicialmente, pensemos no caso clássico: um ácido forte e uma base forte, como por exemplo, os quase desconhecidos ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

¹Alguns autores podem utilizar o termo "titulado".

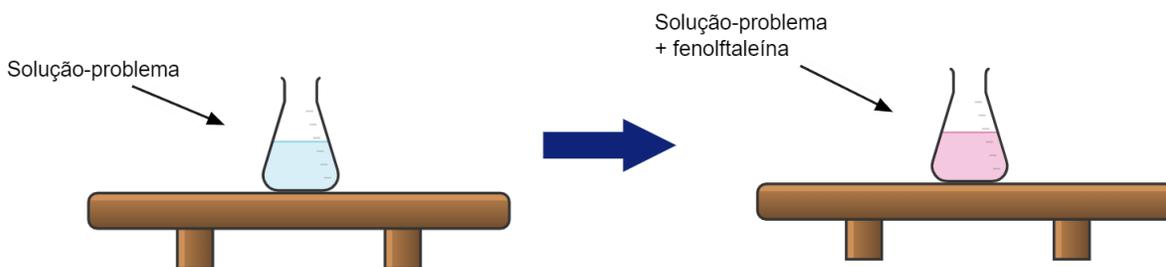
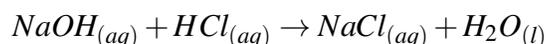


Figure 2: Adição do indicador

Se tivermos uma solução 0,1M de HCl , mas nossa solução alcalina tem concentração desconhecida, o que faremos para conhecer essa concentração?

Bom, sabemos que ácido e bases reagem:



Como utilizaremos essa reação a nosso favor?

Basta tomar um volume conhecido da base em um erlenmeyer, suponha 10ml, e para podermos quantificar a quantidade de ácido que reage, zeramos ² uma bureta de 25ml. Para possibilitar a reação, "abrimos" a torneira da bureta para que haja a reação ácido-base no erlenmeyer.

As duas soluções são incolores, e o produto da reação é bastante solúvel, então, a reação não é perceptível aos nossos olhos. Então, precisaremos de um indicador (ou instrumento).

Um indicador é uma espécie química que é alterada pelas condições do sistema. Nesse caso, pode ser uma espécie química que muda de cor a depender do pH da solução.

Geralmente, os indicadores de titulações ácido-base também são ácidos e bases, porém, são fracos. A fenolftaleína, por exemplo, em meio ácido é incolor, na sua forma protonada, e em meio alcalino é rósea, na sua forma desprotonada.

Fenolftaleína incolor Forma protonada	Fenolftaleína Rósea Forma desprotonada

Table 1: Fenolftaleína

Assim, ao preparar a solução-problema devemos adicionar a fenolftaleína ao erlenmeyer, junto à solução de $NaOH$, a mistura ficará rósea. E então, quando adicionamos ácido suficiente para consumir toda a base, teremos uma mudança de cor: rosa para incolor. O volume de ácido utilizado estará gravado na bureta, e então, poderemos utilizar a estequiometria para conhecer a quantidade de matéria de base.

Suponha que a bureta marcou a utilização de 17,5ml de solução ácida, poderemos fazer alguns cálculos para determinar a concentração do ácido.

²Preencher a bureta com sua capacidade máxima.



Figure 3: Volume gasto na titulação

No ponto de viragem, a quantidade de ácido é igual a quantidade de base, logo:

$$n_{NaOH} = n_{HCl}$$

Por definição, a concentração de uma espécie qualquer em $mol \cdot l^{-1}$ é

$$C = \frac{n}{V}$$

Então, temos:

$$C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = C_{HCl} \cdot V_{HI}$$

$$C_{NaOH} \cdot 10ml = 0,1M \cdot 17,5ml$$

$$C_{NaOH} = 0,175M$$

O ponto em que há mudança de cor (ou de outra propriedade), chamamos **ponto final**, o qual representa na prática o teórico "ponto de equivalência". Este é definido como o ponto em que as diferentes espécies, que reagem, têm quantidade de matéria equivalente. Como não conseguimos chegar exatamente nessa quantidade exata, o ponto de equivalência é teórico e analisamos então o "ponto final".

Ponto estequiométrico é o ponto teórico em que: $n_{analito} = n_{titulante}$ enquanto, ponto final é o momento em que há variação notável de alguma propriedade física que indique "a passagem" pelo ponto estequiométrico.

4 Os diferentes tipos de titulação - uma análise qualitativa.

Nessa seção, enumeremos os principais tipos de titulação:

1. Titulação ácido-base;
2. Titulação potenciométrica;
3. Titulações argentométricas;
 - (a) Método de Mohr;

- (b) Método de Volhard;
- (c) Método de Fajans.

4. Titulações com iodo;
5. Titulação de complexometria: EDTA.

5 Titulações ácido-base

A famosíssima titulação ácido-base funciona para diversos ácidos e bases diferentes, pois está baseada na reação de neutralização.

Podemos monitorar uma titulação por meio de um gráfico pH versus volume de titulante adicionado, o qual tem o formato de uma *curva sigmoide*. Para um melhor entendimento, dividimos o gráfico em três regiões: antes da equivalência, equivalência e pós-equivalência.

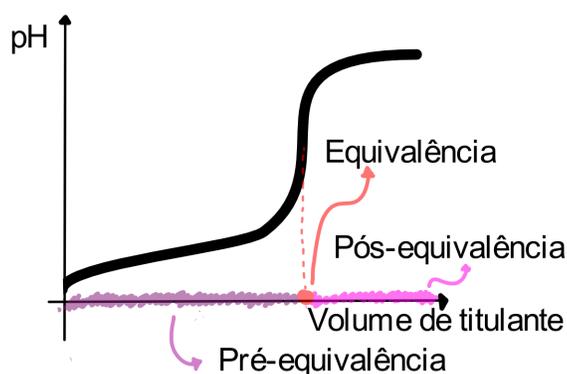


Figure 4: Gráfico pH versus Volume de titulante adicionado (genérico)

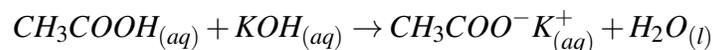
1. Na equivalência, temos uma situação de igualdade: há a mesma quantidade de ácido e de base.
2. Na pré-equivalência e na pós-equivalência, há uma situação de desigualdade. Há ácido ou base em excesso!

Cuidado!

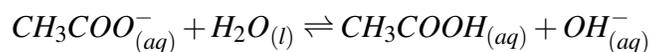
Apesar de o ponto estequiométrico denotar $n_{acido} = n_{base}$, a solução neste ponto pode não ter $pH=7$ ($25^{\circ}C$), ou seja, mesmo tendo a mesma quantidade de ácido e de base, a solução não estará neutra. Isso ocorre porque sendo o analito um ácido ou base fraco, haverá hidrólise, como veremos no exemplo a seguir.

Exemplos:

1. Ácido acético e hidróxido de potássio:



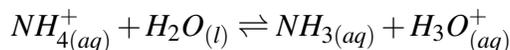
A base conjugada do ácido acético é fraca, e então, desprotonará a água, tornando o meio alcalino. O pH final será maior que 7,0.



2. Ácido clorídrico e amônia.



O íon amônio é ácido fraco, de forma que protonará a água, tornando o meio ácido. O pH final será menor que 7,0.



5.1 Um manual de como se calcular pH em titulações ácido-base

Investigações com ácidos e bases geralmente levam a estimativas de pH e o problema se torna um problema de equilíbrio iônico.

5.1.1 Ácido e bases fortes

Ácido clorídrico e Hidróxido de potássio

Temos uma solução 0.1000M de HCl e uma solução de concentração desconhecida de KOH, por isso, faremos uma titulação ácido-base fenolftaleína como indicador. A 25°C, colocamos 50ml de KOH no erlenmeyer e após a solução se tornar incolor, verificamos que o volume da solução de HCl consumido foi 25ml. Calcule o pH da solução no erlenmeyer após a adição de 0,00; 5,00; 15,00; 24,00; 25,00; 26,00; 30,00 e 40,00 ml da solução de HCl.

Solução

Nosso primeiro passo é determinar a concentração de ácido clorídrico. Basta utilizar a definição de ponto estequiométrico:

$$n_{HCl} = n_{KOH}$$

$$C_{HCl} \cdot V_{HCl} = C_{KOH} \cdot V_{KOH}$$

$$0,100M \cdot 25,00ml = C_{KOH} \cdot 50ml$$

$$C_{KOH} = 0,0500M$$

Agora, podemos dividir a solução em três casos: pré-equivalência, equivalência e pós-equivalência.

1. Pré-equivalência ($V_{HCl} < 25ml$)

Neste caso, a pré-equivalência corresponde aos pontos em que a solução ainda é rósea, ou seja, há um excesso de base no sistema.

(a) $V_{HCl} = 0,00ml$

Nesse caso, basta calcular o pH de uma solução 0,0500M de KOH.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0,0500}$$

$$[H^+] = 2 \cdot 10^{-13}$$

$$\Rightarrow pH = 12,7$$

Ou, como tempo é um recurso importante:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 1,3 = 14 \Rightarrow pH = 12,7$$

(b) $V_{HCl} = 5,00ml$ Agora, deveremos considerar uma reação entre ácidos e bases fortes. Nesse caso, consideremos que a "reação terá rendimento de 100%". Na prática, devemos montar uma tabela estequiométrica (tabela 2):

-	HCl	KOH	→	KCl	H ₂ O
início	$0,1M \cdot 5ml$	$0,05M \cdot 50ml$		0	-
variação	-0,5mmol	-0,5mmol		+0,5mmol	-
final	0	2,0mmol		+0,5mmol	-

Table 2: Tabela estequiométrica (5ml)

A tabela estequiométrica mostra a quantidade de matéria antes da reação, a variação da quantidade de matéria de acordo com os coeficientes estequiométricos e reagentes limitantes, e, por último mostra a quantidade de matéria após a reação.

Algumas observações:

- i. A variação de "água" não precisa ser levada em conta, já que é desprezível quando relacionada a quantidade de água que já está no sistema.
- ii. Note que, neste caso estamos trabalhando com quantidade de matéria e não com concentrações.
- iii. A unidade "mmol", milimol, é $10^{-3}mmol$, o produto entre a unidade Molar (M) e mililitro (ml) leva ao milimol.
- iv. Como há base em excesso, todo ácido é consumido.
- v. Uma ideia muito importante é *sempre* fazer os cálculos *supondo* que em algum momento nada está dissociado. Isso será explorado mais adiante.

Agora, podemos calcular a concentração de hidroxilas e conseqüentemente o pH, tomando cuidado com a *diluição*. O sistema terá 5ml a mais!

$$[OH^-] = \frac{2mmol}{(50 + 5)ml}$$

$$[OH^-] = 0,0364M$$

$$\Rightarrow pOH = 1,44 \Rightarrow pH = 12,56$$

Como esperado, o pH diminuiu em relação ao anterior, indicando uma diminuição na concentração de hidroxila.

(c) $V_{HCl} = 15,00ml$

Nesse caso, podemos explorar a ideia de "supor que nada estava dissociado". Ou seja, poderíamos tentar começar por um sistema que já tinha 0,5mmol de sal, ou seja, o sistema com 5ml de HCl adicionado, mas é melhor começar "pelo início".

-	HCl	KOH	→	KCl	H ₂ O
início	$0,1M \cdot 15ml$	2,5mmol		0	-
variação	-1,5mmol	-1,5mmol		+1,5mmol	-
final	0	1mmol		1,5mmol	-

Table 3: Tabela estequiométrica (15ml)

$$[OH^-] = \frac{1mmol}{(50 + 15)ml}$$

$$[OH^-] = 0,0154M$$

$$\Rightarrow pOH = 1,81 \Rightarrow pH = 12,18$$

(d) $V_{HCl} = 24ml$

Esse é um ponto perigoso! Está tão próximo do ponto estequiométrico. Pode ser que o equilíbrio de autoionização da água tenha influência *não-desprezível*.

Façamos a tabela estequiométrica:

-	HCl	KOH	→	KCl	H ₂ O
início	$0,1M \cdot 24ml$	2,5mmol		0	-
variação	-2,4mmol	-2,4mmol		+2,4mmol	-
final	0	0,1mmol		2,4mmol	-

Table 4: Tabela estequiométrica (24ml)

Agora, é como se estivéssemos calculando o pH para uma solução de $[OH^-] = \frac{0,1}{74}M = 1,35 \cdot 10^{-3}$.

Testaremos as duas hipóteses:

i. A autoionização da água é desprezível.

$$pOH = -\log(1,35 \cdot 10^{-3}) = 2,87 \Rightarrow pH = 11,13$$

ii. A autoionização da água *não* é desprezível.

Faremos uma tabela para o equilíbrio da água:

-	H ₂ O	H ₂ O	⇌	OH ⁻	H ₃ O ⁺
início	-	-		$+1,35 \cdot 10^{-3} + 10^{-7}$	10^{-7}
equilíbrio	-	-		$10^{-7} + 1,35 \cdot 10^{-3} - x$	$10^{-7} - x$

Table 5: Tabela estequiométrica para a autoionização da água

Obs.: Tabelas estequiométricas para equilíbrios, geralmente, trabalham com concentrações e não com quantidade de matérias.

Calculamos a variação necessária para o equilíbrio da seguinte maneira:

$$K_w = [OH^-][H_3O^+] = (10^{-7} + 1,35 \cdot 10^{-3} - x)(10^{-7} - x)$$

$$10^{-14} = (1,35 \cdot 10^{-3} - x)(10^{-7} - x)$$

$$10^{-14} = 1,35 \cdot 10^{-10} - 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot x - 10^{-7} \cdot x + x^2$$

$$x^2 - 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot x - 10^{-7} \cdot x - 10^{-14} + 1,35 \cdot 10^{-10} = 0$$

Ao resolver a equação do segundo grau: $x_1 = 1,35 \cdot 10^{-3}$ e $x_2 = 1 \cdot 10^{-7}$. Como a primeira raiz faria o sistema ter concentrações negativas, a segunda raiz é a que utilizaremos e chegamos a duas conclusões: (i) a solução terá uma concentração de prótons baixíssima, tendendo a zero e (ii), o equilíbrio de autoionização da água é "desprezível" para o cálculo do pH.

Agora que tivemos todo esse trabalho para saber se a autoionização será importante ou não, enunciaremos um "truque".

Truque: Se o ácido ou base forte tiver concentração próximo de 10^{-7} ou menor que isso, devemos considerar o equilíbrio de autoionização da água.

2. Equivalência ($V_{HCl} = 25ml$)

Nesse caso, todo o ácido consumiu toda a base, e então, não há excesso de nenhuma das espécies. Por isso, o sistema está neutro, e então, a $25^\circ C$ ³, pH=7,00.

3. Pós-equivalência ($V_{HCl} > 25ml$)

Nesse caso, o ácido estará em excesso e a solução se tornará incolor. Nas tabelas estequiométricas, todo a base será consumida!

(a) $V_{HCl} = 26,00$

-	HCl	KOH	→	KCl	H ₂ O
início	0,1M · 26ml	2,5mmol		0	-
variação	-2,5mmol	-2,5mmol		+2,5mmol	-
final	0,1mmol	0		2,5mmol	-

Table 6: Tabela estequiométrica (26ml)

A concentração de ácido será: $[H^+] = \frac{0,1mmol}{76ml} = 1,31 \cdot 10^{-3}M$. Segundo o nosso "truque", o equilíbrio da água será desprezível! E finalmente, podemos calcular o pH:

$$pH = 2,88$$

O desenvolvimento dos próximos dois exemplos ficam a cargo do leitor! :D

³Por que toda essa preocupação com a temperatura? Como todo equilíbrio, a autoionização tem valor de constante variável com a temperatura e então, o pH de soluções neutras em diferentes temperaturas também é diferente.

(b) $V_{HCl} = 30,00 \Rightarrow \text{pH} = 2,20$

(c) $V_{HCl} = 40,00 \Rightarrow \text{pH} = 1,78$

Para sintetizar todas essas informações de pH e volume de titulante, fazemos uma tabela e um gráfico:

pH	Volume de titulante adicionado(ml)
12,7	0
12,56	5
12,18	15
11,13	24
7	25
2,88	26
2,20	30
1,78	40

Table 7: pH e volume de titulante adicionado

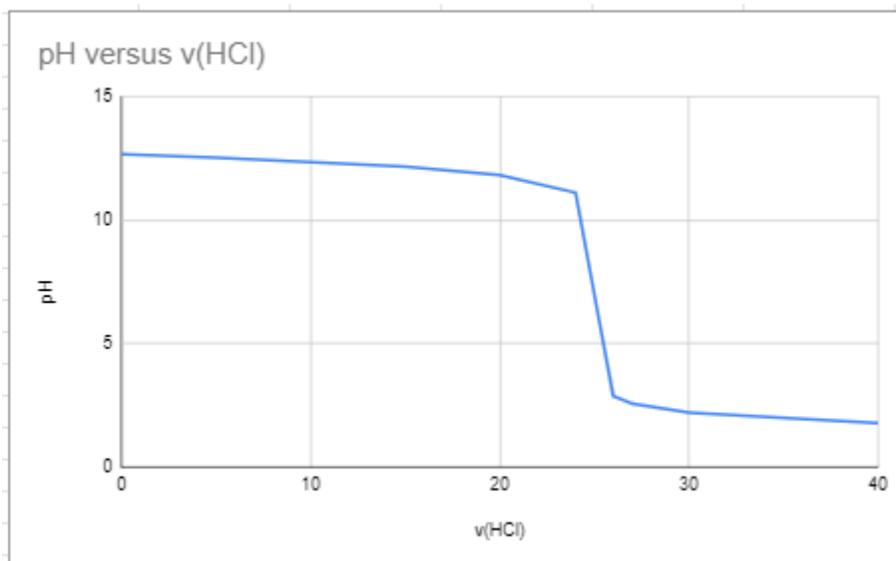


Figure 5: Gráfico pH versus v_{HCl}

5.1.2 Ácido forte e base fraca ou ácido fraco e base forte

Cloreto de anilina e hidróxido de sódio

No laboratório do Projeto Olímpicos, há uma solução de concentração desconhecida de cloreto de anilina, que é um ácido fraco monoprotico. Para descobrir a concentração, Cássia sugeriu que realizar uma titulação ácido-base, utilizando uma solução já padronizada de hidróxido de sódio 0,1000M. Ao colocar alíquotas de 50ml da solução-problema no erlenmeyer, 50ml de hidróxido de sódio foram gastos.

Sabendo que a constante de acidez do cloreto de anilina é $k_a = 2,51 \cdot 10^{-5}$. Marina propôs que façamos algumas investigações teóricas: calcular o pH após a adição de 0,00; 5,00; 15,00; 40,00; 49,00; 50,00; 51,00; 55,00 e 60,00ml da solução de hidróxido de sódio nas alíquotas.

Este é um problema semelhante ao anterior, mas utiliza-se uma espécie que não é desprotonada 100%, ou seja, uma espécie fraca. Então, surgem algumas situações especiais.

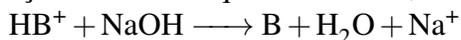
Solução

Novamente, nosso primeiro passo é descobrir a concentração desconhecida. Aliás, este era o propósito de Cássia ;D

Podemos não saber que espécie é "cloreto de anilina", mas sabemos que é um ácido monoprótico, então, vamos denotar:

1. HB^+ - O cloreto de anilina protonado
2. B - cloreto de anilina desprotonado

A reação ácido base que ocorre será, então:



Pela estequiometria:

$$n_{NaOH} = n_{HB^+}$$

$$50ml \cdot 0,1000M = C_{HB^+} \cdot 50ml$$

$$C_{HB^+} = 0,1000M$$

Vamos dividir o problema em alguns casos.

1. pH inicial da solução problema

O pH inicial da solução problema corresponde ao pH de uma solução 0,1000M de HB^+ . Como este é um ácido fraco temos o seguinte equilíbrio: $HB^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$. Para descobrir a concentração dessas espécies em equilíbrio, podemos trabalhar com tabelas estequiométricas também.

-	HB^+	H_2O	\rightleftharpoons	B	H_3O^+
início	0,100M	-		0	(quantidade desprezível) ⁴
variação	-x	-		+x	+x
equilíbrio	0,100-x	-		x	x

Table 8: Tabela estequiométrica para o equilíbrio

Como todo equilíbrio, este também tem sua constante, a qual pode ser expressa da seguinte maneira:

$$k_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[HB^+]} \quad (1)$$

Então, segundo a tabela estequiométrica:

$$k_a = \frac{x \cdot x}{0,100 - x} \quad (2)$$

$$k_a \cdot (0,100 - x) = x^2$$

$$x^2 + k_a x - 0,1k_a = 0$$

$$x^2 + 2,51 \cdot 10^{-5}x - 2,51 \cdot 10^{-6} = 0 \quad (3)$$

Ao resolver a equação do segundo grau, temos: $x_1 = 1,51 \cdot 10^{-3}$ e $x_2 = -1,60 \cdot 10^{-3}$. Onde, como não há concentração negativa, apenas a primeira raiz convém.

Assim, temos a concentração de íons H_3O^+ e o pH.

$$pH = -\log(x) = 2,80$$

Um truque para fugir de equações do segundo grau

Apesar de algumas calculadoras já resolverem equações de segundo grau, bastando colocar os coeficientes, às vezes é interessante perceber algumas aproximações.

Retomando a equação (2), podemos dizer que se a constante for muito pequena, x é desprezível em relação a concentração de HB^+ . Ou seja, $0,100 - x \approx 0,100$.

Assim, teremos:

$$k_a = \frac{x^2}{0,100}$$

$$k_a \cdot 0,100 = x^2$$

$$x^2 = 2,51 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 1,58 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log(x) = 2,80$$

Sim, parece mágica!

Mas, quão pequena deve ser a constante?

Se o produto de constante e molaridade for menor que 100, então, a constante é pequena o suficiente. No nosso caso, $0,100 \cdot 2,51 \cdot 10^{-5}$ é muito menor que 100, então, o truque dá certo.

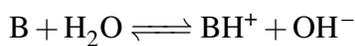
2. pH no ponto de equivalência

No ponto de equivalência, supomos que todo o ácido do erlenmeyer foi consumido, devido sua razão estequiométrica. Veja:

HB^+	OH^-	\longrightarrow	B	H_2O
$0,1M \cdot 50ml$	$0,1M \cdot 50ml$		0	-
$-0,1M \cdot 50ml$	$-0,1M \cdot 50ml$		$+0,1M \cdot 50ml$	-
0	0		5mmol	-

Table 9: Tabela estequiométrica - reação completa

Assim, é como se tivéssemos $\frac{5mmol}{50ml+50ml} = 0,05M$ de B . B é base conjugada de um ácido fraco, então, também, é fraca e sobre protonação, ou hidrólise:



A constante desse equilíbrio é:

$$k_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} \quad (4)$$

E, é obtida numericamente pela expressão 5 que relaciona as constantes de acidez e basicidade de um par conjugado, k_a e k_b , respectivamente.

$$k_w = k_b \cdot k_a \quad (5)$$

Assim, $k_b = \frac{10^{-14}}{2,51 \cdot 10^{-5}} = 3,98 \cdot 10^{-10}$, e podemos trabalhar com *mais uma* tabela estequiométrica:

-	B	H ₂ O	\rightleftharpoons	HB ⁺	OH ⁻
início	0,05M	-		0	qtd. desprezível
variação	-x	-		+x	+x
equilíbrio	0,05-x	-		x	x

Table 10: Tabela estequiométrica do equilíbrio

Daí, com a equação (4):

$$k_b = \frac{x \cdot x}{0,05 - x}$$

$$k_b = \frac{x^2}{0,05 - x}$$

A constante é pequena o suficiente para considerar $0,05 - x \approx 0,05$, então:

$$x^2 = k_b \cdot 0,05$$

$$x = 4,46 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log(x) = 5,35$$

E, finalmente, $pH = 14 - pOH \Rightarrow \boxed{pH = 8,65}$. Note que, esse resultado é condizente com uma base conjugada fraca que sofre hidrólise e deixa o meio mais alcalino, aumentando o pH.

3. pH antes do ponto de equivalência (5,00; 15,00 e 40,00ml)

Para verificar o pH de pontos antes da equivalência, devemos considerar que toda a base adicionada reage. Afinal, é uma base forte e há ácido em excesso. E então, calculamos o pH do sistema que se formará.

Façamos o raciocínio para adição de 5ml de solução alcalina.

BH ⁺	OH ⁻	\longrightarrow	B	H ₂ O
0,1M · 50ml	0,1M · 5ml		0	-
-0,1M · 5ml	-0,1M · 5ml		+0,1M · 5ml	-
4,5mmol	0		0,5mmol	

Table 11: Tabela estequiométrica

Nosso sistema é, agora, uma mistura com ácido e base conjugados, ou seja, é uma solução tampão. Assim, seu pH é expresso pela equação de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pka + \log \left(\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido conjugado}]} \right) \quad (6)$$

Então, podemos aplicar a expressão com os dados obtidos pela tabela estequiométrica:

$$pH = -\log(2,51 \cdot 10^{-5}) + \log \left(\frac{0,5\text{mmol}}{4,5\text{mmol}} \right)$$

$$pH = 4,6 - 0,954$$

$$\boxed{pH = 3,65}$$

Note que, na verdade utilizamos a quantidade de matéria em vez da concentração dos pares conjugados na equação de Handerson-Hasselbalch. Isso porque as espécies estão na mesma solução e o volume é o mesmo, de forma que ao fazer uma razão entre as concentrações estamos *matematicamente* fazendo uma razão entre as quantidades de matéria.

De maneira análoga, encontramos a concentração de H_3O^+ para 15,00 e 40ml:

$$p/15ml \Rightarrow pH = 4,23$$

$$p/40ml \Rightarrow pH = 5,20$$

Como treinamento, tente chegar a esses valores pelo mesmo desenvolvimento.

4. O ponto do meio do caminho - "midway point"

Um ponto da titulação que não devemos esquecer é o "ponto do meio do caminho", que ocorre quando a metade da solução de titulante necessária para o ponto de viragem é adicionado.

No nosso caso, o ponto do meio do caminho ocorre quando se adiciona 25ml de solução. Veja:

BH ⁺	OH ⁻	→	B	H ₂ O
0,1M · 50ml	0,1M · 25ml		0	-
-0,1M · 5ml	-0,1M · 25ml		+0,1M · 5ml	-
2,5mmol	0		2,5mmol	-

Table 12: Tabela estequiométrica

Por Handerson-Hasselbalch:

$$pH = pka + \log(2,5/2,5)$$

$$pH = pka + \log(1)$$

$$\boxed{pH=pka}$$

Ou seja, quando há igual concentração dos ácidos e bases conjugados, o pH é igual numericamente ao pKa. Nesse caso, pH=4,6.

5. pH depois do ponto de equivalência

Para pontos após a equivalência temos excesso de base, como vemos a partir de uma tabela estequiométrica. Para 55ml de solução titulante:

BH ⁺	OH ⁻	→	B	H ₂ O
0,1M · 50ml	0,1M · 55ml		0	-
-0,1M · 50ml	-0,1M · 50ml		+0,1M · 50ml	-
0	0,5mmol		5,0mmol	-

Table 13: Tabela estequiométrica

Temos um excesso de base forte, então, é por meio dessa espécie que calculamos a concentração de OH⁻. Pela tabela estequiométrica temos os valores de n_{OH^-} e o volume da solução, portanto:

$$[OH^-] = \frac{n_{OH^-}}{v_{sol.}} = \frac{0,5mmol}{50ml + 55ml}$$

$$[OH^-] = 4,55 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow pOH = -\log(4,55 \cdot 10^{-3})$$

$$pOH = 2,34$$

pH=11,66

Note que, o pH maior que 7,0 é condizente com uma solução com excesso de base.

Pelo mesmo raciocínio, o pH quando adicionamos 60ml é: 11,96.

6. Pontos muito próximos da equivalência

Pensou que as adições de 49,00 e 51,00 ml foram esquecidas? Não! Agora é o momento de fazer um teste.

Esses valores são tão próximos do ponto de equivalência que devemos analisar se a equação de Handerson-Hasselbalch é válida.

Para 49,00ml, fazemos a tabela estequiométrica:

BH ⁺	OH ⁻	→	B	H ₂ O
0,1M · 50ml	0,1M · 49ml		0	-
-0,1M · 49ml	-0,1M · 49ml		+0,1M · 49ml	-
0,1mmol	0		4,9mmol	-

Table 14: Tabela estequiométrica

E agora, determinamos o pH por Handerson-Hasselbalch:

$$pH = pka + \log\left(\frac{4,9mmol}{0,1mmol}\right)$$

$$pH = 4,6 + 1,69 = 6,29$$

Para saber se esse valor é realmente correto, façamos a estimativa do pH por meio de uma tabela de equilíbrio. Lembrando que o volume da solução no erlenmeyer é, agora, 99ml= 50ml +49ml.

-	BH ⁺	H ₂ O	⇌	B	H ₃ O ⁺
Início	$\frac{0,1mmol}{99ml}$	-		$\frac{4,9mmol}{99ml}$	0
Variação	-x	-		+x	+x
Equilíbrio	$1,01 \cdot 10^{-3} - x$	-		$0,0495 + x$	x

Table 15: Tabela estequiométrica para o equilíbrio

Para o equilíbrio, expressamos a constante e substituímos os valores das concentrações, dadas a partir da tabela (15).

$$k_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [B]}{[BH^+]} \quad (7)$$

$$k_a = \frac{(0,0495 + x) \cdot x}{1,01 \cdot 10^{-3} - x}$$

Seja x desprezível em relação a 0,0495, então:

$$k_a = \frac{(0,0495) \cdot x}{1,01 \cdot 10^{-3} - x}$$

$$k_a \cdot 1,01 \cdot 10^{-3} - k_a \cdot x = 0,0495x$$

$$x = \frac{k_a \cdot 1,01 \cdot 10^{-3}}{0,0495 + k_a}$$

$$x = 5,12 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = -\log(x) = 6,29$$

Ufa! Ambos os resultados tiveram mesmo valor numérico.

Agora, vejamos para 51ml. *Novamente*, começamos pela tabela estequiométrica.

BH ⁺	OH ⁻	→	B	H ₂ O
$0,1M \cdot 50ml$	$0,1M \cdot 51ml$		0	-
$-0,1M \cdot 50ml$	$-0,1M \cdot 50ml$		$+0,1M \cdot 50ml$	-
0	0,1mmol		5,0mmol	-

Table 16: Tabela estequiométrica

Não é possível utilizar Handersson-Hasselbalch, então, devemos tentar calcular o pH apenas com a concentração da base forte:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1\text{mmol}}{50\text{ml} + 51\text{ml}} = 9,9 \cdot 10^{-4}$$

$$pOH = 3,00$$

$$pH = 11,00$$

Para testar se esse valor é coerente, fazemos o equilíbrio de hidrólise da base B. Lembre-se que o volume da solução no erlenmeyer é 101ml.

-	B	H ₂ O	\rightleftharpoons	HB ⁺	OH ⁻
início	$\frac{5\text{mmol}}{101\text{ml}}$	-		0	$\frac{0,1\text{mmol}}{101\text{ml}}$
variação	-x	-		+x	+x
equilíbrio	0,0495 - x	-		x	x + 9,9 · 10 ⁻⁴

Table 17: Tabela estequiométrica do equilíbrio

Retomando a constante de basicidade de B (4).

$$k_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HB}^+]}{[\text{B}]} = \frac{(x + 9,9 \cdot 10^{-4}) \cdot x}{0,0495 - x}$$

Considerando x desprezível em relação a 0,495, então:

$$k_b = \frac{(x + 9,9 \cdot 10^{-4}) \cdot x}{0,0495}$$

$$0,0495 \cdot k_b = x^2 + 9,9 \cdot 10^{-4} \cdot x$$

$$x^2 + 9,9 \cdot 10^{-4} \cdot x - 0,0495 \cdot 10^{-14} / (2,51 \cdot 10^{-5})$$

Resolvendo a equação do segundo grau temos as seguintes raízes: $x_1 = 2,0 \cdot 10^{-8}$ e $x_2 = -9,9 \cdot 10^{-4}$. Apenas a primeira raiz convém, de forma que: $[\text{OH}^-] = x + 9,9 \cdot 10^{-4} \approx 9,9 \cdot 10^{-4}$. Então, o pOH é 3,00 e pH=13,00. Tal como encontramos anteriormente.

E por fim, para reunir todos os dados e entender melhor a titulação, Vinicius sugeriu que fizéssemos o "Plot" de um gráfico pH versus volume de base adicionado.

pH	Volume de titulante adicionado (ml)
2,80	0
3,65	5
4,23	15
4,6	24
5,20	40
6,29	49
8,65	50
11,00	51
11,66	55
11,93	60

Table 18: pH e volume de titulante adicionado

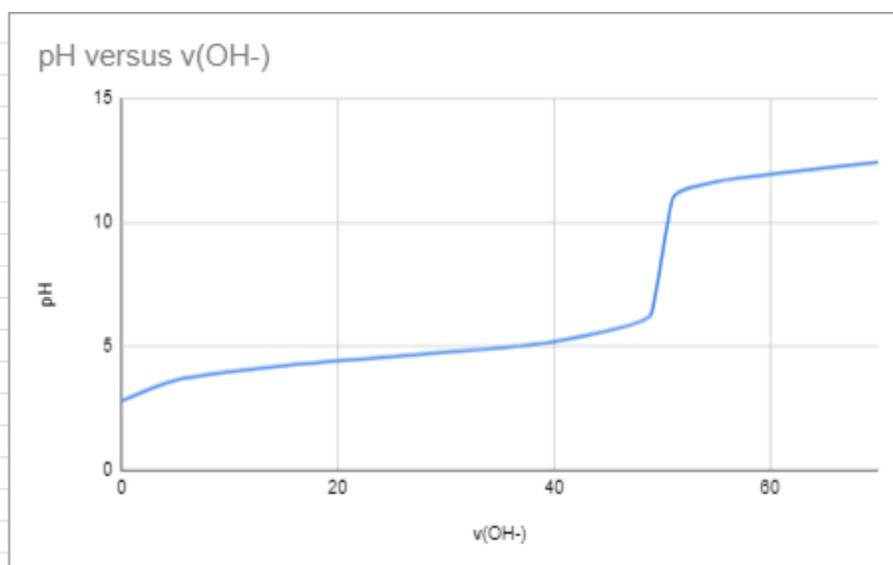


Figure 6: Gráfico de pH versus volume de titulante adicionado

5.1.3 Titulação de ácidos polipróticos ou bases que podem ser protonadas mais de uma vez

Ácido oxálico e hidróxido de potássio

Marcela deveria descobrir a pureza de uma amostra de ácido oxálico. Para isso, tinha disponível uma solução 0,100M de KOH, e todos os indicadores da figura (10). Então, uma titulação seria um procedimento interessante para descobrir a quantidade de ácido oxálico na amostra.

O ácido oxálico é um diácido, ou seja, pode ser desprotonado duas vezes. Assim, Marcela ficou em dúvida de como seria seu gráfico pH versus volume de titulante, além disso, quais os indicadores que se pode utilizar.

Para ajudar Marcela, devemos fazer uma investigação teórica para esse ácido poliprótico.

Suponha que 50ml uma alíquota de ácido oxálico 0,100M foi titulada com uma solução alcalina de KOH 0,25M. Calcule o pH para 0,00; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00; 25,00; 30,00; 35,00; 40,00; 45,00 e 50,00 ml.

Dados: $k_{a1} = 1 \cdot 10^{-3}$ e $k_{a2} = 1 \cdot 10^{-6}$

Solução

O ácido oxálico tem a seguinte estrutura:

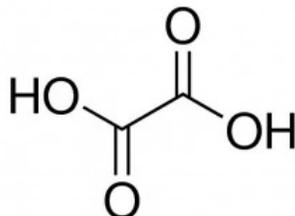


Figure 7: Ácido oxálico

Por motivos práticos, vamos utilizar a seguinte representação:

- H_2A Ácido oxálico
- HA^- Hidrogenoxalato
- A_2^- Oxalato

Então, podemos fazer a solução por etapas, como nos exemplos anteriores.

1. pH da solução-problema

O pH da solução no erlenmeyer quando não se adicionou titulante corresponde ao pH da solução-problema, ou seja, "qual o pH de uma solução 0,100M de ácido oxálico?"

Para estimar esse pH, podemos ter duas abordagens, uma que utiliza tantas equações quanto o número de variáveis e outra que utiliza uma aproximação.

(a) Utilizando balanços molares e balanços de carga

O balanço de massa corresponde a expressão que relaciona a quantidade total de uma espécie na solução e suas espécies deprotonadas (ou protonadas, no caso de bases).

Uma analogia seria pensar na distribuição de 10 reais em moedas de 1 real em um quarto. Ao separar o dinheiro, colocando 4 reais em cima de uma mesa, 3 no chão e 3 em cima de uma prateleira, ainda teremos no total 10 reais. O mesmo ocorre com espécies ácido-base.

Ao colocar 1M de ácido oxálico, podemos ter 0,3M na forma de H_2A , 0,4M na forma de HA^- e 0,3M na forma de A_2^- . A soma da concentração dessas espécies ainda será 1M.

Enquanto isso, o balanço de carga expressa a neutralidade da solução, ou seja, apesar da solução ter íons dissolvidos, ela não é "positiva" ou "negativa" e sim, neutra.

As espécies dissolvidas no sistema são: H_2A , HA^- , A_2^- , OH^- e H_3O^+ . Sendo, então, cinco variáveis. Então, fazemos:

$$\text{Balanço de massa: } [H_2A]_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A_2^-] \quad (8)$$

$$\text{Balanço de carga: } \underbrace{[H_3O^+]}_{\text{espécies de carga positiva}} = \underbrace{[OH^-] + [HA^-] + 2[A_2^-]}_{\text{espécies de carga negativa}} \quad (9)$$

$$\text{1a constante ácida: } k_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad (10)$$

$$\text{2a constante ácida: } k_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} \quad (11)$$

$$\text{Constante de autoionização da água: } k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (12)$$

Nosso objetivo agora é expressar o pH em função das constantes e da concentração inicial de ácido oxálico.

Para isso, utilizamos inicialmente o balanço de massa e as constantes de acidez para expressar a concentração das espécies desprotonadas. Sabemos que o meio estará com $\text{pH} < 7$, então, desprezamos a concentração de OH^- em relação a outras espécies.

Inicialmente para HA^- :

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] &= \frac{[\text{HA}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{k_{a1}} \\ \Rightarrow [\text{A}^{2-}] &= \frac{k_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}]_0 &= \frac{[\text{HA}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{k_{a1}} + [\text{HA}^-] + \frac{k_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ [\text{H}_2\text{A}]_0 &= [\text{HA}^-] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1} \cdot k_{a2}}{k_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \\ [\text{HA}^-] &= [\text{H}_2\text{A}]_0 \left(\frac{k_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1} \cdot k_{a2}} \right) \end{aligned}$$

Para A^{2-} :

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{HA}^-] &= \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{k_{a2}} \\ \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] &= \frac{[\text{HA}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{k_{a1}} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_{a1} \cdot k_{a2}} \\ [\text{H}_2\text{A}]_0 &= \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_{a1} \cdot k_{a2}} + \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{k_{a2}} + [\text{A}^{2-}] \\ [\text{H}_2\text{A}]_0 &= [\text{A}^{2-}] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1} \cdot k_{a2}}{k_{a1} \cdot k_{a2}} \right) \\ [\text{A}^{2-}] &= [\text{H}_2\text{A}]_0 \left(\frac{k_{a1} \cdot k_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1} \cdot k_{a2}} \right) \end{aligned}$$

Então, na expressão do balanço de carga teremos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{A}]_0 \left(\frac{k_{a1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1} \cdot k_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a1}} \right) \quad (13)$$

A única variável nessa expressão é o $[H_3O^+]$, de forma que obteremos uma equação do terceiro grau, que são resolvidas por calculadoras como a Casio fx-991LAX. Mas, se a calculadora não resolver equações do terceiro grau, podemos utilizar o *método das aproximações sucessivas*, para encontrar o pH, ou outras aproximações, que devem ser inicialmente "sustentadas".

$$[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 \cdot k_{a1} + [H_3O^+] \cdot k_{a1}k_{a2} - k_{a1}[H_3O^+][H_2A]_0 - 2k_{a1}k_{a2}[H_2A]_0 = 0$$

Raízes: $x_1 = -0,0105$, $x_2 = 9,513 \cdot 10^{-3}$ e $x_3 = -1,9999 \cdot 10^{-6}$.

A única que nos convém é a segunda raiz, e assim, podemos calcular o pH: $pH = -\log(x) = -\log(9,513 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow pH = 2,021$.

OBS.: Método das aproximações sucessivas

Para utilizar o método das aproximações sucessivas, devemos isolar uma variável de um lado da equação, como em (13) e então, devemos "chutar" um valor para a nossa variável. Suponha $[H_3O^+] = 0,0001M$, então, devemos colocar esse número na "memória temporária" da calculadora. Ou seja, colocar 0,0001 e pressionar "igual".

Assim, devemos digitar na calculadora a expressão do lado esquerdo da equação, substituindo $[H_3O^+]$ por Ans, o "answer" da calculadora.

Com a expressão pronta na calculadora, pressionamos várias vezes a tecla igual até que o resultado não varie mais.

Então, após *sucessivas aproximações*, o número convergiu para $x = 9,512967191 \cdot 10^{-3}$, que corresponde a segunda raiz da equação do segundo grau.

(b) Utilizando uma *boa* aproximação

Após um intenso trabalho escrevendo 5 expressões para 5 variáveis, apresentamos uma maneira mais rápida de fazer o cálculo do pH para uma solução de ácido poliprótico.

Voltemos a nossa tabela estequiométrica. Fazemos para o equilíbrio da primeira desprotonação (19).

-	H ₂ A	H ₂ O	⇌	HA ⁻	H ₃ O ⁺
início	0,1M	-		0	0
variação	-x	-		+x	+x
equilíbrio	0,1 - x	-		x	x

Table 19: Tabela estequiométrica para o primeiro equilíbrio

Daí, pela tabela estequiométrica e pela primeira constante ácida (10), fazemos:

$$k_{a1} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

$$x^2 + k_{a1} \cdot x - 0,1k_{a1} = 0$$

$$x^2 + 10^{-3} \cdot x - 10^{-4} = 0$$

Raízes: $x_1 = 9,512 \cdot 10^{-3}$ e $x_2 = -0,0105$. A segunda raiz não convém.

Note! $k_{a1} \cdot 100 = 0,1$

Assim, a aproximação de $x \ll 0,1$ não é válida, e a equação do segundo grau deve ser resolvida.

E para a segunda ionização, consideramos que o primeiro equilíbrio já foi estabelecido e há uma nova variação de concentração, y .

-	HA ⁻	H ₂ O	\rightleftharpoons	A ²⁻	H ₃ O ⁺
início	x	-		0	x
variação	$-y$	-		$+y$	$+y$
equilíbrio	$0,1 - y$	-		y	$y + x$

Table 20: Tabela estequiometria para o segundo equilíbrio

Pela segunda constante de acidez e a segunda tabela estequiométrica (20), fazemos:

$$k_{a2} = \frac{(x+y) \cdot y}{x-y}$$

$$y^2 + xy + k_{a2} \cdot y - k_{a2} \cdot x = 0$$

$$y^2 + (9,512 \cdot 10^{-3} + 10^{-6}) \cdot y - 10^{-6} \cdot 9,512 \cdot 10^{-3} = 0$$

Resolvendo essa equação do segundo grau, temos: $y_1 \approx 10^{-6}$ e $y_2 = -9,514 \cdot 10^{-3}$. A segunda raiz não convém.

Então, note:

- $y \ll x$, então, $[H_3O^+] \approx 9,512 \cdot 10^{-3}$;
- $y \approx k_{a2}$

E, finalmente, o pH, deve ser $pH = -\log(x) = -\log(9,512 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow pH = 2,201$

Estimamos o pH da solução-problema de duas maneiras diferentes, são duas técnicas com diferentes aspectos. Use a que não te deixe confuso!

Se a aproximação não está dando certo, já sabemos como investigar para encontrar um pH mais adequado.

2. pH da solução nos pontos estequiométricos

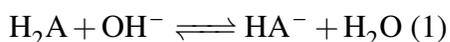
Sim! "Pontos estequiométricos" no plural. Isso porque estamos trabalhando com um ácido poliprótico e cada desprotonação tem seu ponto estequiométrico.

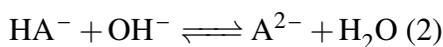
Devemos, como nos outros exemplos, determinar o volume dos pontos estequiométricos. Mas primeiro, vamos analisar as reações ácido-base que ocorrem.

No nosso primeiro contato com a química, somos incentivados a escrever reações ácido-base com seus *coeficientes estequiométricos*. Para o ácido oxálico, teríamos:



Mas, essa abordagem não é muito útil no estudo dos equilíbrios aquosos. Isso ocorre porque essa reação, na verdade, ocorre em dois processos: a primeira e a segunda desprotonação. Ou seja:





Como o ácido HA^- é mais fraco que H_2A , consideramos que o primeiro processo deve ocorrer, de forma irreversível, e se houver base suficiente, o segundo processo ocorrerá.

Então, quando adicionamos uma quantidade equimolar de base no sistema, temos o consumo de todo o H_2A e teremos uma solução composta por HA^- , uma espécie anfiprótica. Esse é o primeiro ponto estequiométrico.

Ao adicionar mais uma quantidade equimolar, temos o consumo de todo o HA^- , e teremos uma solução de A^{2-} , o qual será hidrolisado.

Agora, com uma noção de como o sistema estará em cada ponto estequiométrico, calculamos os volumes necessários para alcançá-los.

(a) Primeiro ponto estequiométrico

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{A}} &= n_{\text{KOH}} \\ C_{\text{H}_2\text{A}} \cdot V_{\text{H}_2\text{A}} &= C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \\ 0,100\text{M} \cdot 50\text{ml} &= 0,25\text{M} \cdot V_{\text{KOH}} \\ V_{\text{KOH}} &= 20\text{ml} \end{aligned}$$

(b) Segundo ponto estequiométrico

E para o segundo estequiométrico, podemos fazer a partir de:

$$n_{\text{H}_2\text{A}} = 2 \cdot n_{\text{KOH}}$$

Ou, pensar da seguinte maneira: se foram necessários 20ml para uma quantidade equimolar, uma quantidade duas vezes maior é obtida com o dobro de solução alcalina, então, o volume é $V_{\text{KOH}} = 40\text{ml}$.

Para estimar os pH's:

- 1º Ponto estequiométrico

Como comentamos anteriormente, todo o H_2A será consumido no primeiro ponto estequiométrico e uma solução de HA^- , uma espécie **anfiprótica**, será formada.

A ênfase em "anfiprótica" se deve a: soluções de espécies anfipróticas têm pH calculado pela expressão(14).

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} \quad (14)$$

Daí, o pH para o primeiro ponto estequiométrico é:

$$\text{pH} = \frac{3 + 5}{2} \Rightarrow \text{pH} = 4,5$$

- 2º Ponto estequiométrico

Após a desprotonação completa do ácido oxálico, temos uma solução de A^{2-} . A concentração dessa espécie após desprotonação é $\frac{0,1\text{M} \cdot 50\text{ml}}{50\text{ml} + 40\text{ml}} = \frac{1}{18} = 0,0555\text{M}$. Não, esqueça que o volume da solução aumenta.

Então, para calcular o pH do segundo ponto estequiométrico, basta estimar o pH de uma solução 0,0555M de A^{2-} . A partir da hidrólise dessa base fraca:

-	A_2^-	H_2O	\rightleftharpoons	HA^-	OH^-
início	0,0555M	-		0	0
variação	-x	-		+x	+x
equilíbrio	0,0555M - x	-		+x	+x

Table 21: Tabela estequiométrica para hidrólise de A^{2-}

A constante de basicidade para A^{2-} é $k_{b2} = \frac{k_w}{k_{a2}} = 10^{-8}$. Então, temos:

$$k_{b2} = \frac{[OH^-] \cdot [HA^-]}{[A^{2-}]}$$

$$k_{b2} = \frac{x \cdot x}{0,0555M - x}$$

$$x^2 = 0,0555 \cdot 10^{-8}$$

$$x = 2,36 \cdot 10^{-5}$$

Desprezando o segundo equilíbrio, visto que k_{b1} é mil vezes menor que k_{b2} , temos:

$$pOH = -\log(x) \Rightarrow pOH = 4,63$$

$$pH = 9,67$$

3. pH da solução nos pontos do meio do caminho Assim como no caso do cloreto do anilina, o ponto do meio do caminho é calculado pelo pK_a do tampão formado. Então:

- Para $V_{OH^-} = 10ml$, o tampão é formado entre H_2A e HA^- , então, $pH=3$.
- Para $V_{OH^-} = 30ml$, o tampão é formado entre HA^- e A^{2-} , então, $pH=6$.

4. pH da solução nas regiões tamponadas

Novamente, fazemos uso de Handerson-Hasselbalch. Devemos fazer tabelas estequiométricas para conhecer a composição do sistema.

(a) Pontos antes do primeiro ponto estequiométrico

- Para $V_{OH^-} = 5ml$

H_2A	OH^-	\longrightarrow	HA^-	H_2O
5mmol	1,25mmol		0	-
-1,25mmol	-1,25mmol		+1,25mmol	-
3,75mmol	0		1,25mmol	-

Table 22: Tabela estequiométrica

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{1,25mmol}{3,75mmol}\right)$$

$$pH = 2,52$$

- Para $V_{\text{OH}^-} = 15\text{ml}$

H_2A	OH^-	\longrightarrow	HA^-	H_2O
5mmol	3,75mmol		0	-
-3,75mmol	-3,75mmol		+3,75mmol	-
1,25mmol	0		3,75mmol	-

Table 23: Tabela estequiométrica

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{3,75\text{mmol}}{1,25\text{mmol}}\right)$$

$$pH = 3,48$$

- (b) Pontos entre o primeiro e segundo pontos estequiométricos Neste caso, todo o ácido oxálico foi consumido e está na forma de HA^- . Os primeiros 20ml adicionados foram consumidos até o primeiro ponto estequiométrico. Os outros ml's são consumidos pelo HA^- .

- Para $V_{\text{OH}^-} = 25\text{ml}$

HA^-	OH^-	\longrightarrow	A^{2-}	H_2O
5mmol	$5\text{ml} \cdot 0,25\text{M}$		0	-
-1,25mmol	-1,25mmol		+1,25mmol	-
3,75mmol	0		1,25mmol	-

Table 24: Tabela estequiométrica

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{1,25\text{mmol}}{3,75\text{mmol}}\right)$$

$$pH = 5,52$$

- Para $V_{\text{OH}^-} = 35\text{ml}$

HA^-	OH^-	\longrightarrow	A^{2-}	H_2O
5mmol	3,75mmol		0	-
-3,75mmol	-3,75mmol		+3,75mmol	-
1,25mmol	0		3,75mmol	-

Table 25: Tabela estequiométrica

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{3,75\text{mmol}}{1,25\text{mmol}}\right)$$

$$pH = 6,48$$

5. pH da solução com excesso de base

Após a adição de 40ml de solução alcalina, haverá excesso de base, daí, basta estimar o pOH de uma solução de concentração de base forte. Para calcular essa concentração, fazemos:

$$n'_{\text{OH}^-} = V_{\text{OH}^-} \cdot 0,25M - 40\text{ml} \cdot 0,25M$$

$$n'_{\text{OH}^-} = (V_{\text{OH}^-} - 40\text{ml}) \cdot 0,25M$$

$$C'_{\text{OH}^-} = \frac{(V_{\text{OH}^-} - 40\text{ml}) \cdot 0,25M}{V_{\text{OH}^-} + 40\text{ml}}$$

- Para $V_{\text{OH}^-} = 45\text{ml}$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{(45\text{ml} - 40\text{ml}) \cdot 0,25M}{45\text{ml} + 40\text{ml}}$$

$$C_{\text{OH}^-} = 0,0147$$

$$pOH = -\log(0,0147) = 1,83$$

$$pH = 12,17$$

- Para $V_{\text{OH}^-} = 50\text{ml}$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{(50\text{ml} - 40\text{ml}) \cdot 0,25M}{50\text{ml} + 40\text{ml}}$$

$$C_{\text{OH}^-} = 0,0278$$

$$pOH = -\log(0,0278) = 1,57$$

$$pH = 12,43$$

Para sintetizar as informações e ajudar Marcela, fazemos uma tabela e um gráfico:

v_{OH^-} (ml)	pH
0	2,021
5	2,52
10	3
15	3,48
20	4,5
25	5,0
30	6
35	6,48
40	9,37

Table 26: pH versus volume de titulante

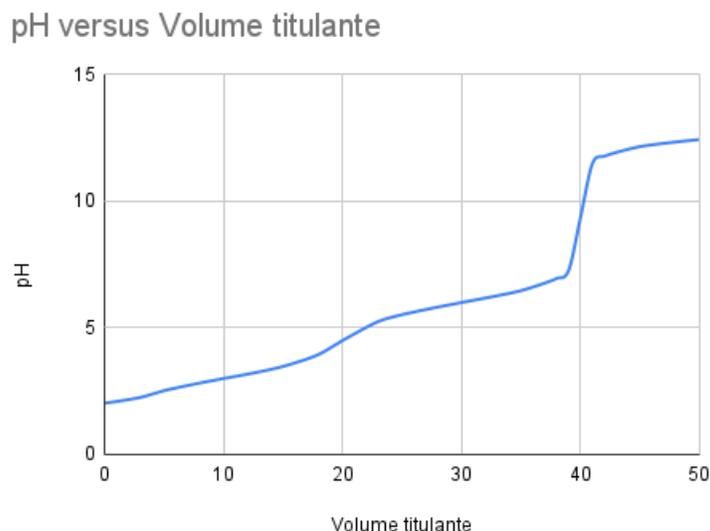


Figure 8: pH versus volume de titulante para titulação do ácido oxálico

Esse, ou semelhante, é o gráfico que Marcela deve ter na titulação do ácido oxálico com hidróxido de sódio ou outra base forte. Vamos investigar os melhores indicadores para esse método na próxima seção.

5.2 Os indicadores

Um bom indicador é aquele com **viragem** que compreende o pH do sistema no ponto de equivalência. A viragem é a faixa de pH em que o indicador está "mudando de cor".

A fenolftaleína, por exemplo, tem viragem entre pH 8,2 e 10,0. Isso significa que soluções com pH menor que 8,2 são incolores e soluções com pH maior que 10 são róseas. Se o pH do ponto de equivalência for entre 8,2 e 10, então a fenolftaleína é ideal para a titulação praticada.

Assim, ela seria ideal para a titulação de cloreto de anilina com hidróxido de sódio. Note que, a fenolftaleína também seria útil na titulação de HCl e KOH, já que a viragem desse indicador abrange o ponto final da titulação.

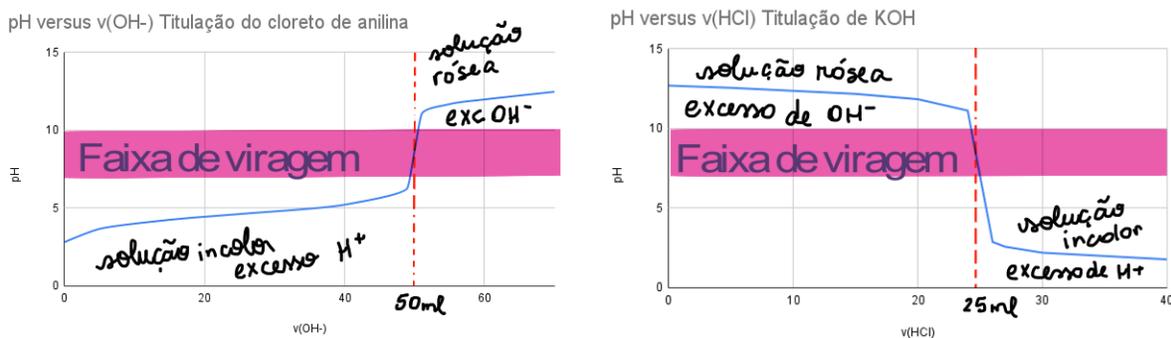


Figure 9: Gráficos com faixa de viragem

Um indicador pode ser poliprótico, ou seja, ele pode ter mais de uma viragem, esse é o caso do Azul de Timol.

5.2.1 Exemplos de indicadores

São inúmeros os indicadores ácido-base, por isso, deixamos aqui alguns dos indicadores "famosos".

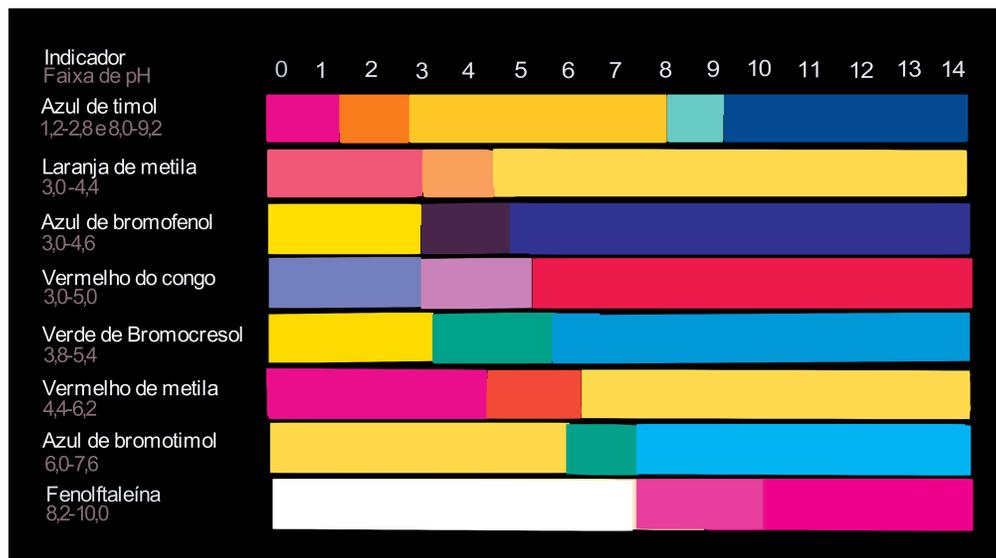


Figure 10: Indicadores e suas faixas de viragem

Agora, podemos estabelecer os melhores indicadores para a titulação de ácido oxálico com hidróxido de potássio. Na figura (8, note que, o primeiro ponto estequiométrico tem apenas uma variação pequena entre a primeira e a segunda região tampão, então, é melhor fazer a titulação para o segundo ponto estequiométrico.

O pH do segundo ponto estequiométrico é 9,37, assim, os possíveis indicadores são o azul de timol, na sua segunda faixa de viragem (8,0 e 9,2), e a famosa fenolftaleína.

6 O fim

Ao fim deste capítulo, aprendemos o que são as titulações e as técnicas de titulações ácido-base. Essa é uma técnica muito poderosa na química analítica e é tema de várias questões, seja em vestibulares seja em olimpíadas.

Como visto na seção 4, são vários os tipos de titulação. Esta foi apenas uma das técnicas.