



# **Microcredenciação**

**Operacionalização das aprendizagens essenciais em Química**

**Extensão das Reações**

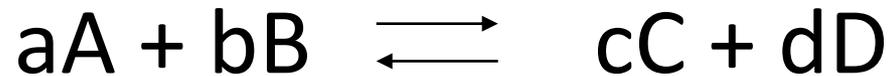
**Reações Ácido-Base e de Precipitação**

**Valentim M. B. Nunes**

**Unidade Departamental de Engenharias**

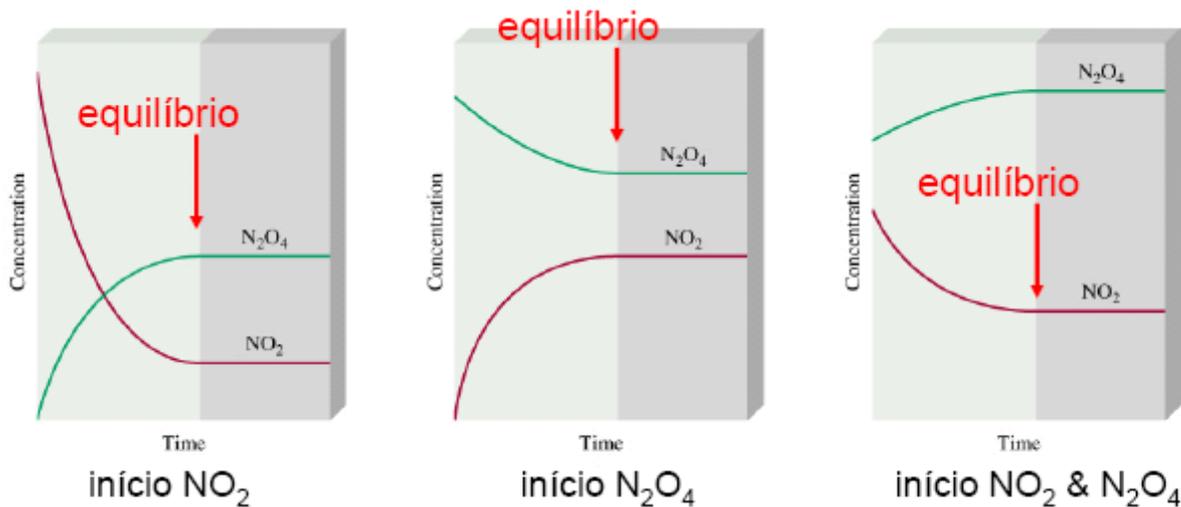
**Instituto Politécnico de Tomar, janeiro, 2024**

## Extensão das reações



- a) Conversão total de reagentes em produtos
- b) Não há conversão total. Ao fim de algum tempo as concentrações atingem um valor constante no tempo.

# Exemplo: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$



O equilíbrio químico é atingido quando a velocidade da reação direta e inversa são iguais, e as concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes. Trata-se pois de um equilíbrio dinâmico.

# Lei da ação de massas



Para a reacção genérica temos, a uma dada temperatura:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$K_c$  é a constante de equilíbrio.

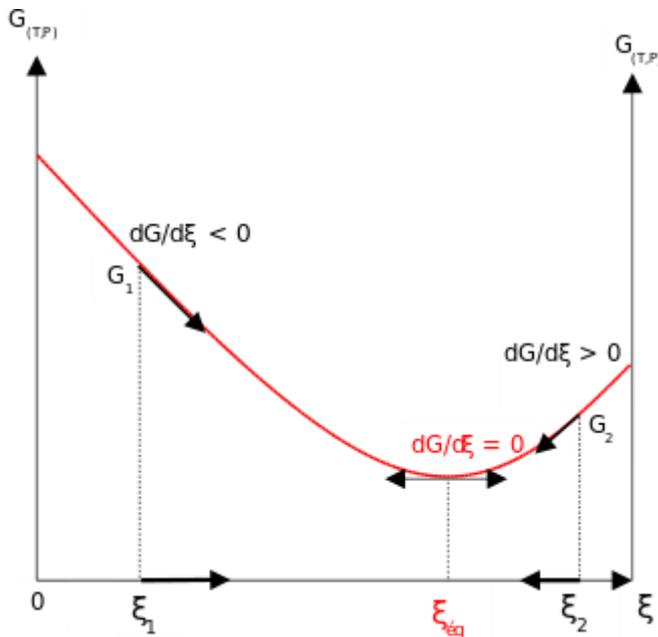
A equação anterior expressa a Lei da Acção de Massas de Guldberg e Waage.

$K_c \gg 1$  – reacções completas

$K_c \ll 1$  – reacções incompletas

$K_c$  entre  $10^{-3}$  e  $10^3$ , extensões semelhantes!

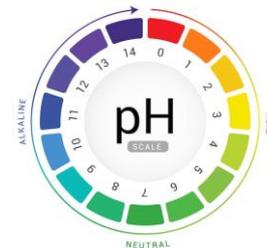
$$K_{c, \text{ direta}} = \frac{1}{K_{c, \text{ inversa}}}$$



$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0$$

# Reações Ácido-Base

- As reacções ácido-base têm grande importância em Química, intervindo em numerosos processos químicos industriais e em processos biológicos.
- Em muitos destes processos é fundamental o controlo das características ácido-base do meio.



# Ácidos e Bases de Bronsted

Um ácido é um dador de protões e uma base é um aceitador de protões.

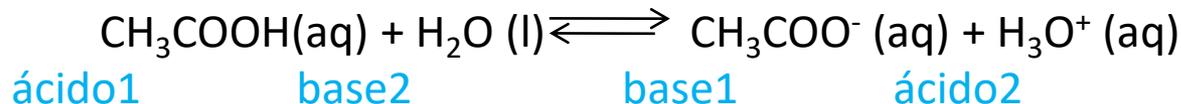
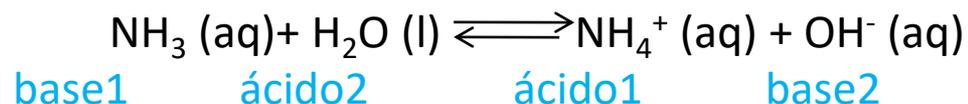


Na realidade, o ião  $\text{H}^+$  não existe “livre” em solução, mas hidratado por moléculas de água. Assim a reação deve escrever-se:



# Pares ácido/base conjugados

Define-se par ácido-base conjugado, como um ácido e a sua base conjugada e vice-versa. A base conjugada é a espécie que resulta da remoção de um protão a um ácido. Um ácido conjugado resulta da adição de um protão a uma base de Bronsted.

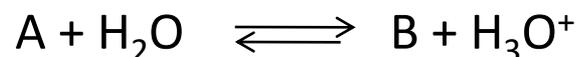


Se um ácido é forte, a força da respetiva base conjugada não é mensurável. A base conjugada de um ácido fraco é igualmente uma base fraca!

A água é uma substância anfotérica.

## Força relativa de ácidos

Considere-se a seguinte reação ácido-base:



Podemos escrever a constante de equilíbrio:

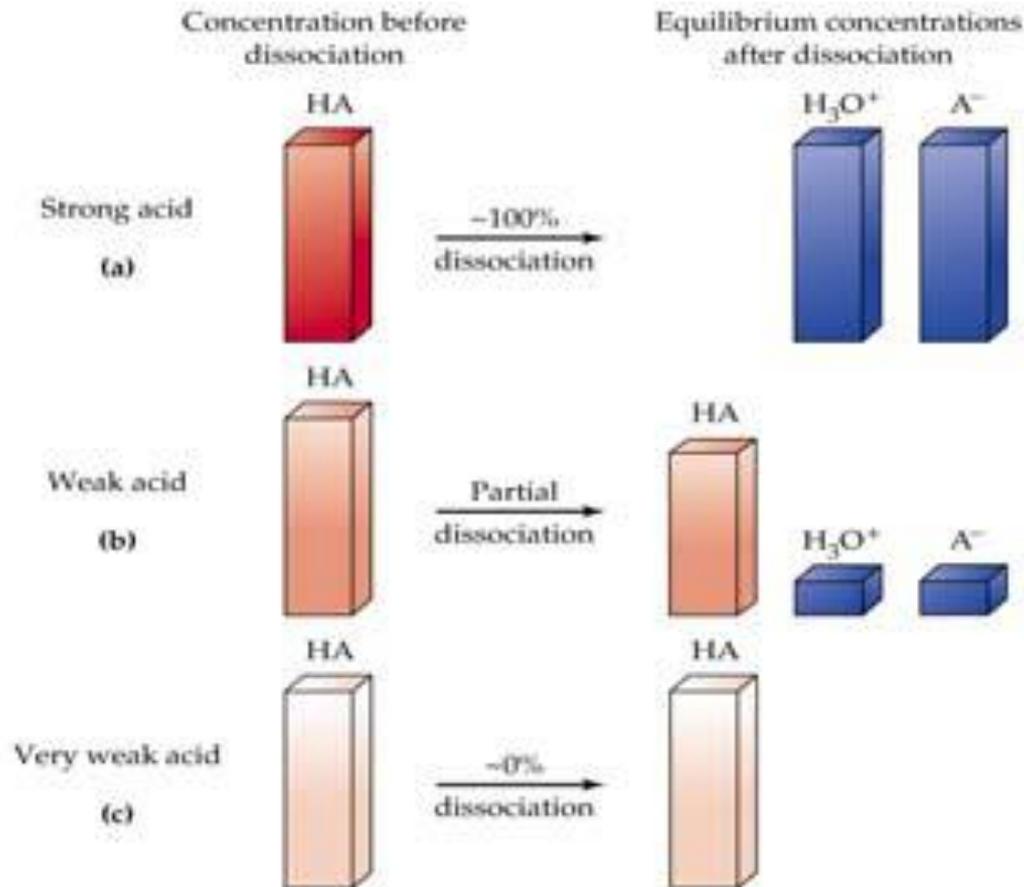
$$K = \frac{[B][H_3O^+]}{[A][H_2O]}$$

Em soluções diluídas a concentração de água é aproximadamente constante, logo:

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$$

$K_a$  é a constante de ionização do ácido ou **constante de acidez**.

# Ácidos fortes *versus* ácidos fracos



## Força relativa de bases

Para uma base fraca obtemos:

$$K_b = \frac{[A][OH^-]}{[B]}$$

$K_b$  é a constante de ionização da base ou **constante de basicidade**

[Soluções Ácido-Base - Ácidos | Bases | Equilíbrio - Simulações Interativas PhET \(colorado.edu\)](#)

# Produto iónico da água

Para a reação de autoionização da água:



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

$K_w$  é o produto iónico da água. A 25 °C,  $K_w = 1 \times 10^{-14}$

Para um par ácido-base conjugado, obtém-se:

$$K_w = K_a \times K_b$$

# Constantes de ionização a 25 °C

	Ionization Equilibrium	Ionization Constant $K$	$pK$	
<b>Acid</b>		$K_a =$	$pK_a =$	
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	$1.6 \times 10^{-1}$	0.80	
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96	
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85	
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$7.2 \times 10^{-4}$	3.14	
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18	
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74	
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$6.3 \times 10^{-5}$	4.20	
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	$1.9 \times 10^{-5}$	4.72	
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74	
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$2.9 \times 10^{-8}$	7.54	
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21	
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00	
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-12}$	11.74	
<b>Base</b>		$K_b =$	$pK_b =$	
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$6.9 \times 10^{-4}$	3.16	
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.3 \times 10^{-4}$	3.37	
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74	
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$9.1 \times 10^{-9}$	8.04	
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1.5 \times 10^{-9}$	8.82	
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$7.4 \times 10^{-10}$	9.13	

Ácido	Fórmula	Constante de acidez, $K_a$	
Ácido bromídrico	HBr	$10^9$	Forte
Ácido clorídrico	HCl	$10^7$	
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{4*}$	
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	$10^3$	
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	$10^1$	
Ácido sulfuroso	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,2 \times 10^{-2}$	Fraco
Ácido cloroso	HClO <sub>2</sub>	$1,1 \times 10^{-2}$	
Ácido nitroso	HNO <sub>2</sub>	$7,1 \times 10^{-4}$	
Ácido fluorídrico	HF	$6,8 \times 10^{-4}$	
Ácido fórmico	HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	
Ácido sulfídrico	H <sub>2</sub> S	$9,5 \times 10^{-8}$	
Ácido cianídrico	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	

(\* ) O valor apresentado refere-se à primeira ionização. A segunda ionização apresenta  $K_{a_2} = 10^{-2}$  (fraco).

# Conceito de pH

A escala de Sorensen permite traduzir a concentração de iões  $H^+$  através da relação:

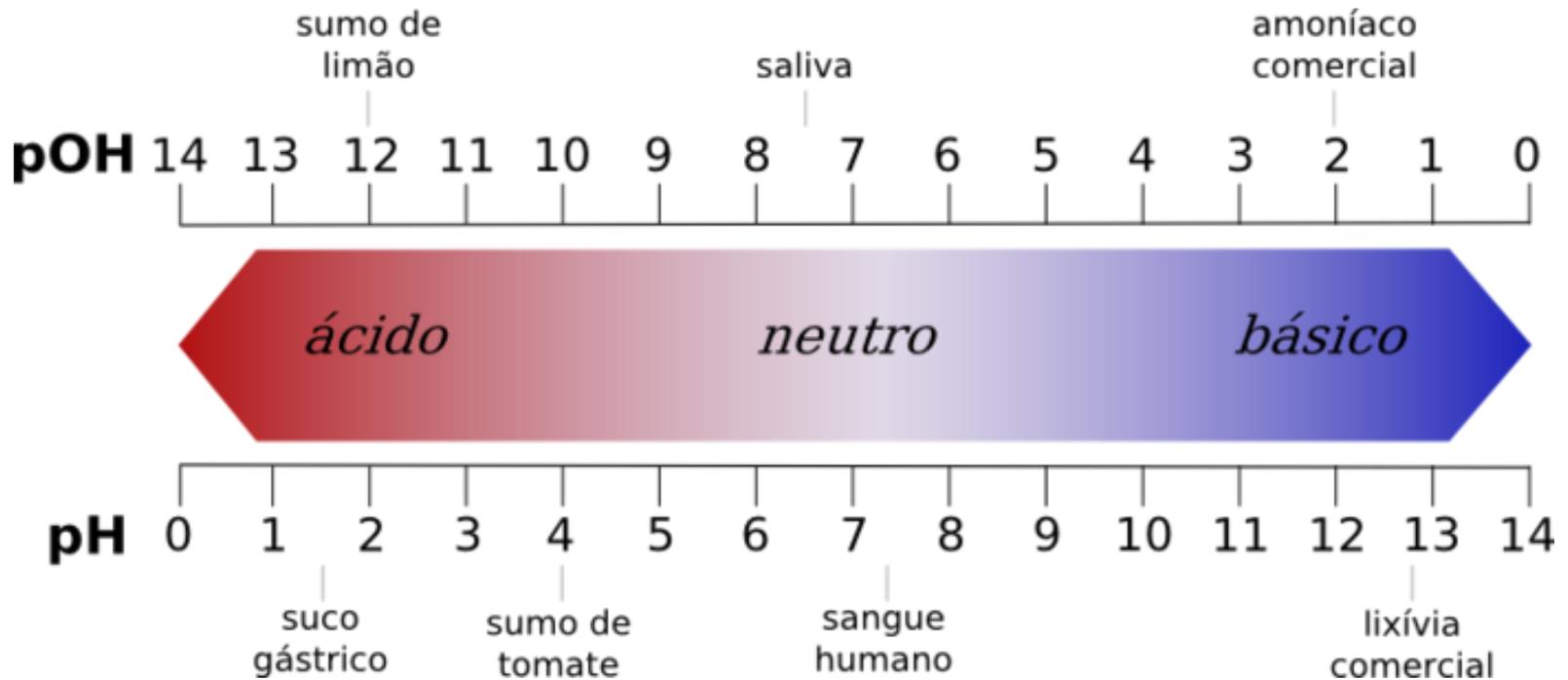


$$pH = -\log[H_3O^+]$$

A 25 °C, para a água pura obtemos:

$$K_w = 1 \times 10^{-14} = [OH^-][H_3O^+] = [H_3O^+]^2$$
$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$$
$$pH = 7$$

# Escala de pH



$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

# Hidrólise salina

O termo hidrólise salina (ou hidrólise) descreve a reação de um anião ou catião de um sal, ou de ambos, com a água. Esta reação pode afetar o pH.

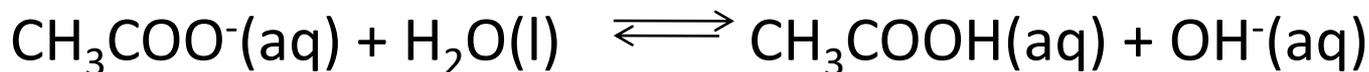


O ião  $\text{NO}_3^-$  provêm de um ácido forte ( $\text{HNO}_3$ ) e não tem afinidade com o ião  $\text{H}^+$ , logo não reage. O ião  $\text{Na}^+$  provêm de uma base forte e também não reage. A solução aquosa de nitrato de sódio é neutra.

## Propriedades ácido-base dos sais

Soluções básicas:  $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$

O ião acetato é a base conjugada de um ácido fraco, logo:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Calcular o pH de uma solução 0.15 M de acetato de sódio.

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.15 - x}$$

$$x^2 = 8.4 \times 10^{-11}$$

$$x = 9.16 \times 10^{-6}$$

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

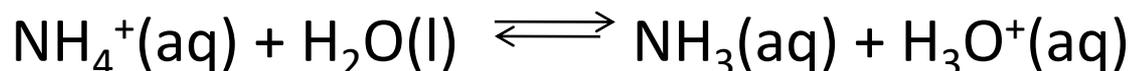
$$[\text{H}^+] \approx 1.1 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.96$$

## Soluções ácidas (produzidas por sais)



O ião cloreto não hidrolisa, mas o ião  $\text{NH}_4^+$  é um ácido conjugado de uma base fraca, logo:



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Dá origem a uma solução ácida.

## Equação de Henderson-Hasselbalch

Consideremos um ácido fraco:  $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$

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

$$-\log[H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conj.}]}{[\text{ácido}]}$$

## Aplicação da equação

Geralmente são conhecidas as concentrações iniciais do ácido fraco e do sal. Desde que sejam elevadas ( $> 0.1 \text{ M}$ ) podemos usar as concentrações iniciais como concentrações de equilíbrio.

Qual é o pH de uma solução  $0.3 \text{ M}$  de  $\text{HCOOH}$  e  $0.52 \text{ M}$  em  $\text{HCOOK}$ ?

$$pH = pK_a + \log \frac{0.52}{0.3}$$

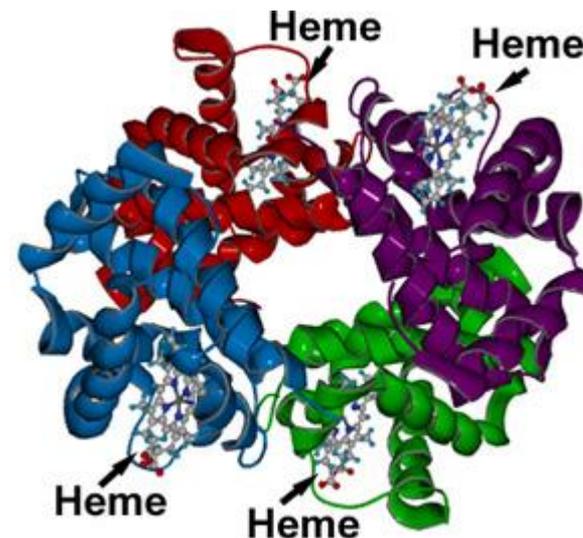
$$K_a = 1.7 \times 10^{-4}$$

$$pK_a = 3.77$$

$$pH = 3.77 + \log 1.73 \approx 4.01$$

# Soluções tampão

Uma solução tampão é uma solução de um ácido ou base fraca e de um sal, contendo um ião comum. Têm a capacidade de resistir a variações no pH resultantes da adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases. São muito importantes em sistemas químicos e biológicos!



## Cálculos envolvidos

Calcular o pH de um sistema tampão  $\text{NH}_3(0.3\text{M})/\text{NH}_4\text{Cl}(0.36\text{M})$ .

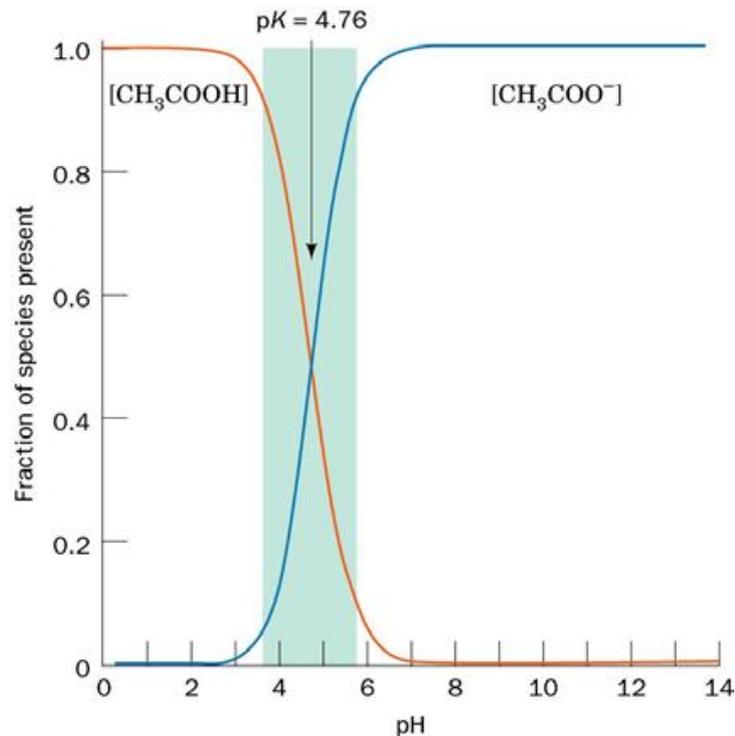
$$K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{0.3}{0.36} \approx 9.17$$

# Curvas de distribuição

A relação entre o pH e a quantidade de ácido ou base conjugada presentes percebe-se melhor estudando a curva de distribuição, que mostra a fracção de espécies presentes em função do pH.

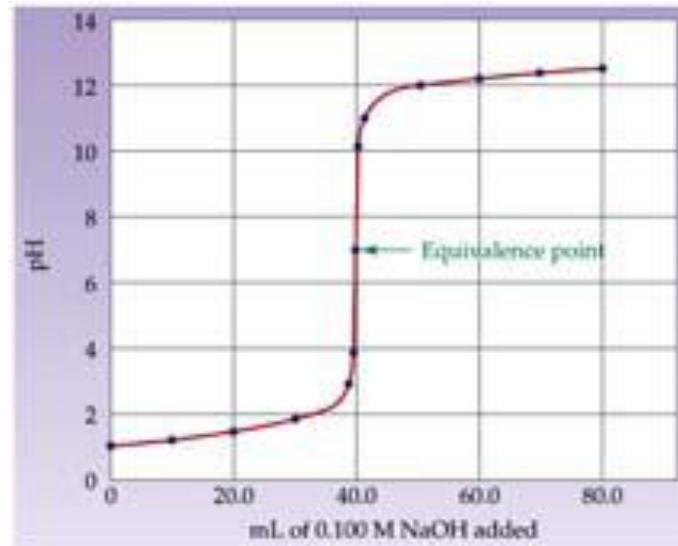


Gama Tampão:  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1.00$

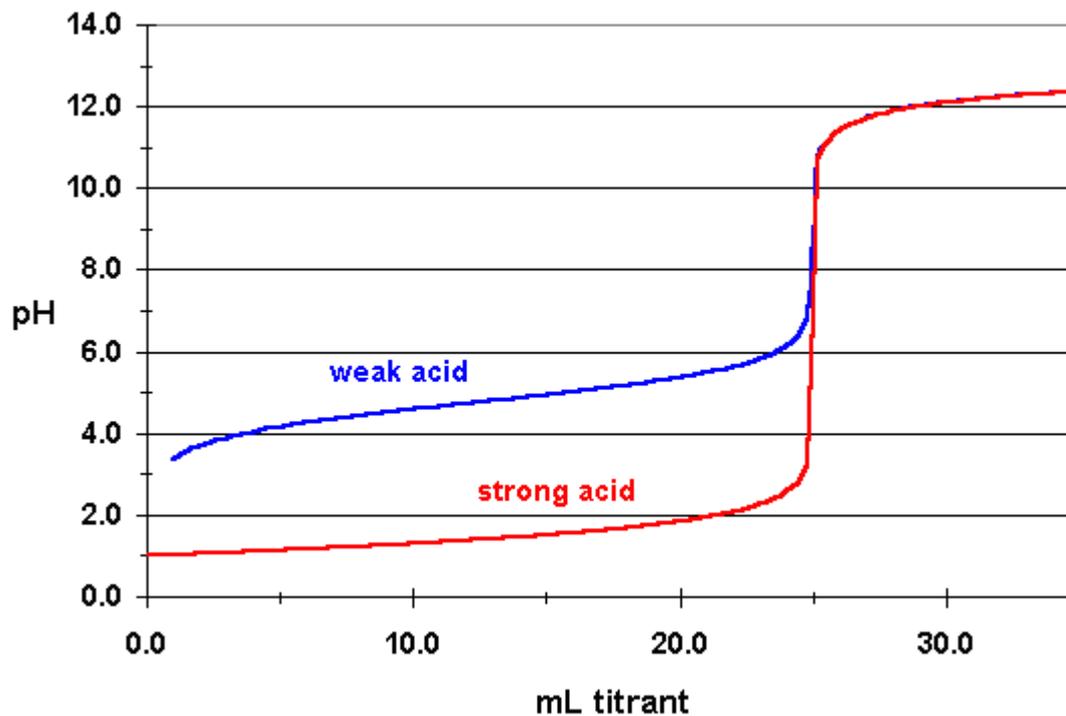
# Titulações ácido-base

Equação iónica efetiva:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

$$K_c \gg 1$$



## Titulação ácido fraco/base forte



No ponto de equivalência  $\text{pH} > 7$ .

# Titulação

A titulação é um procedimento analítico, no qual a quantidade desconhecida de um composto é determinada através da reação deste com um reagente padrão ou padronizado.

**Titulante:** reagente ou solução, cuja concentração é conhecida.

**Titulado:** composto ou solução, cuja concentração é desconhecida.

Uma reação para ser utilizada num método volumétrico, deve ser completa (e com estequiometria bem definida), deve ser rápida e deve existir um método adequado para detetar o ponto de equivalência.

## Como se realiza uma titulação ácido-base?

- Conhecimento da reação química, que deve ser única, rápida e completa
- Medição rigorosa de volumes e de massas
- Deteção do ponto final da titulação, através da variação brusca de uma propriedade (física ou química) do titulado, que deve ser facilmente detetável.
- Adiciona-se a *solução titulante* contida numa bureta a uma *solução titulada* contida num erlenmeyer.
- O volume da solução titulada tem de ser rigorosamente medido e o titulante vai sendo adicionado a pouco e pouco até se atingir o **ponto de equivalência**.

Na prática é muito difícil detetar exactamente este ponto e por isso é detetado o ponto final através de uma variação brusca de uma propriedade física ou química do titulado.

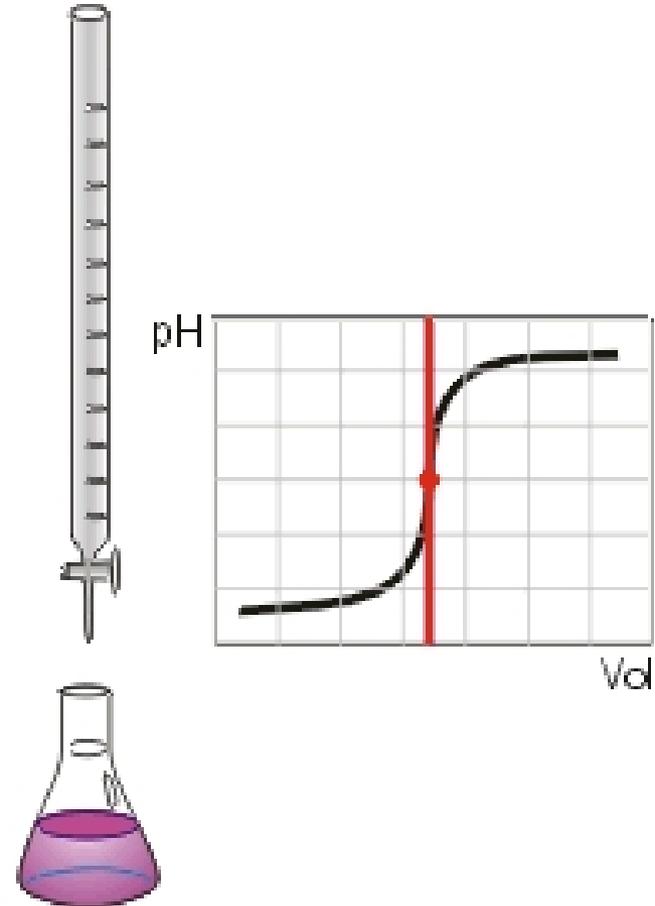
A diferença entre os volumes do ponto de equivalência ( $V_{eq}$ ) e do ponto final ( $V_{fi}$ ) é o ERRO DE TITULAÇÃO ( $E_t$ ).

$$E_t = V_{eq} - V_{fi}$$

- Erro na titulação  $\Leftrightarrow$  menor diferença possível entre o ponto de equivalência e o ponto final.
- A deteção do ponto final tem de ser feita com rigor

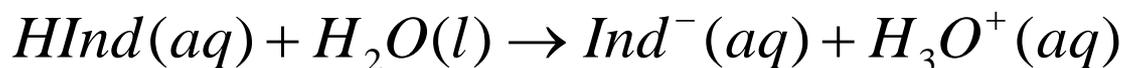
A deteção do ponto de equivalência realizada através de:

- Se a titulação é visual tem de ocorrer uma mudança de cor → necessário usar um indicador colorimétrico de ácido-base adequado.
- Se a titulação é potenciométrica → Medidor de pH → traça-se a “curva de titulação” e usa-se um método matemático (método da 1ª derivada) ou gráfico para a sua localização



## Como funciona um indicador?

Representando por HInd a forma ácida do indicador, em solução aquosa, estará parcialmente ionizado



$$K_{Ind} = \frac{[Ind^-] \times [H_3O^+]}{[HInd]}$$

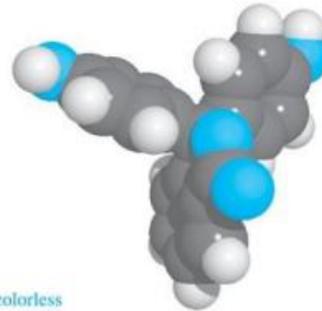
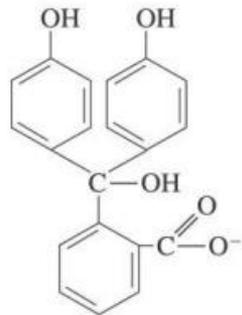
A cor apresentada pelo indicador vai depender do pH do meio e da constante de equilíbrio  $\Leftrightarrow$  depende da relação entre as concentrações do par ácido/base conjugado, HInd/Ind<sup>-</sup>.

Se  $[HInd] \geq 10 \times [Ind^-]$  cor correspondente a HInd (aq)

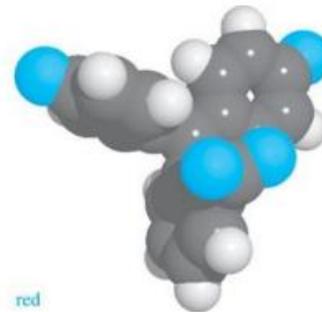
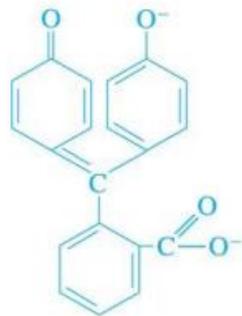
Se  $[Ind^-] \geq 10 \times [HInd]$  cor de Ind<sup>-</sup>(aq)

Indicador	pK <sub>Ind</sub>	Zona de viragem	Cor da forma ácida	Cor da forma alcalina
Azul de bromofenol	3,9	2,8-4,6	Amarela	Azul
Alaranjado de metilo	3,7	3,1-4,4	Vermelha	Amarela
Verde de bromocresol	4,7	3,8-5,4	Amarela	Azul
Vermelho de metilo	5,1	4,4-6,2	Vermelha	Amarela
Tornesol	6,4	5,0-8,0	Vermelha	Azul
Azul de bromotimol	6,9	6,0-7,6	Amarela	Azul
Fenolftaleína	9,1	8,3-10,0	Incolor	Carmin
Amarelo de alizarina	11,0	10,0-12,1	Amarela	Vermelha

# Fenolftaleína



colorless



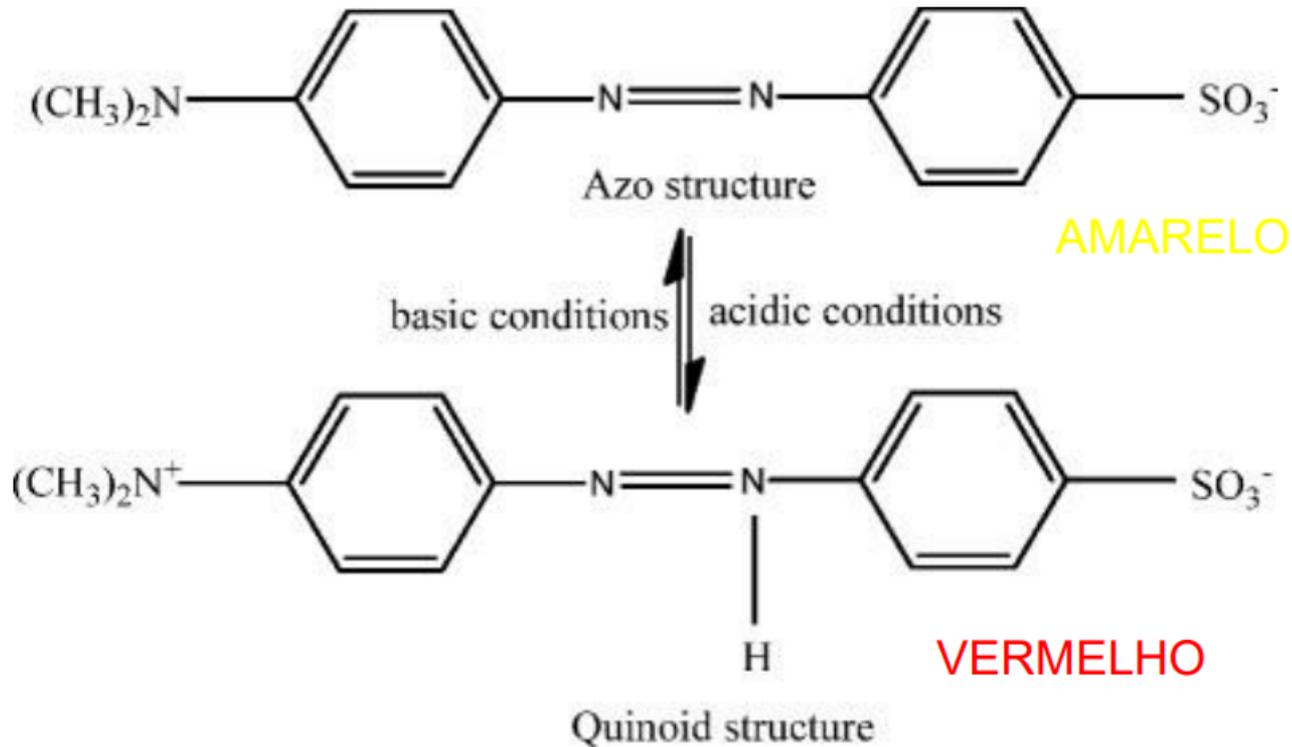
red



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Faixa de transição: pH = 8,3-10,0

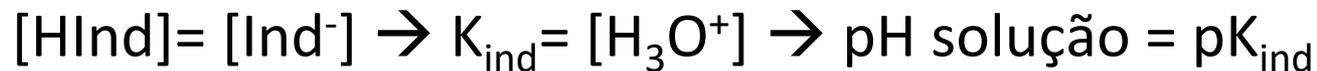
## Alaranjado de metila



Faixa de transição: pH = 3,1-4,4

## Como se seleciona um indicador?

Numa titulação ácido-base, próximo do ponto de equivalência, há uma variação brusca do pH do titulado. O indicador deve assinalar de forma precisa e por meio de uma mudança de cor o momento em que se atingiu o ponto de equivalência.



O indicador a escolher deve ter:

- $\text{p}K_{\text{ind}}$  o mais próximo possível do pH do ponto de equivalência
- a zona de viragem contida na zona de variação brusca de pH que ocorre no ponto de equivalência.

## Padrão primário

É um composto com pureza suficiente para permitir a preparação de uma solução padrão mediante a pesagem direta da quantidade de substância seguida pela diluição até um volume definido de solução. Exemplo, o hidrogenoftalato de potássio (abreviatura KHP).

Características:

- ❖ elevada pureza
- ❖ estabilidade ao ar
- ❖ ausência de água de hidratação e não absorver humidade
- ❖ disponível e a custo acessível
- ❖ pronta solubilidade no meio de titulação
- ❖ massa molar elevada para minimizar erros relativos associados a pesagens.

## Padrão secundário

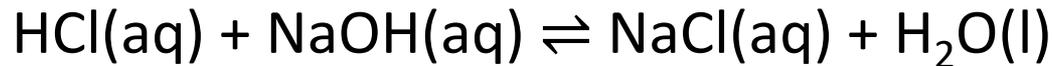
É um composto que permite preparar uma solução titulante, mas a concentração é determinada através da padronização com um padrão primário. Ex: hidróxido de sódio, NaOH.

Uma solução com concentração conhecida é chamada de **solução padrão**.

**Solução padrão Ideal:**

- Deve ser suficientemente estável de modo a ser necessário apenas determinar sua concentração uma única vez.
- Reage rápida e completamente com o analito, e obtém-se um ponto final visível
- A reação é seletiva e descrita por uma equação acertada (conhecimento da estequiometria).

Vamos considerar a titulação de 100 mL de ácido forte, HCl 0.1 mol.L<sup>-1</sup> com uma base forte, NaOH 0.1 mol.L<sup>-1</sup>.



Antes do início da titulação o pH é dado pela concentração de ácido clorídrico inicial.  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$

Antes de atingir o ponto de equivalência o pH é dado pela concentração de ácido clorídrico que não reagiu com o NaOH. Por exemplo após adição de 50 mL de NaOH. O volume total será aproximadamente 150 mL. O número de moles será:

	HCl	NaOH	NaCl
Início	0.01	0	0
Adicionado	-	0.005	-
Final	0.005	-	0.005

A concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  será:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.005/0.150 \approx 0.0333 \text{ mol.L}^{-1}$ . Logo o pH virá:

$$pH = -\log(0.033) \approx 1.48$$

No ponto de equivalência, o volume total será 200 mL, e o pH resulta da auto-ionização da água. A 25 °C, como o  $K_w = 1 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ , temos:

$$pH = -\log(1 \times 10^{-7}) = 7$$

Após o ponto de equivalência o pH é dado pelo excesso de  $\text{OH}^-$  proveniente do NaOH. Por exemplo, após a adição de 102 mL de NaOH, o volume total será 202 mL, e o número de moles será:

	HCl	NaOH	NaCl
Início	0.01	0	0
Adicionado	-	0.0102	-
Final	0	0.0002	0.01

A concentração de  $\text{OH}^-$  será:  $[\text{OH}^-] = 0.0002/0.202 \approx 9.9 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Logo o pOH virá:

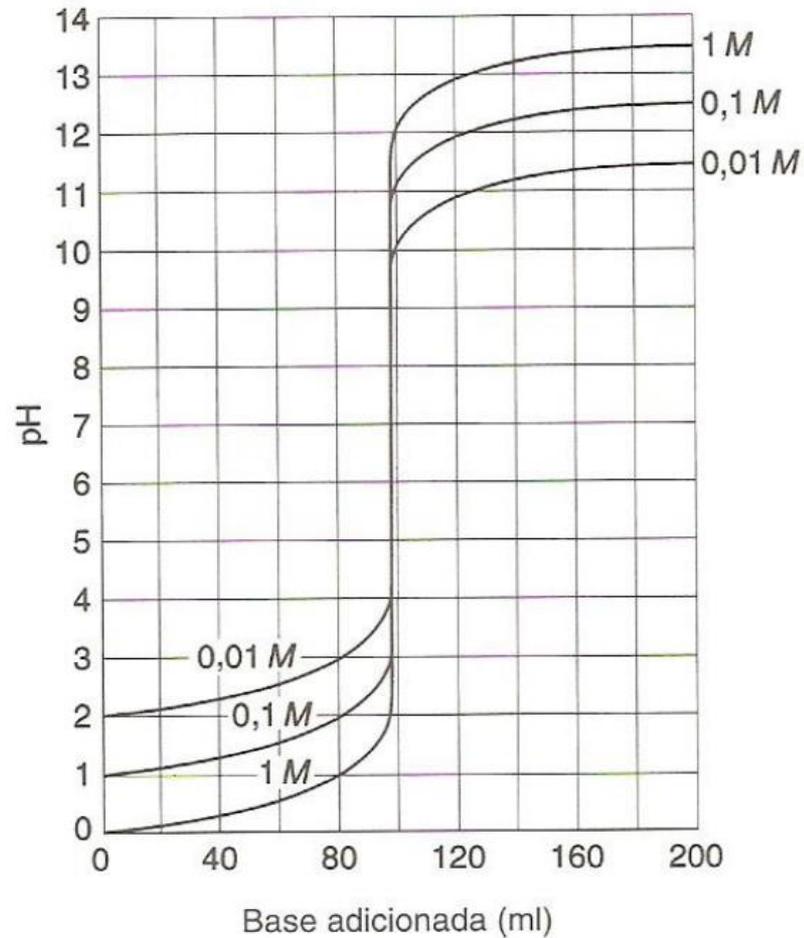
$$\text{pOH} = -\log(9.9 \times 10^{-4}) \approx 3$$

Como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , então o pH será:

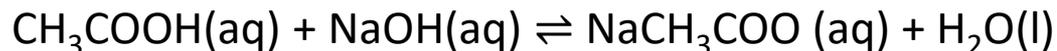
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11$$

A variação do pH é de tal maneira acentuada que a adição de uma gota de titulante é suficiente para provocar a alteração de cor de um indicador. Permite identificar o ponto final da titulação com um indicador cuja zona de viragem não inclua o pH do ponto de equivalência.

## Curva de titulação – efeito da concentração



Vamos agora considerar a titulação de 100 mL de um ácido fraco, ácido acético  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  com uma base forte, NaOH  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ .



Antes do início da titulação o pH é dado pelo grau de dissociação do ácido acético inicial. As concentrações são:

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Início	0.1	-	$\sim 0$	0
Equilíbrio	$0.1 - x$	-	$x$	$x$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{(0.1 - x)}$$

Obtém-se  $x \approx 1.34 \times 10^{-3}$ . Logo,  $\text{pH} = -\log(1.34 \times 10^{-3}) \approx 2.87$

Antes de atingir o ponto de equivalência a solução resultante é uma mistura de ácido acético que restou sem reagir e acetato de sódio formado na reação. Temos de calcular o pH de uma solução tampão. Por exemplo, após a adição de 10 mL de NaOH o volume total é aproximadamente 110 mL. O número de moles será:

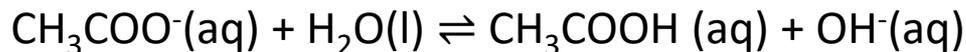
	CH <sub>3</sub> COOH	NaOH	NaCH <sub>3</sub> COO
Início	0.01	0	0
Adicionado	-	0.001	-
Final	0.009	-	0.001

As concentrações serão,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.009/0.110 \approx 0.082 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[\text{NaCH}_3\text{COO}] = 0.001/0.110 \approx 0.0091 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 0.0091}{0.082}$$

Obtém-se  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1.62 \times 10^{-4}$ . Logo,  $\text{pH} = -\log(1.62 \times 10^{-4}) \approx 3.79$

No ponto de equivalência, o volume total será 200 mL, e o pH resulta hidrólise do anião formado na reação.



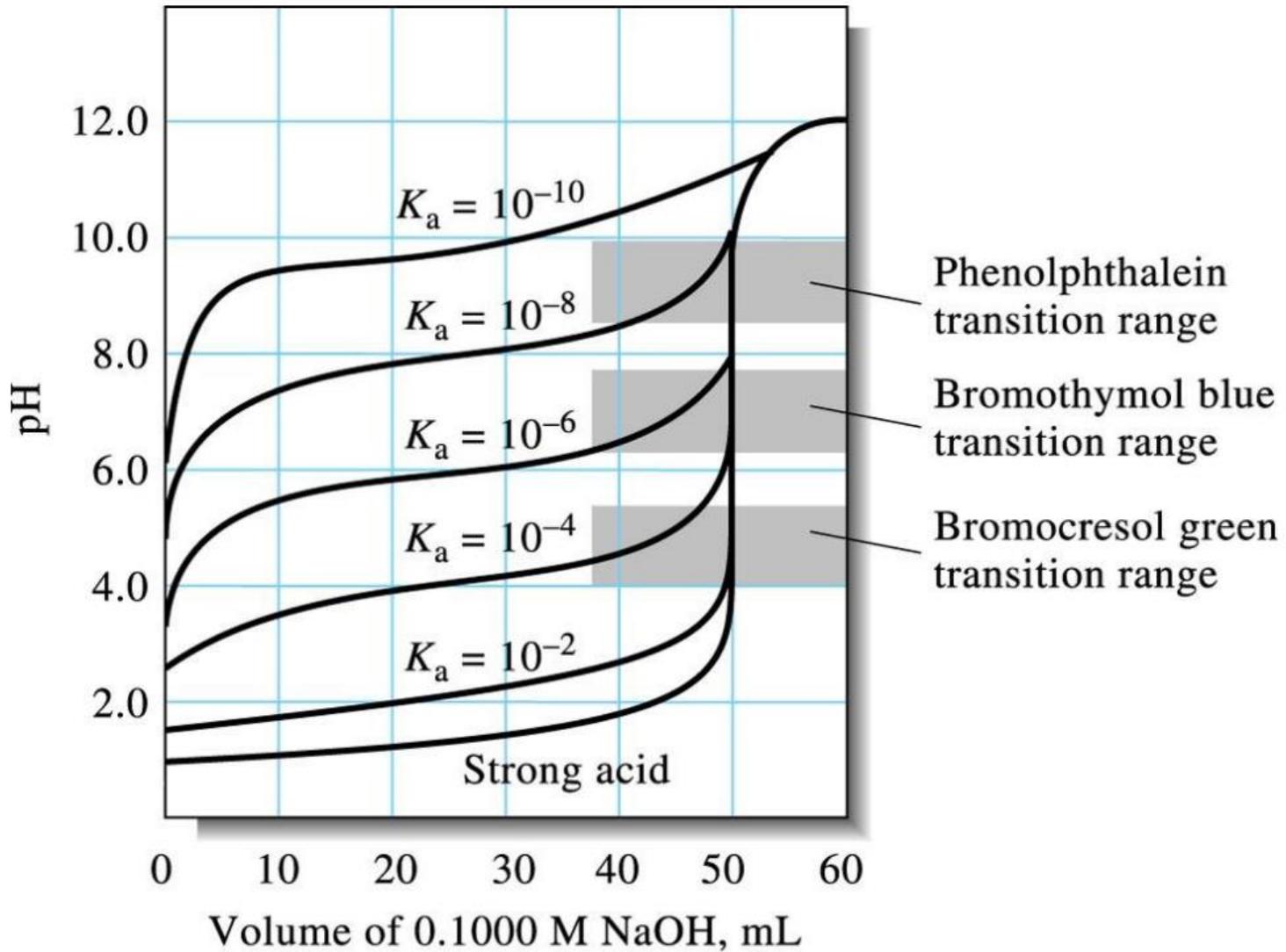
	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Início	0.05	-	$\sim 0$	0
Equilíbrio	$0.05 - x$	-	$x$	$x$

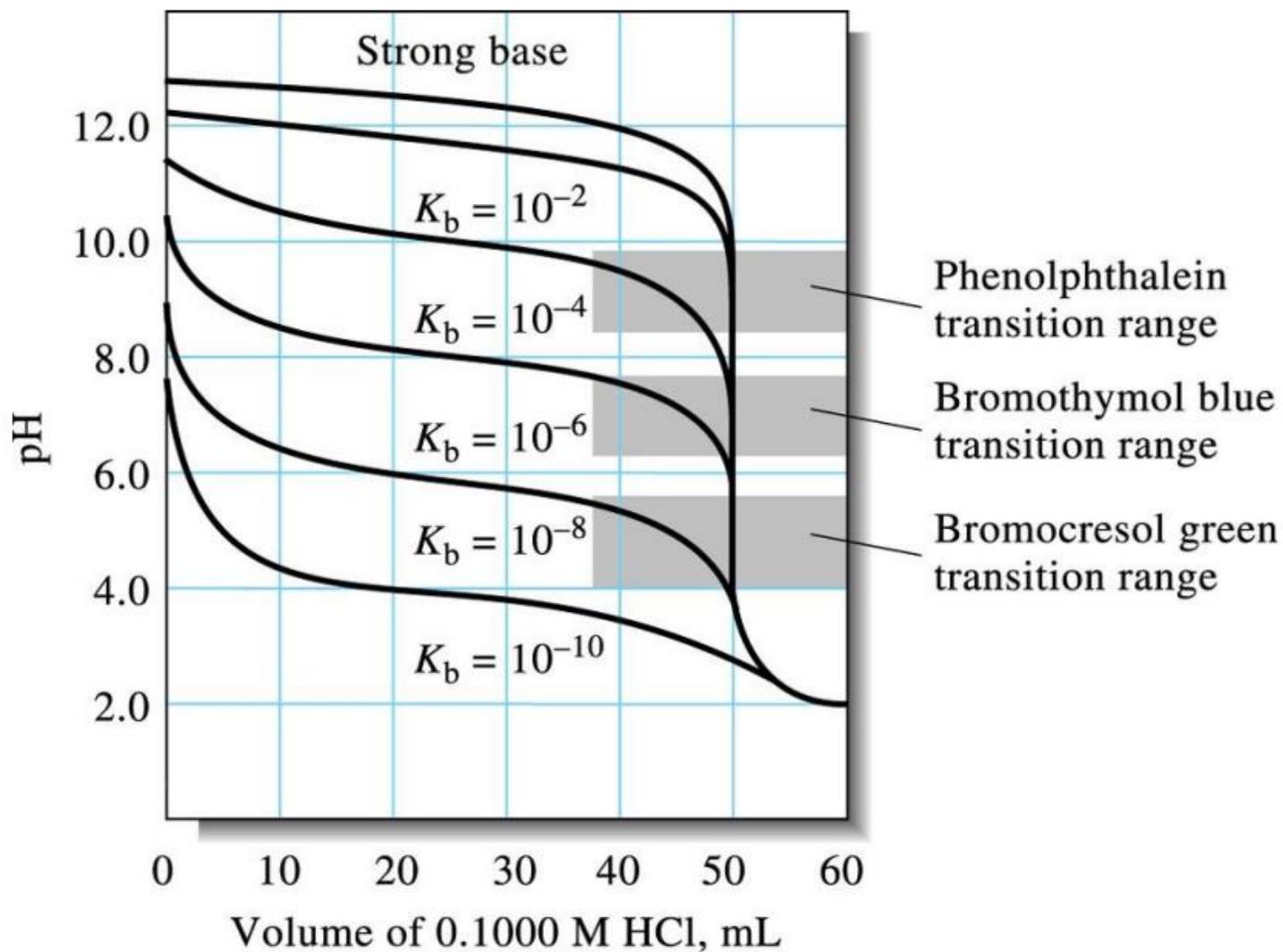
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{(0.05 - x)}$$

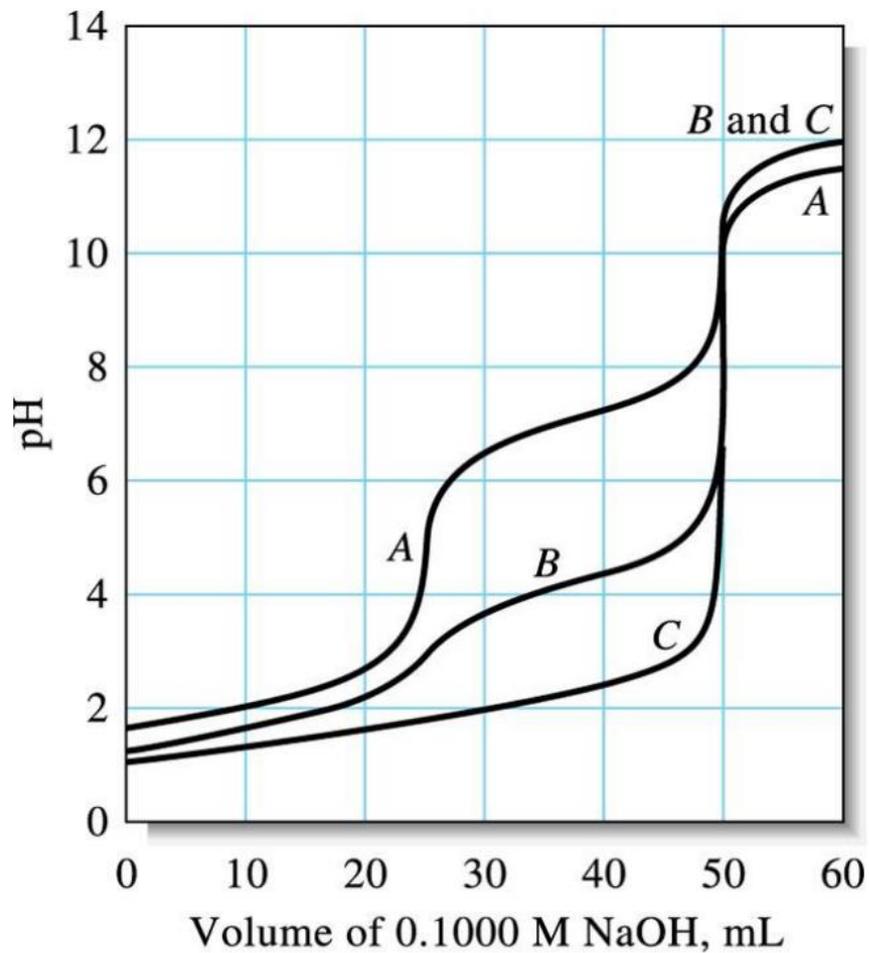
Obtém-se  $x \approx 5.29 \times 10^{-6}$ . Logo,  $pOH = -\log(5.29 \times 10^{-6}) \approx 5.28$

Como  $pH + pOH = 14$ , então o pH será,  $pH = 8.72$

- O pH do ponto de equivalência é maior que sete, e não se pode utilizar um indicador com zona de viragem de valores de pH inferiores
- Deve usar-se indicador com zona de viragem de valores próximos do pH do ponto de equivalência (fenolftaleína pH 8,3-10,0)







A – 25,00 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1000 mol L<sup>-1</sup>

B – 25,00 mL de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1000 mol L<sup>-1</sup>

C – 25,00 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1000 mol L<sup>-1</sup>

## Reações de Precipitação

Os equilíbrios ácido - base são exemplos de equilíbrio homogéneo (ocorrem numa única fase). O equilíbrio de solubilidade é um exemplo de equilíbrio heterogéneo, que envolve a dissolução e precipitação de sais pouco solúveis.

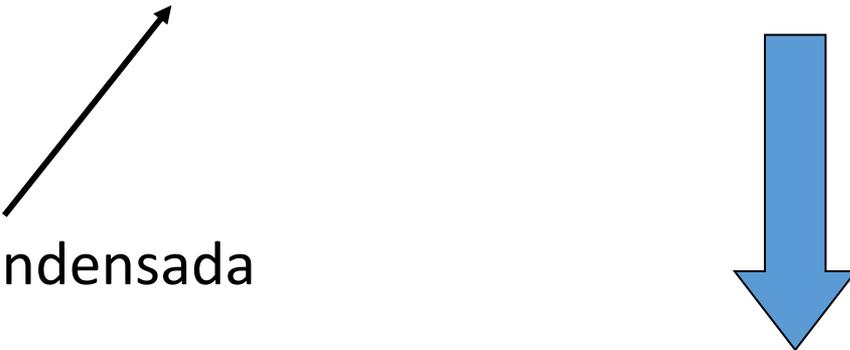


# Solubilidade e produto de solubilidade

Considere-se uma solução saturada de cloreto de prata em contacto com  $\text{AgCl}(s)$



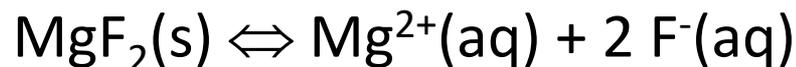
Fase condensada



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Produto de solubilidade

## Outros exemplos



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

# Constantes do produto de solubilidade

TABLE 16.2

Solubility Products of Some Slightly Soluble Ionic Compounds at 25°C

Compound	$K_{sp}$	Compound	$K_{sp}$
Aluminum hydroxide [Al(OH) <sub>3</sub> ]	$1.8 \times 10^{-33}$	Lead(II) chromate (PbCrO <sub>4</sub> )	$2.0 \times 10^{-14}$
Barium carbonate (BaCO <sub>3</sub> )	$8.1 \times 10^{-9}$	Lead(II) fluoride (PbF <sub>2</sub> )	$4.1 \times 10^{-8}$
Barium fluoride (BaF <sub>2</sub> )	$1.7 \times 10^{-6}$	Lead(II) iodide (PbI <sub>2</sub> )	$1.4 \times 10^{-8}$
Barium sulfate (BaSO <sub>4</sub> )	$1.1 \times 10^{-10}$	Lead(II) sulfide (PbS)	$3.4 \times 10^{-28}$
Bismuth sulfide (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	$1.6 \times 10^{-72}$	Magnesium carbonate (MgCO <sub>3</sub> )	$4.0 \times 10^{-5}$
Cadmium sulfide (CdS)	$8.0 \times 10^{-28}$	Magnesium hydroxide [Mg(OH) <sub>2</sub> ]	$1.2 \times 10^{-11}$
Calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	$8.7 \times 10^{-9}$	Manganese(II) sulfide (MnS)	$3.0 \times 10^{-14}$
Calcium fluoride (CaF <sub>2</sub> )	$4.0 \times 10^{-11}$	Mercury(I) chloride (Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$3.5 \times 10^{-18}$
Calcium hydroxide [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	$8.0 \times 10^{-6}$	Mercury(II) sulfide (HgS)	$4.0 \times 10^{-54}$
Calcium phosphate [Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$1.2 \times 10^{-26}$	Nickel(II) sulfide (NiS)	$1.4 \times 10^{-24}$

$$K \ll 1$$

# Volumetria por precipitação

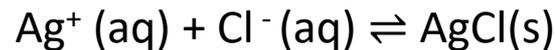
- A volumetria de precipitação é baseada em reações que geram compostos de baixa solubilidade.
- Uma reação de precipitação pode ser utilizada num método volumétrico, para tal deve ser praticamente completa (e com estequiometria bem definida), deve ser rápida e deve existir um método adequado para detetar o ponto de equivalência.
- Número limitado de exemplos de aplicação prática das titulações por precipitação. Reagente mais utilizado é o nitrato de prata:  $\text{AgNO}_3$ .

## Deteção do ponto de equivalência

- O método potenciométrico pode ser usado para determinar experimentalmente curvas de titulação.
- Podem ser usadas titulações condutimétricas pois na reação de precipitação os iões constituintes do precipitado vão deixar de contribuir para a condutividade da solução.
- O uso de indicadores visuais ou químicos que causam mudança de cor próximo do ponto de equivalência e que correspondem aos três métodos que ilustram os vários mecanismos de atuação dos indicadores: Métodos de **Mohr**, **Volhard** e **Fajans** para o doseamento de halogenetos.

## Métodos de titulação com base no nitrato de prata.

Vamos considerar a titulação de 50 mL de uma solução de NaCl 0.05 mol.L<sup>-1</sup> com AgNO<sub>3</sub> 0.1 mol.L<sup>-1</sup>. (AgCl:  $K_{ps} = 1.82 \times 10^{-10}$ )



Antes do início da titulação a concentração de Cl<sup>-</sup> é:  $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ . A concentração de Ag<sup>+</sup> é nula.

Antes de atingir o ponto de equivalência, por exemplo após adição de 10 mL de AgNO<sub>3</sub>:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{NaCl}, \text{inicial}} - n_{\text{AgNO}_3, \text{adicionado}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0.0025 - 0.001}{0.06} = 0.025 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} \approx 7.28 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$pAg = -\log 7.28 \times 10^{-9} \approx 8.14$$

No ponto de equivalência, o volume total será aproximadamente 75 mL, e a concentração de  $Ag^+$  igual à concentração de  $Cl^-$ , logo:

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} \approx 1.35 \times 10^{-5} mol/L$$

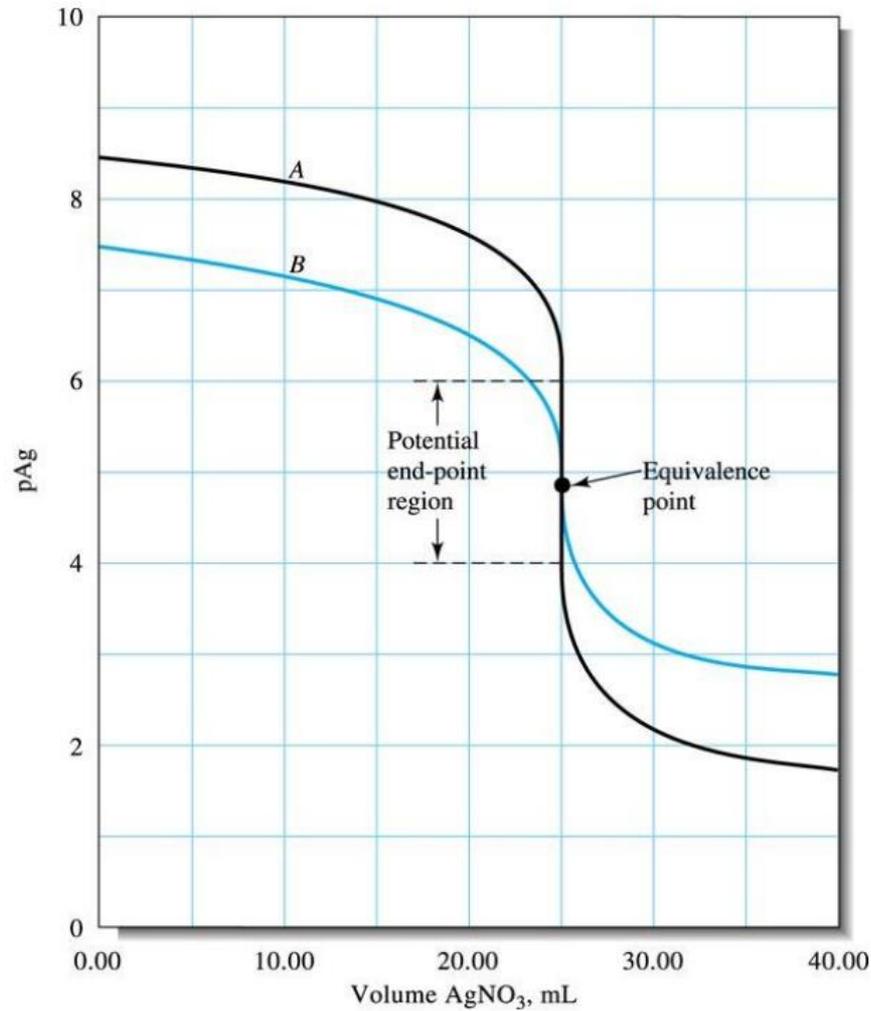
$$pAg = -\log 1.35 \times 10^{-5} \approx 4.87$$

Após o ponto de equivalência, por exemplo, após a adição de 26 mL de  $AgNO_3$ :

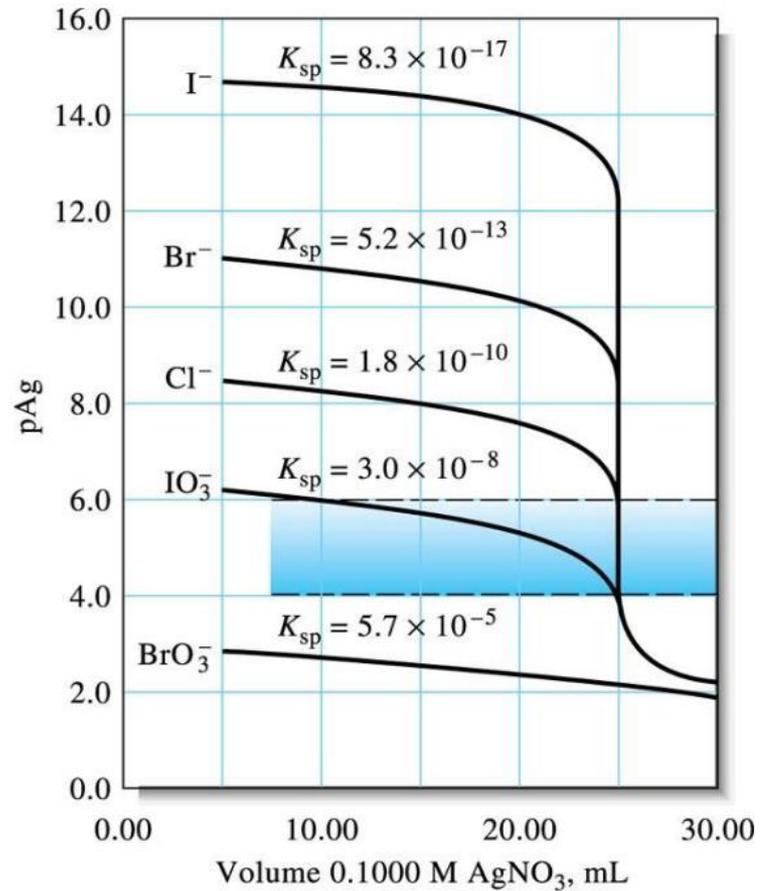
$$[Ag^+] = \frac{n_{AgNO_3, adicionado} - n_{NaCl, inicial}}{V_{total}} = \frac{0.0026 - 0.0025}{0.076} \approx 1.32 \times 10^{-3} mol/L$$

$$pAg = -\log 1.32 \times 10^{-3} \approx 2.88$$

## Efeito da concentração do titulante

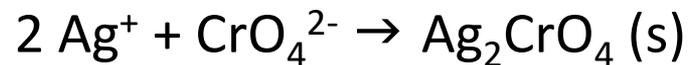


## Efeito do valor de $K_{ps}$

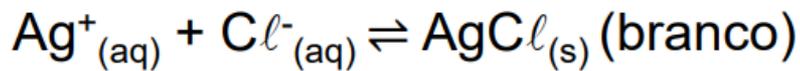


## Método Mohr. Formação de um segundo precipitado

- Neste método usam-se soluções de nitrato de prata para titular cloreto ou brometo e utiliza-se como indicador o ião cromato.
- O ponto final da titulação é indicado pelo aparecimento de um **precipitado vermelho** de cromato de prata.



- Controlando devidamente a concentração do ião cromato é possível fazer coincidir o aparecimento da cor vermelha com o ponto de equivalência da titulação do halogeneto.



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



A concentração de  $\text{Ag}^+$  no ponto de equivalência numa titulação de cloreto com  $\text{AgNO}_3$  é (ver atrás):

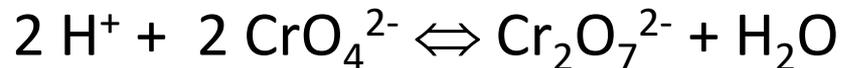
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{ps}} \approx 1.35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

A concentração de  $\text{CrO}_4^{2-}$  necessária para a formação de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  é:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.2 \times 10^{-12}}{(1.35 \times 10^{-5})^2} \approx 6.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Esta quantidade de  $\text{CrO}_4^{2-}$  deveria ser adicionada antes do ponto de equivalência do  $\text{AgCl}$ . No entanto, a solução de cromato produz uma cor amarela que mascara a formação do precipitado vermelho. Assim sendo, concentrações menores de cromato são adicionadas e um excesso de  $\text{AgNO}_3$  é necessário antes que a precipitação de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ocorra  $\rightarrow$  ERRO SISTEMÁTICO POSITIVO!

- O método de Mohr não pode ser usado para a titulação do iodeto ou de tiocianato com soluções de prata pois o ião cromato é fortemente adsorvido pelos precipitados dando pontos de equivalência falsos.
- Quando se usa este método o pH deve estar compreendido entre 7 e 10.
- A pH baixo forma-se dicromato



e o dicromato de prata é mais solúvel que o cromato.

- A pH elevado pode precipitar a prata:

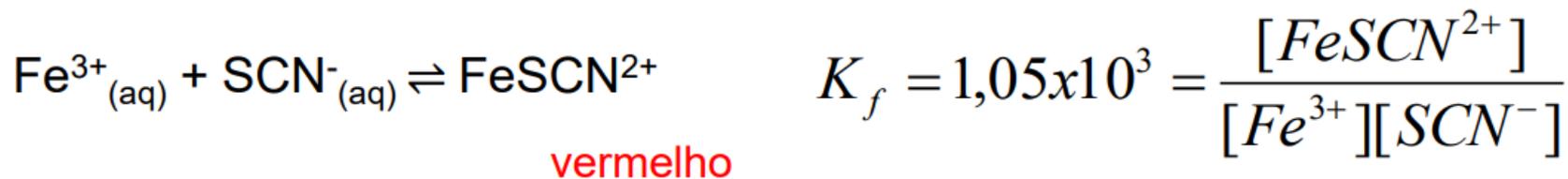
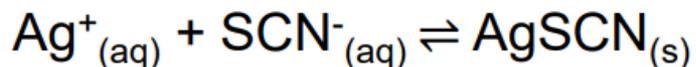
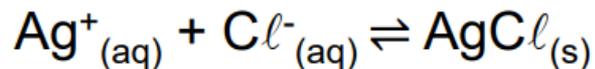


## Método Volhard. Formação de um complexo corado

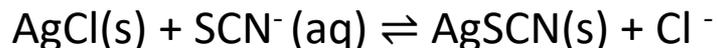
- Neste método o ião prata (I) é titulado com uma solução de tiocianato utilizando como indicador o ião ferro (III).
- O ponto final da titulação é indicado pelo aparecimento da **cor vermelha** do complexo de ferro com tiocianato.



- Para impedir a precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a titulação tem de ser feita em meio ácido.
- Este método pode ser usado para o doseamento de prata mas as suas aplicações mais importantes consistem em titulações de  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$  e  $\text{I}^{-}$  que são feitas por retorno: junta-se à solução de halogeneto um excesso de solução de nitrato de prata (de concentração conhecida) e o excesso de prata é titulado com a solução de tiocianato usando o ião férrico como indicador.



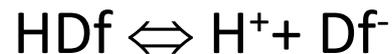
Erro por defeito → AgCl é mais solúvel que AgSCN



Esta reação prejudica a determinação do ponto de equivalência porque causa um “desbotamento” da cor vermelha e consumo excessivo de tiocianato resultando em valores baixos de cloreto.

## Método de Fajans. Indicadores de adsorção

- Na titulação de cloreto com nitrato de prata usa-se como indicador a fluoresceína ou a diclorofluoresceína.
- Ao ser adsorvido pelo precipitado, o indicador transmite ao precipitado uma **cor vermelha** que permite assinalar o ponto final da titulação.
- A diclorofluoresceína que se representa por HDf é um ácido fraco que se dissocia segundo



- Antes do ponto de equivalência, o precipitado de cloreto de prata adsorve preferencialmente os iões  $\text{Cl}^-$  e o diclorofluoresceinato não tem tendência a ser adsorvido.

Depois do ponto de equivalência haverá  $\text{Ag}^+$  em excesso e será este o ião preferencialmente adsorvido.

O precipitado tem carga positiva e o ião diclorofluoresceinato irá participar na camada de contra-íões  $\Rightarrow$  desta adsorção resulta uma coloração rósea do precipitado.

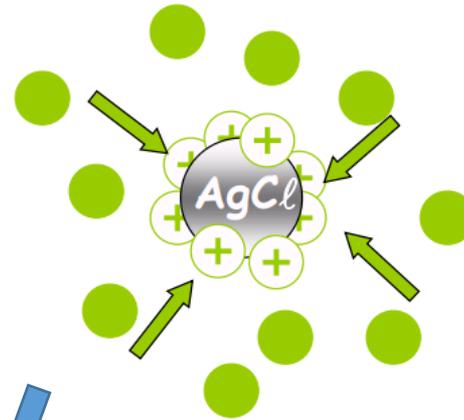
O pH não deverá ser baixo para não impedir a dissociação do indicador.

Assim,  $\text{pH} > 7$  quando se usa a fluoresceína e  $\text{pH} > 4$  quando o indicador é diclorofluoresceína.

Para a titulação de iodeto, brometo e tiocianato, o pH deve ser maior que 2 e usar-se como indicador a eosina.



Antes do ponto de equivalência – verde amarelado



Após o ponto de equivalência – surge a cor vermelha do fluoresceinato de prata na camada superficial da solução ao redor do sólido



# Potenciometria: Células potenciométricas

## Eléttodos indicadores de 1ª e 2ª ordem

- Eléttodos de 1ª ordem: reação de eléttodo envolve o equilíbrio entre o metal e os seus iões.

Exemplos:

- Eléttodo de prata
- Eléttodo de mercúrio

## Eléctrodo de prata

Este eléctrodo é constituído simplesmente por uma barra de prata metálica.

Neste caso, a reacção de eléctrodo é



O potencial do eléctrodo é dada por

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+]$$

e a 25°C

$$E = 0,80 + 0,0591 \log[\text{Ag}^+]$$

- Elétrodo de 2ª ordem: envolve a reação entre o ião em questão e um sal ligeiramente solúvel desse ião e o metal correspondente.
- são usados para medir a concentração de aniões.
- Ex: determinação da concentração de cloretos.

## Elétrodo de prata – cloreto de prata (Ag, AgCl)

A atividade (concentração) de  $\text{Ag}^+$  na presença de AgCl sólido depende da  $[\text{Cl}^-]$  através do seu  $K_{\text{sp}}$ .

O elétrodo de 2ª ordem é constituído por um de 1ª ordem reversível à concentração dum dado ião e um sal ligeiramente solúvel cujo  $K_{\text{sp}}$  relaciona a concentração dessa espécie com a concentração do outro ião do sal.

## Eléttodos indicadores de membrana (eléttodos específicos)

- eléttodo de precipitado ou estado sólido
- **eléttodo de vidro**
- eléttodo de membrana líquida

## Elétrodo de vidro

O elétrodo para determinação do pH é constituído por uma membrana de vidro, no interior da qual está uma solução de HCl (0,1M), onde mergulha um elétrodo de 2ª ordem prata-cloreto de prata.

A membrana interna subdivide-se em várias zonas:

- solução interna
- camada de gel hidratado
- camada de vidro seco (maior parte da espessura da membrana)
- camada de gel hidratado
- solução externa.

<b>Solução interna</b>	<b>Camada de gel hidratado</b>	<b>Camada de vidro seco</b>	<b>Camada de gel hidratado</b>	<b>Solução externa</b>
------------------------	--------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	------------------------

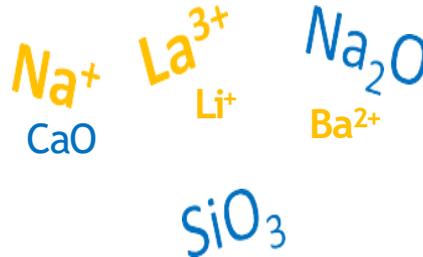
## Medidores de pH

Em 1906, Cramer descobriu que um potencial elétrico que se desenvolve através de uma membrana de vidro é proporcional a um diferencial de pH entre as duas faces da membrana.

Em 1925, Kerridge desenvolveu o primeiro eletrodo de vidro para analisar o pH de amostras de sangue.

Em 1929 MacInnes e Dole testaram diferentes composições de vidro de forma a otimizar a sensibilidade à diferença de potencial que permitia inferir o valor do pH. A composição escolhida, e que ficou conhecida como vidro MacInnes-Dole, consiste numa mistura com 72% de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), 22% de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e 6% de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ).

O vidro utilizado no eléctrodo sensor de pH tem uma espessura de 0,2 a 0,5 mm e uma composição que, para além dos óxidos habituais de silício, cálcio e sódio, inclui ainda metais como o sódio, lítio, bário e lantânio entre outros.



Em ambas as faces do bolbo e numa espessura de 10 a 50 nm, o vidro encontra-se hidratado e ocorrem substituição de iões  $\text{H}^+$  por iões dos metais anteriormente citados.

## Eléctrodo de medida de pH

Este eléctrodo consiste num cilindro de vidro (ou resina epóxida) não condutora de corrente eléctrica que termina numa extremidade com um bolbo de vidro condutor.

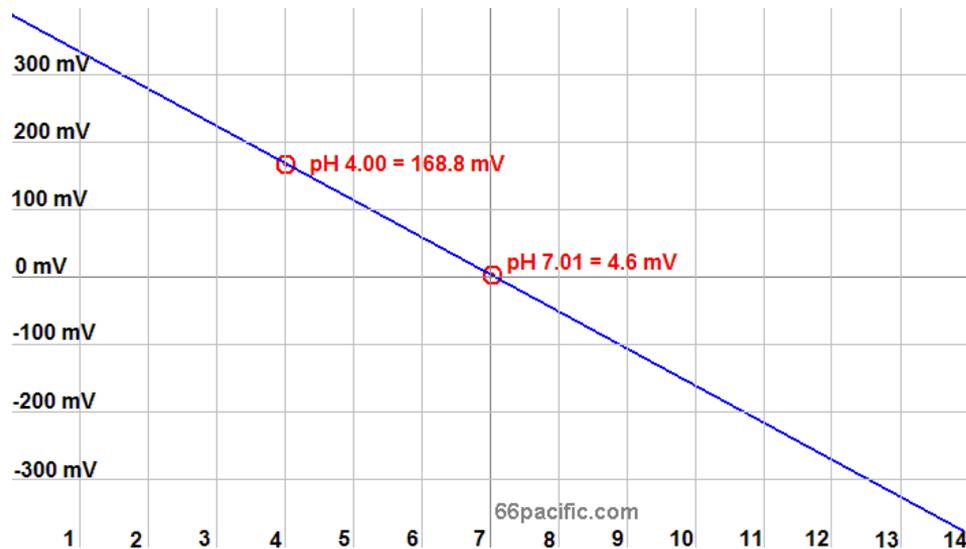
O princípio básico da medição do pH baseia-se numa diferença de potencial eléctrico entre o interior e o exterior do bolbo de vidro quando o este é colocado numa solução.

Porque a solução tem mais ou menos iões  $H^+$ , o potencial à superfície exterior do bolbo sofre alterações que dependem do pH.

# Calibração do medidor de pH

Normalmente utilizam-se duas soluções tampão com valores de pH de 4 e 7. Alguns medidores admitem um terceiro ponto de calibração em que é vulgar utilizar uma solução padrão com um valor de pH de 10 ou de 9.

Para que as leituras de pH na amostra não apresentem erros correlacionados com a calibração é fundamental que o valor de pH dos padrões esteja correcto.



## Elétrodos de referência

O potencial de um dos elementos de pilha não deve depender da composição da solução – elétrodo de referência.

O elétrodo indicador tem uma resposta que depende das variações de concentração da solução amostra.

O elétrodo de referência deve ser fácil de preparar, deve dar valores de potencial reprodutíveis e exatos por longos períodos de tempo, deve ter histerese desprezável e dar um valor de potencial que permaneça inalterável quando da passagem de corrente de pequena intensidade.

## Eléctrodo de calomelanos

O elemento de pilha é:



A reacção de eléctrodo



O potencial vem dado por:  $E = E^0 - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$

Pelo que depende da concentração da solução de KCl  $\Rightarrow$  eléctrodos saturados (KCl 4,2M), eléctrodos normais (KCl 1M) e eléctrodos decinormais (KCl 0,1M).

## Elétrodo de prata-cloreto de prata

O elemento de pilha é:



Sendo a reação



O elétrodo é preparado com solução saturada de cloreto de potássio.

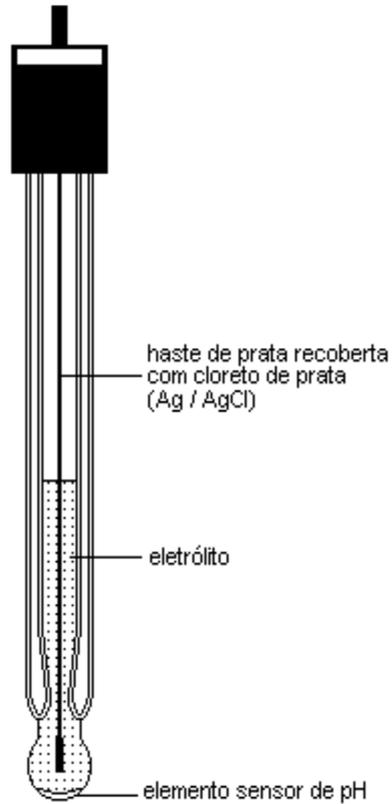


FIGURA 1 - Eletrodo de vidro

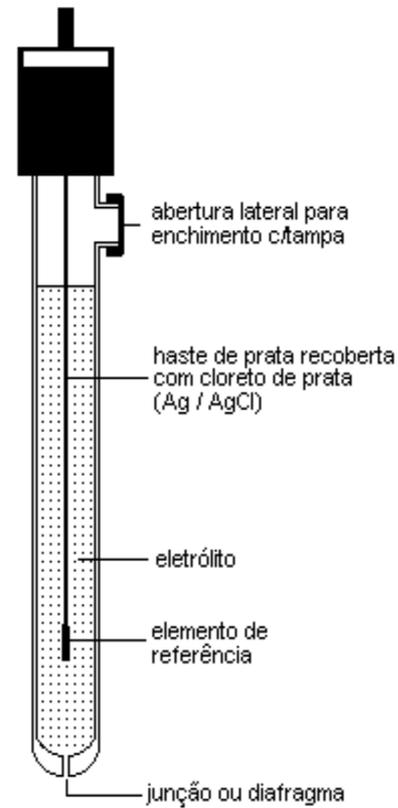


FIGURA 2 - Eletrodo de referência de prata

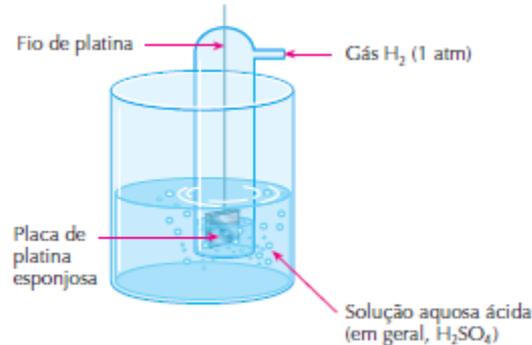
## Equipamento para medições potenciométricas

- Potenciómetro

É um aparelho de deteção do ponto zero de intensidade de corrente, em que o potencial desconhecido é contrabalançado por um potencial padrão, cujo valor se conhece exatamente.

É constituído por uma bateria de f.e.m. maior ou igual à f.e.m. da célula de medida e por um voltímetro de corrente contínua que mede o potencial entre dois pontos.

## Eléctrodo Padrão de Hidrogénio



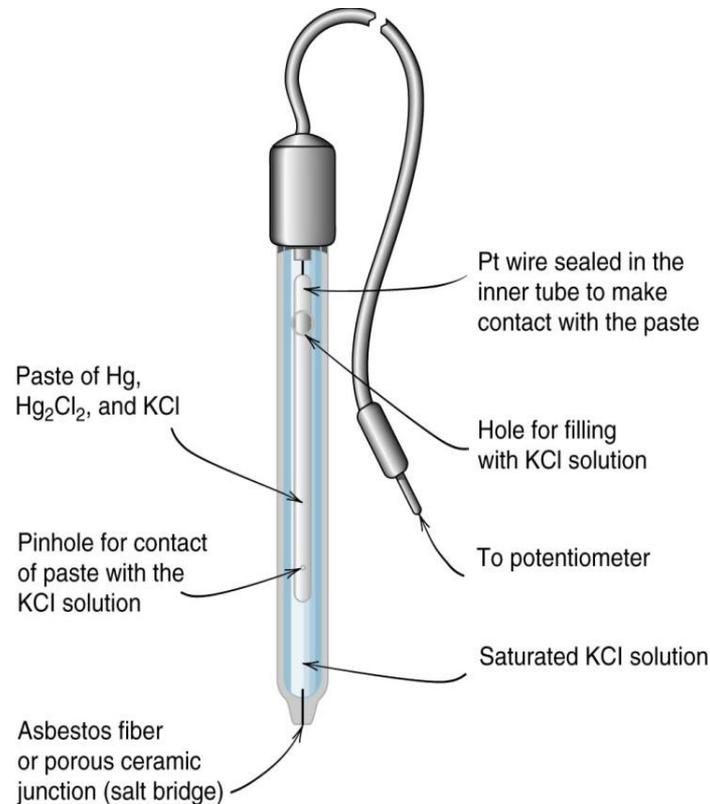
Para o ião hidrogénio, a equação de Nernst é

$$E = E^0 + 0,059 \log[H^+]$$

O eléctrodo que mergulha na solução é o de platina coberta de esponja de platina que tem a propriedade de adsorver o hidrogénio gasoso que se faz borbulhar à sua superfície. A platina atua apenas como transporte inerte de electrões.

## Determinação do pH

O eléctrodo de hidrogénio não é utilizado na prática, utiliza-se como referência o eléctrodo saturado de calomelanos (ESC) ou Ag/AgCl



A diferença de potencial estabelecida através desta membrana é proporcional ao pH da solução na qual o eletrodo mergulha. O conjunto de medida será

Ag, AgCl HCl (0,1 M) | vidro | solução || eletrodo de referência

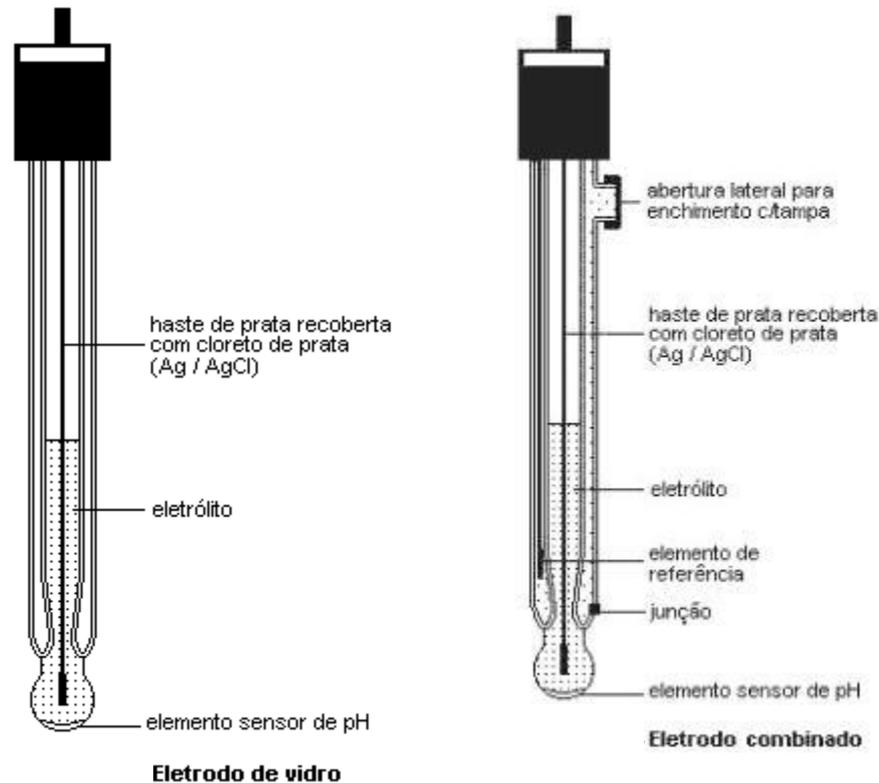
O potencial do eletrodo de vidro é dada por

$$E = E^0 - 0,059 \text{ pH}$$

A f.e.m. do conjunto de medida é aproximadamente

$$E = E_{\text{vidro}} - E_{\text{ref}}$$

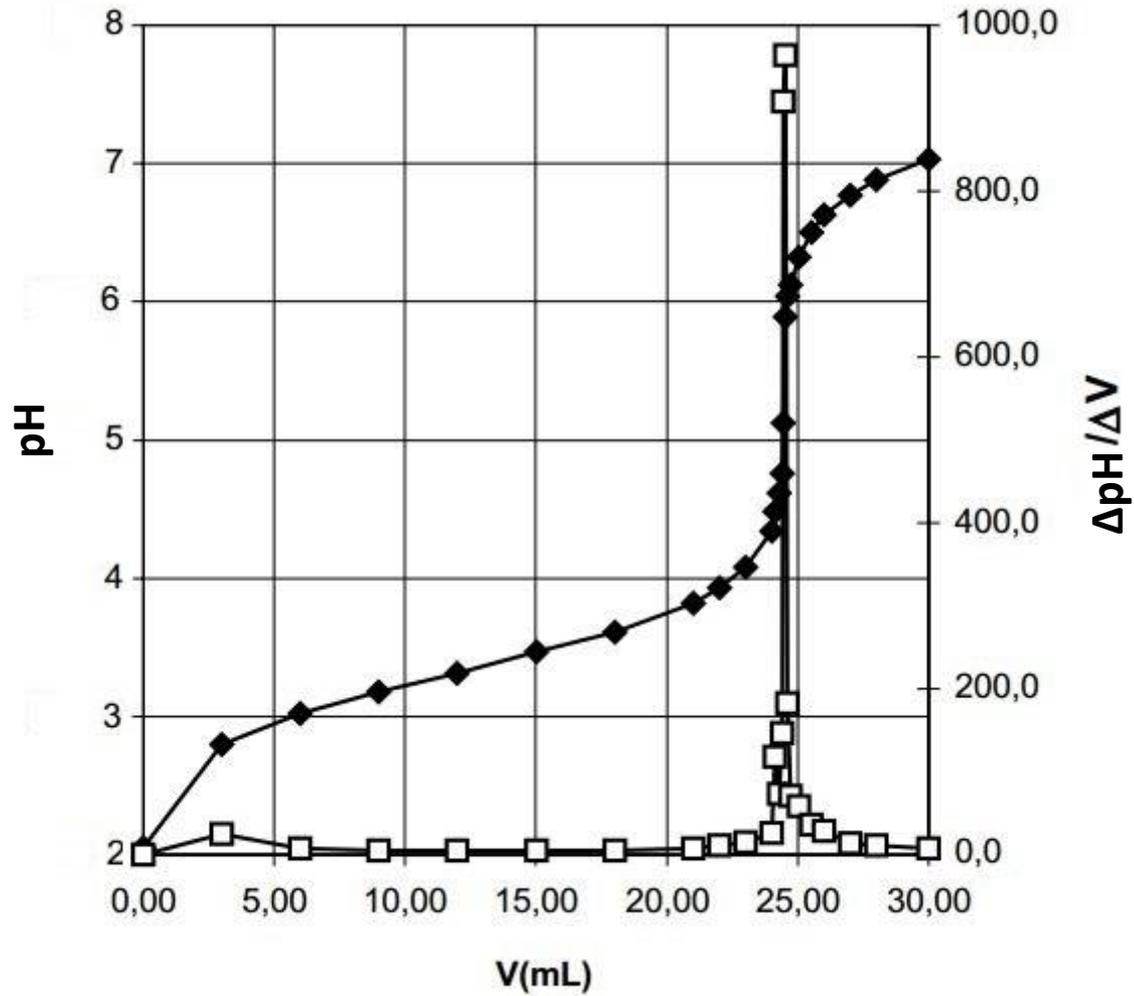
- Os aparelhos medidores de pH transformam as diferenças de potencial em valores absolutos de pH.
- Devido a incertezas nos coeficientes de atividade e nos potenciais de contato, os valores de pH lidos correspondem a valores de pH operacionais.
- A diferença entre estes e os verdadeiros valores de pH diferem da ordem dos décimos de pH.



## Localização do ponto de equivalência

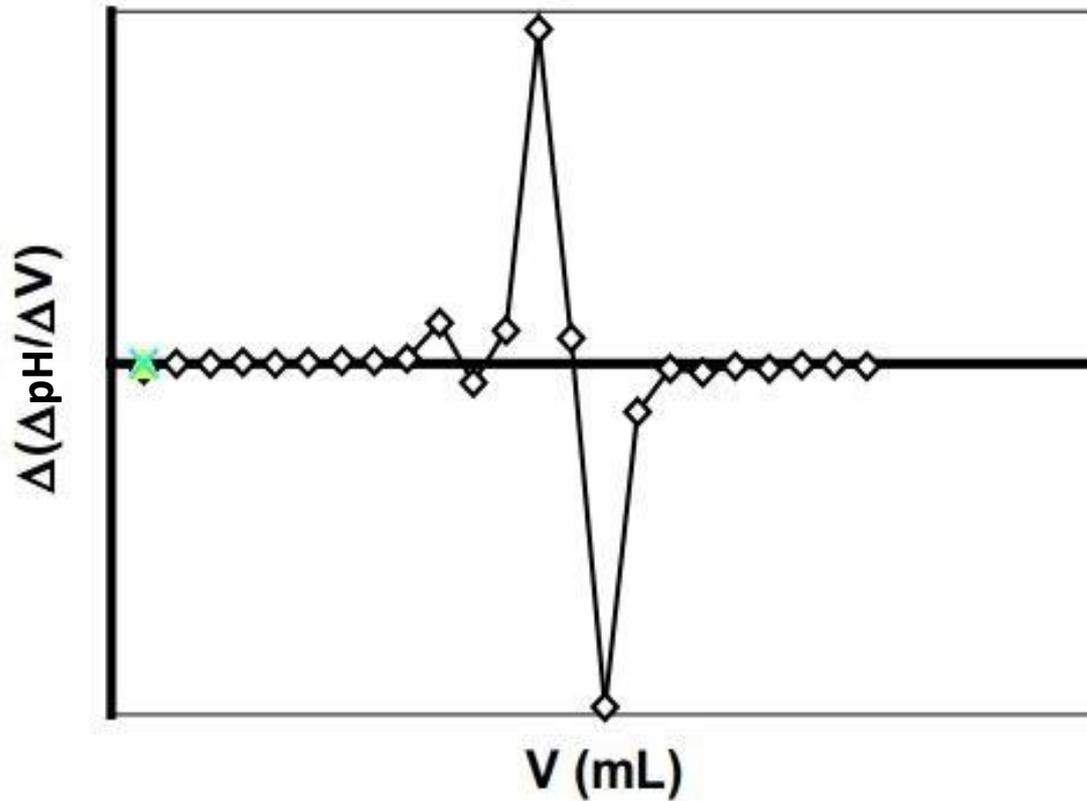
### Método da 1ª derivada

- Calcula-se:
  - $\Delta\text{pH}$
  - $\Delta V$
  - Traça-se o gráfico  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  vs  $V$  médio do intervalo considerado
  - Máximo indica o volume de titulante correspondente ao ponto de equivalência



## Método da 2ª derivada

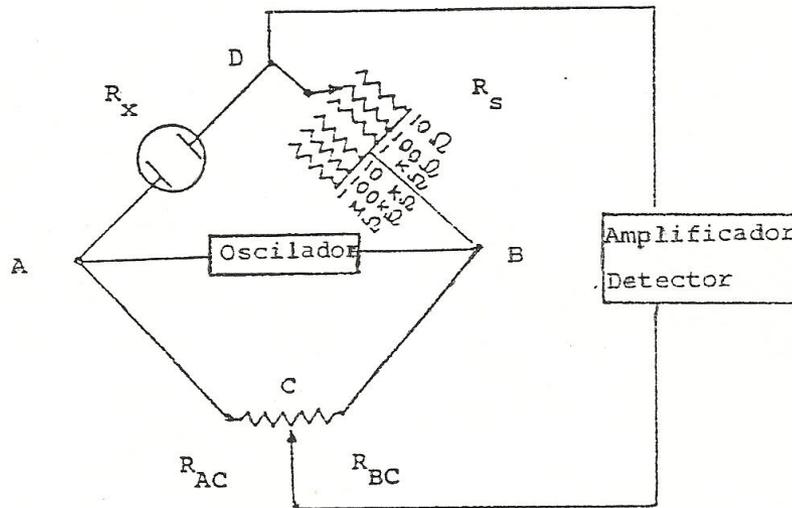
### Gráfico da Segunda Derivada



# Condutimetria

As medições não podem ser feitas com corrente contínua devido aos efeitos de polarização de eléctrodos e eletrólise.

Podem usar-se pontes de Wheatstone com corrente alternada.



As diferenças de potencial entre A e C ( $V_{AC}$ ) e A e D ( $V_{AD}$ ) seriam

$$V_{AC} = V_{AB} \frac{R_{AC}}{R_{AC} + R_{BC}}$$

$$V_{AD} = V_{AB} \frac{R_s}{R_x + R_s}$$

e no caso de  $V_{AC} = V_{AD}$  ter-se-á

$$R_x = \frac{R_{AC} R_s}{R_{BC}}$$

Nessas condições não haverá passagem de corrente no circuito detetor que para aumento de sensibilidade está dotado de um sistema amplificador.

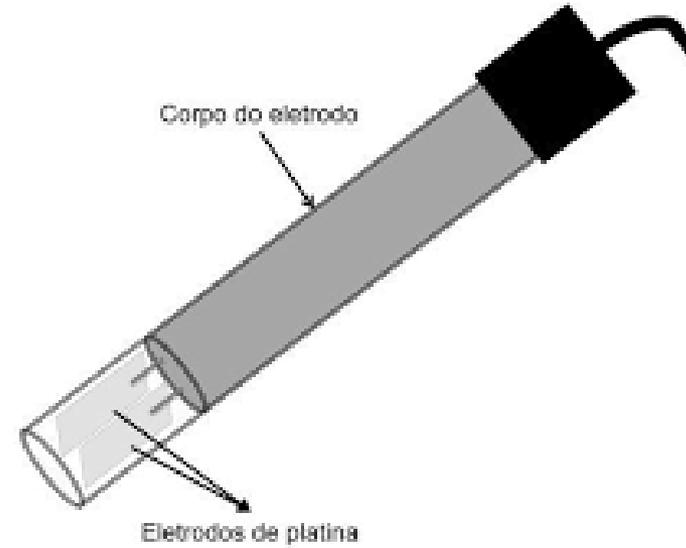
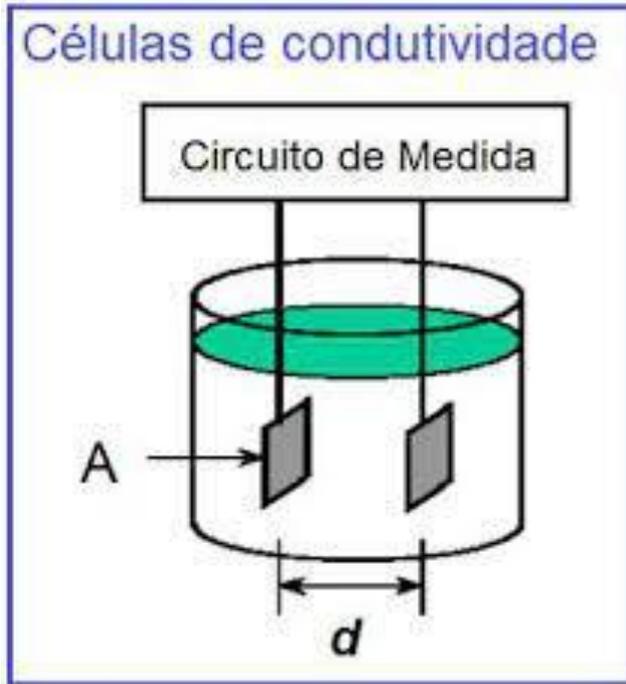
As células de medida de condutividades têm elétrodos de platina platinizada o que aumenta a superfície efetiva e a capacidade.

Ponte de Wheatstone → mede resistências e a condutividade está relacionada com a resistência por:

$$k = \frac{1}{R} \frac{l}{S}$$

$l/S$  - constante para determinada célula e determina-se usando uma solução de condutividade bem conhecida (soluções de KCl) obtendo-se o valor da *constante da célula*.

Conhecida a constante da célula podem determinar-se condutividades medindo a resistência das soluções.



# Titulação Condutimétrica



$$\lambda = \frac{1000 k}{c}$$

$\lambda_0$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )

Cátions		Ânions	
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,3
Ca <sup>2+</sup>	119,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160,0
Cu <sup>2+</sup>	107,2	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	138,6
Mg <sup>2+</sup>	106,2	Br <sup>-</sup>	78,1
K <sup>+</sup>	73,5	Cl <sup>-</sup>	76,3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5
Ag <sup>+</sup>	61,9	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,1	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
Li <sup>+</sup>	38,7	Ac <sup>-</sup>	40,9

Operacionalização das aprendizagens essenciais em Química -  
Microcredenciação em Operacionalização das aprendizagens  
essenciais em Química Instituto Politécnico de Tomar (ipt.pt)

<http://www.docentes.ipt.pt/valentim/ensino/micro.htm>