

Praticando

Considere a titulação de 25,00 mL de uma solução de piridina $0,08364 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de HCl $0,1067 \text{ mol L}^{-1}$. $K_b = 1,59 \times 10^{-9}$. Determine o pH quando $V = 4,63 \text{ mL}$.

Uma alíquota de 50,00 mL de NaCN $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ é titulada com HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

A reação é $\text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$

Calcular o pH após a adição de (a) 0,00; (b) 10,00; (c) 25,00; e (d) 26,00 mL de ácido. Dado: $K_{a_{\text{HCN}}} = 6,2 \times 10^{-10}$

Ácido fraco neutralizado por base fraca

- Característica importante: mudança gradual do pH próximo ao P.E., que aliás ocorre ao longo de toda curva de neutralização.
- Não há mudança brusca de pH e, por isso, não se consegue um ponto final nítido com indicadores simples.
- Às vezes, é possível encontrar um indicador misto adequado com mudança de cor nítida em um intervalo de pH muito estreito.

Ácido poliprótico neutralizado por base forte

- A forma da curva de titulação depende da magnitude relativa das várias constantes de dissociação (ou seja, pode exibir 2 ou mais pontos finais).
- Se $K_{a1} / K_{a2} > 10^3 \rightarrow$ o tratamento dos cálculos pode ser feito como para os ácidos monopróticos.
- Supondo um ácido diprótico H_2A com constante de dissociação $K_{a1} = 1,00 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$.

Região A – pH inicial: pH pode ser dado pela contribuição do $[H_3O^+]$ proveniente da primeira dissociação.

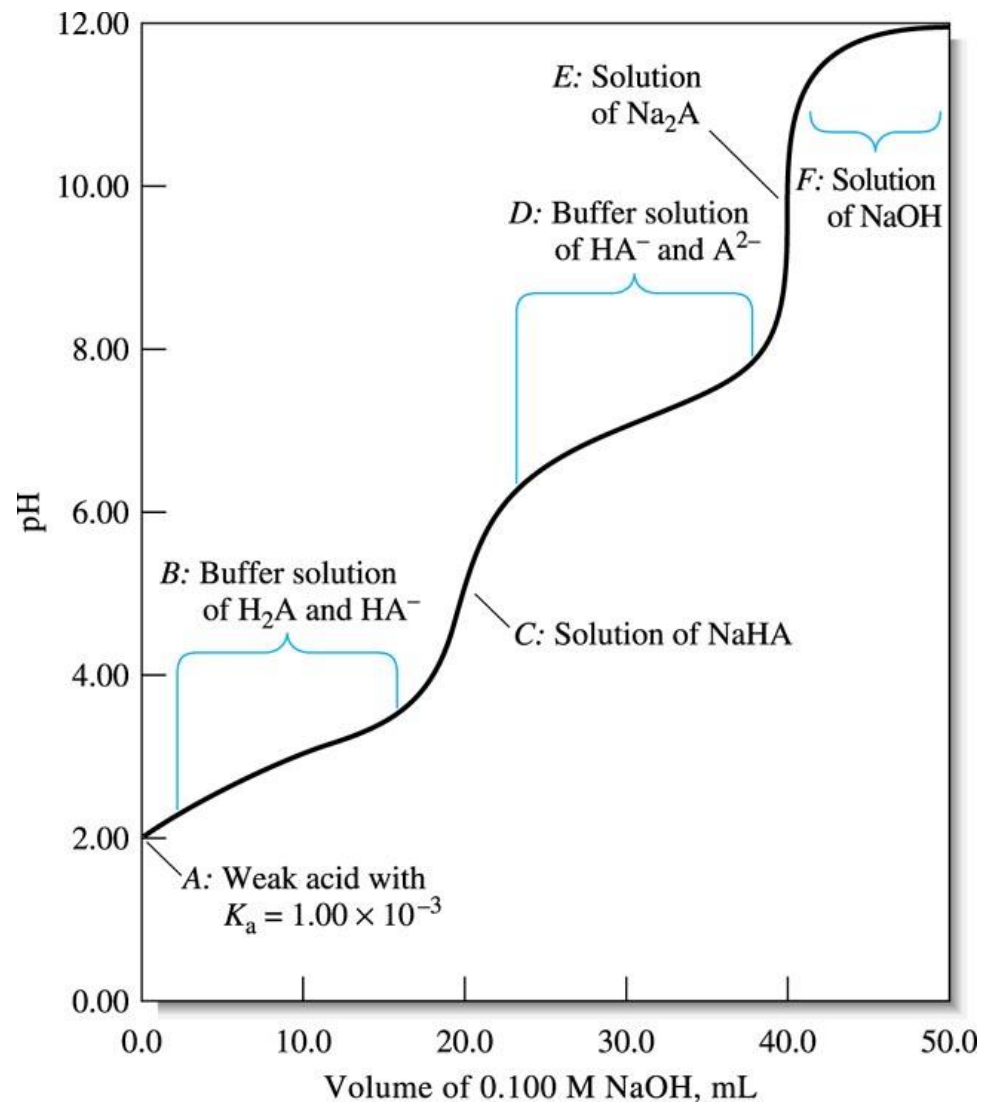
Região B – 1ª região tamponada: consiste de H_2A e sua base conjugada $NaHA$.

Região C – 1º P.E.: formação de um sal ácido.

Região D – 2ª região tamponada: consiste de HA^- e sua base conjugada Na_2A .

Região E – 2º P.E.: consiste de uma base conjugada de ácido fraco com uma constante de dissociação K_{a2} .

Região F - Após 2º P.E.: excesso de OH^- .



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Exemplo

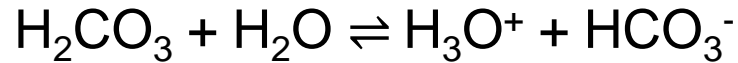
Construir uma curva de titulação de 25,00 mL do ácido carbônico, H_2CO_3 , $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.



$$K_{a1} / K_{a2} > 10^3$$

pH inicial

Somente a primeira dissociação contribui significativamente. Portanto:



Início	Ca	-	-	-
Equilíbrio	Ca - x	-	x	x

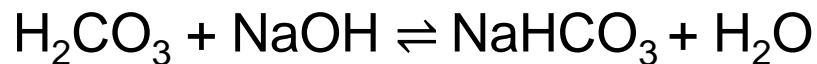
$$Ca(H_2CO_3)/K_{a1} > 10^2 \rightarrow [H_2CO_3] = Ca = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{x^2}{0,1000} = 4,45 \times 10^{-7}$$

$$x = [H_3O^+] = 2,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = 3,68$$

Antes do 1º P.E. - V = 12,50 mL – formação de solução tampão



Início	$2,5 \times 10^{-3}$	-	-	-
Adicionado	-	$1,25 \times 10^{-3}$	-	-
Final	$1,25 \times 10^{-3}$	-	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$

$$[H_2CO_3] = \frac{1,25 \times 10^{-3}}{37,5 \times 10^{-3}} = 0,0333 \text{ molL}^{-1}$$

$$[NaHCO_3] = \frac{1,25 \times 10^{-3}}{37,5 \times 10^{-3}} = 0,0333 \text{ molL}^{-1}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = [H_3O^+]$$

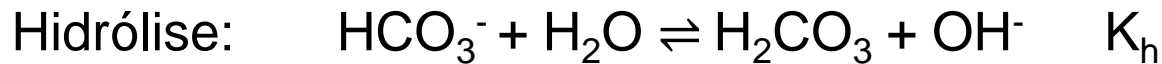
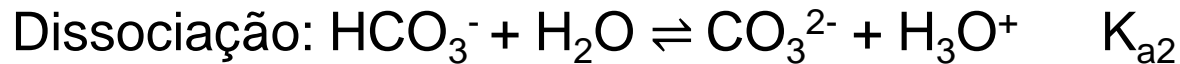
$$pH = pK_{a1}$$

$$pH = 6,35$$

V = 5,00 e 20,00 mL ?

No 1º P.E. - $V = 25,00 \text{ mL}$


Todo ácido carbônico é convertido em HCO_3^- , resultando em uma solução aquosa de sal de ácido poliprótico e base forte.



$$\text{BM: } \text{Ca}_{\text{NaHCO}_3} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$\text{BC: } [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$


$$\text{Ca}_{\text{NaHCO}_3}$$


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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_{a2}[HCO_3^-] + K_w - \frac{[H_3O^+]^2[HCO_3^-]}{K_{a1}}$$

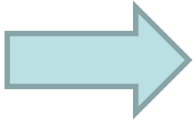
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[HCO_3^-] + K_w}{1 + [HCO_3^-]/K_{a1}}}$$

$$[HCO_3^-] \approx Ca_{NaHCO_3} = 0,1000 \times 25,00 / 50,00 = 0,05000 \text{ molL}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{4,69 \times 10^{-11} \times 0,05000 + 10^{-14}}{1 + 0,05000 / 4,45 \times 10^{-7}}} = 4,58 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$$

$$pH = 8,34$$

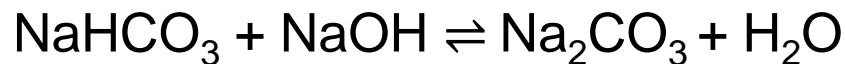
$$\frac{[HCO_3^-]}{K_{a1}} \gg \gg \gg 1$$

$$K_{a2}[HCO_3^-] \gg \gg \gg K_w$$


$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[HCO_3^-]/K_{a1}} \times \frac{K_{a1}}{K_{a1}}} = \sqrt{K_{a2} \times K_{a1}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 8,34$$

Entre o 1º e 2º P.E. – V = 37,50 mL - formação de solução tampão



Início	$2,5 \times 10^{-3}$	-	-	-
Adicionado	-	$1,25 \times 10^{-3}$	-	-
Final	$1,25 \times 10^{-3}$	-	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0200 \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,0200 \text{ molL}^{-1}$$

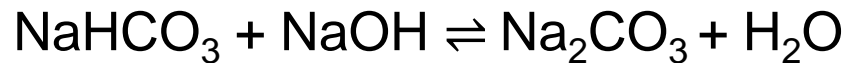
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

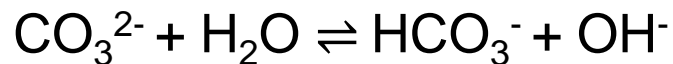
$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 10,33$$

V = 30,00 e 45,00 mL ?

No 2º P.E. – V = 50,00 mL



Início	2,5x10 ⁻³	-	-	-
Adicionado	-	2,5x10 ⁻³	-	-
Final	-	-	2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³



Início	0,03333	-	-	-
Equilíbrio	0,03333 - x	-	x	x

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{10^{-14}}{4,69 \times 10^{-11}} = \frac{x^2}{0,03333 - x}$$

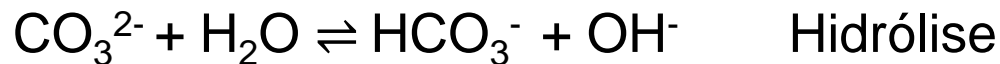
$$[\text{OH}^-] = x = 2,77 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,44$$

Após o 2º P.E. – V = 51,00 mL

Nessa região, o pH é dado pelo excesso de OH⁻. Nas imediações do PE a hidrólise do sal deve ser considerada no cálculo do pH.

	$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Início	$2,5 \times 10^{-3}$	-	-	-
Adicionado	-	$2,6 \times 10^{-3}$	-	-
Final	-	$0,1 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$



Início	0,0329	-	-	-
Equilíbrio	$0,0329 - x$	-	x	$1,32 \times 10^{-3} + x$

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{10^{-14}}{4,69 \times 10^{-11}} = \frac{x(1,32 \times 10^{-3} + x)}{0,0329 - x}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 2,00 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = [\text{OH}^-]_{\text{excesso}} + [\text{OH}^-]_{\text{hidrólise}} = 3,32 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,52$$

Após o 2º P.E. – V = 60,00 mL

Nessa região, o pH é dado pelo excesso de OH⁻.

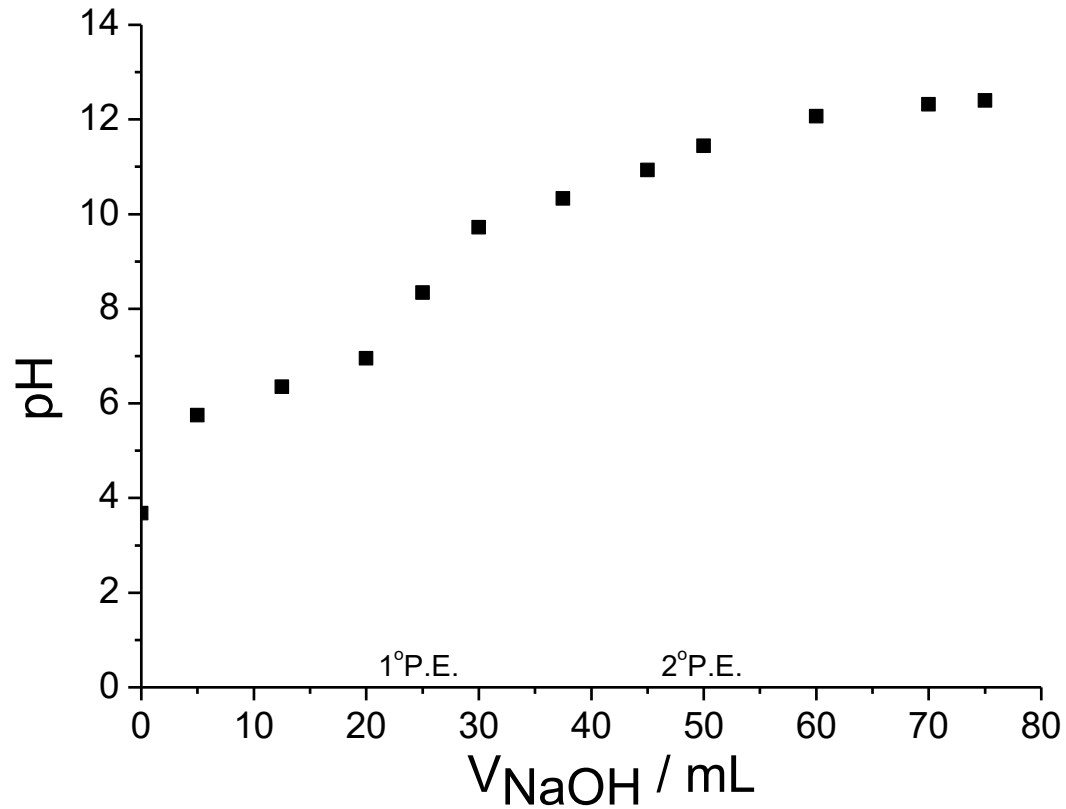
	$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Início	$2,5 \times 10^{-3}$	-	-	-
Adicionado	-	$3,5 \times 10^{-3}$	-	-
Final	-	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$

$$[\text{OH}^-]_{\text{excesso}} = [\text{OH}^-]_{\text{adicionado}} - [\text{OH}^-]_{\text{reagiu}}$$

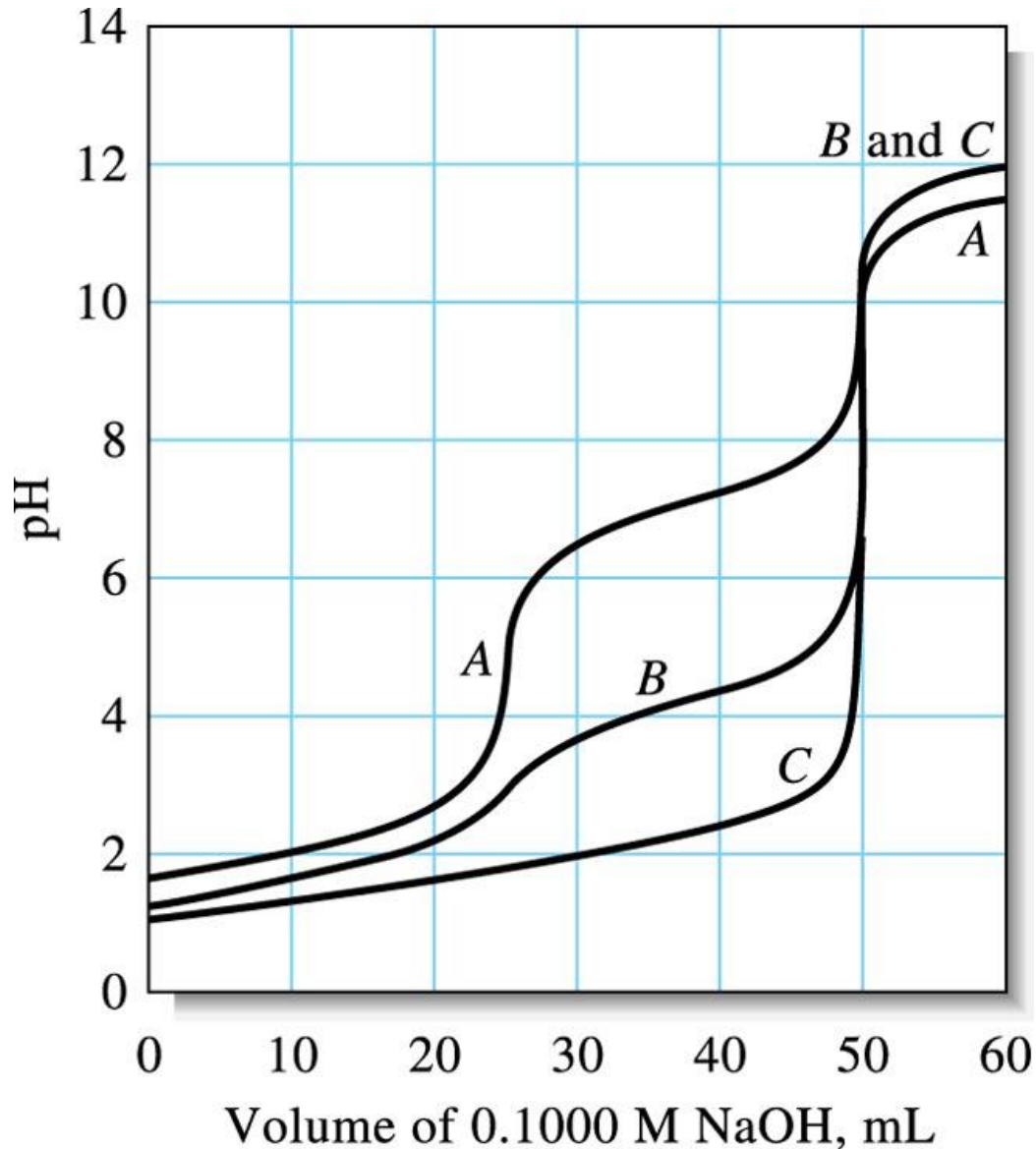
$$\text{pH} = 12,07$$

Verifique se a hidrólise influencia nesse caso!!!!

Curva de titulação de 25,00 mL do ácido carbônico, H_2CO_3 , $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$
com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.



Curva de titulações de ácidos polipróticos

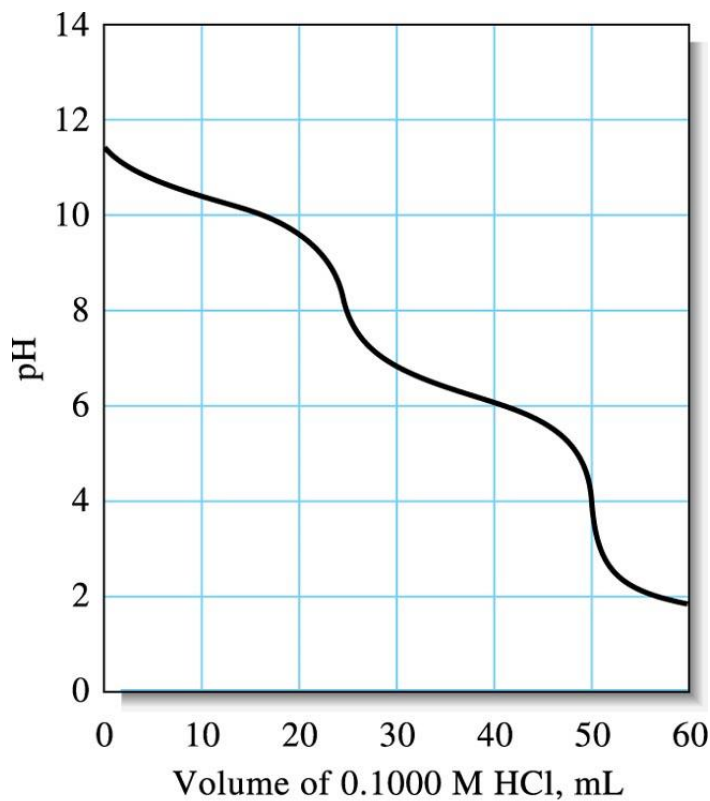


A – 25,00 mL de H₃PO₄ 0,1000 mol L⁻¹

B – 25,00 mL de H₂C₂O₄ 0,1000 mol L⁻¹

C – 25,00 mL de H₂SO₄ 0,1000 mol L⁻¹

Base poliprótica neutralizada por ácido fuerte



Exercício

Construir uma curva de titulação de 10,00 mL de uma solução 0,100 mol L⁻¹ de uma base (B) com uma solução de HCl 0,100 mol L⁻¹. A base dibásica, com $pK_{b1} = 4,00$ e $pK_{b2} = 9,00$.

1-Calcular volumes no 1º P.E. e no 2º P.E.

2-Calcular o pH inicial

3-Calcular o pH na metade do volume do 1º P.E e no $V = 1,50$ mL

4-Calcular o pH no 1º P.E.

5-Calcular o pH no $V = 15,00$ mL e $V = 17,20$ mL

6-Calcular o pH no 2º P.E.

7-Calcular o pH no $V = 2,5 \times V$ no 1º P.E.