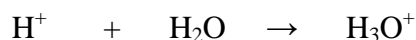


UNIDADE 2 (4ª. e 5ª. semanas)

“Preparação de Soluções diluídas de ácidos e bases fortes, padronização e titulações ácido-base.”

I.Introdução Teórica

I.1. Ácidos e Bases: Para entender o que são *ácidos* e *bases*, vamos utilizar a Teoria de Arrhenius que classifica substâncias como ácidos ou bases, usando a água líquida como solvente de referência. Assim, segundo a teoria de Arrhenius, *ácido* é toda substância que, quando dissolvida em água, leva à formação de íons hidroxônio, H_3O^+ e *base* é toda substância que, quando dissolvida em água, leva ao aparecimento de íons hidroxila, OH^- . Ácidos, portanto, causam o aumento da concentração de íons H_3O^+ em solução aquosa. Se quantidades iguais (massa ou volume) de dois ácidos forem dissolvidas em 1 litro de água, será considerado mais forte o ácido que gerar o maior número de íons H_3O^+ . Assim, ácidos fortes são aqueles capazes de gerar grande quantidade de íons H_3O^+ pois possuem alto grau de ionização, ou seja, praticamente todos os seus hidrogênios ácidos se converterão em íons hidroxônio em solução aquosa, segundo a reação:



Por exemplo, o ácido clorídrico (HCl) é um ácido forte pois possui um alto grau de ionização ($\alpha = 100\%$), ou seja, da quantidade total de mols de ácido colocados em solução aquosa, todos os hidrogênios produzirão íons H_3O^+ . Se utilizarmos, por exemplo, 0,10 mols de ácido clorídrico para preparar 1 litro de solução, teremos, no final, 0,10 mols de íons H_3O^+ levando a uma solução de acidez bastante alta (dependente da concentração de íons H_3O^+ livres) e pH bastante baixo ou seja, $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,10 = -\log 10^{-1} = 1,00$. Lembramos aqui que a escala de pH vai de 0 a 14, sendo que soluções de pH de 0 a 6,9 são ácidas, soluções de pH 7,0 são neutras e de pH de 7,1 a 14,0 são básicas ou alcalinas.

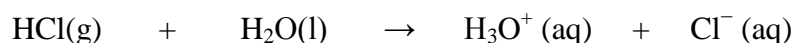
Ácidos fracos são aqueles que só conseguem gerar pequenas quantidades de íons H_3O^+ em solução aquosa pois possuem um grau de ionização baixo, ou seja, apenas uma pequena parte de seus hidrogênios ácidos são ionizados (Nota: $\alpha = \text{no. de moléculas dissociadas}/\text{no. total de moléculas}$). Por exemplo, o ácido acético (CH_3COOH) é um ácido fraco. Se utilizarmos 0,10 mols de ácido acético em água para preparar 1 litro de solução, apenas 1,3% do total de hidrogênios ácidos produzirão íons H_3O^+ levando a uma acidez bastante baixa na solução. Ou seja, 1,3% de 0,10 mols = $1,30 \times 10^{-3}$ mols/L de H_3O^+ . Assim, $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,3 \times 10^{-3}) = 2,88$. Portanto, partindo-se da mesma concentração inicial do ácido, uma solução 0,10 molar de ácido clorídrico será aproximadamente 100 vezes mais ácida que uma solução 0,10 molar de ácido acético.

Na natureza, encontramos vários exemplos de ácidos fracos, como nas frutas cítricas que possuem ácido cítrico e ácido ascórbico, o vinagre que contém de 4,0-8,0% de ácido acético, o que lhe confere um teor levemente ácido, etc.

Esse mesmo raciocínio se aplica às bases, ou seja, uma base forte é aquela que gera grandes quantidades de íons OH^- e uma base fraca é aquela que só gera pequenas quantidades. As bases NaOH , hidróxido de sódio, e KOH , hidróxido de potássio, são bases fortes, onde a totalidade de mols iniciais dessas bases utilizados no preparo da solução, se dissolvem em água, liberando 100% de íons OH^- . A solução resultante terá alto caráter

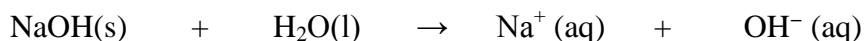
básico ou alcalino e, conseqüentemente, alto valor de pH. Já a base NH_4OH , hidróxido de amônio, é uma base fraca pois seu grau de dissociação é baixo, então, produzirá uma pequena quantidade de íons OH^- livres em solução, conferindo à mesma um caráter básico fraco e um pH de valor moderado. Um exemplo interessante é a suspensão da base fraca hidróxido de magnésio, medicamento conhecido como leite de magnésia, que ingerimos quando temos sintomas de excesso de acidez estomacal.

Os ácidos fortes mais comumente utilizados em laboratórios de Química são: ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico. À temperatura ambiente, por exemplo, tem-se a substância HCl (cloreto de hidrogênio) na forma gasosa. Esse gás, quando borbulhado (dissolvido) em água, se ioniza completamente, levando à formação de íons H_3O^+ , isto é:



Assim, o ácido clorídrico é comercializado na forma de uma solução aquosa concentrada de íons H_3O^+ e Cl^- . Os outros ácidos acima mencionados também são comercializados na forma de soluções aquosas concentradas.

As bases fortes mais freqüentemente utilizadas são: hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. O hidróxido de sódio (soda cáustica) é encontrado comercialmente na forma de um sólido esbranquiçado (lentilhas) e se dissolve em água, levando ao aparecimento de íons hidroxila:



I.2. Concentração ou Composição de Soluções: As relações entre as quantidades de soluto e de solvente em uma solução podem ser expressas de diferentes maneiras:

- relação massa de soluto / massa total da solução;
- relação massa de soluto/volume da solução;
- relação número de mols de soluto/volume da solução;
- relação número de mols de soluto/massa de solvente.

A primeira dessas relações (a) é usualmente transformada em uma porcentagem, conhecida como **Título**. Assim, uma solução aquosa de H_2SO_4 com Título 70% contém 70 gramas de H_2SO_4 para cada 100 g de solução.

A segunda relação (b) é bastante utilizada em indústrias, com unidade g/L ou kg/L e é denominada **concentração de soluto em massa**.

A terceira relação é a mais utilizada em laboratórios de Química, em geral, sendo expressa na unidade mol/L; essa relação, cujo uso é recomendado pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), é denominada concentração de soluto em quantidade de matéria ou **concentração molar** ou **molaridade**. Essa relação será usada nessa experiência para expressar a concentração das soluções.

A última relação (d) denominada **molalidade**, tem como unidade mol/kg e é uma relação independente da temperatura, já que não utiliza o volume de solvente e sim, sua massa.

Para se converter a relação conhecida como Título em concentração em massa ou em concentração molar, há necessidade de se conhecer a densidade da solução.

Existem ainda as relações de **% em massa** ou **% em volume**. No caso de soluções constituídas por um soluto sólido e um solvente, pode-se expressar a massa do soluto contida na solução em termos de % em relação ao volume total de solução. Por exemplo,

uma solução 10% de cloreto de sódio em água contém 10 g do sal em 100 mL de solução ou 100 g do sal em 1 litro de solução. No caso de soluções constituídas por misturas de líquidos, a % expressa o volume do soluto (aquele presente em menor proporção) em relação ao volume total de solução. Por exemplo, uma solução 10% de etanol em água contém 10 mL de etanol e 90 mL de água para cada 100 mL de solução.

Pode-se utilizar ainda, no caso de soluções provenientes de misturas líquido-líquido, uma **proporção de volumes** para o preparo da solução, ou seja, uma solução de ácido nítrico 1:3 significa que foram misturados 1 volume de ácido nítrico concentrado com 3 volumes de água para o preparo da solução.

I.3. Titulação e Padronização: Uma titulação é um processo em que se determina a quantidade de uma substância em solução. Isso é feito medindo-se a quantidade necessária de um reagente que é adicionado aos poucos, para reagir completamente com toda a substância. Esse reagente deve ter sua concentração perfeitamente conhecida e, através da estequiometria da reação, determina-se a quantidade de matéria da substância e, se o volume da solução é conhecido, determina-se a concentração da solução.

O reagente cuja quantidade de matéria é exatamente conhecida chama-se *solução padrão*. A concentração de uma solução padrão é obtida por um de dois modos:

a) preparando-se uma solução de volume exatamente conhecido, utilizando-se uma massa exatamente pesada de um reagente puro, chamado padrão primário (método direto).

b) determinando-se qual o volume de solução necessário para neutralizar uma quantidade de matéria exatamente conhecida de um padrão primário (método indireto).

No primeiro caso, obtém-se uma solução conhecida como *solução padrão primária*; no segundo, obtém-se uma *solução padrão secundária*.

Nos dois casos, uma substância química altamente purificada – conhecida como *padrão primário* – se faz necessária. A utilização de um padrão primário para determinar a concentração exata de uma solução padrão secundária é denominada *padronização*.

Toda titulação envolve a reação de uma solução padrão em quantidade tal que seja exatamente, e tão somente, a necessária para reagir com toda a substância que está sendo titulada. Essa condição é atingida no *ponto de equivalência* que é encontrado utilizando-se indicadores ácido-base.

I.4. Padrão Primário: os requisitos mais importantes que uma substância deve cumprir para poder ser utilizada como padrão primário, são os seguintes.

- a) deve ter sua pureza perfeitamente conhecida (eventuais impurezas devem ser inertes em relação à reação desejada);
- b) deve ser estável à temperatura necessária para secá-la em estufa;
- c) deve permanecer inalterada em contato com o ar durante a pesagem, isto é, não deve ser higroscópica, nem reagir com o oxigênio ou com o dióxido de carbono à temperatura ambiente;
- d) deve reagir “quantitativamente” com a substância a ser padronizada, isto é, a reação deve ser sensível, rápida, completa e estequiométrica;
- e) deve, preferencialmente, ter uma massa molar elevada, o que permitirá que eventuais erros de pesagem sejam inferiores aos erros de leitura de escalas de buretas.

O atendimento a esses requisitos garantirá que se possa realizar padronizações de soluções com boa exatidão.

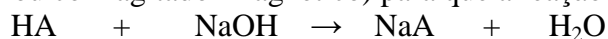
I.5. Indicadores Ácido-base: Existe uma série de corantes orgânicos que apresentam uma cor em solução ácida e outra cor em solução básica. Assim, eles podem ser utilizados para assinalar quando a reação de neutralização ocorreu totalmente; daí serem denominados de *indicadores*. Alguns desses corantes utilizados para assinalar o ponto de equivalência numa titulação, são: fenolftaleína, azul de bromotimol, vermelho de cresol, azul de timol, verde de bromocresol, vermelho de metila, etc.

Tabela I.5.1.: Cores, em solução aquosa, de alguns indicadores ácido-base mais comuns.

Indicador	Cores	Cores
Alaranjado de metila	Vermelho (pH 3,1)	Amarelo (pH 4,4)
Azul de bromotimol	Amarelo (pH < 6,0)	Azul (pH > 7,6)
Azul de timol	Vermelho (pH < 1,2)	Amarelo (pH > 2,8)
Fenolftaleína	Incolor (pH < 8,0)	Vermelho (pH > 9,8)
Verde de bromocresol	Amarelo (pH < 3,8)	Azul (pH > 5,4)
Vermelho de cresol	Vermelho (pH < 0,2)	Amarelo (pH > 1,8)
Vermelho de metila	Vermelho (pH 4,2)	Amarelo (pH 6,3)

Por exemplo, a fenolftaleína em uma solução ácida é totalmente incolor e em uma solução básica, é vermelha. Suponhamos que, durante uma titulação, foram adicionadas 10 gotas de uma solução básica (através da bureta) a uma solução ácida (no erlenmeyer). A solução ácida continua incolor mas, ao se adicionar a 11^a. gota de solução básica, a cor da solução mudou para avermelhada. Isso significa que um volume intermediário entre a 10^a. e a 11^a. gota corresponde ao volume do ponto de equivalência.

Cálculo da concentração da espécie de interesse através da titulação: Vamos supor que medimos exatamente 25,00 mL de uma solução diluída de um ácido HA e transferimos para um erlenmeyer. Adicionamos 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e iniciamos a titulação. Como titulante, utilizamos uma solução padronizada de NaOH 0,125 M. Adicionamos o titulante gota a gota, agitando a solução do erlenmeyer (manualmente ou com agitador magnético) para que a reação se complete, ou seja:



Quando todo o HA presente inicialmente no erlenmeyer tiver reagido, tendo-se convertido totalmente em sal e água, a primeira gota de titulante (NaOH) que for adicionada, ficará em excesso pois não há mais ácido para reagir. Nesse momento, o indicador mudará de cor, fazendo com que a solução do erlenmeyer mude de cor e, nesse momento, interrompemos a titulação. Anotamos exatamente o volume de titulante gasto e calculamos o número de mols gasto na titulação. Ou seja, $M(\text{mol/L}) \times V(\text{L})$ do titulante = no. de mols do ácido presente no erlenmeyer, que corresponde ao número de mols da alíquota da amostra analisada.

II. Parte Experimental

II.1. Material

- hidróxido de sódio em lentilhas
- ácido nítrico concentrado
- ftalato ácido de potássio
- 2 balões volumétricos de 500 mL

- 3 erlenmeyers de 250 mL
- uma bureta de 50 mL
- suporte universal
- garra para bureta
- pipeta graduada de 10,0 mL
- espátula
- papel para pesagem
- copinho de café descartável
- indicador fenolftaleína
- leite de magnésia
- vinagre tinto comum
- frasco plástico de 500 mL
- frasco de vidro de 500 mL

II. Referências Bibliográficas

- 1.** Silva, R. R., Bocchi, N. & Rocha Filho, R. C. “Introdução à Química Experimental”; 1ª. Ed., Ed. McGraw-Hill, São Paulo, 1990.
- 2.** Brady, J.E. e Humiston, G.E.; 2ª. Ed., vol.2, LTC Ed., Rio de Janeiro, 1996.
- 3.** Baccan, N.; Andrade, J.C. de e Godinho, O.E.S., “Química Analítica Quantitativa Elementar”; 3ª. Ed., Ed. Edgard Blucher, São Paulo, SP, 2001.
- 4.** Ohlweiler, O.A., “Química Analítica Quantitativa”; 2ª. Ed., Vol. 1, 2 e 3, LTC Ed., Rio de Janeiro, RJ, 1976.