

Apresentação: Titulação ácido-base

FASE PRÉ-LABORATORIAL

Bom dia, com intuito de consolidar conhecimentos previamente abordados no ano letivo anterior, decidimos apresentar-vos a atividade laboratorial: titulação ácido base. Uma vez que esta evidencia a relação do trabalho laboratorial com a cor, e visto que não foi possível executá-la devido à interrupção letiva provocada pela pandemia compreendemos a necessidade de vos expor a metodologia a esta associada e os seus resultados. Assim esta atividade laboratorial terá também o objetivo de estimular o contacto com técnicas previamente desconhecidas. Outros objetivos aos quais nos propomos são os que estão aqui evidenciados, dando maior destaque para:

- Depreender os fundamentos das reações de neutralização;
- Interpretar as informações presentes na curva de titulação, determinando graficamente o valor de pH no ponto de equivalência;
- Determinar a concentração do titulado a partir do volume de titulante consumido até ao ponto de equivalência.

Tendo em vista facilitar-vos a compreensão da nossa apresentação dividimos a mesma em 3 fases: uma referente à parte pré-laboratorial, outra à prática experimental, e por último uma fase pós-laboratorial onde iremos proceder à discussão dos resultados e concluir sobre o trabalho realizado.

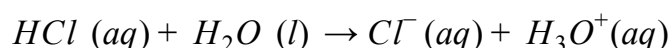
Vamos iniciar a nossa apresentação, expondo os conceitos e bases teóricas por trás desta experiência:

Começando por explicar o que é um ácido e o que é o base, é necessário ter em atenção que a evolução histórica destes conceitos evidencia várias teorias, no entanto, existem atualmente duas teorias aceites pela comunidade científica que se complementam uma à outra: teoria ácido-base de Bonsted-Lowry e a teoria de Lewis. A teoria da Bonsted-Lowry permite explicar o carácter ácido-base de uma grande parte de ácidos e bases, segundo a qual:

Ácido → espécie que cede protões H^+ a uma base

Base → espécie que aceita/recebe protões H^+ a um ácido

Exemplo:

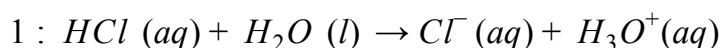


Como podemos observar o ácido clorídrico cede um protão e por isso comporta-se como ácido, o que implica a rutura da ligação H-Cl na molécula devido à interação com a água e o protão cedido vai-se juntar à molécula de água (que se comporta como base) formando o ião hidrónio.

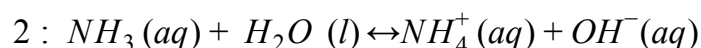
A partir deste exemplo verificamos ainda que, quando um ácido cede um protão, transforma-se numa base designada por base conjugada desse ácido. No caso das bases, quando recebem um protão transformam-se no ácido conjugado dessa base.

Algumas espécies químicas comportam-se, em certas situações, como ácidos e noutras como bases, pelo que se designam espécies anfotéricas. Exemplo: água

Como vimos anteriormente nesta 1 reação a água comporta-se como base.



No entanto, neste 2 exemplo, a água comporta-se como ácido tendo em conta que cede um protão ao amoníaco.



Como podemos comprovar pelas duas reações apresentadas a água é um exemplo de uma espécie anfotérica. A partir dos exemplos apresentados compreendemos ainda que em solução aquosa, as substâncias de carácter ácido fazem aumentar a concentração do ião hidrónio (H_3O^+), enquanto que as bases fazem aumentar a concentração do ião hidróxido (OH^-). Assim, os dois conceitos estão ligados porque a manifestação do comportamento ácido implica sempre a existência de uma base, numa reação química ácido-base.

Uma consequência da alteração das concentrações do ião hidrónio e do ião hidróxido é a variação do pH. O pH é então um parâmetro importante na caracterização de soluções aquosas, relacionado com o maior ou menor grau de acidez/basicidade das soluções.

Para misturas usuais os valores de pH variam entre 0 e 14 na escala de Sorensen que é apenas definida para substâncias a 25°C . Se o pH de uma solução é menor que 7 ($[H_3O^+] > [OH^-]$) esta tem carácter ácido, se é igual a 7 ($[H_3O^+] = [OH^-]$) é neutra e se tem um pH superior a 7 ($[H_3O^+] < [OH^-]$) é designada por solução básica ou alcalina. Assim, a acidez de uma solução será tanto maior quanto menor for o valor de pH.

Como podem ver o valor de pH de uma solução está relacionado com a concentração hidrogeniónica, isto é, com a concentração do ião H_3O^+ em

solução, expressa em mol/dm^3 . Conhecido o valor de pH pode-se também determinar a concentração do ião H_3O^+ pela expressão: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ e $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$. A relação da $[\text{H}_3\text{O}^+]$, com a $[\text{OH}^-]$ é de proporcionalidade inversa uma vez que, o aumento da concentração do ião hidrónio tem como consequência a diminuição da concentração do ião hidróxido.

Após abordarmos as noções básicas dos conceitos ácido e base e de explicarmos sucintamente o parâmetro pH, resta-nos apenas aprofundar as reações de neutralização, cujas reações estiveram na base da atividade laboratorial que desenvolvemos:

Uma reação de neutralização é o que ocorre quando se mistura uma solução ácida com uma solução básica, não significando pela designação que a solução resultante será obrigatoriamente uma solução neutra. Significa sim que os produtos finais da reação são sempre um sal e água logo, a solução formada pode ou não ser neutra, dependendo do sal formado. Já que, uma reação de neutralização é principalmente interpretada com base na reação entre os iões H_3O^+ e OH^- , provenientes do ácido e da base envolvidos na reação, que originam a água. É então a reação inversa da auto-ionização da água sendo por isso muito mais extensa.

Outra das características de uma reação de neutralização é que esta é sempre completa independentemente do valor da constante de acidez (K_a) e da constante de basicidade (K_b) do ácido e da base, respetivamente, utilizados. É completa porque a adição lenta de ácido à base, ou vice-versa, faz com que em termos estequiométricos toda o ácido e toda a base sejam totalmente gastos.

Nota: Os valores de constante de acidez (K_a) e constante de basicidade (K_b) são a medida quantitativa da força do ácido e da base, respetivamente. Isto é quanto maior for o K_a de um ácido mais forte este é, assim como quanto maior for o valor do K_b para uma base mais forte esta é. Consequente, quanto mais forte é o ácido ($> K_a$), mais fraca será a sua base conjugada ($< K_b$). E quanto mais forte é a base ($> K_b$), mais fraco será o seu ácido conjugado ($< K_a$).

Com isto podemos concluir que as reações de neutralização são usadas para:

- Regular/neutralizar o carácter químico ácido ou básico de uma solução;
- OU mais relacionado com a parte experimental da análise química, numa técnica designada titulação ácido-base, que como já referimos anteriormente foi a técnica utilizada no decorrer desta atividade laboratorial.

Vamos analisá-la mais de perto:

Numa titulação ácido-base adiciona-se o titulante (ácido/base de concentração rigorosamente conhecida) ao titulado (base/ácido, respetivamente, de concentração desconhecida) até ao ponto de equivalência, que é atingido quando as proporções de ácidos e bases se encontram nas proporções estequiométricas. Ou seja, corresponde à altura em que o titulado reagiu completamente com o titulante, não existindo excesso de base nem de ácido. Tendo em conta que o ponto de equivalência é difícil de determinar em termos operacionais, encontramos o ponto final que é assinalado pela mudança brusca de pH da solução e conseqüentemente pela variação de uma propriedade física da solução, alteração da cor do indicador utilizado.

Existem indicadores de pH que são mais indicados para certas reações dependendo da sua zona de viragem. Esta é o intervalo de pH em que se observa mudança de cor e que difere de indicador para indicador. Assim, no momento da escolha do indicador colorimétrico para a titulação que vamos realizar devemos ter em conta três critérios:

- A zona de viragem do indicador deve estar contida na zona abrupta da curva de titulação;
- A zona de viragem do indicador deve conter o pH no ponto de equivalência;
- A zona de viragem do indicador deve ser o mais estreita possível.

O responsável pela mudança de cor de um indicador ácido-base é o par ácido-base conjugado: $HInd / Ind^-$.

A cor do indicador de pH depende do meio em que este se encontra:
 $HInd + H_2O \leftrightarrow Ind^- + H_3O^+$.

Assim, conforme prevê o princípio de Le Châtelier:

- Se o indicador for adicionando a um meio ácido, uma maior $[H_3O^+]$ favorecerá a reação inversa, ou seja, favorece a formação do $HInd$ logo, revela-se a cor da forma ácida do indicador.
- Se o indicador for adicionando a um meio básico, a menor $[H_3O^+]$ devido à neutralização pelos iões OH^- favorecerá a reação direta, ou seja, favorece a formação do Ind^- logo, revela-se a cor da forma básica do indicador.

Os resultados duma titulação ácido base são registados numa curva de titulação que é um gráfico que representa a variação do pH do titulado, em função do

volume de titulante adicionado. Assim, como podem observar, no início, numa curva de titulação o pH varia lentamente. Depois, num certo ponto há um salto brusco do pH, identificado como ponto de equivalência, que está situado muito próximo do ponto final (momento em que ocorre alteração da cor do indicador). O valor do pH no ponto de equivalência varia dependendo do tipo de titulação ácido-base que está a ocorrer, isto é, depende do caráter do sal formado.

Curva de titulação ácido forte-base forte: No ponto de equivalência o valor do pH é 7, uma vez que o sal formado tem caráter neutro.

Curva de titulação ácido forte-base fraca: No ponto de equivalência o valor do pH é menor que 7, uma vez que o sal formado tem caráter ácido.

Curva de titulação ácido fraco-base forte: No ponto de equivalência o valor do pH é maior que 7, uma vez que o sal formado tem caráter básico.

É notório ainda que na maior parte das vezes, após se atingir o ponto de interrupção de uma titulação ácido-base, ponto final, o mesmo é ultrapassado para que se obtenha uma curva de titulação completa e que permita uma maior perceção de como varia o valor do pH mesmo depois de atingido o ponto de equivalência.

FASE LABORATORIAL

Procedendo à fase laboratorial, vamos introduzir e apresentar um vídeo onde está exemplificado o nosso protocolo laboratorial e de onde iremos retirar os pontos mais importantes para a elaboração desta atividade.

Para tal vamos necessitar do seguinte material e equipamento:

Optamos por utilizar como reagentes para esta titulação o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, será também necessário a utilização de um indicador de pH. Assim, tendo em conta que tanto a base como o ácido escolhido são ambos de caráter forte prevemos que o pH no ponto de equivalência será aproximadamente 7, como verificamos na curva de titulação teórica

apresentada anteriormente. Com base nesta informação e tendo em conta que o indicador colorimétrico:

- deve conter na sua zona de viragem o pH no ponto de equivalência previsto para este tipo de titulação, ou seja 7;
- deve conter a sua zona de viragem na zona ascendente da curva de titulação esperada;
- deve possibilitar facilmente a deteção do ponto final (zona de viragem do indicador deve ser o mais estreita possível),

tendo em conta estes três critérios teríamos três indicadores colorimétricos possíveis como podem compreender pela tabela apresentada. Vamos utilizar azul de bromotimol pois é o que se enquadra melhor nos critérios evidenciados.

Para qualquer atividade laboratorial é imprescindível ter em atenção os rótulos dos reagentes que irão ser utilizados, mais propriamente os pictogramas de perigo neles evidenciados. Assim será possível reduzir ao máximo a situação hipotética da geração de algum dano a quem os está a utilizar ou ao meio laboratorial envolvente. Neste caso, o indicador de pH escolhido (azul de bromotimol) é, segundo o seu pictograma, uma substância inflamável. Assim, ao manuseá-lo é necessário evitar o contacto com chamas, fontes de calor e comburentes. A solução alcalina de hidróxido de sódio é corrosiva, por isso, para prevenir possíveis danos aos envolvidos é recomendado o uso de luvas, óculos e bata de forma a evitar o contacto desta solução com a pele, olhos e o vestuário. Por último, a solução do ácido clorídrico é igualmente corrosiva, mas é também nociva. O que implica que no momento da utilização desta substância, seja necessário não só o uso de óculos, luvas e bata, pelas razões evidenciadas previamente, como também o uso da hotte para assim evitar a inalação de vapores provenientes deste reagente.

Assim, a equação química que será levada a cabo nesta atividade laboratorial é:
 $HCl (aq) + NaOH (aq) \rightarrow NaCl (aq) + H_2O (l)$ a mesma vai ser analisada com maior detalhe na fase pós-laboratorial da nossa apresentação.

Para dar início à parte mais prática do trabalho laboratorial....

1. Procedemos à montagem laboratorial;
2. Colocamos a solução de concentração rigorosamente conhecida na bureta ($NaOH$) para verificar o bom funcionamento da torneira;

3. Preenchemos novamente a bureta com a solução alcalina até aos $(25,00 \pm 0,05)$ mL;
4. Pipetamos, com o auxílio da pipeta e do macrocontrolador, $(25,00 \pm 0,05)$ mL da solução de concentração desconhecida (HCl) para o gobelé;
5. Adicionamos 5 gotas do indicador colorimétrico azul de bromotimol e agitando a solução, homogeneizamos-la;
6. Antes de utilizar o medidor de pH, é necessário e conveniente lavá-lo com água destilada e verificar se o mesmo se encontra bem calibrado, o que permitirá obter valores de pH verosímeis;
7. Introduzimos o sensor de pH na solução ácida e registamos o valor nele indicado. Como não tinha sido adicionado qualquer volume de titulante, o pH da solução é ácido o que favorece a formação de iões $HInd$ e por isso, o indicador colorimétrico utilizado apresenta a cor da sua forma ácida (coloração amarela);
8. Neste momento, começamos a gotejar o titulante no titulado de 3 em 3 ml, agitando simultaneamente e após cada adição registamos o valor de pH;
9. No instante em que começamos a observar o aparecimento, não definitivo, da cor azul reduzimos o volume de titulante a gotejar uma vez que estávamos muito perto do ponto de equivalência. Não definitivo porque apesar de a solução apresentar alguma coloração azul, após agita-la retoma à sua cor inicial;
10. Registamos o valor do pH da solução e o volume final de titulante após a mesma alterar a sua cor definitivamente (amarelo- azul);
11. Continuamos a adicionar a solução alcalina e fomos registando mais alguns valores de pH de forma a, no final, obter uma curva de titulação completa;
12. Com a ajuda da calculadora gráfica traçamos a curva de titulação referente à nossa experiência e a partir desta determinamos graficamente o valor de pH no P.E. como também, o volume de titulante gasto até ao mesmo;
13. Por fim, fomos capazes de calcular a concentração da solução de ácido clorídrico que nos era até então desconhecida. Tal vai ser mais aprofundado na fase pós-laboratorial da nossa apresentação.

É importante referir que o protocolo que tomamos como referência recomendava a utilização de uma placa de agitação magnética para que todo o titulante adicionado fosse reagindo com o titulado. No entanto, nós não usamos este aparelho e por isso, recorremos a um método alternativo cujo consistiu na agitação manual do gobelé onde estava presente o titulado. Outra alteração que efetuamos relativa ao protocolo base, foi o facto de usarmos um copo de

precipitação ao invés de um erlenmeyer, pois desta forma assegurávamos que o sensor do medidor de pH ficava completamente mergulhado na solução, o que nos permitia a leitura de valores mais exatos. Por fim, na obtenção da curva de titulação, o protocolo pelo qual nos guiamos utilizou um sensor de pH associado a uma calculadora gráfica inserido na solução durante toda a titulação e por isso, ao longo da pipetagem do ácido clorídrico foi possível a construção imediata da curva de titulação enquanto que nós, apenas introduzíamos o medidor de pH após a adição de cada volume de titulante.

Após organizar os dados resultantes das nossas medições construímos uma tabela onde está presente o volume de titulante adicionado e o respetivo valor de pH. Está também neste diapositivo as fotografias retiradas por nós, durante o processo da alteração da cor da solução, as quais serão analisadas na discussão de resultados.

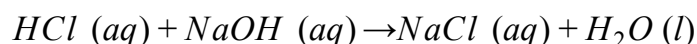
Como todos os protocolos experimentais estão associadas possíveis causas de erro. Consideramos que as nossas assentam na:

- Concentração incorreta da solução- padrão utilizada: uma vez que esta solução foi preparada por nós, temos sempre de considerar uma margem de erro que pode estar associada a erros de leitura, má calibração da balança e a própria impureza do reagente utilizado.
- Má calibração dos medidores de pH: tal poderá originar valores de pH fictícios e consequentemente prejudicará o aspeto gráfico da curva de titulação;
- Leitura defeituosa dos volumes de titulante adicionados: o que irá condicionar o aspeto gráfico da curva de calibração;
- Ineficiente agitação do titulado no gobelé: devido ao facto de não termos utilizado uma placa de agitação magnética, empregamos um método alternativo cujo consistiu na agitação do gobelé onde estava presente o titulado. No entanto, esta agitação pode ter sido insuficiente, fazendo com que nem todo o titulante adicionado reagisse com o titulado no instante em que o primeiro era adicionado, resultando daí valores de pH deficientes;
- Ultrapassar o ponto final da reação de titulação

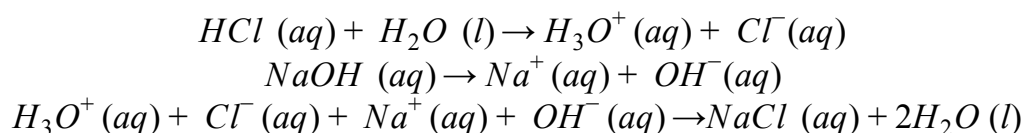
FASE PÓS-LABORATORIAL

Iniciando agora a fase pós laboratorial vamos proceder à discussão dos resultados obtidos:

Análise da reação química entre o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio:



A reação pode ser vista da seguinte forma:



Eliminando os iões espectadores, podemos dizer que a reação é:



Verificamos então que esta é uma reação de neutralização visto que dela resulta um sal (*NaCl*) e água, e já que é interpretada com base na reação entre os iões H_3O^+ e OH^- provenientes do ácido (*HCl*) e da base (*NaOH*) utilizados, dando origem à água. Ou seja, é a reação inversa da auto-ionização da água sendo por isso muito mais extensa, como já vimos anteriormente. Verificamos ainda que esta é uma reação completa já que ao adicionar lentamente o *NaOH* ao *HCl*, em termos estequiométricos, o ácido e a base são totalmente gastos.

Análise do registo dos valores de pH em função do volume de titulante adicionados e das cores da solução apresentadas nos diferentes momentos da titulação:

Procedendo à análise do registo dos valores de pH em função do volume de titulante adicionados e das cores da solução apresentadas nos diferentes momentos da titulação. Como é observável na tabela presente nos resultados, o primeiro valor de pH registado é muito baixo, e não tendo sido adicionado qualquer volume de hidróxido de sódio, podemos verificar o carácter fortemente ácido do ácido clorídrico. Este favorece a formação de iões *HInd* e por isso, o indicador colorimétrico utilizado apresenta a cor da sua forma ácida. Logo, a solução exibe uma coloração amarela. Podemos comprovar ainda que inicialmente, ao gotejar o titulante no titulado, a alteração dos valores de pH é muito lenta até que ocorre uma variação brusca do mesmo e o pH atinge um valor muito próximo de 7, sendo por isso aqui atingido o ponto de equivalência como previsto. Após este momento, e adicionando mais titulante a solução foi

ficando cada vez mais alcalina. Também por essa razão, neste ponto da reação é favorecida a formação de iões Ind^- e assim, o indicador colorimétrico apresenta a cor da sua forma básica, pelo que a solução permanece com uma coloração azul.

Análise da curva de titulação obtida:

Depois da organização dos dados construímos o gráfico dos valores de pH em função do volume de titulante utilizando uma calculadora gráfica e este foi o resultado obtido. A partir da mesma podemos verificar muitas das informações que abordadas previamente na introdução teórica.

Como já referimos numa reação de neutralização, a solução formada pode ou não ser neutra, consoante o sal formado. Pois uma vez que os sais são compostos iónicos, estes podem produzir soluções neutras, ácidas ou básicas dependendo das reações dos iões resultantes da dissociação/ionização com a água. Ou seja, este comportamento pode ser interpretado e previsto com base nos valores da constante de acidez (K_a) e da constante de basicidade (K_b), dos iões constituintes do sal.

Como o ácido clorídrico (apresenta um valor elevado para a constante de acidez é considerado um ácido forte. O mesmo acontece com o hidróxido de sódio , pois uma vez que apresenta um valor elevado para a constante de basicidade, é caracterizado como uma base forte. Assim, sendo a base e o ácido utilizados ambos muito fortes, da sua reação resultará uma solução aquosa neutra, já que os produtos formados, tanto o sal como a água são substâncias quimicamente neutras como foi previsto anteriormente. Tal é comprovado uma vez que, como é observável na curva de titulação obtida experimentalmente, um valor do pH no ponto de equivalência muito próximo de 7 (7,39 - o desvio relativo ao valor previsto teoricamente (7) pode estar associado às causas de erros enunciadas anteriormente) e por isso, a solução resultante possui carácter neutro.

Sabendo que a água é um produto de carácter neutro, vamos averiguar o carácter do sal formado ($NaCl$), partindo do seguinte esquema:

Assim:

- como o ião Na^+ é neutro, não reage com a água
- como o ião Cl^- é a base conjugada do ácido clorídrico, e como vimos anteriormente quanto mais forte o ácido mais fraco será a sua base conjugada, este é uma base muito fraca e logo não tem a capacidade de aceitar protões da água.

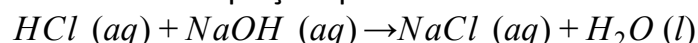
Logo, os iões formados por este sal não sofrem hidrólise e as concentrações de H_3O^+ e de OH^- permanecem inalteradas. Os únicos iões H_3O^+ e OH^- que resultam provêm da auto ionização da água e assim concluímos que o resultado da reação entre uma base forte e um ácido forte é uma solução aquosa neutra.

A análise da curva de titulação apresentada anteriormente permite-nos ainda verificar que depois de atingido o ponto de equivalência se continuarmos a adicionar base, o pH da solução continua a subir, e por isso no final obtemos uma solução alcalina. Ou seja, se forem bem misturadas, nas proporções estequiométricas, uma base e um ácido forte, obtém-se uma solução neutra (o que se verifica no ponto de equivalência). Caso contrário o caráter ácido ou básico da solução vai depender da quantidade de reagente em excesso (no caso, como a base estava em excesso, a solução final apresentou um caráter alcalino).

Determinação da concentração do titulado:

Partindo destas informações, estamos então aptos para calcular a concentração do titulado. Como a quantidade de matéria (n) se relaciona com a concentração e o volume das soluções pela expressão $n = c \times v$, podemos dizer que no ponto de equivalência a razão entre as quantidades de matéria (n) de ácido e de base coincide com a razão estequiométrica da reação de neutralização e por isso sabendo o volume de titulante gasto até ao ponto de equivalência é possível determinar a concentração do titulado, solução de concentração desconhecida. A partir dos registos que obtivemos concluímos que para titular a $25^\circ C$, 25 ml de uma solução aquosa de ácido clorídrico, consumiu-se $20,5\text{ ml}$ de uma solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração $0,1\text{ mol/dm}^3$. Assim, para calcular a concentração do titulado é necessário:

1º escrever a equação química:



2º calcular a quantidade de $NaOH$ consumida:

$$C_{\text{titulante}} = \frac{n_{\text{titulante consumida}}}{v_{\text{titulante consumido}}} \Leftrightarrow n (NaOH) = 0,1 \times 0,0205 \Leftrightarrow n (NaOH) = 0,00205\text{ mol}$$

3º Calcular, de acordo com a estequiometria da reação, a quantidade de HCl que reagiu:

$$n (HCl) = 1 \times 0,00205 = 0,00205\text{ mol}$$

4º Calcular a concentração do titulado (solução aquosa de HCl):

$$C_{\text{titulado}} = \frac{n_{\text{titulado que reagiu}}}{v_{\text{titulado que reagiu}}} [HCl] = \frac{0,00205}{0,025} = 0,082 \text{ mol /dm}^3$$

E assim caracterizamos quantitativamente uma solução de ácido clorídrico, cuja concentração nos era desconhecida, partindo duma técnica laboratorial designada por titulação ácido-base.

Conclusão: Em concordância com a atividade laboratorial desenvolvida, vemos por concluídos os objetivos aos quais nos propusemos. Baseados na consumação desta experiência verificamos que é possível caracterizar quantitativamente e de forma rigorosa uma solução ácida ou básica de concentração desconhecida partindo de outra solução básica ou ácida, respetivamente, de concentração rigorosamente conhecida, através de uma técnica laboratorial designada por titulação ácido-base. Comprovamos ainda que o ponto de equivalência de uma reação de neutralização é determinável através da construção gráfica de uma curva de titulação, já que este se encontra no ponto médio da zona abrupta da mesma. Consumado todo o trabalho realizado podemos concluir que o mesmo nos permitiu consolidar técnicas laboratoriais e conhecimentos teóricos previamente abordados. Para além disso, amplificou a nossa perceção sobre a relação do trabalho laboratorial com a cor.