

C. ESTRUTURA DO MÓDULO

Os Módulos devem seguir o padrão do molde abaixo em ambas estruturas e terminologias, também devem incluir todos os itens abaixo alistados.

1. Título do Módulo

Química 3, Análise Química **Volumétrica**, Prof. P.M. Shiundu, Universidade de Nairobi.



2. Pré-requisitos do Curso ou Conhecimentos

Módulo 1: Introdução à Química – Estrutura Atômica e Reações Químicas.
Conhecimentos específicos necessários:

- * Moléculas e Compostos;
- * Cálculos da composição em percentagem;
- * Usar o conceito de mole para fazer cálculos estequiométricos envolvendo relações quantitativas em reacções químicas;
- * Escrever e acertar equações de reacções ácido-base;
- * Métodos de acerto ou balanço de equações químicas.

Módulo 2: Introdução à Química Geral – Cinética Química, Termodinâmica Química e soluções.

Conhecimentos específicos necessários:

- * Distinção entre reacções reversíveis e irreversíveis;
- * Cálculo da constante de equilíbrio e das concentrações;
- * Distinção entre unidades de concentração e seu uso em cálculos apropriados.

3. Tempo

120 horas (mais 20)

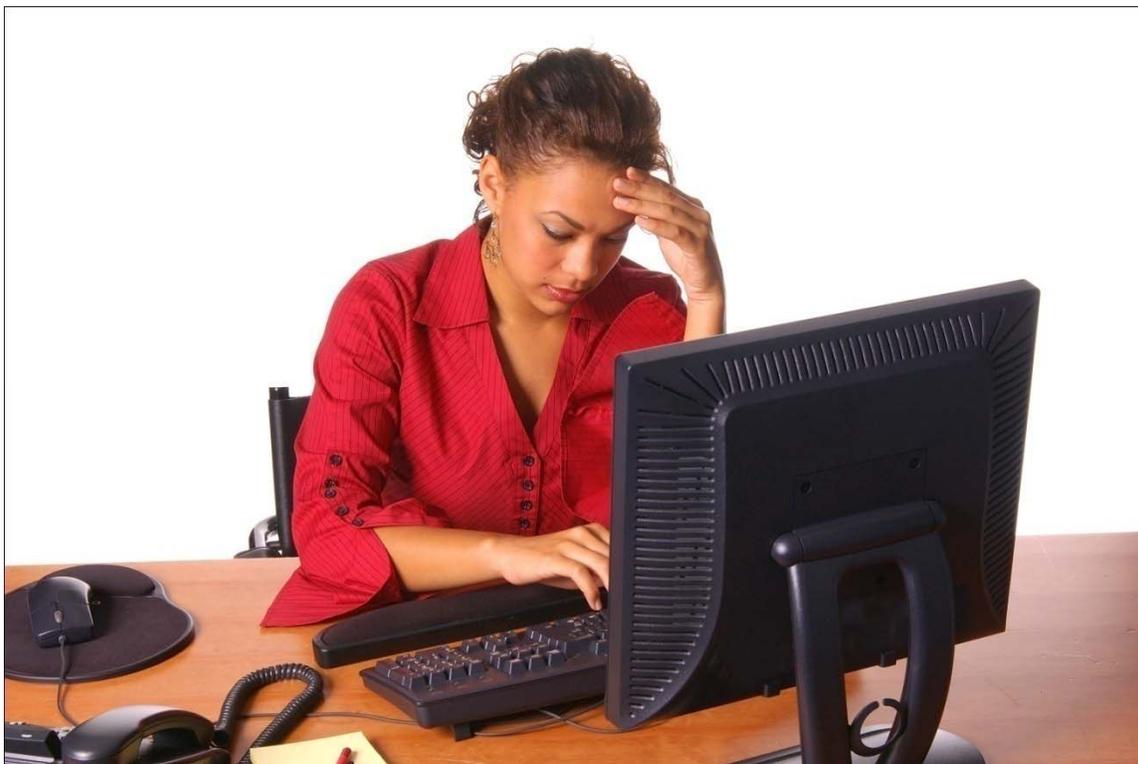
Unidade	Tópico	Nº aproximado de horas
Unidade I	Recolha e análise estatística de dados	25 Horas
Unidade II	Fundamentos da análise química volumétrica; Equilíbrio químico e reacções ácido-base & titulações.	50 Horas
Unidade III	Reacções redox e Titulações.	25 Horas
Unidade IV	Equilíbrio, Complexos e titulações complexométricas.	20 Horas

4. Material

Para garantir completamente o sucesso das actividades de aprendizagem neste módulo deve-se ter uma ligação à Internet que possibilitará o acesso e/ou uso de:

- _ CD-ROMs e material baseado na Internet;
- _ Instruções auxiliares para o computador (CAI);
- _ Distribuidor Multimedia (incluindo video conferências);
- _ e-Biblioteca e utilização de base de dados;
- _ Ambiente de aprendizagem integrado; e

_ Recomendação de manuais e material de referência (incluido material de aprendizagem baseado no web)



5. Fundamentação do Módulo

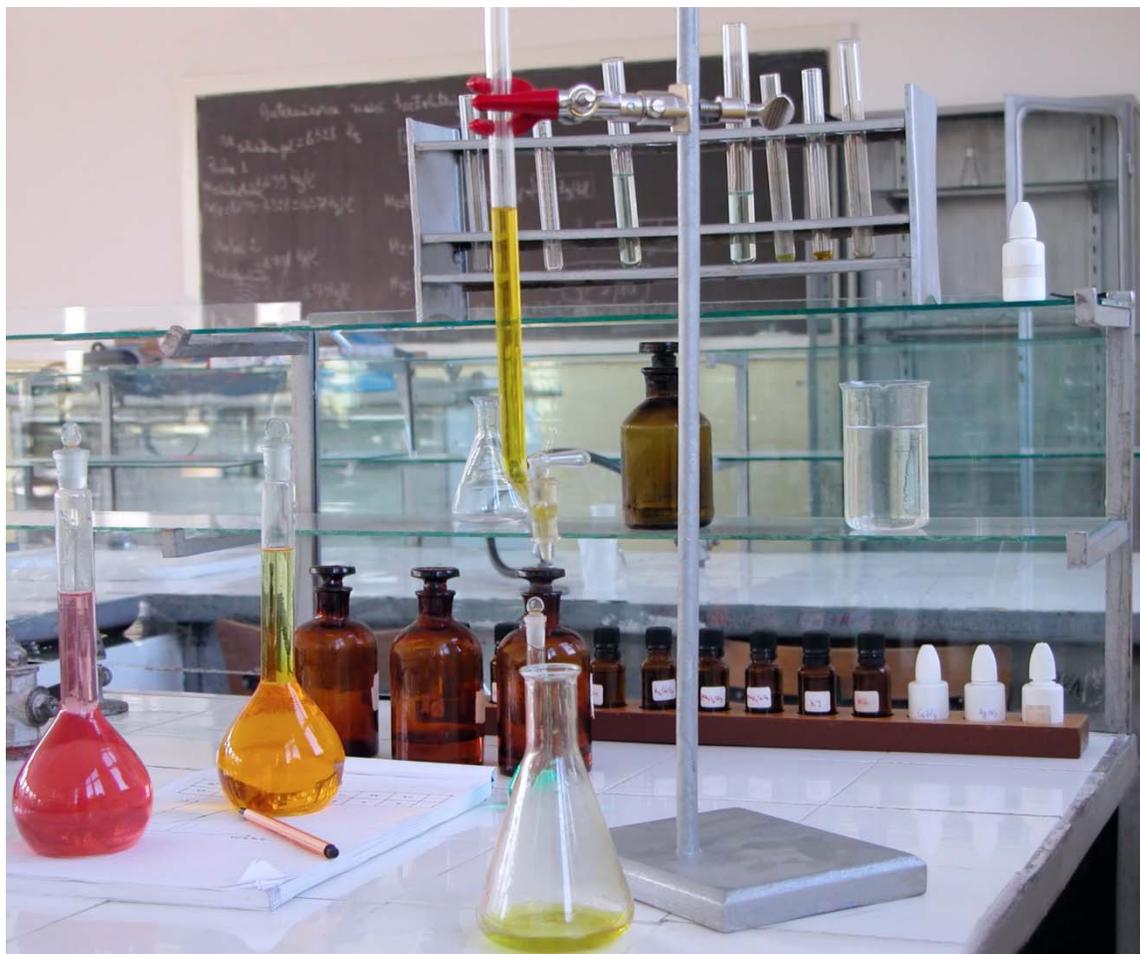
Os químicos em geral usam símbolos e equações standartizados para tomar notas das suas medições e observações. Os dados que obtemos na disciplina de química podem ser qualitativos ou quantitativos, ou ambos quantitativos. Este módulo irá ocupar-se com os instrumentos e técnicas da análise química quantitativa. Na medição quantitativa e na análise sempre existe um grau de incerteza associado à várias medições feitas. Saber como determinar essa incerteza é tão importante como conhecer os resultados finais da análise. Isto porque tendo dados que são tão incertos como desnecessários não é melhor que não ter nenhum dado. A unidade deste módulo irá ocupar-se com as formas de minimizar toda a incerteza nas medições quantitativas. À Outras técnicas de análise e princípios que serão estudados neste módulo inclui-se a titulação. A titulação é baseada na medição da concentração de substâncias, ela permite aos químicos a oportunidade de realizar estudos quantitativos dos reagentes e produtos numa reacção química. Este estudo é conhecido como **estequiometria da reacção**.

M



6. Vista geral

Autores do Módulo. Nesta secção, os autores do módulo devem escrever uma vista geral sobre o módulo (extensão máxima : 100-150 palavras). Esta vista geral deve ser acompanhada por um plano geral claro assim como por uma organização gráfica de conteúdos. **Representação gráfica** é uma forma de organizar informações graficamente com ideias para melhorar a compreensão e a memorização. São instrumentos potenciais no ensino aberto e à distância que podem ser usados para fortalecer a aprendizagem. Para mais informações sobre organizadores gráficos, veja anexo 1 ou consulte eduplace (<http://www.eduplace.com/graphicorganizer/>) o exemplo de organizador gráfico (Anexo 2). O autor do módulo pretende, no entanto, ser entrevistado rapidamente (gravado em vídeo) para apresentar a vista geral do módulo. Este ficheiro de vídeo (Quicktime, .mov) será incluído no módulo.



Vista geral

Este módulo inclui tópicos introdutórios que são fundamentais para a **química analítica** e para a área da química que se ocupa com os aspectos qualitativos e quantitativos da análise química. Neste módulo examinar-se-ão os aspectos quantitativos de reacções em soluções aquosas. Estas dimensões quantitativas são em alguns casos referentes às soluções estequiométricas. O foco será na análise química volumétrica, especialmente na titulação, a qual é uma das técnicas para o estudo estequiométrico das soluções. Através da titulação, ao estudo quantitativo de ácidos e bases serão incluídas reacções de neutralização. Adicionalmente, serão tratados e revistos os conceitos básicos de equilíbrio químico e especificamente, de equilíbrio ácido-base. Como prelúdio de todos os tópicos mencionados serão discutidos o conceito de confiabilidade nas

M

medições quantitativas tais como: *procedimentos na recolha de amostra, incerteza*, assim como o tratamento estatístico e a apresentação de resultados experimentais.



*Plano geral***Unidade I: Amostragem e análise estatística de dados (25 Horas)**

- Estratégias correctas de recolha da amostra;
- Tratamento estatístico de dados;
- Parâmetros estatísticos;

- Testes estatísticos;
- Propagação de erros nos cálculos.

Unidade II: Fundamentos de análise química volumétrica, Equilíbrio químico, Reacções ácido-base & Titulação (50 Horas)

- Introdução ao Equilíbrio químico: Tipos de equilíbrios;
- Definição de ácido e base segundo Bronsted;
- Equilíbrio de ácidos-bases monoproticos;
- Distinção entre ácidos e bases fortes;
- Distinção entre ácidos e bases fracos;
- Análise volumétrica e princípios da titulação;
- Titulação ácido-base monoproticos;
- Equilíbrio ácido-base poliproticos e titulação.

Unidade III: Reacções redox e Titulações (25 Horas)

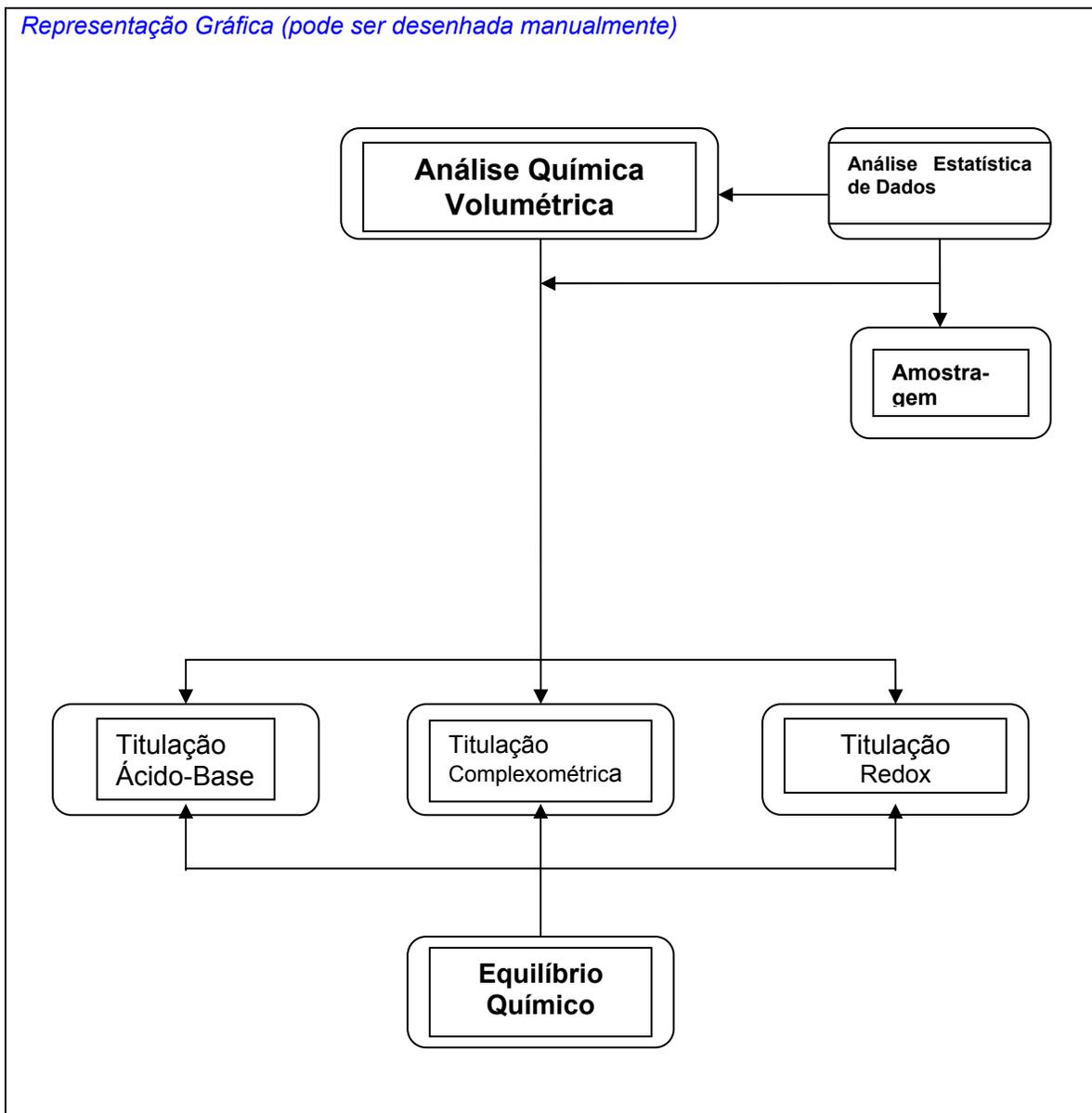
- Definição de Reacções Redox;
- Reconhecimento de equações Redox;
- Definição de Agentes Oxidantes e Redutores (com exemplos);
- Identificação de agentes Oxidante e Redutor;
- Atribuição do número de oxidação (Regras) com exemplos;
- Balanceamento de equações de Oxidação/Redução;
- Titulações de Oxidação/Redução.

Unidade IV: Equilíbrio de Complexo e Titulação Complexométrica (20 Horas)

- Conceitos e terminologias no equilíbrio de Complexos;
- Etapas de Reacções em Equilíbrio e aplicações;
- Titulação Complexométrica e cálculos relacionados (veja Módulo 11

adobe file)

Representação Gráfica (pode ser desenhada manualmente)



7. Objectivo Geral

Autor do Módulo: Escrever de forma clara, informativa, concisa e compreensível é extremamente importante. O autor do Módulo irá planificar o objectivo geral do módulo como específico do curriculum.

O objectivo geral do curso é apresentar aos estudantes os conceitos fundamentais da análise química com particular ênfase na análise química volumétrica. O módulo foi desenhado para familiarizar os estudantes com os princípios que destacam a reactividade química de diferentes tipos de reacções químicas. São examinadas teorias, conceitos de análise volumétrica e medição de dados como elas são aplicadas na química analítica. Especial ênfase é dada à aplicação de princípios básicos de equilíbrio químico nas reacções ácido-base, reacções de precipitação, reacções de oxidação-redução (transferência de electrões) e reacções de iões complexos. Os aspectos quantitativos de titulação ácido-base merecerão maior destaque.

A figura abaixo mostra um pH metro usado para monitorar a titulação ácido-base

Titration Example

Here are the parameters of the experiment. You can change the Base Conc. The default is .1

Acid Vol. = 20 mL
Acid Conc = .10
Base Conc. =

[Start](#)

[Home](#)

Chemistry
science.csustan.edu

8. Objectivos Específicos de Aprendizagem (Objectivos Instrucionais)

Autores do Módulo: os autores dos módulos devem identificar os objectivos específicos da aprendizagem para o módulo. Cada objectivo específico estará no coração das actividades de ensino e aprendizagem. Escrever de forma clara, informativa, concisa e compreensível é extremamente importante. **Os objectivos providenciam algumas bases e linhas de orientação para a selecção de conteúdos e procedimentos instrucionais.** Eles irão auxiliar o instrutor (ou avaliador) a ter acesso à extensão na qual o aluno alcança o objectivo. Finalmente, a informação clara, concisa, informativa e os objectivos bem formulados ajudam o aluno a organizar os seus esforços para aprender.

Existem muitos argumentos segundo os quais existem quatro características essenciais para a formulação de objectivos de aprendizagem:

_Um bom objectivo de aprendizagem abre um pequeno espaço para a interpretação;

_Um bom objectivo de aprendizagem começa sempre com o que se espera que o aluno seja capaz de **alcançar**;

_Um bom objectivo de aprendizagem descreve, se possível, as condições sobre as quais o aluno deve desenvolver uma tarefa;

Um bom objectivo de aprendizagem, se possível, clarifica com que perfeição o aluno deve desenvolver uma tarefa, para que essa tarefa seja aceite.

Em anexo, irá encontrar a taxonomia de Bloom (Anexo 3). Ela fornece verbos importantes que podem ser usados na formulação de objectivos de aprendizagem, que são relacionados tanto com os domínios cognitivos, afectivos como com os psicomotores.

Unidade I: Amostragem e Análise Estatística de dados

No fim desta unidade o aluno deve ser capaz de:

- Definir e usar o conceito de amostragem na análise química estatística;
- Definir e distinguir vários tipos de erros encontrados nas medições de experiências quantitativas;
- Explicar a diferença entre *exactidão* e *precisão*;
- Realizar análises estatísticas básicas experimentais de dados envolvendo estatísticas descritivas.

Unidade II: Fundamentos de análise química volumétrica, Reacções Acido-Base & Titulações

No fim desta unidade o estudadante deve ser capaz de:

- Identificar ácidos e bases usando o conceito de ácidos e bases de Bronsted-Lowry e Lewis;
- Usar as teorias ácido-base para distinção de ácidos/bases fracos dos fortes;
- Usar os conceitos de equilíbrio de ácidos dipróticos e polipróticos para realizar os respectivos cálculos;
- Explicar o conceito básico de equilíbrio ácido-base e fazer os respectivos cálculos;
- Aplicar os princípios gerais de equilíbrio químico para as reacções de precipitação, ácido-base, complexação e ácido-base e titulações;
- Definir e aplicar os princípios e as fases envolvidas no equilíbrio ácido-base e equilíbrio de solubilidade;
- Avaliar o pH no decorrer da titulação ácido-base.

Unidade III: Reacções Redox e titulações

No fim desta unidade o estudante deve ser capaz de:

- Definir e descrever o conceito de reacção redox, com exemplos;
- Escrever e acertar as equações de reacções iónicas de Oxidação/Redução;
- Realizar experiências de titulação do tipo Redox e cálculos associados.

Unidade IV: Equilíbrio do Complexo-iónico e titulação complexométrica

No fim desta unidade o estudante deve ser capaz de:

- Definir e compreender o uso de terminologias relevantes no equilíbrio do complexo iónico;
- Descrever e explicar os princípios fundamentais do equilíbrio do complexo iónico e as etapas de reacções em equilíbrio;
- Aplicar os princípios de equilíbrio químico na titulação complexométrica;
- Realizar titulações complexométricas e respectivos cálculos.

Número da unidade	Objectivo(s) de aprendizagem
UNIDADE I: Amostragem e Análise Estatística de dados	<ul style="list-style-type: none"> - Explicar a noção de amostragem como parte integrante do Método Analítico de Análise; - Identificar e descrever a fonte de erros de colheita da amostra; - Ter o conhecimento sobre princípios básicos importantes de erros na análise; - Identificar e discutir vários tipos e fontes de erros experimentais; - Explicar e usar o conceito algarismos significativos; - Definir erro absoluto, erro relativo, afeito e erro sistemático; - Distinguir erro absoluto de relativo e afeito de erro sistemático; - Descrever a relação entre erro e probabilidade; - Aplicar estatística simples e erro analítico para determinar a confiabilidade do procedimento de análise química; - Apresentar com clareza e exactidão a medição e o seu grau de incerteza.
UNIDADE II: Fundamentos de Análise Química Volumétrica, Equilíbrio Ácido/Base & Titulação	<ul style="list-style-type: none"> - Executar a estequiometria e os cálculos de titulação; - Usar a constante de equilíbrio para reacções ácido-base; - Fazer a distinção entre equivalência e ponto de equivalência; titulação à branco e titulação de retorno; - Ter conhecimento prático de detenção do ponto de equivalência e do seu significado; - Explicar a dissociação de um ácido fraco; - Explicar e esboçar com precisão a curva de titulação (profile de pH) de diferentes tipos de reacções ácidos-bases; - Explicar o conceito de neutralização de ácidos/bases dipróticos; - Identificar alguns indicadores ácido-bases mais comuns e ser capaz de especificar qual deles se deve usar nas diversas titulações;

UNIDADE III: Reacções Redox e titulação	<ul style="list-style-type: none"> - Definir Reacção de Oxidação/Redução. - Reacção de Oxidação e Redução, número de Oxidação; - Definir agentes Oxidantes e Redutores com exemplos; - Indicar o número de oxidação com base na regra de balanço electrónico; - Conhecer as etapas necessárias para o balanceamento de reacções de Oxidação/Redução em soluções ácidas e básicas; - Realizar experiências de titulação Redox com cálculos associados.
UNIDADE IV: Equilíbrio do ião Complexo e titulação complexométrica	<ul style="list-style-type: none"> - Compreender o conceito de fases do processo de equilíbrio; - Definir e discutir o equilíbrio de ácidos polipróticos e titulação; - Compreender o conceito de titulação complexométrica e sua aplicação.

9. Pré-avaliação (avaliação diagnóstica)

Autor do Módulo: é consensual que existam três tipos de avaliação:

- pré-avaliação ;
- avaliação formativa ;
- avaliação somativa.

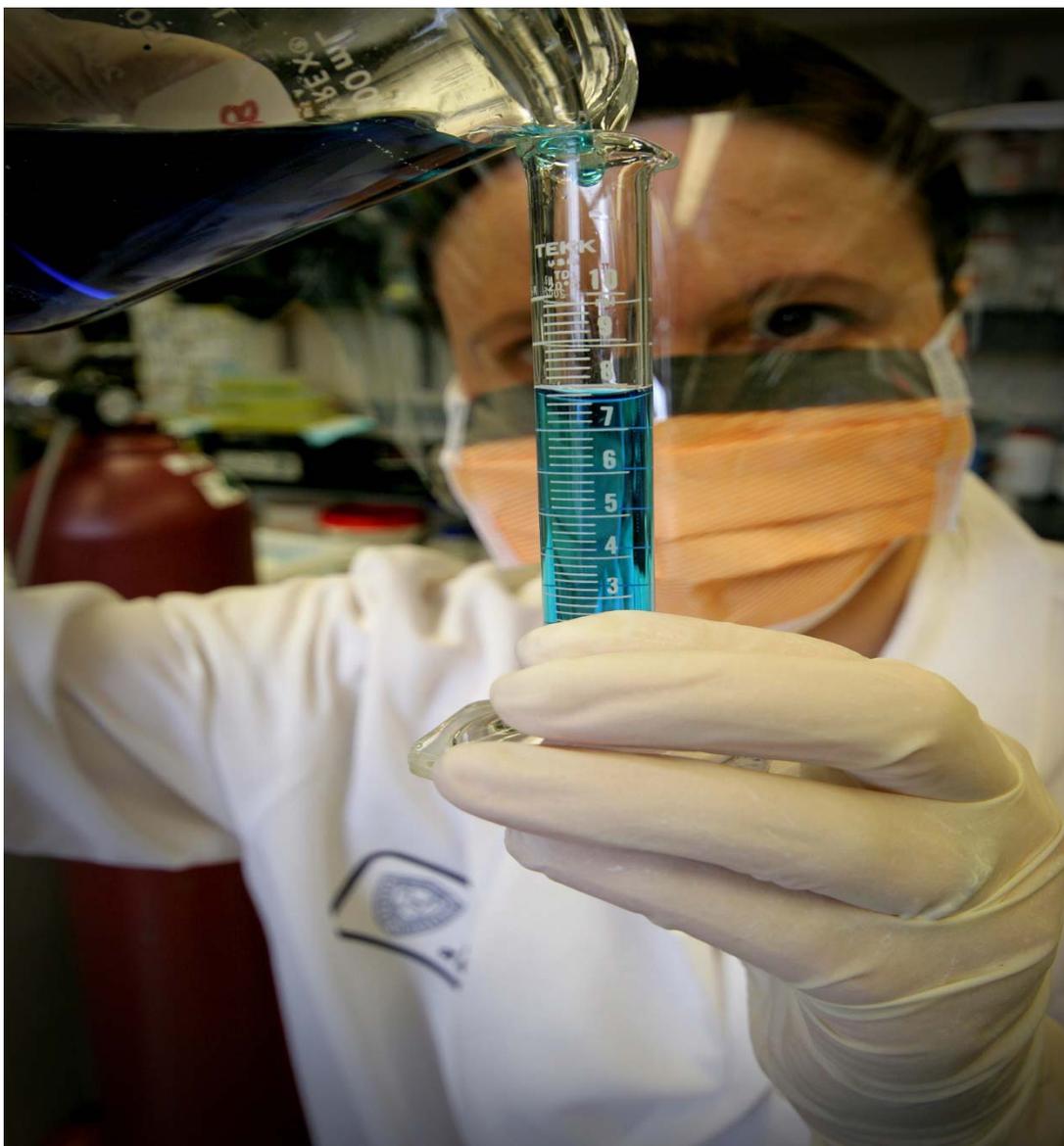
Neste módulo discutir-se-á a pré avaliação.

Pré-avaliações são parte importante da aprendizagem modular aberta e à distância. Elas exigem muito que o aluno tenha alto domínio dos objectivos de aprendizagem. A pré-avaliação tem por finalidade ajudar os estudantes a aprenderem e a conhecerem os seus erros. A pré-avaliação a permite ambos, ao aluno e ao instrutor, determinar o que já é conhecido pelos alunos num domínio específico. A pré-avaliação é, portanto, um critério para reconhecer conhecimentos prévios para que o aluno possa se dedicar completamente nas suas actividades de aprendizagem, a fim de construir novos conhecimentos correspondentes ao seu nível.

Aquí estão algumas vantagens da pré-avaliação identificados por Kingore (2004):

- A pré-avaliação pode motivar os estudantes a estarem mais envolvidos e atentos na aprendizagem e na experiência de aprendizagem se nela for claramente identificado o que eles sabem e o que precisam saber;
- A pré-avaliação desperta nos alunos a preocupação de identificar o que eles precisam de aprender;
- A pré-avaliação ajuda a perceber se o conteúdo é relevante e interessante para os alunos;
- A pré-avaliação economiza tempo de aula, quando o instrutor não precisa ensinar novamente o que os estudantes sabem;
- A Pré-avaliação permite ao professor formar grupos apropriados e flexíveis – princípio chave de diferenciação na sala de aula;
- A pré-avaliação ajuda no uso de instruções compactas para competitividade entre os alunos;
- A pré-avaliação permite aos estudantes demonstrarem os conceitos e as capacidades previamente dominados e e terem crédito aos mesmos;

Para certificar que todos os módulos têm a mesma estrutura, os autores dos Módulos devem fazer 20 perguntas de escolha múltipla, pré-testes, que abordam brevemente os conteúdos mais importantes do módulo. Será necessário fornecer a guia de correcção. Finalmente, o autor do Módulo deve indicar como é que os estudantes irão submeter as suas respostas ao instrutor. A avaliação sumária será enviado por e-mail ao instrutor? Será submetida em online ? Será um teste em online? Será uma avaliação realizada no local?



Título da Pré-avaliação : **Revisão de Conceitos de medições em química, reacções químicas e estequiometria**

Fundamentação : _____

A área de ciências e tecnologia conta com muitas medições de propriedades físicas e químicas dos materiais, para elas é fundamental na definição da natureza de substâncias quantificá-las. Alguns conceitos envolvidos na medição como massa, volume, concentração foram tratados nos módulos passados. Existem alguns que se irão tratar pela primeira vez neste módulo, estes têm a ver com a determinação e identificação de substâncias baseada na análise quantitativa. A série de questões de pré-avaliação abaixo, pretende ajudar o estudante a avaliar o

seu nível de domínio dos conceitos de medição que são muito usados pelos químicos para determinar propriedades químicas específicas.

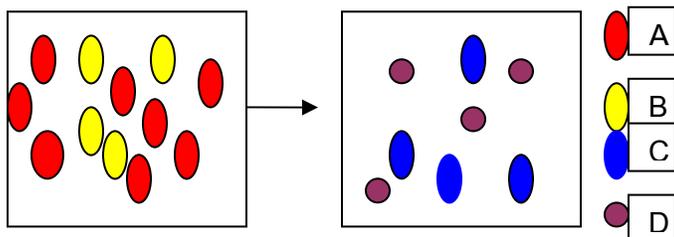
Estão inclusas algumas questões que serão novas para o estudante. Estas questões têm a intenção de fornecer ao estudante algumas ideias do módulo que trata de aspectos de análise volumétrica.

PERGUNTAS

Para cada um dos seguintes itens do teste, escolha a opção que acha ser correcta.

1. Cada lista de respostas abaixo são nomes de iões e suas fórmulas químicas. Então, cada ião é classificado como monoatômico, ou poliatômico e como catião e anião. Qual das opções é correcta?
 - A. carbonato, CO_3^{2-} , anião poliatômico.
 - B. amónio, NH_4^+ , catião poliatômico.
 - C. magnésio, Mg^{2+} , catião monoatômico.
 - D. hidróxido, OH^- , anião monoatômico.
 - E. sulfito, SO_3^{2-} , anião poliatômico.
2. Igual número de moles de diferentes compostos:
 - A. Deve ou não ter o mesmo número de átomos.
 - B. Tem o mesmo número de moléculas.
 - C. Tem igual massa.
 - D. Tem o mesmo número de átomos .
 - E. A & B.
3. O que entende por “massa molecular de uma molécula”?
 - A. A soma de massas atômicas, em gramas, de todos os átomos na molécula.
 - B. A massa, em gramas da molécula.
 - C. A molécula grama, peso de uma substância.
 - D. A massa, em gramas de uma substância.
 - E. A massa, em gramas do átomo mais pesado da molécula.
4. Calcule a massa molecular de NaCl?
A. 58 B. 23 C. 35 D. 28 E. 51
5. Todas as substâncias alistadas abaixo são fertilizantes que fornecem nitrogénio ao solo. Qual delas é a fonte mais rica de nitrogénio na base da massa percentual?
 - A. Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.
 - B. Nitrato de amónio, NH_4NO_3 .
 - C. Guanidina, $\text{HNC}(\text{NH}_2)_2$.
 - D. Amónia, NH_3 .
 - E. Nitrato de Potássio, KNO_3 .

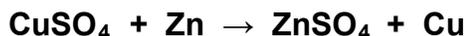
6. O que é que 2.4 moles de CO e CO₂ têm em comum?
- a mesma massa.
 - contêm a mesma massa de carbono e de oxigénio.
 - contêm a mesma massa de oxigénio.
 - contêm o mesmo número de moléculas.
 - contêm o mesmo número total de átomos.



7. Qual das seguintes equações melhor representa a reacção indicada no diagrama acima? Esta pergunta pode ser respondida por simples eliminação.
- $8A + 4B \rightarrow C + D$.
 - $4A + 8B \rightarrow 4C + 4D$.
 - $2A + B \rightarrow C + D$.
 - $4A + 2B \rightarrow 4C + 4D$.
 - $2A + 4B \rightarrow C + D$.
8. Qual dos seguintes materiais pode ser usado para medir correctamente o volume de um líquido?
- Copo de Becker
 - Cilindro Graduado
 - Burreta
 - Balão
 - Todos
9. Como é que se prepara 750 mL de solução de 0.5 M H₂SO₄, a partir da solução concentrada de 2.5 M H₂SO₄ ?
- Misturando 250 mL da solução concentrada com 500 mL de água.
 - Misturando 150 mL da solução concentrada com 600 mL de água.
 - Misturando 600 mL da solução concentrada com 150 mL de água.
 - Misturando 375 mL da solução concentrada com 375 mL de água.
 - nenhum.
10. Se a concentração do ião H⁺ em solução aquosa é 2.5×10^{-4} então:
- O seu pH é inferior a 7.
 - A solução é ácida.
 - O seu pOH é superior a 7.
 - A concentração de iões OH⁻ é inferior que a concentração de iões OH⁻ em solução neutra .
 - Todos.

11. O que entende pelo termo “Análise quantitativa”?
- A. Envolve a determinação de constituintes individuais de uma determinada amostra.
 - B. Envolve a determinação quantidade relativa ou absoluta de um analito de uma amostra.
 - C. Envolve a adição do volume medido de um reagente de concentração conhecido. Envolve a solução de substância a ser determinada (analito).
 - D. Envolve a determinação do grau de pureza do analito.
 - E. Envolve a determinação da quantidade da amostra.
12. Qual das seguintes afirmações não é apropriada para descrever o estágio do processo de titulação?
- A. Antes de se alcançar o ponto de equivalência, o volume do reagente adicionado no analito, não faz com que a reacção se complemente (se houver excesso do analito).
 - B. No ponto de equivalência o reagente adicionado é a quantidade que “é quimicamente equivalente à quantidade da substância a ser determinada (analito).
 - C. Antes do ponto de equivalência, a quantidade do reagente adicionado é superior à quantidade da substância a ser determinada.
 - D. Antes do ponto de equivalência, a quantidade do reagente adicionado não pode ser superior à quantidade da substância a ser determinada.
 - E. No início da titulação, o número de moles do reagente adicionado é sempre inferior ao do analito presente (se for excesso do analito).
13. Qual das afirmações, sobre a titulação de ácidos polipróticos fracos como ácido ortofosfórico (H_3PO_4) com base forte como NaOH , é correcta?
- A. H_3PO_4 curva de titulação tem apenas um ponto de equivalência.
 - B. H_3PO_4 curva de titulação tem apenas dois pontos de equivalência.
 - t
 - C. H_3PO_4 curva de titulação tem três pontos de equivalência.
 - D. H_3PO_4 curva de titulação não tem nenhum ponto de equivalência.
 - E. H_3PO_4 curva de titulação tem apenas sete pontos de equivalência.
14. Qual das seguintes reacções não é redox?
- A. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$.
 - B. $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$.
 - C. $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{I}_2$.
 - D. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.
 - E. Nenhuma.

Responda às perguntas de 15 a 18 baseiando-se na seguinte equação química:



15. Qual das seguintes substâncias é agente redutor quando se trata de uma reacção redox?
A. CuSO_4 B. Zn C. ZnSO_4 D. Cu
E. A reacção não é do tipo redox.
16. Qual das seguintes espécies ganhou electrões?
A. CuSO_4 B. Zn C. ZnSO_4 D. Cu
E. Nenhuma.
17. Qual é o número de electrões ganho por mole do agente oxidante?
A. 1 mole B. 2 moles C. 3 moles D. 4 moles
E. 0 moles
18. Qual é o número de electrões perdido por mole do agente redutor?
A. 1 mole B. 2 moles C. 3 moles D. 4 moles
E. 0 moles
19. Qual das reacções seguintes é do tipo redox?
A. $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
B. $2\text{KBr}(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{PbBr}_2(\text{s})$.
C. $\text{CaBr}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{HBr}(\text{g})$.
D. $2\text{Al}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$.
E. $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.
20. Na reacção $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, qual é o número de oxidação de H_2 ?
A. +1
B. -1
C. 0
D. +2
E. -2

M



Título da Pré-avaliação : _____

GUIA DE CORRECÇÃO

1. D
2. D
3. A
4. A
5. D
6. D
7. C
8. C
9. B

10. E
11. B
12. D
13. C
14. E
15. B
16. A
17. B
18. B
19. D
20. C

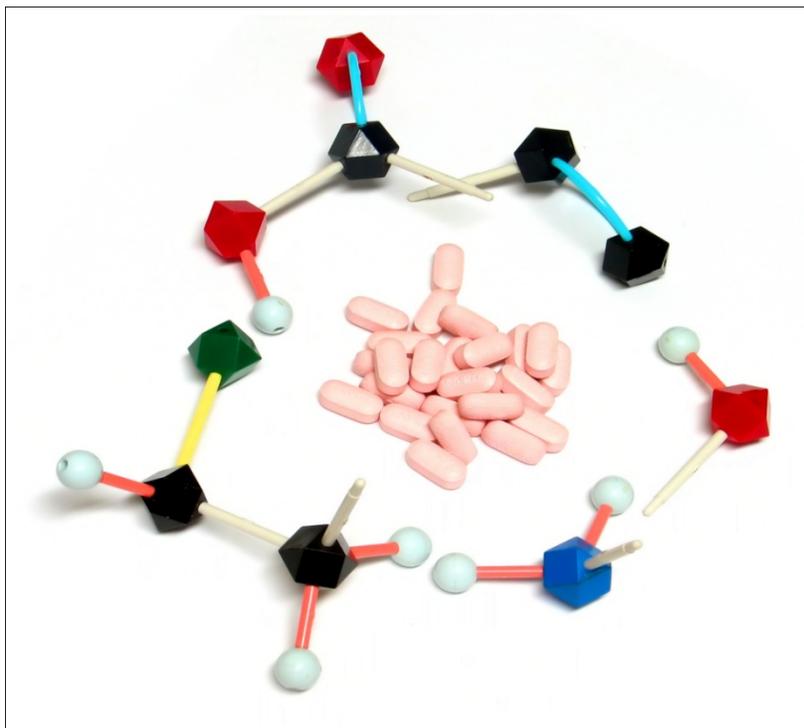
10. CONCEITOS - CHAVE (GLOSSÁRIO)

1. **Exactidão:** é a aproximação de um resultado à *resposta correcta*.
2. **Ácido:** substância que em solução aquosa liberta iões (H^+).
3. **Base:** substância que em solução aquosa liberta iões (OH^-).
4. **Constante de Ionização da Base (K_b):** é a constante de equilíbrio da ionização da base.
5. **Ácido de Bronsted:** substância doadora de protões.
6. **Base de Bronsted:** substância capaz de aceitar o protão.
7. **Equação química:** uma equação que usa símbolos químicos para ilustrar o que acontece durante uma reacção química.
8. **Equilíbrio químico:** é o estado no qual as velocidades de reacção directa e inversa são iguais.

9. **Reacção química:** é o processo no qual uma substância (ou substâncias) é (são) transformada (s) numa ou noutras substâncias.
10. **Ião complexo:** um ião que contém um ião central metálico ligado a uma ou mais moléculas ou iões.
11. **Efeito do ião comum:** variação de equilíbrio causado pela adição por um composto que possui um ião comum com a substância dissolvida.
12. **Erros acidentais:** essas são falhas, as quais se referem frequentemente a “preconceitos”. Na teoria, esses erros, podiam ser eliminados através do manuseamento cauteloso da tecnologia.
13. **Ácido Diprótico:** cada unidade do ácido liberta dois iões de hidrogénio durante a sua ionização.
14. **Ponto final da reacção:** valor de pH (nas reacções ácido base) no qual o indicador muda de cor, indica o fim da reacção.
15. **Constante de Equilíbrio (K_{eq}):** é o número igual ao rácio da concentração de equilíbrio dos produtos com a concentração de equilíbrio dos reagentes, cada aumenta a força do seu coeficiente estequiométrico.
16. **Ponto de Equivalência:** é o ponto no qual o ácido reagiu completamente com a base (neutralizado).
17. **Amostra homogénia:** amostra é igualmente preparada.
18. **Ião Hidrónio:** o protão hidratado, H_3O^+ .
19. **Erros sistemáticos:** são erros causados pela necessidade de fazer estimativas nos últimos algarismos durante as medições, em alguns casos causados pelos próprios instrumentos, etc. Este tipo de erros podem ser reduzidos, mas nunca eliminados.
20. **Lei da acção das massas:** para reacções reversíveis no equilíbrio e na temperatura constante, um certo rácio da concentração dos reagentes e produtos tem um valor constante, K_{eq} (a constante de equilíbrio).
21. **Ácido de Lewis:** é a substância que pode aceitar um par de electrões.
22. **Base de Lewis:** é a substância que pode doar um par de electrões.
23. **Ácido monoprótico:** cada unidade do ácido liberta um ião hidrogénio na sua ionização.

24. **Reacção de Neutralização:** é a reacção entre um ácido e uma base.
25. **Reacção de Oxidação:** uma semi-reacção que envolve a perda de electrões.
26. **Reacção de oxidação-redução:** é uma reacção que envolve a transferência de electrões ou mudança do estado de oxidação dos reagentes.
27. **Agente Oxidante:** é a substância que pode aceitar electrões da outra substância ou aumentar o número de oxidação na outra substância.
28. **pH:** é o logaritmo decimal negativo da concentração do ião hidrogénio.
29. **Precisão:** é a reprodutibilidade de dados obtidos, habilidade de obter o mesmo valor numa medição (não necessariamente um valor correcto).
30. **Reacção redox:** é uma reacção na qual ocorre tanto a transferência de electrões ou a mudança do número de oxidação das substâncias que tomam parte na reacção.
31. **Agente redutor:** substância que pode doar electrões a outra substância ou decresce o número de oxidação na outra substância.
32. **Amostra representativa:** amostra cujo conteúdo é o mesmo em todo o local onde o seu material foi recolhido.
33. **Amostragem:** esta é usada para descrever o processo que envolve a recolha da quantidade razoável do material que é representativa de um todo.
34. **Algarismos Significativos:** é o número de dígitos significativos num valor de medição ou cálculo.
35. **Solução:** uma mistura homogénia de duas ou mais substâncias.
36. **Solução padrão:** solução de concentração exactamente conhecida.
37. **Estequiometria:** é o estudo quantitativo de reagentes e produtos numa reacção química.

11. LEITURA OBRIGATÓRIA



Leitura número 1

Referência completa: Veja ficheiro PDF “Equilíbrio Ácido-Base e Titulações”.

Resumo : este é um livro de 48 páginas intitulado “A Chem 1 Reference Text by Stephen K. Lower of Simon Fraser University”; uma fonte aberta de material. O texto oferece uma abordagem compreensível sobre o tópico Equilíbrio Ácido-Base e cálculos.

Fundamentação: este livro oferece uma boa cobertura do tratamento quantitativo do equilíbrio ácido-base e dá uma discussão aprofundada da titulação ácido-base. Apresenta, portanto, a capacidade de neutralização ácido-base e representações gráficas de problemas ácido-base.

Leitura número 2

Referência completa: veja documento “Introdução à química de ácido-base”.

Resumo: este é um livro de 19 páginas intitulado “A Chem 1 Reference Text by Stephen K. Lower of Simon Fraser University”; uma fonte aberta de material. O texto oferece uma cobertura compreensiva de tópicos introdutórios da Química Ácido-Base.

Fundamentação: o livro faz uma boa abordagem de conceitos ácidos e bases e enfatiza mais os aspectos quantitativos, definições e ideias fundamentais associadas à ácidos e bases.

Leitura número 3

Referência completa: veja documento “*Matéria e Substâncias*”.

Resumo: este é um livro de 30 páginas intitulado “*Matter and Measure: O Texto de Referência Quím 1 de Stephen K. Lower da Universidade Simon Fraser*”; uma fonte aberta de material. O texto cobre os seguintes tópicos: Unidades e dimensões; O significado das medidas: exactidão e precisão; Algarismos significativos e seu arredondamento; Avaliação da confiabilidade das medições: estatística simples. A Versão web do documento pode ser encontrada na página: <http://www.stu.ca/person/lower/TUTORIALS/matmeas/>.

Fundamentação: outro capítulo trata de “Unidades e Dimensões”, o resto do capítulo providencia material útil para a compreensão da UNIDADE 1: “Amostragem e Análise Estatística de Dados” deste módulo. O capítulo aborda de uma forma compreensiva, O erro nos valores de métricas, exactidão e precisão, formas de lidar com variações (média, desvio padrão, etc.); *Erros sistemáticos; Incerteza absoluta versus incerteza relativa; Algarismos significativos e regras, e seu arredondamento; Cálculo da média, avaliação confiabilidade das medições através da estatística; Intervalos de confiança; Uso de testes estatísticos para tomar decisões; etc.* O capítulo enfatiza mais os aspectos qualitativos, definições e ideias fundamentais associadas à experiências de medições de dados e seu tratamento.

LEITURA SUPLEMENTAR OBRIGATÓRIA (específico para actividade de aprendizagem)

Actividade de Aprendizagem número 1

Medições e algarismos significativos (Leitura número 4);
Unidades e dimensões (Leitura número 5);
Algarismos significativos (Leitura número 6);
Algarismos significativos e seu arredondamentos (Leitura número 7);
Medições (Leitura número 8).

Actividade de Aprendizagem número 2

Equilíbrio químico (Leitura número 9);
Introdução à química de ácido-base (Leitura número 10);
Equilíbrio Ácido-Base e Cálculos (Leitura número 11);
Equilíbrio Ácido-Base no meio aquoso (Leitura número 12);
Texto de referência com ficheiro e sub capítulos contendo problemas de amostragem ao trabalhar com ácidos e bases, equilíbrio químico, cálculos quantitativos e cálculos em Ácidos e bases (Leitura número 13);
Ácido Base (Leitura número 14);
Reacções Ácido-Base segundo Bronsted-Lowry (Leitura número 15);
Química Capítulo 16: Iões Complexos (Leitura número 16);
Química Capítulo 16: Hidrólise de Bases (Leitura número 17);
Química Capítulo 16: Titulações (Leitura número 18);
Química Capítulo 16: Hidrólise de Ácidos (Leitura número 19);
Química Capítulo 16: Autoionização da água (Leitura número 20);
Adição de uma base forte à um ácido fraco (Leitura número 21);
Curva de pH (curvas de titulação) (Leitura número 22);
Titulação de um ácido fraco com base forte (Leitura número 23).

Actividade de Aprendizagem número 3

Um texto que contém informações vitais sobre a equação de Nernst, o significado da equação e sua aplicação analítica na análise quantitativa de metais iónicos em solução (Leitura número 24);
Um texto sobre "Equilíbrio Redox em águas naturais" (Leitura número 25);
Um texto com sub-capítulo contendo problemas de amostragem trabalhando com equilíbrio químico e reacções de oxidação-redução (Leitura número 13);
Balanceamento de equações Redox usando semireacções Redox (Leitura número 26);
Número de oxidação e regras para número oxidação (Leitura número 27);
Reacções em solução aquosa (Leitura número 28);
Balanceamento redox (Leitura número 29).

Actividade de Aprendizagem número 4

Formação do Complexo (Leitura número 30);
Etileno diamino e ácido tetraacético (Leitura número 31, Leitura número 32).

12. RECURSOS NECESSÁRIOS

Recurso número 1

Referência completa: veja **ChemLab-Techniques-Titration.PDF** obtida da página: <https://www.dartmouth.edu/~chemlab/techniques/titration.html>.

Resumo : a precisão de resultados obtidos na titulação é boa como as deligências em que o processo da titulação foi realizado. As imagens aqui contidas ilustram vários aparelhos necessários para a boa realização da titulação, bem como as boas práticas, etapas e precauções necessárias durante a experiência de titulação. Estas imagens começam primeiro com a fase da preparação da bureta para o fornecimento do fluxo da titulação com alguns mL até o fim da reacção; preparação da solução a ser analisada no balão Erlenmeyer ou copo de becker; adição do indicador apropriado; precauções necessários a ter em conta ao alcançar o ponto final da reacção (se for usado algum indicador); através da leitura do volume final da bureta. Em cada etapa há vários cuidados a ter em conta. Adicionalmente, estão inclusas ilustrações que mostram o uso de procedimentos alternativos de titulação com pH metro. São *At each stage, cautions to be taken are highlighted.*

Fundamentação: esta é uma série de ilustrações de procedimentos da titulação apresentada claramente passo a passo e associada à precauções necessárias para um exercício de titulação com sucesso. De entre as precauções sublinhadas em formas de capítulos, em cada imagem está inclusa a bureta com dispositivo para o controlo de bolhas de ar antes do procedimento; cálculo do volume e alcance do ponto final da reacção; observação de paredes do balão e mistura da amostra a ser titulada; e adição de gotas da titulação etc.

Recurso número 2

Referência completa: veja **ChemLab-Glassware-Burets.htm**.

Resumo: a imagem ilustra passo a passo de forma sequenciada os procedimentos necessários para a manutenção da integridade e o correcto manuseio da bureta, esta que é o aparelho principal no exercício da titulação. Através desta ilustração clara, o estudante irá aprender vias alternativas de encher devidamente a bureta; como retirar as bolhas de ar para prevenir ou minimizar o erro na leitura do volume; proceder à leitura do volume com mais precisão; apresentar e/ou fornecer soluções usando a bureta e usar a garrafa de esguicho para remover restos na bureta e recipientes da titulação usando a garrafa de esguicho.

Fundamentação: para todos os efeitos práticos, o laboratório deve apoiar e ilustrar os conceitos químicos estudados ou a compreensão de outras coisas. Paralelamente aos conceitos e à química inserida na secção deste módulo, a imagem ilustra como a bureta, como maior componente da aparelhagem de titulação, funciona. Para qualquer intusiasta, na realização da titulação, as ilustrações da imagem são as mais visíveis. A

imagem ilustra aspectos e descreve claramente os procedimentos de cada etapa: desde o enchimento da bureta até ao fornecimento controlado da solução titulante. Com esta ilustração multicolor, o estudante irá aprender a prevenir erros que poderiam comprometer o seu exercício de titulação. Isto é importante, tomando em consideração o facto de à semelhança do Balão de Erlenmeyer, a bureta ser um componente principal da aparelhagem da titulação.

Recurso número 3

Referência completa: veja **O Video Digital DVAction para os Professores de Química e obter Instruções Online.htm**

Resumo: DvAction é um vídeo digital para apoiar professores e instrutores de química em online a partir da Northwestern University. É um vídeo digital narrativo que apresenta o modo como se realiza a titulação entre ácidos fortes e bases fortes mais comuns; e ácido clorídrico e hidróxido de sódio usando a bureta. A página: <http://qt.nulmedia.northwestern.edu/dvaction/movies/progressive/euc-NU020-026.mov> possui cerca de 80 imagens e ilustrações em vídeo de várias técnicas. O estudante é encorajado a visitar esta página e seleccionar a fonte do item apropriado e relevante para este módulo. A opção fonte inclui, o título, o equipamento, químicos e microescala.

Fundamentação: cada participante do curso de volumetria, no qual a titulação é peça fundamental, deve assistir a este vídeo narrativo. A apresentação em vídeo digital é uma ilustração passo a passo de todo o processo de titulação ácido-base: exactidão desde o princípio da montagem da aparelhagem até a realização da titulação seguida da determinação do ponto final da reacção e do uso do indicador apropriado. O vídeo narrativo, apresentado de forma clara e em voz audível e agradável, aponta a necessidade de precauções a serem tomadas em consideração em todas as etapas do processo da titulação e apresenta as formas correctas de realização do exercício da titulação. Adicionalmente, para o apoio do professor de química e dos instrutores de laboratórios online, há um recurso importante para os aprendentes que desejam observar em primeiro plano como a experiência de titulação é efectivamente realizada.

13. CONECCÇÕES IMPORTANTES

Conexão importante número 1

Título : **A Chem1 General Chemistry Virtual Textbook on Matter and Measure.**

URL : <http://www.Chem1.com/acad/webtext/matmeasure/index.html>

Divisão do capítulo :

Descrição: este é um manual virtual em online de Química Geral sobre "**Matéria e Medidas**" existente em forma de ficheiros HTML, o qual o utente pode baixar da internet para o seu computador. Ele disponibiliza acesso a materiais que constituem a maior porção do tópico sobre a UNIDADE 1 deste módulo que trata de "**Amostragem e de Análise estatística de Dados**". Através desta página é possível aceder ao material através de cinco (5) subtópicos diferentes designadamente com os títulos : unidades, erros de medição, algarismos significativos, exactidão e amostras e estatística. Cada um dos subtópicos é acessível, respectivamente, via:

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm1.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm2.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm3.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm4.html>;

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm5.html>.

Fundamentação: esta é uma conexão que fornece basicamente todo o material que constitui a UNIDADE 1 deste módulo. Cada ficheiro HTML de vários subtópicos abaixo apresentados são satisfatoriamente bem compreensivos e bem ilustrados, o que propicia uma leitura agradável. O subtópico sobre **erros de medição** é intitulado "O significado da medição: lidar com erros e imprecisão nos valores de medição"; sobre **algarismos significativos** é intitulado "A medição da matéria: Algarismos significativos e arredondamento. Os subtópicos foram preparados para melhor compreensão de problemas de amostragem, quando necessário; e exercícios correspondentes para testar a compreensão de conceitos aprendidos. Adicionalmente, cada página possui "o que o estudante seria capaz de realizar" secções que conduzem o aprendente, no que se espera dele em cada um dos subtópicos.

Páginas importantes número 20

Título: **Química: A Ciência no Contexto.**

URL: <http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/ch16.htm>.

Estrutura do capítulo :

Descrição: este é um material textual online, composto por 18 capítulos de química com o título: "Química: A Ciência no Contexto". Cada capítulo está estruturado em quatro grandes categorias, designadamente: Vista Geral, Tutoria, Equações principais, Palavras cruzadas e enigmas. O capítulo principal mais relevante neste módulo é o **capítulo 16: Equilíbrio em Meio Aquoso e Chuva Ácida**. Cada qual é encorajado a consultar outros capítulos através dos respectivos endereços para outros materiais de suporte deste módulo. Neste caso, os capítulos 4 e 5 oferecem alguns materiais da estequiometria; um tópico importante na realização de cálculos relacionados com a titulação. Consequentemente, é da responsabilidade do estudante seleccionar, através de ficheiros HTML de vários capítulos, os materiais adicionais relevantes que irão apoiar as leituras adicionais neste módulo que tem como base o capítulo 16.

Fundamentação: este é um manual digital/electrónico importante e relevante sobre o tópico da matéria, oferecido sumariamente neste módulo. Os estudantes que desejam adquirir conhecimentos sobre o conceito de análise química volumétrica, especialmente a titulação e o equilíbrio químico em solução aquosa, hidrólise de ácidos e bases (fortes, fracos e polipróticos), iões complexos, reacções de ácido-base de Bronsted-Lowry e autoionização da água irão encontrar no capítulo 16 deste importante livro online. Ele está organizado de forma interessante, que providencia conceitos e equações importantes e relevantes sobre o tema equilíbrio no meio aquoso. Também proporciona equações e exercícios correspondentes.

CONECÇÕES IMPORTANTES número 3

Título: Ácidos e Bases : Chemistry Online

URL : http://www.teachmetuition.co.uk/Chemistry/Acids_and_Bases/acids_and_bases.h

Estrutura do capítulo:

Descrição: esta parte da página da Química Online, oferecida pelos serviços ensina-me, dá acesso às notas de materiais que constituem a maior porção deste módulo. Os conteúdos específicos são ácidos e bases, incluindo definições de base; ácidos fortes e fracos; conceito de pH; o produto iónico da água; cálculo de pH de ácidos fracos; cálculo da constante (K_a) de dissociação de ácidos fracos; curvas de titulação ácido-base; escolha de indicadores (litmus, Alaranjado de metil, Fenolftalein) e tampão.

Fundamentação: esta é uma página da internet muito importante, ela oferece material que constitui a maior parte deste módulo. Adicionalmente, a página oferece exemplos preparados sobre ácidos e bases e questões simples sobre o modo como se calcula o pH de uma solução ácida e básica, com isso pretende-se obter boa prática dos estudantes.

Páginas importantes número 4

Título : **iões e Equilíbrio; ácidos e bases; Capítulo 16 : Fundamentos de Química.**

URL : <http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/chapter16/pag01.htm>.

Estrutura do capítulo:

Descrição: esta página da internet apresenta notas sobre ácidos e bases fortes e fracas, cálculos com constante de equilíbrio e dissociação da água, a escala de pH, neutralização, conceitos de ácido e base, ácidos com vários protões dissociados, tampão e regulação de pH, indicadores ácido-base e medição de pH, solubilidade e catálise do equilíbrio ácido-base. Estas notas são parte de um curso online de química do nível pré-Universitário e faz parte da “Química Virtual” do Departamento de Química da Universidade Oxford. Elas são um extracto do livro 'Chemistry, Matter and the Universe' escrito por Richard E. Dickerson e Irving Geis, utilizado com permissão. Para ver as animações multimédias em formato 3D é necessário ter o programa, plug-ins Shockwave (for Flash and Director) e CHIME.

Fundamentação: o recurso contém informações úteis em vários aspectos de “iões e equilíbrio: ácido-base”. Entre os aspectos importantes inclui-se o significado de ácidos e bases; a diferença entre ácido forte e ácido fraco, indicadores ácido-base, equilíbrio e solubilidade, ácido e base forte, ácidos polipróticos; reacções de neutralização e escala de pH. Adicionalmente, os recursos contém muitos exemplos simples de vários aspectos, assim como os cálculos com constante de equilíbrio de ácidos e bases.

Páginas importantes número 5

Título : **Titulação Redox Experimental.**

URL : <http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfil>.

Estrutura do Capítulo:

Descrição: esta é uma animação interactiva que permite ao utente participar nas experiências de **titulação** redox (permanganato de potássio/ferro (II), dicromato de potássio/estanho (II) e Iodo com ião tiosulfato). O objectivo da experiência é calcular a molaridade do agente redutor a partir da equação e dos dados colhidos. A animação é dada por Thomas J Greenbowe da Iowa State University Chemical Education Research Group. Para ver a simulação é necessário o programa Macromedia Flash.

Fundamentação: esta é uma animação interactiva útil que ajuda os estudantes a participarem nas três experiências de titulação redox. Ela oferece aos estudantes a oportunidade de calcular a molaridade do agente redutor em cada um dos três exercícios durante a titulação redox.

Páginas importantes número 6

Título : Equilíbrio : Ácidos e Bases.

URL: <http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/CHEM2/acidx.htm>

Estrutura do Capítulo :

Descrição: esta página web criado por Tom Stretton da Escola Secundária Thousand Island Secondary School oferece apontamentos de química para a preparação à universidade. Os apontamentos cobrem definições de Arrhenius/Bronsted-Lowry sobre ácidos e bases; a escala de pH; a escala de pOH; equilíbrio ácido-base de acordo com Bronsted; concentração de iões; bases fracas; soluções que contêm iões que se hidrolisam apreciosamente; soluções tampão; pH de uma solução tampão; cálculo de pH da solução tampão; análise volumétrica; solução padrão; pureza percentual da amostra; curvas de titulação; titulação de uma base fraca com ácido forte; ácidos polipróticos; cálculo $[H^+]$ e $[A^{2-}]$ para ácidos dipróticos fracos.

Fundamentação: este recurso compreende 28 documentos html e inclui vários aspectos químicos de soluções ácidos-base. A apresentação clara e estruturada do material faz com que a aprendizagem e a compreensão sejam agradáveis. Alguns ficheiros html contêm problemas “**follow-up**” no fim das notas de leitura, consequentemente prova a utilidade para o estudante. Existe um simples ficheiro html que contém apenas exercícios de revisão sobre a unidade ácido-base.

Páginas importantes número 7

Título: Teoria de Ácidos e bases : Análise qualitativa.

URL : <http://chemistry.olivet.edu/classes/chem301/pdf/Acid%20BaseTheory.PDF>

Estrutura do Capítulo:

Descrição: este recurso compreende notas de leitura do curso de análise quantitativa oferecido pela Divisão de Química da This Olivet Nazarene University. Estes apontamentos cobrem a teoria ácido-base, incluindo definições de Arrhenius, Lewis and Bronsted, pH, ionização da água, ionização de ácidos e bases fracas, hidrólise, curvas de **titulação** e áreas relacionadas. O documento tem o formato PDF e requer o programa Adobe Acrobat Reader para abrir e ler.

Fundamentação: este ficheiro pdf é um recurso útil para os estudantes que desejam ter melhor compreensão da forma como devem aplicar vários conceitos e teorias de ácidos e bases na resolução de problemas práticos, tais como a realização de experiências de titulação e cálculo de curvas de titulação. O ficheiro faz uma apresentação excelente e estruturada, ilustrada e clara, do modo de realização de experiências de titulação e curvas de titulação; oferece bases de cálculos do pH durante a realização da titulação. Bem como exemplos simples de efectuar cálculos de pH de várias combinações de ácidos e bases.

Páginas importantes número 8

Título: Reacções químicas: Ácidos e Bases.

URL : <http://dwb.unl.edu/Teacher/NSF/C12/C12.html>.

Estrutura do Capítulo:

Descrição: esta página é uma das páginas do curso online de graduação em química para a formação de Professores do ensino secundário com apoio da National Science Foundation (NSF), USA. Ela oferece informações detalhadas sobre ácidos e bases. Os tópicos cobrem teoria ácido-base; anidrido de ácidos; anidridos de bases; concentração, dissociação de ácidos e bases fortes; tampão; neutralização; titulações; indicadores etc. Os recursos incluem portanto, a relação entre ácidos-bases, ciência e matemática; simulações; actividades práticas; aplicações da química de ácidos e bases (prática, industrial, ambiental); a história de ácidos e bases; segurança; pré-concepções mais comuns; demonstrações práticas e experiências. Antes de cada conceito há uma explicação prévia.

Fundamentação: Esta é a parte mais lida dos apontamentos, pois cobre uma parte significativa deste módulo. Adicionalmente aos princípios fundamentais que norteiam as reacções ácido-base, os apontamentos oferecem informações gerais sobre aplicações de ácidos e bases na vida real. A página oferece ligações importantes para programas de cálculos simples para as curvas de titulação obtidas da reacção de qualquer espécie de ácido com base forte. Oferece a titulação em microescala, actividades que envolvem ácidos e bases fortes bem como ácidos fracos e bases fortes para fins de ilustração

Páginas importantes número 9

Título : Chemical Principles : the Quest for Insight : Second Edition.

URL : <http://www.whfreeman.com/chemicalprinciples/>

Estrutura do Capítulo:

Descrição: esta página é uma parte do livro de 'Chemical Principles: a Quest for Insight', second edition (published by W H Freeman). Esta página foi desenvolvido para servir como um recurso adicional para estudantes e instrutores que usam o Manual. Ela inclui estrutura do capítulo, gráficos, animações vídeos, visualização molecular, simulações, exercícios e conexões relacionadas com a página Web. Os tópicos são : átomos (o mundo quântico), ligação química, formas e estruturas moleculares, propriedades de gases, líquidos e sólidos, termodinâmica (primeira, segunda e terceira lei), equilíbrio físico, equilíbrio químico, ácidos e bases, equilíbrio em solução aquosa, electroquímica, cinética química, os elementos químicos (os primeiros quatro e os últimos grupos), os elementos do grupo – d (metais de transição), química nuclear e química orgânica (os hidrocarbonetos e grupos funcionais). Vários recursos necessários para aceder à página : Macromedia Shockwave Player (version 8.5 or above), Macromedia Flash Player (version 6.0 or above), Apple QuickTime (5.0 or above), and Adobe Acrobat (version 6 or above) plug-ins.

Fundamentação: esta página foi concebida para apoiar os estudantes a reverem os conceitos-chave do Manual; “*Chemical Principles 2e, the Quest for Insight by Peter Atkins and Loretta Jones*” através de exercícios interactivos e instrumentos de aprendizagem. Os recursos estão organizados com base nos capítulos do Manual e tipos de conteúdos. Os capítulos relevantes para este módulo são: capítulo 9 – Equilíbrio químico; capítulo 10 - ácidos e bases e capítulo 11 – Equilíbrio em solução aquosa. Estes capítulos relevantes devem ser seleccionados para aceder aos recursos correspondentes.

Páginas importantes número 10

Título : **Acids and Bases : an Introduction.**

URL : http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=58

Estrutura do Capítulo :

Descrição: o guia de aprendizagem visionária sobre ácidos e bases constitui conjuntamente uma mistura de documentos escritos em casa com notícias e artigos colectados em certas páginas web. A página principal apresenta uma vista geral sobre ácidos e bases, pH e neutralização, por outro lado, existem conexões para artigos sobre química ligada à área (Arrhenius, Bronsted) de experiências virtuais e histórias multimedias sobre ácidos e bases. Também são oferecidas ligações a outras páginas da internet com material de química e mais temas gerais. A página também existe em língua espanhol.

Fundamentação: apresenta uma introdução num texto muito fácil de ler, uma perspectiva histórica de ácidos/bases. O texto é escrito de forma simples e interessante; dando uma boa discussão sobre várias teorias existentes sobre ácidos e bases. Oferece possibilidades que incluem testes práticos.

14. ACTIVIDADES DE APRENDIZAGEM

Actividade de aprendizagem número 1

Título da Actividade de Aprendizagem: **Amostragem e Análise Estatística de dados**

Objectivos Específicos de Aprendizagem:

- Descrever e explicar a importância do conceito de “amostragem” nos métodos analíticos de análise;
- Descrever e discutir as fontes e os tipos de erros de amostragem e imprecisão de medição;
- Caracterizar as técnicas de tratamento de números associados à medições: notação científica e algarismos significativos;
- Explicar o conceito de rejeição de dados (ou eliminação) e comparação das medições;
- Aplicar a estatística simples e a análise de erro para determinar confiavelmente as medidas e os dados da química analítica.

Resumo de actividades de aprendizagem:

Estas actividades compreendem essencialmente a dois tópicos distintos de estudo: *amostragem* e *análise estatística de dados*. Na “*amostragem*” serão apresentados conceitos e desafios da amostragem como meio de aquisição de amostras laboratoriais significativas dos tamanhos originais das espécies. No fim do tópico “*amostragem*”, irá informar-se sobre métodos adoptados numa análise como parte integrante de todos os métodos analíticos. Também se irá descobrir que a amostragem é geralmente a parte mais determinante do processo analítico. Outra etapa muito importante em todos os métodos analíticos é a *avaliação de resultados*, onde os testes de dados estatísticos (ex. quantidades que descrevem a distribuição e medidas de dados experimentais) são sempre realizados para determinar a confiabilidade dos dados requeridos. Na parte mais adiante de actividades, serão apresentados os desafios que se encaram na análise química quando a determinação sem exactidão está associada à todas as medições durante o processo de análise química, nas formas de determinação dos resultados mais prováveis. Será informado sobre as formas de descrição e de redução, se for necessário, a imprecisão na medição através de técnicas estatísticas.

Conceitos Chave:

Exactidão: indica quão os valores quantitativos de medição correspondem aos valores “reais”.

Determinação de erros: são falhas que frequentemente se referem a determinados factores. Teoricamente, estas falhas podem ser eliminadas através do manejo cuidadoso dos aparelhos.

Erros de análise: estudam imprecisões nas medições físicas.

Erros Indeterminados: estes são erros calculados quando se pretende fazer estimativas na última etapa de medição, no caso de ruído produzido pelo instrumento, etc. Tais erros podem ser reduzidos, mas nunca eliminados completamente.

Média (*m*): matematicamente definida como a soma de valores, dividida pelo número de medições.

Mediana: é o ponto central na apresentação de dados. Metade de todos os valores numa série são posicionados acima da média, metade situam-se abaixo da média. Se a série de dados contiver um número estranho, a mediana será o ponto central da série. Se a série de dados contiver um número constante, a mediana será a média de dois pontos de medição. Em populações onde os erros estão distribuídos regularmente aproximadamente à média, a média e a mediana terão o mesmo valor.

Precisão: exprime o grau da reprodutibilidade, ou a concordância entre as medições repetidas.

Escala: em alguns casos refere-se ao aumento ou basicamente à diferença entre o valor mais alto e o menor valor numa série de dados de valores.

Erro acidental: erro que varia de uma medição a outra de forma irregular numa série de medições.

Amostra: substância ou porção de substância, sobre a qual se baseia a informação analítica.

Amostragem: operações que envolvem a procura de um valor razoável que representa toda a espécie em estudo. Esta é em geral a parte que representa o maior desafio da análise química.

Erros de amostragem: erros originados pelo processo de amostragem.

Algarismos Significativos: número mínimo de dígitos que se usam para representar dados sem perder a exactidão.

Desvio(s) padrão: esta é uma medição de quão cada resultado de medição é próximo de outros. É uma descrição da dispersão de valores numa série de medições, muito utilizada na estatística.

Variança (s^2): esta é basicamente a área desvio padrão. É outro método para descrever a precisão e refere-se frequentemente ao *coeficiente da variação*.

Introdução às actividades:

O método tipicamente analítico compreende sete etapas importantes, nomeadamente: planificação da análise (envolve determinação da amostra a ser analisada, análise e grau de precisão necessário); *amostragem*; *preparação da amostra* (envolve a dissolução, tratamento, reacção, etc.); *isolamento da amostra* (ex. separação, purificação, etc.); *medição da análise*; estandarização do método (os métodos instrumentais precisam ser estandarizados de modo a fornecer resultados confiáveis); e avaliação dos resultados (testes estatísticos para estabelecer dados mais prováveis). Nesta etapa, a *amostragem* é frequentemente mais difícil na química analítica: a habilidade para obter amostras laboratoriais que representam toda a espécie em análise. Além disso, a *amostragem* é a parte integrante e significativa em todas as análises químicas e exige especial atenção. Para além disso, sabe-se que o trabalho analítico em geral, tem como resultado a produção de valores numéricos obtidos nas operações de pesagem, diluição etc. Os resultados destas operações conjuntamente com ajuda de instrumentos, são combinados geralmente com resultados obtidos matematicamente na série de resultados. A forma como esses resultados são apresentados é importante na determinação do seu significado. É importante que os

resultados analíticos sejam representados de forma clara e não ambigua. Os dados devem ser representados com o algarismo significativo correctamente arredondado. Resumidamente, os procedimentos da análise química e a análise são frequentemente confrontadas com questões de fiabilidade dos resultados de medições e consequentemente com a significância da avaliação dos resultados onde se realizam testes estatísticos para determinar a fiabilidade dos dados.

Nesta actividade, serão explorados os procedimentos e as quantidades que descrevem a distribuição de dados incluindo as possíveis fontes de erros de medidas experimentais.

Erros da Amostragem:

Erros de amostragem são causados, basicamente, por amostras não representativas e contaminação de amostras durante ou depois da sua colecta. Existem duas fontes de erros de amostragem que podem conduzir a erros significativos. Enquanto a selecção de um método apropriado, ajuda a garantir a precisão. Esta preocupação resolve-se através da colecta cuidadosa da amostra a ser analisada. Agora, a selecção de um método apropriado não lhe ajuda a seguir uma análise precisa, nem garante, porém, que o resultado da análise seja suficiente para resolver o problema. Estas preocupações posteriores são focalizadas colecionando as amostras a ser analisadas cuidadosamente. Por essa razão, a importância do estudo “estratégia correcta de colecta de dados”. É importante notar que o num resultado de um determinado relatório, as amostras são inumeradas, o que indica as concentrações dos compostos na amostra.

Imprecisão nas medições:

Apesar de tudo, há sempre algumas imprecisões associadas à cada operação ou medição numa análise e através destas também algumas imprecisões no resultado final. Conhecer a imprecisão é tão importante como conhecer o resultado final. É preferível não ter nenhum dado a ter dados incorrectos sem nenhuma utilidade. Por isso é necessário determinar mecanismos de reduzir essas imprecisões. Dai a importância do estudo do tópico sobre estatística, a qual ajuda a determinar a aprendizagem.

Lista de material de leitura obrigatória:

Matéria e Substâncias (Leitura número 3);
Medições e algarismos significativos (Leitura número 4);
Unidades e dimensões (Leitura número 5);
Algarismos significativos (Leitura número 6);
Algarismos significativos e seu arredondamento (Leitura número 7);
Medições (Leitura número 8).

Lista de recursos relevantes :

Lista de páginas úteis e relevantes:

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm1.html>

Lidar com unidades de medida.

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm2.html>

Lidar com medições e erros.

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm3.html>

Lidar com Algarismos significativos.

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm4.html>

Lidar com testagem da fiabilidade de dados ou medições.

<http://www.chem1.com/acad/webtext/matmeasure/mm5.html>

Incluir material útil na estatística da amostra.

Descrição detalhada de actividades:

O estudo de um problema através do uso de dados estatísticos de análise envolve frequentemente quatro etapas principais, nomeadamente: a) definição do problema; b) colecta de dados; c) análise de dados; e d) apresentação de resultados. Para obter dados correctos sobre o problema, este deve ser definido correctamente. Caso contrário, será extremamente difícil obter dados sem uma definição clara do problema. Na colecta de dados, deve-se dar ênfase à definição do **universo de estudo** e ao estabelecimento de elementos de interesse para o estudo, sobre os quais se procurará fazer a inferência. Neste caso, é necessário atingir todas as exigências de amostragem, as operações envolvidas para obter material representativo a todo o universo em estudo e preparação da experiência. A **Amostragem** é usualmente a etapa mais difícil em todo o processo de análise química, a maior preocupação é particularmente quando se trata de grandes quantidades de **amostras** (amostra é uma porção do universo em estudo) a ser analisado. Bons métodos de amostragem devem garantir que as amostras obtidas para a análise sejam **homogêneas** e representativas ao material a ser analisado no laboratório. Quanto maior for a representatividade e homogeneidade de amostras, menor será o erro analítico causado pela etapa de amostragem. Note que, uma análise não pode ser mais precisa que a **least opreação** precisa. A ideia principal de inferência estatística é escolher aleatoriamente amostras do universo em estudo (desde que não sejam praticamente viáveis a todo o universo) e o uso de informações da amostra para fazer a inferência acerca de uma característica particular do universo ou dos atributos como a média (**medida de tendência central**), o desvio padrão (**medida de expansão**) ou a porção do item no universo em estudo que tenha uma certa característica. Amostra é para além disso a única via realística de obter dados através do tempo e de custos devido ao tempo e aos contrastes. Portanto, racionaliza esforço. Para além disso, a amostra pode, em alguns casos, oferecer mais exactidão que estudos correspondentes, realizados de outra forma para investigar um universo total (a colecta cuidadosa de dados, geralmente irá fornecer melhores informações que estudos pouco cuidadosos). Note-se que os dados tanto podem ser **qualitativos**, rotulados ou com nomes usados para identificar um atributo de cada elemento do universo, ou **quantitativos**, valor numérico que indica quantos elementos existem em todo o universo.

Análise Estatística de dados: *Avaliação e fiabilidade das medições através da estatística de amostras*

Neste tempo moderno, o público é “bombardeado” com dados de todo o tipo de informações. Estes vêm de várias formas, como opinião pública, informação governamental e mesmo de discursos políticos. Em certa medida, o público questiona a “veracidade” ou exactidão dessa informação, particularmente quando são fornecidos alguns números.

A maior parte dessa informação, em muitos, tem a desvantagem de, em média, as pessoas ao adquirirem essa informação serem inibidas de fazer qualquer questionamento sobre a sua veracidade. Entretanto, na ciência, os dados são colectados e em seguida efectua-se a sua medição de modo a obter resultados próximos da verdade. A consistência desses dados ou medições devem ser avaliados quantitativamente antes da disseminação da informação. Actividades típicas no laboratório de química, envolvem medições de quantidades que podem assumir uma diversidade de valores c.). As medições consistem em duas partes: o próprio valor apresentado (nunca um número exactamente conhecido) e a imprecisão associada à medição. Todo o tipo de medição está sujeito a *erro* o qual contribui para a imprecisão dos resultados. A nossa maior preocupação aqui é com o tipo de erros inerentes a algum tipo de medição, não os erros causados pela leitura incorrecta da escala num instrumento, que em geral conduz a resultados imprevisíveis.

Erros Experimentais e Análise de dados

Teoria:

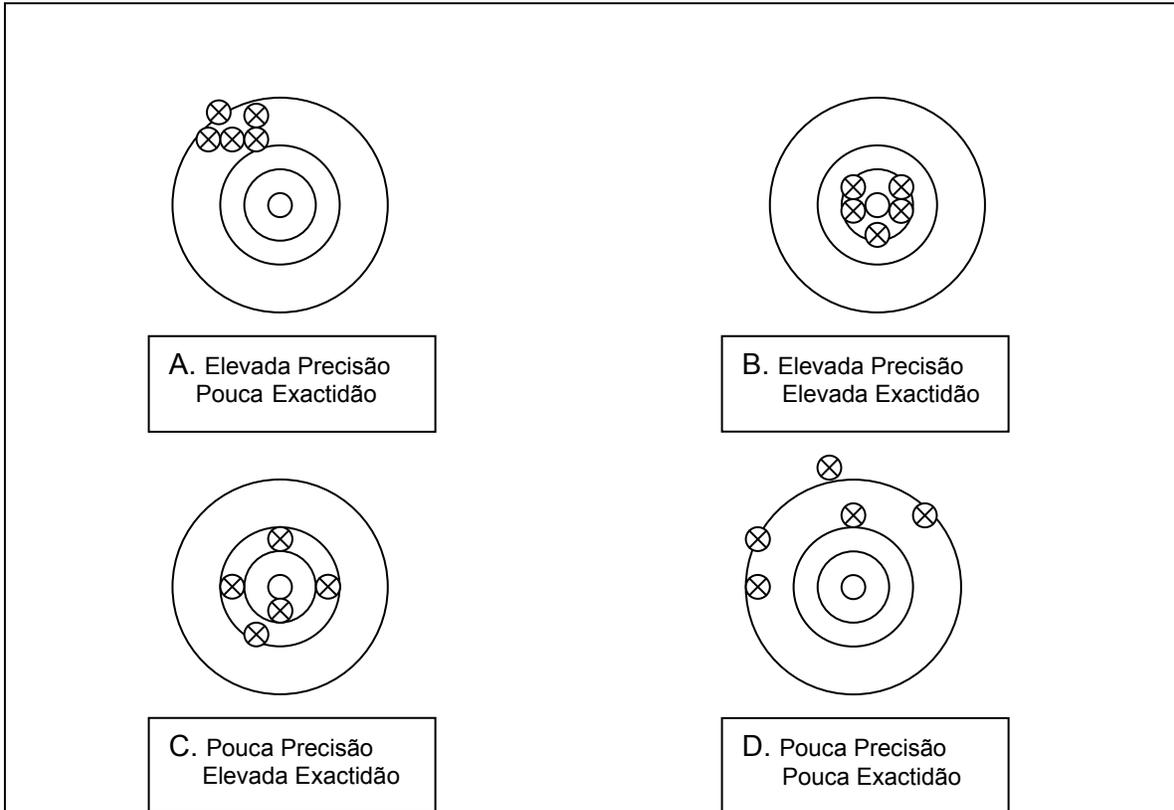
Toda a medição de uma grandeza física está associada sempre à algumas imprecisões ou erros experimentais. Isto significa que quando se mede alguma grandeza e depois repete-se a medição, em muitos casos pode obter-se valores diferentes aproximados da primeira medição. Agora coloca-se a seguinte pergunta: é possível saber o valor real da grandeza física? A resposta à esta pergunta é: não é possível. Todavia, com muito cuidado durante as medições e com uso do método experimental, podem-se reduzir os erros, assim ganha-se mais do que as medições que estão mais próximas de valores reais. Consequentemente, não se devem reportar somente os resultados, como também, fornecer alguns indicadores sobre a incerteza dos dados experimentais.

Erro de medições experimental, conforme a sua exactidão e precisão, é definido como a diferença entre duas medições e o valor real ou a diferença entre dois valores de medição. Estes conceitos são frequentemente usados como sinónimos, mas nas medições experimentais existe uma clara distinção entre eles.

Exactidão: exprime quão próximos os valores de medição estão próximos de valores reais ou valores aceitáveis. Em outras palavras, quão correcta são as medições. Em alguns casos, os valores reais ou aceitáveis de uma grandeza física não são conhecidos, nesses casos é impossível determinar a exactidão de uma medição.

Precisão: exprime o grau de concordância na repetição das medições ou a aproximação entre dois valores ou mais valores de medição. O conceito é por vezes considerado como reproduzível. De facto, a medição que é reproduzível, tende a fornecer valores (concordantes) próximos uns dos outros. Os conceitos de precisão e exactidão são demonstrados em vários alvos nos círculos na figura abaixo. Se no centro do alvo está o “valor real”, então A é muito preciso (reproduzível) mas não exacto; o alvo B ilustra ambos, precisão e exactidão

(esta é a meta num laboratório); a média dos alvos do círculo C representam um resultado exacto, mas a precisão é fraca; e o alvo D não é exacto nem preciso.



É importante notar que nenhuma tarefa é rigidamente planificada e executada, todas as experiências têm um grau de erro ou imprecisão. Consequentemente, é necessário estudar como identificar correctamente ou avaliar a fonte do erro numa experiência e como exprimir a exactidão e precisão das medições durante a colecta de dados ou na apresentação de resultados.

Tipos de erros experimentais

Em geral os tipos de erros encontrados nas experiências de medições laboratoriais são:

fortuito: estatísticos de erros de ou, sistemáticos de erros que erros de e acumulam.

1. **Erros Acidentais (ou indeterminados):** surgem devido a algumas flutuações incontroláveis em variáveis que afectam as medidas experimentais, sem contudo ter uma causa específica. Estes erros não podem ser formalmente identificados e não têm um valor de medição definido; no entanto, eles variam em função da fome ocasional. Estes erros afectam a precisão de uma medida e às vezes são chamados erros de dois lados porque na ausência de outros tipos de erros, medidas repetidas dão resultados sobre os que se encontram debaixo do verdadeiro valor. Com número suficientemente grande de medidas experimentais, uns dados são uniformemente distribuídos se estiverem ao redor de um valor comum ou significa que o resultado é alcançado. Assim, a precisão de medidas sujeito a erros ocasionais pode ser melhorada através de medidas repetidas.

Podem ser facilmente descobertos erros ocasionais e podem ser reduzidos repetindo a medição ou reajustando o método de medida ou técnica.

2. **Erros Sistemáticos (ou determináveis):** é uma metodologia instrumental baseada em erros individuais que tornam os dados “inclinados”, e isso é consistentemente desviado numa direcção diferente dos valores reais. Estes tipos de erros surgem devido a algumas causas específicas e não conduzem a uma discrepância dos resultados em função do valor actual. Os erros sistemáticos podem ser identificados e podem ser eliminados através de uma inspecção cuidadosa dos métodos experimentais ou calibração dos instrumentos.

Um **erro determinado** pode ser categorizado em: **erro determinado constante** e **erro determinado proporcional**.

Erro determinado Constante (e_{cd}): dá a mesma quantidade de erro independentemente da concentração da substância que se está a analisar, enquanto **erro determinado proporcional** (e_{pd}) depende directamente da concentração da substância que se está a analisar (i.e., $e_{pd} = K C$), onde K é a constante e C é a concentração da análise.

Então, o **erro determinado total** (E_{td}) será a soma dos erros determinados proporcionais e a constante, i.e.,

$$E_{td} = e_{cd} + e_{pd}$$

3. **Erro Total** é causado pelo descuido de um experimentador ou falhas do equipamento. Como resultado, adquirem-se medidas erradas e bastante diferentes do outro conjunto de medidas semelhantes (i.e., o erro é muito distante, acima ou abaixo do valor real que são habitualmente descartados quando se extrai dados). O “**Q-teste**” (discutido mais tarde) é o caminho sistemático para determinar se o dado pode ser ou não descartado.

Exemplo: Classifique cada um dos seguintes erros em determinados ou acidentais:

- (a) Erro que surge devido à precipitação incompleta de uma amostra numa análise gravimétrica.
- (b) Erro que surge devido à formação de coloração causada por um indicador numa titulação ácido-base.

Solução:

- (a) Precipitação incompleta de uma amostra na análise gravimétrica resulta num erro determinado. A massa do precipitado será consistentemente menor que a massa determinada do precipitado.
- (b) A formação de coloração causada por um indicador numa titulação ácido-base também é um erro **determinado**. Quando o titulante em excesso é adicionado depois do ponto de equivalência, a concentração calculada do titulado será consistentemente maior que o valor obtido pelo uso do indicador com a mudança exacta da coloração no ponto de equivalência usado.

Exercício 1: Um analista determina a concentração de potássio em cinco amostras de água standard com um valor aceite para sua concentração de 15 ppm através da técnica espectrofotométrica de emissão atómica. O resultado que ele

obteve em cada uma das cinco análises em ppm: 14.8, 15.12, 15.31, 14.95 e 15.03. **Classifique o erro da análise acima descrita para a determinação do potássio na amostra de água standard em erro determinado ou sistemático.**

Exercício 2: Classifique os seguintes erros em '**erro determinado constante**' ou '**erro determinado proporcional**':

- O erro introduzido quando se usa uma balança não calibrada para efectuar a pesagem de uma amostra?
- O erro introduzido quando se preparam mesmos volumes de soluções de iões de magnésio tendo diferentes concentrações de sal $MgCl_2$ que contêm 0.5 g de impureza de Ca^{2+} por 1.0 mol (95 g) de $MgCl_2$?

Expressão e Cálculo de Erro Experimental e Incerteza

Um analista dando os resultados de uma experiência é sempre exigido **exatidão** e **precisão** das medidas experimentais no relatório para proporcionar algum crédito aos dados. Existem várias formas de descrever o grau de exatidão dos dados precisos e as formas comuns são mostradas abaixo, com exemplos ou ilustrações.

Figuras significantes: excepto em situações onde os números ou quantidades a serem investigadas estão integradas (por exemplo, contar o número de rapazes na turma) é frequentemente impossível obter os valores exactos da quantidade a ser investigada. É precisamente por isto que é importante indicar a margem de erro da medição, indicando claramente o *número de figuras significantes que realmente são o significado digital no aparelho de medição ou calculadora quantitativa.*

Quando a figura significativa é normalmente usada o último é entendido como sendo incerto.

Por exemplo, a média dos valores experimentais 51.60, 51.46, 51.55 e 51.61 é 51.555. O desvio padrão correspondente da soma é ± 0.069 . Está claro a partir de cima que o número da segunda casa decimal dos valores experimentais está sujeito à incerteza. Isto implica que todos números que sucedem à casa decimal não têm significado, e por conseguinte se é forçado a arredondar os valores para estarem adequados. Deve-se porém, considerar a questão de que se usa o valor de 51.55 ou o de 51.56, quando se é dado o valor de 51.555 que está a mesma distância dos dois. Como um guia, quando se arredonda o 5, sempre arredonda-se para o mais próximo de modo que qualquer tendência para cálculo numa direcção seja eliminada, desde que exista uma igual probabilidade de o mais próximo, mesmo que os números sejam maiores ou menores naquela situação dada, possa referir os anteriores resultados como 51.56 ± 0.07 .

Esta é a forma mais genérica para mostrar "quão bom" o número ou a medição é conhecida. O próprio uso das figuras significantes torna-se mais importante no mundo de hoje onde planilhas eletrónicas, calculadoras de mão e sistemas instrumentais de leitura são capazes de gerar números com quase qualquer grau de precisão, que pode ser muito diferente da precisão actual associada às medições.

Ilustração:

A medição de volume usando um cilindro graduado com marcas de graduação de 1-mL será dado com a precisão de ± 0.1 mL, contudo a medição de comprimento que usa a regra de metro com graduação 1-mm mostrará a precisão de ± 0.1 mm. O tratamento

para os instrumentos digitais é, contudo, diferente devido ao maior grau de precisão. De facto, muitas máquinas mostram precisão de medições feitas por instrumentos digitais com uma precisão de $\pm 1/2$ da menor unidade de medida pelo instrumento. Por exemplo, o multimetro digital lê 1.384 volts; a precisão do multimetro é de $\pm 1/2$ of 0.001 volts ou ± 0.0005 volts. Assim, os números significantes dependem da qualidade do instrumento e do primor da escala de medição.

Para expressar os resultados com os números correctos das figuras significantes ou digitais, existem algumas regras simples que dizem que o resultado final nunca deverá conter qualquer figura mais significativa do que o menor dado preciso usado para a calcular.

Regras para Figuras Significantes

Deve-se ter sempre cuidados no trabalho científico/químico para escrever o próprio número de figuras significante. As regras seguintes poderão ajudar a determinar quantas figuras significantes a número tem.

- Todos os dígitos diferentes de zero são significantes. Assim, 789 km tem três figuras significantes; 1.234kg tem quatro figuras significantes e assim sucessivamente.
- Zeros entre dígitos diferentes de zero são significantes. Assim, 101 anos contém três figuras significantes, 10,501m contém cinco figuras significantes e assim sucessivamente.
- Os dígitos mais significantes num resultado dado são à esquerda mais diferentes do dígito zero: 359.742 (3 é o dígito mais significativo). (Como é que isso ajuda a determinar o número de figuras significantes numa medição?) inclui-se intensivamente isso:
- Zero para a esquerda do primeiro dígito diferente de zero que não é significativo. O seu propósito é indicar o local do ponto decimal. Por exemplo, 0.008L contém uma figura significativa, 0.000423g contém três figuras significantes e assim sucessivamente.
- Se o número é maior que 1 e todos os zeros à direita do ponto decimal contam como figuras significantes. Assim, 22.0mg tem três figuras significantes; 40.065 tem cinco figuras significantes. Se o número é menor que 1, e somente os zeros estão no fim do número e os zeros que estão entre os dígitos diferentes de zero são significantes. Por exemplo, 0.090 g tem duas figuras significantes, 0.1006 m tem quatro figuras significantes e assim sucessivamente.
- Para números sem pontos decimais, os zeros arrastados (i.e. zeros depois do dígito diferentes de zero) podem ou não ser significantes. Assim 500cm pode ser uma figura significativa (o dígito 5), duas figuras significantes (50) ou três figuras significantes (500). Não é possível conhecer qual é a correcta sem mais informação. Através do uso da notação científica evita-se tal ambiguidade. Pode-se expressar o número 400 como 4×10^2 para uma figura significativa ou 4.00×10^2 para três figuras significantes.
- Se existir um ponto decimal, o menor dígito significativo num resultado expresso será o dígito mais à direita (podendo ser ou não zero): 359.742 (2 é o menor dígito significativo). Se não existirem pontos decimais, o dígito diferente de zero mais à direita será o menor dígito.

- O número de dígitos internos e inclusive o maior e menor dígito significativo é o número de dígitos significantes no resultado: 359.742 (há seis dígitos significantes).

Exercício 1: Determine o número de figuras significantes nas seguintes medições: (a) 478m (b) 12.01g (c) 0.043kg (d) 7000mL (e) 6.023×10^{23}

Note que, o próprio número de dígitos usados expressa o resultado de uma operação aritmética (como adição, subtração, multiplicação e divisão) pode ser obtido se se lembrar do princípio apresentado acima: *os resultados numéricos são apresentados com uma precisão muito próxima da menor medida numérica precisa usada para generalizar o número.*

Ilustração:

Para Adição e Subtração

À diretriz geral, quando se somam ou se subtraem valores numéricos a resposta deve ter casas decimais iguais a do componente com o menor número de casas decimais. Assim, $21.1 + 2.037 + 6.13 = 29.267 = 29.3$, o componente 21.1 tem menor número de casas decimais.

Para Multiplicação e Divisão

A diretriz geral é a resposta que deve ser um número igual às figuras significantes como um número com menores figuras significantes:

Assim $\frac{56 \times 0.003462 \times 43.72}{1.684} = 4.975740998 = 5.0$, uma das medidas (i.e., 56) tem só duas figuras significantes.

Exercício 1: para quantas figuras significantes o resultado da soma dos valores 3.2, 0.030, e 6.31 deve ser apresentado e qual é a incerteza calculada?

Exercício 2: para quantas figuras significantes deve ser o resultado da operação $\frac{(28.5 \times 27)}{352.3}$ a ser apresentado e qual é a incerteza calculada?

Erro Percentual (% Erro): é certas vezes referido como a **diferença fracional** e mede a precisão pela diferença entre o valor da medição ou o valor experimental **E** e o valor **verdadeiro** ou aceite **A**. Então

$$\% \text{ Erro} = \left(\frac{|E - A|}{A} \right) \times 100\%$$

Diferença Percentual (% Diferença): Essa mede a precisão de duas medidas pela diferença entre o valor da medida experimental **E1** e **E2** expressa como uma fração da média dos dois valores. Assim:

$$\% \text{ Diferença} = \left(\frac{\frac{|E1 - E2|}{E1 + E2}}{2} \right) \times 100\%$$

Medía e Desvio Padrão

Ordinariamente, uma única medida de uma quantidade não é considerada cientificamente suficiente para transportar qualquer informação significativa acerca da qualidade da medida. A pessoa pode precisar de efectuar medições repetidas para estabelecer quão consistente é a medição. Quando a medição é repetida várias vezes, ve-se, frequentemente, os valores da medição agrupados ou dispersos em volta do valor central. Esse agrupamento pode ser descrito com dois números: um número simples representativo chamado **Média**, com valor central da medição, e o **desvio padrão**, que descreve a expansão ou a dispersão dos valores medidos em volta do

Média. A **média** (\bar{x}) é a soma das medidas individuais (x_i) de alguma quantidade dividida pelo número de medidas (N). A média é calculada pela fórmula:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{N} (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_{N-1} + x_N)$$

onde \bar{x} é a 1ª medida do valor de x .

O **desvio padrão** dos valores medidos, representados pelo símbolo, σ_x é determinado usando a fórmula:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

O desvio padrão é por vezes designado **desvio quadrado médio**. Nota que, quanto maior for o desvio padrão, maior será a expansão dos dados em volta da média.

A questão mais simples e frequentemente feita é: “Qual é o valor típico que melhor representa as medidas experimentais, e até que ponto ele é seguro?”

Considere um conjunto de N ($=7$) medidas de uma propriedade dada (por exemplo, massa) organizado em ordem crescente (i.e., $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ e x_7). São disponíveis vários métodos aplicáveis e não complicados para encontrar o valor mais provável e o seu intervalo de confiança, e para comparar os resultados como se vê acima. Porém, quando o número de medidas disponíveis N é pouca, **a média é frequentemente mais apropriada do que a média**. Além do **desvio padrão**, a **amplitude** é também usada para descrever a expansão num conjunto de medidas ou observações. A **amplitude** é simplesmente a diferença entre o valor ou a observação maior e a menor de um conjunto de dados. **Amplitude** = $x_{\max} - x_{\min}$, onde x_{\max} e x_{\min} são respectivamente as observações maiores e menores de um conjunto de dados.

A **mediana** é definida como o valor que bifurca o conjunto ordenado de N observações i.e., é o ponto central em ordem do conjunto de dados. Se N é desconhecido, então a medida $(N-1)/2$ é menor que a **mediana** e o próximo maior valor é apresentado como a mediana (i.e., a **mediana** é o ponto central do conjunto). Na nossa ilustração anterior, a 4ª medida (i.e., x_4) será a **mediana**. Se o conjunto de dados contém um número de pontos, a **mediana** será a mediana dos dois pontos centrais. Se, contudo, o conjunto de dados contém um número constante de pontos, a **mediana** será a mediana dos dois pontos centrais.

Exemplo 1: Para $N = 6$ e $x() = 2, 3, 3, 5, 6, 7$; **mediana** = $(3+5)/2 = 4$; o **significado** = $(2 + 3 + 3 + 5 + 6 + 7)/6 = 4.33$; e a **amplitude** = $(7 - 2) = 5$.

Nota: A *média* pode assim, servir como um factor da calculadora de mão. Em amostras onde o erro é distribuído uniformemente no significado, a **média** e a **mediana** terão o mesmo valor. Frequentemente o **desvio padrão relativo** é mais usado na prática do que o **desvio padrão** como ele dá imediatamente uma ideia do nível de precisão do conjunto de dados relativos aos valores individuais.

Desvio padrão relativo (desv. pad. rel.) é definido como a razão do desvio padrão para o significado. A fórmula para esta avaliação:

$$\text{desv. pad. rel.} = \sigma_x / \bar{x}$$

O **desvio padrão** também pode ser expresso como a percentagem da **média** e serão chamados **percentual do desvio padrão relativo (% desv. pad. rel.)**.

$$\% \text{ desv. pad. rel.} = \text{desv. pad. rel.} \times 100 = (\sigma_x / \bar{x}) \times 100$$

Exemplo 2. Assumindo que os valores seguintes foram obtidos na análise do peso do ferro em porções de 2.0000g de uma amostra mínima: 0.3791, 0.3784, 0.3793, 0.3779, e 0.3797g.

x_i (g)	$(x_i - \bar{x})^2$ (g) ²
0.3791	$(0.3791 - 0.37888)^2 = 4.84 \times 10^{-8}$
0.3784	$(0.3784 - 0.37888)^2 = 2.30 \times 10^{-7}$
0.3793	$(0.3793 - 0.37888)^2 = 1.76 \times 10^{-7}$
0.3779	$(0.3779 - 0.37888)^2 = 9.60 \times 10^{-7}$
0.3797	$(0.3797 - 0.37888)^2 = 6.72 \times 10^{-7}$
$\sum x_i = 1.8944$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 2.09 \times 10^{-6}$

$$\text{A } \mathbf{m\acute{e}dia} = \bar{x} = 1.8944\text{g} / 5 = 0.37888\text{g}$$

$$\text{O } \mathbf{desvio\ padr\~{a}o} = \sigma_x = \{(2.09 \times 10^{-6} \text{ g}^2)/(5-1)\}^{1/2} = 0.00072\text{g}$$

$$\text{A } \mathbf{varian\c{c}a} = s^2 = (2.09 \times 10^{-6} \text{ g}^2)/4 = 5.2 \times 10^{-7} \text{ g}^2$$

$$\mathbf{Dev. pad. rel.} = s_r = 0.00072\text{g}/0.37888\text{g} = 0.0019$$

$$\% \mathbf{dev. pad. rel.} = (0.0019) \times 100 = 0.19\%$$

Para ver facilmente a **amplitude** e a **mediana** é conveniente arranjar os dados em termos de valores crescentes e decrescentes. Assim: 0.3779, 0.3784, 0.3791, 0.3793, e 0.3797 g. Quando esse conjunto de dados tem um número diferente, a **mediana** é simplesmente o dado do meio ou o 3º dado, 0.3791 g. Note que para um conjunto de dados finitos a **mediana** e a **média** não são necessariamente identificadas. A **amplitude** é 0.3797 – 0.3779 g ou 0.0018.

Exemplo 3. A concentração de arsénio num material de referência padrão que contém 2.35 mg/L arsénio foi determinada no laboratório por quatro estudantes (Est1, Est2, Est3, e Est4) que carregam análises replicantes. Os valores experimentais que foram determinados e apresentados pelos estudantes estão listados na tabela abaixo. Classifique o conjunto de resultados apresentados pelos estudantes em: **exactos; precisos; exactos e precisos; e não exactos nem precisos.**

No Tentativa	Concentração de Arsénio (em mg/L)			
	Est1	Est2	Est3	Est4
1	2.35	2.54	2.25	2.45
2	2.32	2.52	2.52	2.22
3	2.36	2.51	2.10	2.65
4	2.34	2.52	2.58	2.34
5	2.30	2.53	2.54	2.78
6	2.35	2.52	2.01	2.58
Média	2.34	2.52	2.33	2.50

Solução:

- O conjunto de resultados obtidos pelo Est1 and Est2 (veja nas colunas 1 e 2) são aproximados. Porém, o cálculo do valor da **média** dos seis ensaios (o valor apresentado como mais provável da concentração de arsénio no referido material) como o valor apresentado pelo Est1 está próximo do valor real 2.35 mg/L enquanto o Est2 está relativamente distante do valor real. Então pode-se concluir que os resultados apresentados pelo **Est1** são **preciso e exacto** enquanto os do Est2 são **preciso mas não exacto**.
- O conjunto de valores dos seis ensaios pelo Est3 e Est4 aparecem relativamente distantes um do outro. Porém, a média dos resultados analíticos apresentados pelo estudante Est3 está próxima do valor real enquanto o do Est4 não está. Pode-se concluir que o resultado analítico apresentado pelo **Est3** é **exacto mas não preciso**; enquanto o do **Est4** é **não exacto nem preciso**.

Apresentação de Resultados de Medições Experimentais

Os resultados de medidas experimentais por um analista deve sempre comportar duas partes: a primeira é a melhor estimativa da medida que normalmente se apresenta como a **média** da medição. A segunda é a variação das medições, que normalmente são apresentados como **desvio padrão** das medições. A quantidade da medida será conhecida pelo facto de possuir a melhor estimativa igual à média dos valores experimentais e que se encontra entre $(\bar{x} + \sigma_x)$ e $(\bar{x} - \sigma_x)$. Assim, qualquer medida experimental sempre deve ser apresetada na forma:

$$x = \bar{x} \pm \sigma_x$$

Exemplo 3: considere a tabela abaixo que contém 30 medições de massa **m** de uma amostra de um material desconhecido.

Tabela mostra massas de uma amostra de um material desconhecido medido em kg

1.09	1.14	1.06
1.01	1.03	1.12
1.10	1.17	1.00
1.14	1.09	1.10
1.16	1.09	1.07
1.11	1.15	1.08
1.04	1.06	1.07
1.16	1.12	1.14
1.13	1.08	1.11
1.17	1.20	1.05

Para as 30 medições, a massa média (em kg) = $\frac{1}{30}(33.04 \text{ kg}) = 1.10 \text{ kg}$

$$\text{O desvio padrão} = \sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{30-1} \sum_{i=1}^{30} (x_i - 1.10 \text{ kg})^2} = 0.05 \text{ kg}$$

A medida de massa da amostra desconhecida será apresentada como = $1.10 \pm 0.05 \text{ kg}$

Teste Estatísticos

Por vezes o valor num conjunto de dados aparece muito distante do resto dos valores, este valor suspeito (chamado **incomum**) dever ter sido o resultado de algum erro grande desconhecido não presente em qualquer outro ensaio. Os estatísticos inventaram muitos testes de rejeição para descoberta de erros não fortuitos. Aqui considera-se apenas um dos testes desenvolvidos para determinar se um valor incomum poderia ser rejeitado numa escala de base estatística e este teste é o **Q test**. Seu detalhe é apresentado a seguir.

O Q test: Rejeição de dados.

Note-se que nós sempre podemos rejeitar um dado ponto se é conhecido algo “errado” que o dado apresente ou nós estaremos em condições de rejeitar o valor incomum se eles passarem por um teste estatístico que sugere que a probabilidade de se obter um valor alto (ou menor) por casualidade é tão pequeno que há provavelmente um erro na medição e que pode ser descartado. O teste estatístico é o Q test detalhado a seguir.

O **Q test** é um teste muito simples para rejeição de **valores incomuns**. Neste teste calcula-se o número designado Q_{exp} e compara-se aos valores designados Q_{crit} , da tabela. Se $Q_{exp} > Q_{crit}$, então o número pode ser rejeitado na base estatística. Q_{exp} é calculado como se mostra a seguir:

$$Q_{exp} = \frac{[\text{valor questionado} - \text{seu valor proximo}]}{\text{Amplitude}}$$

Um exemplo sobre o uso deste teste será ilustrado.

Exemplo 4. Suponha que os seguintes dados estão disponíveis: 25.27, 25.32, 25.34 e 25.61. Parece que o maior dado suspeito Q_{exp} é a seguir calculado.

$$Q_{exp} = (25.61 - 25.34)/(25.61-25.27) = 0.79$$

O valor de Q_{crit} é a seguir examinado numa tabela estatística. Esses valores dependem do número de ensaios do conjunto de dados, neste caso 4. Por exemplo, a tabela a seguir mostra os valores de Q para rejeição de dados a 90% de nível de confiança.

TABLE 4-4 Critical Values for the Rejection Quotient Q^*

Number of Observations	Q_{crit} (Reject if $Q_{exp} > Q_{crit}$)		
	90% Confidence	95% Confidence	99% Confidence
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

From: Skoog, West, Holler, "Intro to Analytical Chemistry," 7th Ed., Thomson Publishing

Os valores são como a seguir são apresentados:

$$Q_{crit} = 0.76 \text{ a } 90\% \text{ de nível de confiança;}$$

$$Q_{crit} = 0.85 \text{ a } 96\% \text{ de nível de confiança;}$$

$$Q_{crit} = 0.93 \text{ a } 99\% \text{ de nível de confiança.}$$

Quando $Q_{exp} > Q_{crit}$ a 90% de nível de confiança, o valor de 25.61 pode ser rejeitado com 90% de nível de confiança.

O que isso significa? Isso significa que na rejeição do dado pelo experimentador estará à direita da média de 9 vezes acima de 10, ou que as chances do ponto ser de facto mau será de 90%.

Será que o intervalo acima de 10 é o bom ponto? Isso não é conhecido! Quando o dado é rejeitado, haverá sempre o risco de rejeitar um bom ponto e influenciar o resultado do processo. Quando $Q_{exp} < Q_{crit}$ a níveis de 96% e 99%, o dado não pode ser rejeitado nestes níveis. O que isso diz é que se se pretende estar certo 96 vezes ou mais de 100, não se pode rejeitar o dado. Caberá ao estudante seleccionar o nível de confiança que pretende usar.

Exercício 1: a figura 1 abaixo mostra os vários passos totais envolvidos num processo típico de análise química laboratorial. Cada passo do processo de análise química possui algum tipo de erro fortuito a ele associado. Então, está claro que se for feito um erro em qualquer um dos passos da análise é improvável que o resultado da análise possa ser correcto mesmo que os restantes passos sejam executados com um mínimo de erro. Discuta e alista as possíveis fontes de erro mais prováveis que um analista possa cometer em cada passo da análise dada na figura 1, quando se determina espectroscopicamente a concentração de ferro na amostra de solo.

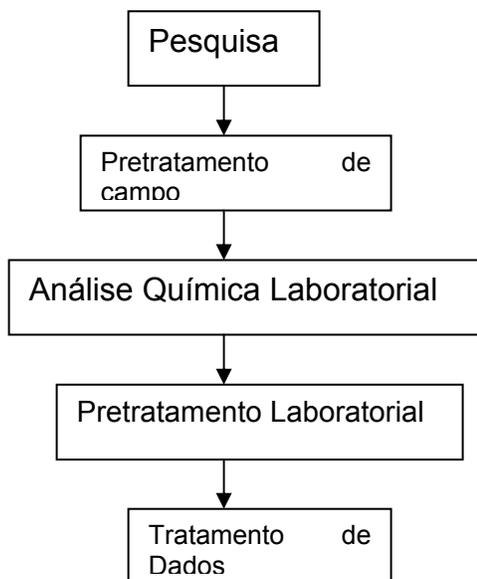


Figura 1. Diagrama dos principais passos de um processo total típico de análise química

Exercício 2: em grupos de pelo menos 2 pessoas, obtenha vinte moedas de 10 cêntimos e determina separadamente o peso de cada moeda. Calcule a mediana,

média, amplitude, desvio padrão, desvio padrão relativo, % desvio padrão relativo e variância das suas medições.

Exercício 3: calcule o σ e s (a) para cada um das primeiras 3, 10, 15 & 20 medições por ti feitas no **Exercício 2** para determinar a massa da moeda de 10 cêntimos.

b) compare a diferença entre os valores de σ e s por ti obtidos em cada caso e descreva a sua observação em relação às diferenças entre os dois valores como o aumento do número de análise replicantes.

Exercício 4: usando os dados obtidos no **Exercício 2**, determine a percentagem dos seus resultados que compõem a amplitude do desvio padrão um, dois e três, i.e., o resultados de $\mu \pm \sigma$, $\mu \pm 2\sigma$, $\mu \pm 3\sigma$. Baseado-se nos resultados, pode-se concluir que os resultados que se obtiveram na determinação da massa das moedas de 10 cêntimos (**Exercício 2**) mostram uma curva de distribuição normal?

Exercício 5: tendo em conta os resultados do **Exercício 3**:

(a) calcule o DPR e %DPR para as medições 3, 10, 15 e 20.

(b) compare os valores obtidos e dê uma conclusão sobre o que acontece com os valores de DPR e %DPR como número decrescente de análise replicante.

Exercício 6:

(a) Calcule a variância para os valores obtidos nas medições i) 1 – 5, ii) 6 – 10, iii) 11 – 15, iv) 16 – 20, e v) 1 – 20, na actividade 1.

(b) Adicione os valores encontrados em i, ii, iii, iv e compare a soma com os valores obtidos em v.

(c) Calcule o desvio padrão para as medições dadas em i, ii, iii, iv e v da questão a.

(d) Repita o que você fez na questão b. para o desvio padrão.

(e) Baseando-se nos seus resultados, dê conclusões do incremento ou não da variância e do desvio padrão.

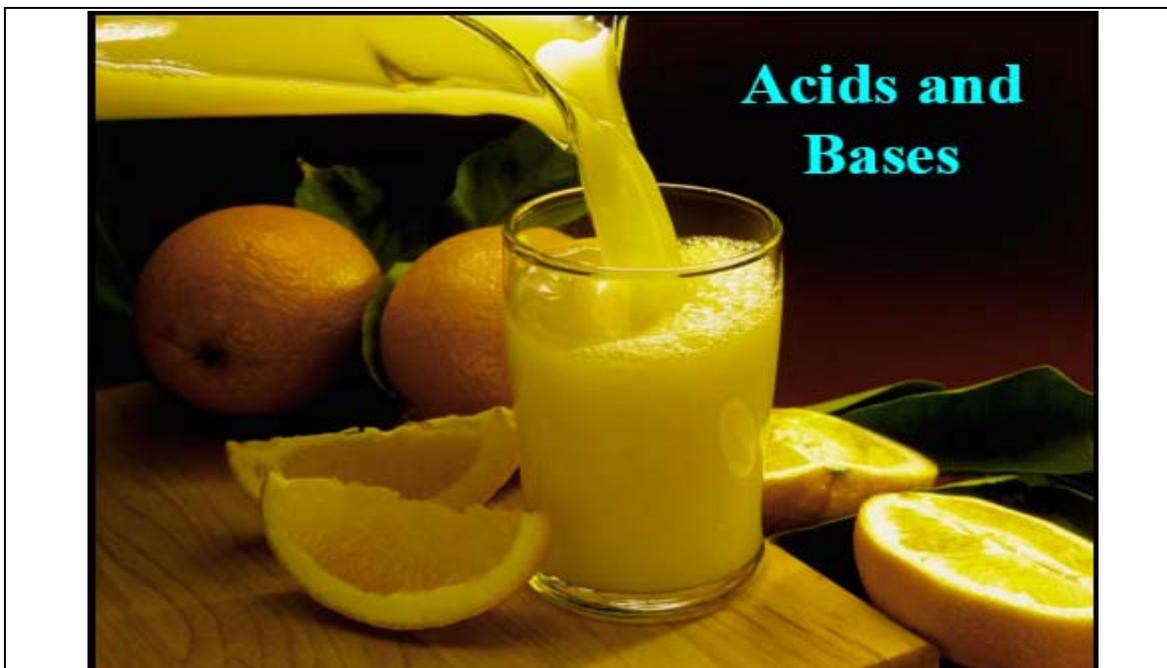
Problema 7: calcule a média, mediana, amplitude, desvio padrão absoluto e relativo para o seguinte conjunto de números: 73.8, 73.5, 74.2, 74.1, 73.6 e 73.5.

Problema 8: calcule a média e o desvio padrão relativo em ppt dos seguintes conjuntos de dados: 41.29, 41.31, 41.30, 41.29, 41.35, 41.30, 41.28.

Problema 9: um grupo de estudantes é pedido para ler a bureta e produzir o conjunto de dados: 31.45, 31.48, 31.46, 31.46, 31.44, 31.47 e 31.46 mL. Calcule a média e a percentagem do desvio padrão relativo.

Problema 10: o seguinte conjunto de dados está disponível: 17.93, 17.77, 17.47, 17.82, 17.88. Calcule a sua média e desvio padrão absoluto.

M



Actividade de Aprendizagem número 2

Título da Actividade de Aprendizagem : **Fundamentos de Análise Química Volumétrica, Equilíbrio Ácido/Base & Titulações**

Obejctivos Específicos de Aprendizagem:

- Rever os conceitos de equilíbrio químico e de equilíbrio iónico, em particular;
- Definir e distinguir ácidos e bases;
- Distinguir o equilíbrio de ácidos-bases **monopróticos e polipróticos**;
- Descrever a dissociação de ácidos/bases fracos e distinguí-los;
- Ter conhecimentos práticos sobre os fundamentos de análise volumétrica;
- Definir e fazer a distinção entre **equivalência e ponto final da reacção**;
- Usar o conceito de titulação para distinguir **titulação à branco e titulação de retorno**;
- Definir a **reacção de neutralização** e esboçar as respectivas curvas de titulação;
- Definir e explicar a **padronização, indicadores** e padronização primária e sua utilização;
- Aplicar o conceito de equilíbrio de ácido nos respectivos cálculos.

Resumo de actividades de aprendizagem:

Um dos processos mais importantes nos sistemas químicos e biológicos são as reacções ácido-base em soluções aquosas. No início desta unidade foi feita a revisão dos tópicos de equilíbrio ácido-base, conjuntamente com as propriedades de ácido e bases. Isto porque os conceitos de equilíbrio iónico e reacções são importantes para melhor compreensão das ideias e trabalhos experimentais de **titulação de neutralização** de ácidos e bases.

Nesta unidade discutem-se os princípios básicos de métodos analíticos de titulação e a aplicação de conceitos de equivalência nos métodos quantitativos de titulação.

A parte seguinte desta unidade irá oferecer ao estudante a oportunidade de realizar experiências simples de titulação ácido-base e cálculos assim como a simulação de titulações ácido-base.

Conceitos Chave:

Ácido de Arrhenius: substância que em solução aquosa liberta ião hidrónio (H^+).

Base de Arrhenius: substância que em solução aquosa liberta ião hidróxido (OH^-).

Ácido de Bronsted: substância capaz de doar o protão.

Base de Bronsted: substância capaz de aceitar o protão.

Equilíbrio Químico: estado no qual as velocidades das reacções directa e inversa são iguais.

Reacção Química: processo no qual uma ou mais substâncias são transformados em novas substâncias.

Ponto final: volume do titulante requerido para detectar o ponto de equivalência.

Constante de equilíbrio: é o número igual à relação entre a concentração de equilíbrio dos produtos e o equilíbrio da concentração dos reagentes, este indica a força do coeficiente estequiométrico.

Ponto de Equivalência: o ponto no qual o ácido reagiu completamente com uma substância ou neutralizado pela base.

Indicadores: substâncias que apresentam cores distintas no meio ácido e no meio básico.

Molaridade: número de moles de soluto dissolvido em um litro de solução (mol/L).

Ácido Monoprótico: cada unidade de ácido liberta um ião hidrónio na sua ionização.

Reacção de Neutralização: reacção entre ácido e base fortes.

Reacção de Precipitação: reacção que resulta na formação de precipitado.

Padrão primário: elevada pureza de um composto usado para preparar soluções padrão ou para estandarizar soluções com ele.

Análise Quantitativa: determinação da quantidade de substâncias presentes numa amostra.

Padrão Secundário: material secundário utilizada para substituir devido padrão primário. Esta solução padrão deve ser sempre estandarizada usando o padrão primário.

Produto de Solubilidade, K_{sp} : a constante de equilíbrio de reacção na qual cristais de um sal são dissolvidos e formam os seus constituintes na solução. Ele exprime o equilíbrio entre o sólido e seus iões na solução.

Padronização: processo no qual se determina a concentração da solução.

Solução Padrão: solução de concentração exacta e conhecida.

Estequiometria: estudo quantitativo de reagentes e produtos numa reacção química.

Quantidade Estequiométrica: quantidade exacta de moles de reagentes e produtos que aparecem no acerto de uma equação química.

Ácido forte: electrólito forte, o qual se ioniza completamente em água.

Ase forte: electrólito forte, o qual se ioniza completamente em água.

Titration: the gradual addition of of a solution of accurately known concentration to another solution of unknown concentration until the chemical reaction between the two solutions is complete.

Métodos de análise volumétrica: baseiam-se na medição de quantidades de reagentes que combinam na análise. O termo de análise volumétrica envolve especialmente a determinação do volume de solução reagente necessária para toda a reacção.

Titulação volumétrica: métodos que exigem que as soluções reagentes da solução com concentração conhecida, **solução padrão de titulação**, sejam utilizadas na operação.

Introdução à actividade número 2:

O conteúdo fundamental desta unidade está ligado em primeira linha aos fundamentos de métodos analíticos volumétricos. Os métodos de análise volumétrica em alguns casos refere-se a métodos titrimétricos de análise e, estes são métodos quantitativos de análise baseados na medição de volume. Estes métodos são relevantes devido à sua rapidez, conveniência e geralmente exactos. Os conceitos de pH, a escala de pH, a ionização de ácidos e bases fracos são introduzidos e discutidos no fim da unidade. A unidade também faz a reflexão sobre a relação entre a força do ácido e a estrutura molecular.

Lista de tópicos para leitura obrigatória:

Equilíbrio químico (Leitura número 9);
 Introdução à química de ácido-base (Leitura número 10);
 Equilíbrio ácido-base e cálculos (Leitura número 11);
 Equilíbrio ácido-base do meio aquático (Leitura número 12);
Texto de referência com ficheiro e subcapítulos que contêm questões de amostragem relacionados com ácidos e bases, equilíbrio químico, cálculos quantitativos com ácidos e **bases** (Leitura número 13).

Ácido Base (Leitura número 14).

Reacções ácido-base de Bronsted-Lowry (Leitura número 15).

Química Capítulo 16: iões Complexos (Leitura número 16).

Química Capítulo 16: hidrólise de Bases (Leitura número 17).

Química Capítulo 16: titulação (Reading número 18).

Química Capítulo 16: hidrólise de Ácidos (Leitura número 19).

Química Capítulo 16: autoionização da Água (Leitura número 20).

Interacção de uma Base forte com um ácido fraco (Leitura número 21).

Curvas de pH (curvas de titulação) (Leitura número 22).

Titulação de um ácido fraco com uma base forte (Leitura número 23).

Lista de recursos relevantes:

Lista de links úteis e relevantes:

<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/acidbase/glossary.shtml>

Um recurso Online para melhor compreensão do glossário químico de conceitos ácido e base com respectivas definições curtas e hyperlinks aos conceitos relacionados.

<http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/ch16.htm>

Um recurso Online que trata de “Equilíbrio no meio e Chuva Ácida”.

http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter 16/ch16_7.htm#1

Um recurso Online que trata de “Volumetria no ponto de equivalência”.

http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter 16/ch16_7.htm#2

Um recurso Online que trata de “Traçar a curva de titulação (curvas de titulação qualitativas)”.

http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter 16/ch16_1.htm#1

Um recurso Online que trata de “Identificação de Ácidos e Bases”.

http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter 16/ch16_1.htm#2

Um recurso Online que trata de “Ácidos e Bases Conjugados”.

http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_4.htm#1

Um recurso Online que trata de “Ácidos fortes”.

http://www.wwnorton.com/chemistry/concepts/chapter_16/ch16_4.htm#2

Um recurso Online que trata de “Bases fortes”.

<http://www.chemguide.co.uk/physical/acideqiamenu.html#top>

Um recurso Online MENU on “ACID-BASE EQUILIBRIA” com links úteis.

Descrição detalhada de actividades:

Revisão dos conceitos e Princípios de Equilíbrio Químico:

O conceito de equilíbrio é extremamente importante na química. Por exemplo, a química industrial, que deve maximizar a produção do ácido sulfúrico, deve ter uma compreensão clara sobre a constante de equilíbrio de todas as fases do processo, desde a oxidação do enxofre até à reacção e formação do produto final.

Para a reacção “geral” no estado de equilíbrio, escreve-se:



Onde a seta dupla, \rightleftharpoons , é usada para indicar que a reacção química decorre em dois sentidos. Equilíbrio dinâmico ocorre quando a velocidade da reacção directa (representada pela reacção química, $aA + bB \rightarrow cC + dD$, a qual implica que o número de moles da substância A reage com b moles da substância B para formar c moles de C e d moles de D) é igual à velocidade da reacção inversa representada pela reacção química $cC + dD \rightarrow aA + bB$, que igualmente significa que c moles da substância C reage com d moles da substância D para formar a moles de A e b moles de B).

Atinge-se o estado de equilíbrio quando não há mudanças de nenhuma concentração de substâncias envolvidas na reacção durante certo tempo,

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

Onde K_{eq} é a **constante de equilíbrio** e os parentes rectos, [], representam a concentração das espécies relativas às condições padrão desta fase em equilíbrio. As condições padrão e respectivas concentrações padrão são:

[soluções] = mol/L; [gases] = atmosfera (atm) e [líquidos puros], [sólidos puros], e [solventes] = unidade.

NOTA: Para muitos cálculos exigidos neste módulo, importa recordar que concentrações molares devem ser usadas na expressão de equilíbrio.

Tipos de Equilíbrio:

Existem 4 tipos principais de equilíbrio que serão tratados neste módulo:

Equilíbrio de Solubilidade:

- (i) Equilíbrio Ácido-Base;
- (ii) Equilíbrio de Oxidação/Redução e
- (iii) Equilíbrio de formação do Complexo iônico.

Nesta unidade, a discussão limitar-se-á ao equilíbrio ácido-base e solubilidade. Os dois últimos tipos de equilíbrio serão tratados nas unidades subsequentes deste módulo.

Equilíbrio de Solubilidade

No equilíbrio de solubilidade, (ver a equação abaixo), a moles da análise A reage com r moles do reagente, R , para formar as espécies, A_aR_x . Recorde-se que as condições padrão para soluções sólidas é a unidade (i.e., $x = 1$). O precipitado sólido é considerado puro, porque tem $x = 1$. Portanto, por causa disto, a concentração de A_aR_x (s) não aparece na expressão do produto de solubilidade abaixo indicada.



$$K_{sp} = [A]^a [R]^r$$

Onde K_{sp} é definido como constante do produto de solubilidade.

A sequência das fases para (a) calcular K_{sp} a partir de dados de solubilidade e (b) cálculo de solubilidade de K_{sp} os dados estão indicados na figura abaixo:

Aqui, ***a molaridade*** é o número de moles do soluto em *1 L de solução padrão (mol/L)*, e a solubilidade, que é o número de gramas de soluto em 1 L de solução saturada (g/L). Repare que as duas expressões referem-se à concentração de uma solução saturada à uma determinada temperatura (geralmente 25°C).

(a)

(b)

Exemplo 1: considera que a reacção na qual um sal sólido de cloreto de mercúrio dissolve-se em água para formar os seus iões constituintes na solução como se apresenta abaixo:

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$$

Se o produto de solubilidade, K_{sp} for 1.2×10^{-18} , então

	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$	\rightleftharpoons	$\text{Hg}_2^{2+}(aq)$	$+$	$2\text{Cl}^-(aq)$
Conc. inicial	0		0		0
Conc. Final	x		x		2x

Onde x é apenas igual à solubilidade se houver pouca formação de pares de iões. Consequentemente,

$$K_{sp} = 1.2 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

Isto implica que: $[\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-18}$. Thus, $(x) (2x)^2 = 1.2 \times 10^{-18}$

Consequentemente, a solubilidade $x = 6.7 \times 10^{-7}$ M.

Desde que não se dissolva nenhuma quantidade de Hg_2Cl_2 para formar iões livres, diz-se que esta solubilidade é pelo menos 6.7×10^{-7} M.

Exemplo 2: a solubilidade de sulfato de cálcio (CaSO_4) está estabelecido como sendo 0.67 g/L. Cálculo do valor de K_{sp} para sulfato de cálcio.

Solução:

Por favor repare que nos foi fornecida a solubilidade de CaSO_4 e pede-se para calcular o seu K_{sp} . Em seguida veja a sequência de fases de conversão de dados conforme a questão:

Solubilidade de CaSO_4 → Solubilidade Molar de CaSO_4 → $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$ → K_{sp} de CaSO_4

Agora considera a dissociação de CaSO_4 em água. Considerando s como solubilidade molar (em mol/L) de CaSO_4 .

	$\text{CaSO}_4(\text{s})$	↔	$[\text{Ca}^{2+}](\text{aq})$	+	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
Inicial (M):			0		0
Mudança (M):	-s		+s		+s
Equilíbrio (M):			s		s

O produto de solubilidade de CaSO_4 é:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$$

Primeiro, nós calculamos o número de moles de CaSO_4 dissolvel em 1 L de solução.

$$\frac{0.67 \text{ g } \text{CaSO}_4}{1 \text{ L solution}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CaSO}_4}{136.2 \text{ g } \text{CaSO}_4} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol / L} = s$$

A partir do equilíbrio de solubilidade nós vimos que em cada mole de CaSO_4 que se dissolve, produz-se 1 mole de Ca^{2+} e 1 mole de SO_4^{2-} . Resulta que, no estado de equilíbrio:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M and } [\text{SO}_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Agora podemos calcular K_{sp} :

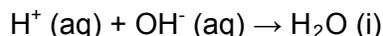
$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (4.9 \times 10^{-3}) (4.9 \times 10^{-3}) \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Exercício 1: A solubilidade do cromato de chumbo (PbCrO_4) é 4.5×10^{-5} g/L. Calcule o produto de solubilidade deste composto.

Equilíbrio Ácido-Base:

Teorias de Ácidos e Bases (segundo Arrhenius e Bronsted-Lowry):

De acordo com a teoria de Arrhenius sobre Ácidos: todos os ácidos contêm iões H^+ e **todas** as bases contêm iões OH^- ; e que a reacção ácido base envolve a reacção de iões hidrónio e hidróxilo para a formação da água. A equação correspondente está representada abaixo:



Onde (**aq**) representa a fase aquosa na qual a espécie existe é **l**, a fase líquida.

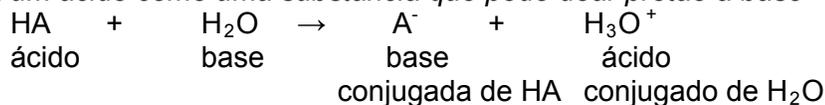
Problemas com a *Teoria de Arrhenius* são dois em seguida:

- (i) A teoria exige que as bases tenham o grupo - OH. Entretanto, nós sabemos que amoníaco (fórmula é NH_3) não contém o grupo - OH, mas é no entanto uma base.
- (ii) A teoria não considera o papel da solvatação da água, H_2O .

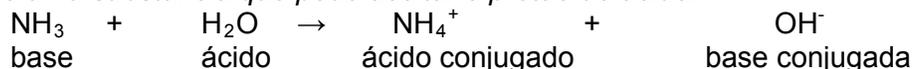
Esta deficiência é superada pela teoria de Bronsted-Lowry.

Teoria Ácido-Base Segundo Bronsted-Lowry:

Ácido: *um ácido como uma substância que pode doar protão à base*

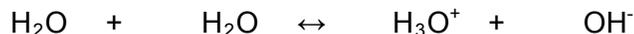


Base: *é uma substância que pode aceitar o protão do ácido.*



Agora nós reconhecemos que NH_3 actua como uma base (receptor do protão) por causa do seu papel como receptor do átomo de hidrogénio na reacção e água H_2O age como um ácido (doador de protão). Para além disso, H_2O está agora inclusa como solvente no nosso caso. O **ácido conjugado** de NH_3 é NH_4^+ enquanto a **base conjugada** da água na reacção é OH^- . NH_4^+/NH_3 são chamados **pares conjugados ácidos/base**.

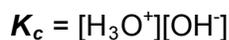
Nos dois exemplos, a água actuava tanto como ácido assim como base, como único solvente. Esta é uma das propriedades da água designada *solvente anfiprótico*. Realiza a auto ionização num processo chamado (autoprotólise) como se indica abaixo:



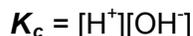
No estudo de reacções ácido-base, a concentração do ião hidrogénio é fundamental; o seu valor indica a acidez ou basicidade da solução. Na água pura, apenas uma molécula de água em 10^7 realiza a autoprotólise.

Isto significa que apenas uma pequena fracção de moléculas de água são ionizadas, conseqüentemente a concentração da água, $[H_2O]$ é virtualmente inalterada. Então, a constante de equilíbrio para a autoionização da água, de acordo com a equação acima

será:



Porque utilizamos a representação H^+ (aq) e H_3O^+ (aq) permutáveis para o próton hidratado, a constante de equilíbrio pode ser expressa da seguinte forma:



Para indicar que a constante de equilíbrio refere a autoionização da água, substituímos K_c por K_w



Onde K_w é **constante do produto iónico**, o qual é o produto da concentração molar de iões H^+ e OH^- numa dada temperatura.

Em água pura a $25^\circ C$, as concentrações de iões H^+ e OH^- são iguais e por conversão devem ser: $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$ e $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$. A partir da equação acima resulta:

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7} M)(1.0 \times 10^{-7} M) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Repare que, quando tivermos água pura ou uma solução aquosa de espécies dissolvidas, a relação seguinte a $25^\circ C$ contém sempre:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Em todo o caso $[H^+] = [OH^-]$, a solução da equação é considerada natural. Numa solução ácida, em que há excesso de iões H^+ e $[H^+] > [OH^-]$. Numa solução básica onde existe excesso de iões hidróxidos, então $[H^+] < [OH^-]$. Na prática, pode-se alterar as concentrações de cada um dos iões H^+ ou OH^- na solução, mas não se podem variar ambos independentemente. Se se ajustar a solução para que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6} M$, a concentração de OH^- deverá mudar para:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8} M$$

Exemplo: calcule a concentração de iões H^+ numa determinada solução de limpeza que tenha a concentração de iões OH^- igual a $0.0025 M$.

Solução:

Deu-se a concentração de iões OH^- e pede-se para calcular $[H^+]$. Também se sabe que $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$. Consequentemente, no rearranjo da equação;

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12} M$$

Exercício 1: calcule a concentração de iões OH^- numa solução de HCl, onde a concentração de iões hidrogénio é $1.4 \times 10^{-3} M$.

pH como medida de acidez:

O **pH** de uma solução é definido como o logarítmico negativo da concentração de ião hidrogénio (em mol/L).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ or } \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Repare que por causa do pH ser uma forma de simplificar e exprimir a concentração de iões hidrogénio, as soluções ácidas e básicas a 25°C podem ser distintas pelo seu valor de pH, como se segue:

Soluções ácidas: $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7.00$.

Soluções básicas: $[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7.00$.

Soluções neutras: $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.00$.

Observe que o pH aumenta quando a $[\text{H}^+]$ decresce.

Agora, colocando os logarítmicos negativos nos dois lados da expressão $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

Resulta a expressão:

$$-\log ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$-(\log ([\text{H}^+]) + \log ([\text{OH}^-])) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$-\log ([\text{H}^+]) - \log ([\text{OH}^-]) = 14.00$$

A partir da definição de pH e POH tem-se: $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$

Esta expressão nos proporciona outra forma de mostrar a relação entre as concentrações dos iões H^+ e OH^- .

Exemplo: o pH da água de chuva colhida na provincial ocidental de Quénia num certo dia era de 4.82. Calcule a concentração de iões H^+ da água de chuva.

Solução: Nós sabemos que $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4.82$

Logo, $\log [\text{H}^+] = -4.82$

Isto implica que $[\text{H}^+] = \text{antilog} (-4.82)$

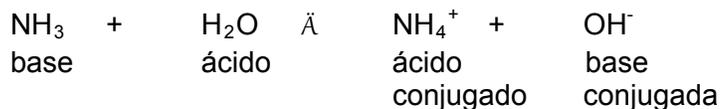
Logo, $[\text{H}^+] = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Exercício 1: se o pH de uma mistura de sumo de laranja maracujá for de 3.30, calcule a concentração de iões H^+ .

Exercício 2: calcule a concentração de iões hidrogénio em mol/L de soluções com os seguintes valores de pH: (a) 2.42, (b) 11.21, (c) 6.96, (d) 15.00

Constante de ionização Ácido/Base:

Na reacção abaixo,



Pode-se escrever a seguinte expressão de equilíbrio, chamada constante de ionização da base, K_b .

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Repare-se que a água não aparece explicitamente na expressão de equilíbrio porque a reacção ocorre em meio aquoso (água é solvente). É importante notar que quanto maior for o valor de K_b , mais forte é a base. Devido ao facto de NH_3 ser uma base fraca, quando se estabelecer o equilíbrio, existirá uma quantidade razoável de NH_3 que permanecerá na solução sem ter reagido. Assim, o seu valor de K_b será baixo.

Força de Ácidos e Bases:

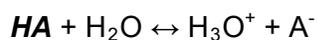
Ácidos fortes: ionizam-se completamente em água. Exemplos de ácidos fortes são: ácido (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico (HClO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Muitos ácidos são fracos, cujo grau de ionização em água é limitado.

Bases fortes: ionizam-se completamente em água. Exemplos de bases fortes são: hidróxidos de metais alcalinos (ex. NaOH, KOH, etc).

Dissociação de ácidos e bases fracos:

Ácidos Fracos:

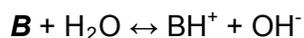
Sendo **HA** um ácido fraco, tem-se



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Bases Fracas:

Sendo **B** uma base fraca, tem-se



$$K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

Repare-se que a água não é incluída em ambas as expressões porque ela é constante.

Exemplo: determine o pH da solução de ácido acético a 0.10 M, quando a sua constante de dissociação, K_A for 2.24×10^{-5} .

Solução:

Deve-se saber que o ácido acético é um ácido fraco, o qual ionizará parcialmente. Isto pode ser representado pela reacção de equilíbrio abaixo:



Onde **HAc** representa o ácido acético fraco.

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = 2.24 \times 10^{-5}$$

Assim que ambos iões H_3O^+ e A^- se formam a partir da dissociação de cada **HA**:

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

Então,

$$[HA] = 0.10 \text{ M} - [H_3O^+]$$

Supondo que $y = [H_3O^+]$, logo

$$K_A = 2.24 \times 10^{-5} = y^2 / (0.10 - y)$$

Rearranjo da equação quadrática de fórmula: $y^2 + 2.24 \times 10^{-5} y - 2.24 \times 10^{-6} = 0$

Repare que esta equação quadrática pode ser resolvida (usando $y = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a}$)

ou a solução pode ser estimada, assumindo que a quantidade do ácido dissociado é insignificante quando comparado com a sua forma não dissociada (**HAc**).

Tente-se a solução exacta usando $y = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a}$:

$$y = [-2.24 \times 10^{-5} + \{(2.24 \times 10^{-5})^2 - (4 \times 2.24 \times 10^{-6})\}^{1/2}] / 2$$

$$y = 0.00149$$

Logo, pH = $-\log(0.00149) = 2.82$

Exercício 1: o K_a do ácido benzóico é 6.5×10^{-5} . Calcule o pH da solução do ácido benzóico a 0.10 M.

Exercício 2: O pH de uma solução ácida é 6.20. Calcule o K_a do ácido. A concentração inicial do ácido é 0.010 M.

Dissociação de uma base fraca:

Os cálculos são praticamente os mesmos que os de um ácido fraco. A expressão mais importante para recordar é:

$$pH + pOH = pK_w = 14.00$$

Portanto, pode ser demonstrando que $pK_A + pK_B = 14.00$, onde $pK_A = -\log(K_A)$

Note o seguinte:

- Se o estudante opera com ácido, condições ácidas ou ácidos conjugados de bases, então realiza e aplica nos seus cálculos o K_A .
- Se o estudante opera com bases, condições básicas ou base conjugada do ácido, deve realizar os seus cálculos usando K_B .
- No fim o estudante pode converter os valores de pH para pOH (ex. $pH + pOH = 14.00$) e K_A para K_B (ex. $pK_A + pK_B = 14.00$).

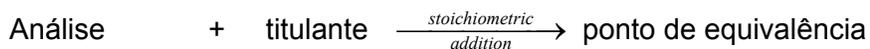
Fundamentos de Análise Volumétrica

Volumetria ou análise titrimétrica são técnicas de análise quantitativa as quais aplicam a titulação comparando o padrão e o não conhecido. Numa **titulação**, o volume medido e controlado de uma **solução padrão**, a solução que contém uma **concentração conhecida do reagente "A"** a partir da bureta é adicionada sucessivamente à amostra da amostra de volume conhecido (medido com pipeta) contendo a substância a ser determinada (**analito**) de concentração desconhecida do "B". A titulação decorre, até o reagente "B" é completamente consumido (estequiometricamente completo). Este é conhecido como ponto de equivalência. A titulação é completa quando uma quantidade suficiente do titulante é adicionado para reagir com todo o analito.

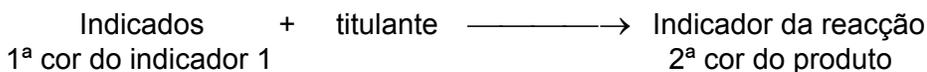
Um **indicador**, uma *substância que tem cores distintas no meio ácido e básico* é usualmente adicionado no recipiente de reacção para indicar o fim da reacção. O uso de indicadores permite a observação do ponto final. Neste caso, a reacção de titulação com o segunda substância química, o **indicador**, ocorre antes da reacção completa com a solução do analito. O indicador sofre mudança que pode ser detectada (como cor). O volume do titulante.

O volume do titulante requerido para a detenção do ponto de equivalência é chamado **ponto de viragem**. Note que o **ponto de viragem** e o **ponto de equivalência** são raramente iguais. O Ideal é que o **ponto de equivalência** e o **ponto de viragem** sejam iguais. Isso raramente acontece devido aos métodos usados para observar o ponto de viragem. Como resultado, há um **erro de titulação**, a diferença entre **ponto de viragem** e **de equivalência**, que conduz à **supertitulação**.

O **ponto de viragem** é o ponto onde o indicador suficiente foi convertido para a detenção. A sequência dos eventos pode ser demonstrada como se segue:



Seguido de



Nota: o último passo não requer que o indicador seja totalmente convertido. De facto, é melhor se uma pequena percentagem precisa reagir para ocorrer uma mudança visível da coloração.

Para os métodos de análise volumétrica serem usados, a reacção deve alcançar cerca de 99%+ num curto período de tempo. Na maioria dos casos é usada a *bureta* para medir o *titulante*. Quando o titulante reage directamente com uma amostra analisada (ou com um reagente o produto da análise e alguns compostos intermediários) o procedimento é designado **titulação directa**. A alternativa tecnológica é chamada **titulação reversa**. Aqui há uma reacção intermediária onde um reagente é adicionado em excesso do que aquilo que é requerido para exaustar a análise, então o grau exacto do excesso é subsequentemente determinado pelo titulante do intermediário não reagente com o titulante. Embora o tipo de titulação, o **indicator**, é sempre usado para detectar o **ponto de equivalência**. O mais comum são **indicadores internos**, *composto adicionado à solução reagente que sofre uma mudança abrupta das propriedades físicas (normalmente absorbância ou coloração) no próximo do ponto de equivalência*. Por vezes a análise ou a titulação serve para esta função (auto indicação). **Indicadores externos**, dispositivos electroquímicos como pH metro, também podem ser usado. Idealmente, a titulação deve ser parada precisamente quando se atinge o **ponto de equivalência**. Porém, o acaso do erro sistemático já presente, frequentemente resulta numa titulação **ponto terminal**, *o ponto no qual a titulação é parado*, isso não é totalmente igual ao **ponto de equivalência**. Felizmente, o erro sistemático ou estimado pode ser estimado pela adição de um **titulante branco**. Em muitos casos a titulação não é definida numa forma estável de composição bem definida. Se isso é verdade, a titulação deve ser **padronizada** (normalmente pela análise volumétrica) em relação ao composto que está disponível na forma pura e estável (i.e., o padrão primário).

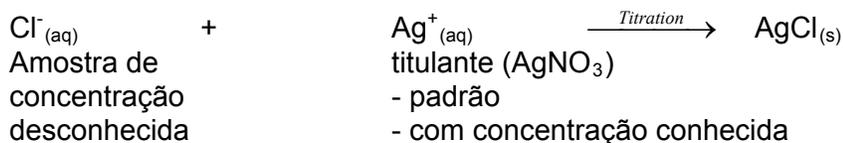
Note-se que medindo com precisão o volume do titulante que é adicionado (usando a bureta), a quantidade da amostra pode ser determinada.

Para uma análise titulométrica de sucesso, precisa-se seguir com rigidez o seguinte:

- A titulação deve ser padronizada ou deve ser estandardizada;
- A reacção deve proceder no sentido de se obter um ponto de equivalência definido;
- O ponto de equivalência deve ser fácil de detectar;

- O volume ou massa do titulante e da amostra devem ser conhecidos com precisão;
- A reacção deve proceder-se no sentido definido de química. Não deve haver nenhuma reacção complicada;
- A reacção deve ser quase completa no ponto de equivalência. Em outras palavras, o equilíbrio químico deve favorecer a formação de produtos;
- A velocidade da reacção deve ser bastante rápida para ser praticável.

Ilustração: na determinação de cloreto, 50 ml de uma solução 0.1M AgNO_3 são necessários para completar a reacção com 0.005 moles de cloreto presente na solução.



Equação Balanceada da reacção: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$. Aqui, 1 mole de iões Ag^+ reage estequiometricamente com 1 mole de iões Cl^- . Então, 50 ml (0.05L) de um padrão 0.10 M AgNO_3 que contém 0.005 moles (= 0.10 moles L^{-1} x 0.050 L) requer um número equivalente de moles dos iões.

Nota: quando a solução titulante é de composição e concentração conhecida, idealiza-se para se começar com o **material padrão primário**, um composto puro usado para preparar a **solução padrão** ou para standard. A **solução padrão** é aquela com concentração conhecida. A concentração da **solução padrão** é normalmente expressa em molaridade (mole/litro). O processo no qual a concentração da solução é determinada é designada **padronizada**. Por causa da disponibilidade de algumas substâncias conhecidas como **padrões primários**, em muitas situações a padronização a solução não é necessária. Padrões primários de soluções são analiticamente puros, e pela dissolução de uma quantidade conhecida de padrão primário num meio diluído, num volume definido, a solução de concentração conhecida prontamente preparada. Muitas soluções padrão são preparadas a partir de materiais que não são analiticamente puros e eles devem ser padronizados para um padrão primário satisfatório.

A seguir são apresentadas as exigências requeridas para um **padrão primário**:

- Alta pureza;
- Estável no ar e na solução: a composição não deve variar no ar a temperatura ambiente ou moderadamente alta;
- Não deve ser higroscópico;
- Não expensivo;
- Grande peso da fórmula: o equivalente grama deve ser maior para reduzir os efeitos de erro de peso menor;
- Prontamente solúveis em solventes nas condições dadas para a análise;
- Na titulação, não devem estar presentes produtos interferentes;
- O padrão primário deve ser incolor antes e depois da titulação para evitar interferência sobre os indicadores;
- Reagir rapidamente e estequiometricamente com a amostra analisada.

A seguir são apresentadas as exigências requeridas para uma ***solução de padrão primário***:

- Ter um elevado grau de estabilidade no solvente;
- Reagir rapidamente com a amostra analisada;
- Reagir completamente com a amostra analisada;
- Deve ser selectivo para a amostra analisada.

Os padrões primários geralmente mais usados são:

A. Padrão de Acidimetria.

Carbonato de Sódio (Na_2CO_3 , equivalente grama 53.00) e Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, equivalente grama 63.02)

B. Padrão de Alcalinidade.

Ácido sulfônico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, equivalente grama 97.098);
Hidrogenoftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_2\text{O}_4$, equivalente grama 204.22);
Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, equivalente grama 63.02).

Esse é o segundo material usado como um substituinte do satisfatório ***padrão primário***, o ***padrão secundário*** é frequentemente usado como um material secundário. Porém, a ***solução padrão*** sempre deve estar padronizada usando um padrão primário.

Exercício 1: *Discuta as seguintes condições analíticas: Solução padrão; Padrão primário; Solução padronizada; Padronização; Ponto final da titulação; Ponto de equivalência da titulação e erro de titulação.*

Resumo:

As exigências ou componentes básicas do método volumétrico são:

- (a) Uma solução padrão (i.e., titulante) de concentração conhecida que reage com a amostra em condições estequiométricas conhecidas (i.e., acid/base, precipitação, redox, complexação);
- (b) Um dispositivo para medir a massa ou volume da amostra (por exemplo, pipeta, cilindro graduado, balão volumétrico, balança analítica);
- (c) Um dispositivo para medir o volume do titulante adicionado (i.e., bureta);
- (d) Se a reação titulante-amostra não é suficientemente específica, um pré-tratamento para remover as interferências;
- (e) Meios através dos quais o ponto final pode ser determinado. Isso pode ser um indicador interno (por exemplo, fenolftaleína) ou um indicador externo (por exemplo, pH metro).

Instrumentos para análise titulométrica:

Os instrumentos mais comuns usados em determinações volumétricas são as pipetas, buretas, cilindro graduado, balão volumétrico. As medições seguras de volumes são

frequentemente feitas com ajuda de pipeta, bureta e balão volumétrico. O balão cônico ou volumétrico é preferencialmente usado na titulação porque ele tem uma boa “abertura” e isso minimiza a perda do titulante durante a titulação.

Classificação das reacções na análise volumétrica (titulometria) analysis

Qualquer tipo de reacção química em solução deve, teoricamente, ser usada para análises titulométricas. Porém, as reacções mais frequentemente usadas pertencem à duas categorias principais:

- (a) Aquelas nas quais não ocorre variação do estado de oxidação. Essas dependem da combinação de iões.
- (b) Reacções de Oxidação-redução: Aquelas que envolvem a variação dos estados de oxidação (i.e., há transferência de electrões).

Por conveniência, porém, esses dois tipos de reacções são posteriormente divididas em quatro principais classes:

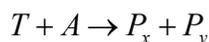
- (i) Reacções de neutralização ou acidimetria e alcalimetria: $HA + B = HB^+ + A^-$
- (ii) Reacções de Precipitação: $M(aq) + nL(aq) = ML_n(s)$
- (iii) Reacções de Oxidação-redução: $Ox + Red = Red' + ox'$
- (iv) Reacções de formação de Complexos: $M(aq) + nL(aq) = ML_n(aq)$

Nesta unidade, focalizar-se-ão as reacções de neutralização. As últimas duas serão abordadas nas próximas duas unidades deste módulo.

Teoria Geral da Titulação

Na determinação do que acontece durante o processo da titulação, algumas teorias sobre o equilíbrio químico (previamente coberto nesta unidade como também no módulo de Química Geral) são frequentemente usadas. Deve-se entender completamente que o que acontece durante uma experiência de titulação permite que a pessoa monte um aparelho de titulação e escolha sabiamente um indicador.

Considere a reacção de uma titulação hipotética ilustrada a seguir:



Onde T é o titulante (considerada como padrão), A é o titulado (considerado como a amostra desconhecida cuja concentração é desejada), e P_x e P_y são produtos.

Note que a extensão da anterior reacção hipotética é determinada pela magnitude da

constante de equilíbrio, $K_{eq} = \frac{[P_x][P_y]}{[T][A]}$

Suponha que C_t é a concentração do titulante que deve ser conhecida (na bureta) e C_A é a concentração da amostra desconhecida A no balão antes de qualquer titulante ser adicionado. Para o propósito da ilustração aqui, assumi-se que C_t e C_A são conhecidos.

Para entender o que ocorre num balão de titulação, deve-se considerar um único passo para incluir as quatro (4) regiões distintas a seguir descritas:

- **Região 1 – Estágio Inicial (i.e., antes da adição de qualquer titulante):** aqui, uma solução pura da amostra - A é posta num balão de titulação antes de qualquer volume do reagente ser adicionado. Neste ponto não existe nenhum titulante - T introduzido no balão, não há nenhum produto P_x ou P_y formado e a $[A]$ no balão de titulação é uma função de C_A .
- **Região 2 – Antes do ponto de equivalência (i.e., depois da adição do titulante mas antes do ponto de equivalência):** aqui, o volume do reagente adicionado à amostra não é suficiente para tornar a reacção completa (quando existe excesso da amostra). Assim, nesta região T se torna o reagente limitado e, conseqüentemente haverá muito pequena quantidade de T na solução (de facto $[T]$ no balão pode ser zero se a reacção fosse totalmente completa). Então, somente A, P_x e P_y estarão presentes em quantidades mensuráveis.
- **Região 3 – No ponto de equivalência:** nesta região, o reagente adicionado é a quantidade que é quimicamente equivalente à quantidade de substância que se pretende determinar (amostra). O ponto de equivalência é definido como o ponto no qual não haverá nem T nem A se a reacção for completa. Entretanto na realidade, existe frequentemente muito pouco T ou A presente e existe uma relação muito simples entre $[T]$ e $[A]$. Como é esperado, somente P_x e P_y estarão presentes em quantidades mensuráveis.
- **Região 4 – Depois do ponto de equivalência:** aqui, a quantidade do reagente adicionado é maior do que a quantidade da substância a ser determinada. Nesta região, A torna-se o reagente limitante, e então haverá muito pouco A (se qualquer, dependendo em que sentido a reacção ocorrerá completamente, na qual $[A] = 0$) na solução. Somente T, P_x , e P_y estão presentes em quantidades mensuráveis no balão de titulação.

Devido a tudo que foi acima mencionado, está claro que o método para determinação do que está claramente presente no balão de titulação durante a titulação depende da região considerada. Para demonstrar o que acontece e como a concentração de todas substâncias presentes variam durante o processo de titulação, titulação ácido/base será usado como exemplo da titulação no geral. Os tipos de titulações ácido/base que serão considerados nesta unidade são:

- Titulação de um ácido e uma base forte;
- Titulação de um ácido fraco e uma base forte;
- Titulação de um ácido forte e uma base fraca;
- Titulação de um ácido poliprótico fraco e uma base forte.

Note-se que o comportamento em cada uma das fases mencionadas acima é uma função do tipo de processo de titulação ácido – base. Esse comportamento é melhor descrito através da escala de pH como uma função de volume da base adicionada. Esta escala é conhecida como **curva de titulação**.

Agora examinar-se-á cada um dos tipos de titulação ácido/base mencionados acima.

Titulação de um Ácido e uma Base forte

A reacção entre HCl (aqui considerado como não conhecida) e NaOH (o titulante) será usada como exemplo. Como se discutiu anteriormente, ácidos fortes estão 100% dissociados em água (i.e., $H^+Cl^- + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$) e bases fortes estão 100% hidrolisadas (i.e., $Na^+OH^- + H_2O \rightarrow H_2O + OH^- + Na^+$). Então, a reacção entre HCl e NaOH pode ser expressa como:



Aqui, Na^+ e Cl^- são iões espectadores e não entram na reacção da titulação. Nesta reacção, Cl^- não é adicionado ao balão nem é consumido na reacção no decurso do processo de titulação. Assim, o número de moles de Cl^- permanecem constantes embora a sua concentração diminua por causa da diluição. (Lembre-se que o volume da solução no balão aumenta quando a titulação prossegue e o processo de diluição tem um efeito sobre a concentração.)

O

Se C_t é a concentração do titulante presente na bureta e o seu valor é fixo; C_A é a concentração da amostra desconhecida A no balão antes da titulação e também é um valor fixo, V_t é o volume do titulante adicionado ao balão de titulação; e V_A é o volume da amostra desconhecida inicialmente colocado no balão de titulação, então a concentração de Cl^- , $[Cl^-]$ que não depende da região da titulação dado por:

$$[Cl^-] = \frac{mol}{Volume} = \frac{C_A V_A}{(V_A + V_t)} \text{ and } pCl = -\log[Cl^-]$$

Na^+ é continuamente acrescentado ao balão de titulação no decurso do processo de titulação mas não reage. Consequentemente, a concentração de Na^+ , $[Na^+]$ irá aumentar continuamente e a sua concentração não dependerá da região da titulação e será dado por:

$$[Na^+] = \frac{mol}{Volume} = \frac{C_t V_t}{(V_A + V_t)} \text{ and } pNa = -\log[Na^+]$$

Quando a espécie H_3O^+ e OH^- são envolvidos na reacção de titulação, o cálculo de $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ no balão de titulação dependerá da região de titulação. Isso é o que se examina a seguir.

Suponha que C_a é a concentração do ácido forte que está presente no balão em qualquer ponto durante o processo de titulação, e C_b é a concentração da base forte actualmente presente no balão de titulação em qualquer ponto da titulação. Note-se que esse valores serão sempre diferentes de C_t e C_A .

Agora examinar-se-á o que acontece com a concentração de $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ em cada uma das regiões de titulação discutidas acima.

Região 1: Essa é simplesmente uma solução de um ácido forte presente no balão de titulação.

$$[H_3O^+] = C_a = C_A \text{ e } pH = -\log[H_3O^+] \text{ e } pOH = 14.00 - pH$$

Região 2: Como o titulado (base forte) é adicionado, algum ácido forte é consumido, mas nenhuma base forte ainda está presente. Assim, somente o ácido forte afecta o pH global da solução no balão de titulação.

Moles de ácido que restam = (moles inicial do ácido – moles da base adicionada)

$$C_a = \frac{\text{(moles of acid remaining)}}{\text{(total resultant volume)}} = \frac{(V_a C_a - V_t C_t)}{(V_a + V_t)}$$

$$[H^+] = C_a = \frac{(V_a C_a - V_t C_t)}{(V_a + V_t)} \quad \text{se } C_a \gg 2K_w^{1/2}$$

Região 3: Nesta região, não existe nenhum ácido ou base forte presente no balão de titulação. A solução simplesmente contém o sal, NaCl, o produto da reacção ácido-base. Quando nem Na^+ ou Cl^- afectam o pH da mistura da solução, o pH será semelhante a da água pura.

$$[H^+] = (K_w)^{1/2} \text{ ou } pH = 7.00$$

Região 4: Nesta região, todos os ácidos fortes estão exaustos e existe excesso de base forte presente. Então, o pH da mistura de solução é determinado pelo excesso da base forte presente.

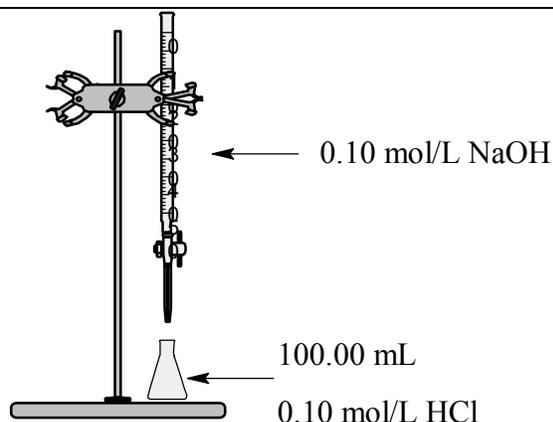
Moles da base presente = (moles total da base adicionada – moles iniciais do ácido presente no balão no início da titulação)

$$C_b = \frac{\text{(moles of base present)}}{\text{(total resultant volume)}} = \frac{(V_t C_t - V_a C_a)}{(V_a + V_t)}$$

$$[OH^-] = C_b = \frac{(V_t C_t - V_a C_a)}{(V_a + V_t)} \quad \text{se } C_b \gg 2K_w^{1/2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Exemplo: Considere a titulação de 100.0 mL de 0.100 mol/L de solução de HCl com 0.100 mol/L de solução padrão de NaOH.



Região 1: *Antes da adição do titulante.* Os 100.0 mL de solução contêm o ácido forte HCl e o volume total é 100 mL (0.100 L).

$$[\text{Na}^+] = 0.0 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.100 \text{ L})} = 0.100 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \mathbf{C_a} = \mathbf{C_A} = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.100 \text{ L})} = 0.100 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(0.100)} = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Região 2: *Depois da adição de 50.00 mL de NaOH.* A solução continuará a conter um ácido forte e o volume total será 150.0 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.0500 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1500 \text{ L})} = 0.0333 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1500 \text{ L})} = 0.0667 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \mathbf{C_a} = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.0500 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1500 \text{ L})} = 0.0333 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(0.0333)} = 3.00 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Região 3: *Depois da adição de 99.00 mL de NaOH.* A solução contém muito pouca quantidade do ácido forte e o volume total será 199.0 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.0990 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1990 \text{ L})} = 0.0498 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1990 \text{ L})} = 0.0502 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \mathbf{C_a} = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.0990 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1990 \text{ L})} = 5.03 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(5.03 \times 10^{-4})} = 1.99 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Região 3 Continuação: Depois da *adição de 99.90 mL de NaOH*. A solução contém ácido forte mais reduzido e o volume total será 199.90 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.0999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1999 \text{ L})} = 0.04998 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1999 \text{ L})} = 0.05003 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \mathbf{C_a} = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.0999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.1999 \text{ L})} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(5.00 \times 10^{-5})} = 1.999 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Região 3 Continuação: Depois da *adição de 99.99 mL de NaOH*. A solução contém o ácido forte mais reduzido e o volume total será 199.90 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.09999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.19999 \text{ L})} = 0.049998 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.19999 \text{ L})} = 0.050003 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \mathbf{C_a} = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.09999 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.19999 \text{ L})} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(5.00 \times 10^{-6})} = 2.00 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Região 3 Continuação: Depois da *adição de 100.00 mL de NaOH*. A solução não contém nem o ácido forte nem a base forte e o volume total será 200.00 mL.

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.200 \text{ L})} = 0.0500 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Região 4: Depois da *adição de 100.01 mL de NaOH*. A solução contém uma pequena quantidade de base forte e o volume total será 200.01 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.10001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.20001 \text{ L})} = 0.0500025 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.20001 \text{ L})} = 0.0499975 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_b = \frac{(0.10001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.20001 \text{ L})} = 4.99975 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(4.99975 \times 10^{-6})} = 2.00 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Região 4 Continuação: Depois da *adição de 100.10 mL de NaOH*. A solução contém uma pequena quantidade de base forte e o volume total será 200.10 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.1001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.2001 \text{ L})} = 0.050025 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.2001 \text{ L})} = 0.049975 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_b = \frac{(0.1001 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.2001 \text{ L})} = 4.9975 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(4.9975 \times 10^{-5})} = 2.001 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Região 4 Continuação: Depois da *adição de 110.00 mL de NaOH*. A solução contém mais base forte e o volume total será 210.00 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.110 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.210 \text{ L})} = 0.05238 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.210 \text{ L})} = 0.04762 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_b = \frac{(0.110 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.210 \text{ L})} = 4.762 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(4.762 \times 10^{-3})} = 2.1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Região 4 Continuação: Depois da *adição de 150.00 mL de NaOH*. A solução contém mais base forte e o volume total será 250.00 mL.

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.150 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.250 \text{ L})} = 0.06 \text{ mol/L}$$

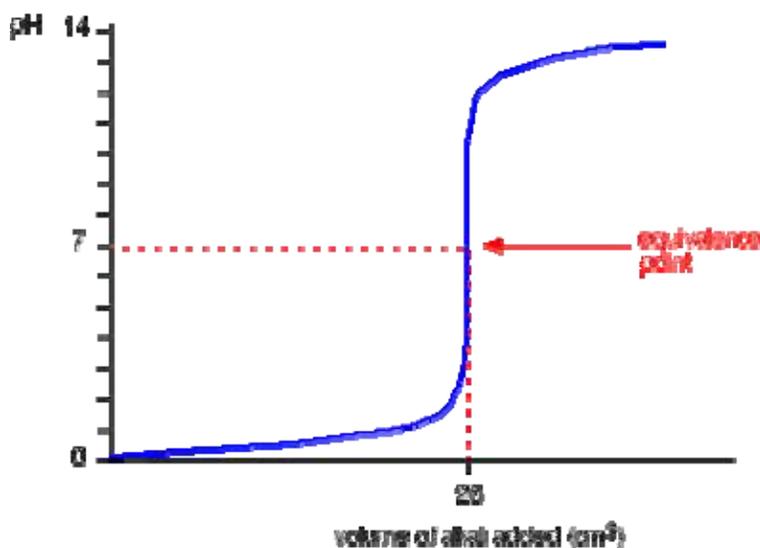
$$[\text{Cl}^-] = \frac{(0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.250 \text{ L})} = 0.04 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_b = \frac{(0.150 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L}) - (0.100 \text{ L})(0.100 \text{ mol/L})}{(0.250 \text{ L})} = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{(0.02)} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

O resultado de uma série de tais cálculos pode ser apresentado como um gráfico de pH em função do volume de NaOH para gerar o que é designado **curva de titulação**. Nessa representação, fica evidente que a concentração dos reagentes, mas não a dos produtos ou dos iões espectadores, passa exactamente por uma mudança no ponto de equivalência. É essa mudança que permite definir o ponto de equivalência. Então, o ponto de equivalência pode ser determinado, neste caso, pela monitorização tanto da concentração dos iões OH^- ou H^+ .

Uma curva de titulação típica para uma ácido forte em função da base forte é demonstrada na figura abaixo. (Aqui, olha-se para o ácido clorídrico e hidróxido de sódio como um exemplo típico de ácido forte e base forte; i.e., $\text{NaOH}_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$).



Está claro a partir da figura que o pH sobe em quantidades pequenas até se aproximar ao ponto de equivalência. Depois há uma real elevação.

Para que o estudante observe a geração da curva de titulação a partir dos cálculos como foi mostrado acima, ele é aconselhado a resolver o problema do exercício a seguir.

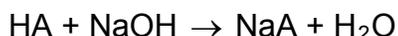
Exercício: Usando os cálculos anteriores, represente a curva de titulação correspondente para a titulação de 100.00 mL de solução de HCl 0.10 mol/L com 0.10 mol/L de solução padrão de NaOH.

Agora, considerando-se o caso da **titulação de ácido fraco com uma base forte** veja-se como é que este se compara com a de um **ácido forte e base forte** discutida acima.

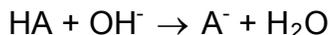
Titulação de um ácido fraco com uma base forte

À primeira vista, poderia parecer que a titulação de um ácido fraco/base forte fosse simplesmente parecido com a titulação de um ácido forte/base forte visto na secção precedente. Porém, existe uma diferença significativa que faz deste um caso mais complicado. Considerando que o produto da reacção da titulação e dos iões espectadores numa titulação ácido forte/base forte (como H_2O , Na^+ e Cl^-) não afecta o pH da solução no balão de titulação e assim pode ser negligenciado, o mesmo não se pode dizer da titulação de um ácido forte/base forte. De facto, quando um ácido fraco é titulado com uma base forte, um dos produtos é uma base fraca que afecta o pH em todas as regiões discutidas acima excepto na Região 1, e isso deve ser levado em conta.

A reacção da titulação que envolve um ácido fraco (HA) com uma base fraca como NaOH é frequentemente expressa como:



Que pode ser representada mais precisamente como:



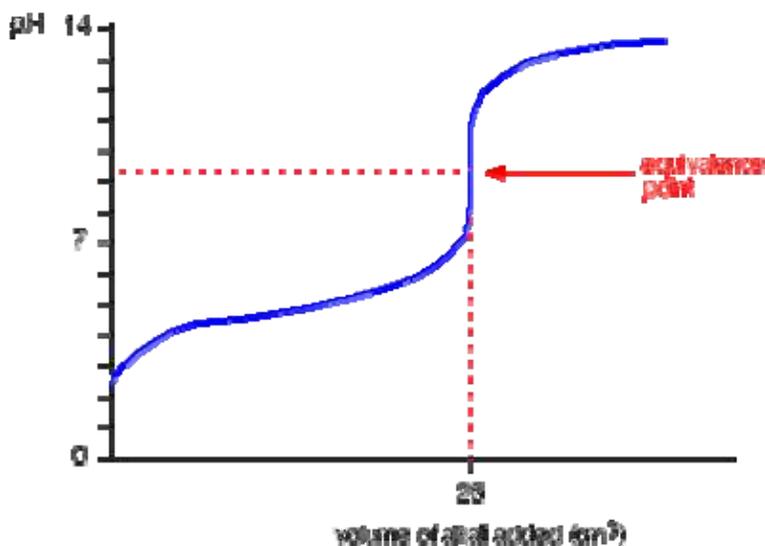
Com uma correspondente constante de equilíbrio expressa como:

$$K_{eq} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w}$$

Note-se que K_{eq} para a titulação de um ácido fraco com o K_a de cerca de 1.0×10^{-5} será somente 1.0×10^9 (i.e., $K_{eq} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{K_a}{10^{-14}}$), o valor que não é tanto maior como num ácido forte. Porém, este continua sendo considerado suficientemente maior para a reacção proceder-se completamente. De facto, como o valor de K_a do ácido fraco decresce, também ocorre com o valor de K_{eq} na titulação. Entao, se o ácido é muito fraco, ele não é facilmente titulado.

Uma curva típica da titulação para um ácido fraco e em função de uma base forte é apresentada na figura abaixo. (olhar-se-á para o ácido etanóico e

hidróxido de sódio como exemplo típico de uma titulação de um ácido fraco e de uma base forte; i.e., $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{NaOH}_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.



O início do gráfico mostra um crescimento relativamente rápido do pH mas isso reduz a velocidade como factor da existência de uma solução tampão de ácido etanóico e é produzido etanoato de sódio. Para além do ponto de equivalência (quando o hidróxido de sódio está em excesso) a curva é igual no entanto, HCl-NaOH termina como o gráfico previamente mostra.

Considerem-se as quatro regiões da titulação da mesma maneira para titulação de ácido forte/base forte. Aqui novamente, deve-se assumir que a concentração do ácido fraco C_A é desconhecida e que a concentração do titulante C_t , é a base forte.

Região 1: Antes da adição de qualquer base, a solução num fraco de titulação contém somente o ácido fraco, HA e que $C_a = C_A$. Para calcular a $[\text{H}^+]$, precisa-se usar a equação do ácido. Assim,

$$[\text{H}^+] = (K_a C_A)^{\frac{1}{2}}, \text{ i.e., } pH = -\log \sqrt{K_a C_A}$$

Região 2: Na adição de um titulante, a solução contém algum ácido não reagido, HA (quando o ácido não está a 100% dissociado) e alguma base conjugada, A^- , devido à reacção da titulação.

Enato, moles do ácido que restaram = moles iniciais do ácido - moles da base forte adicionada.

$$C_a = \frac{(\text{moles of acid remaining})}{\text{Total volume}} = \frac{(V_A C_A - V_t C_t)}{(V_A + V_t)}$$

Moles da base fraca formada = moles da base forte adicionado.

Então $C_B = \frac{V_t C_t}{(V_A + V_t)}$, onde C_B é a concentração da base fraca formada.

Para calcular a $[H^+]$, precisa-se usar uma equação simplificada para a mistura de um ácido fraco e sua base conjugada, i.e.,

$$[H^+] = \frac{K_a C_a}{C_B}, \text{ i.e., } pH = pK_a + \log \frac{C_B}{C_a}$$

Região 3: No ponto de equivalência, todos os ácidos fracos são completamente neutralizados pela base forte e somente a base fraca permanece. Não existe excesso de base forte presente. Quando a solução contém base fraca, o pH da solução no fraco não pode ser igual a 7.00 e deve ser maior que 7.00.

Moles da base fraca presente = moles da base forte adicionada.

$$C_B = \frac{V_t C_t}{(V_A + V_t)}$$

$[OH^-]$ pode ser calculada usando a equação simplificada de base fraca, i.e.,

$$[OH^-] = (K_b C_B)^{\frac{1}{2}}$$

Região 4: Depois do ponto de equivalência, tanto a base fraca A^- , e excesso da base forte, OH^- , estarão presentes.

moles da base fraca = moles iniciais de ácido fraco

$$\text{Concentração da base fraca, } C_w = \frac{V_A C_A}{(V_A + V_t)}$$

Moles da base forte presente = moles do titulante adicionado – moles iniciais do ácido fraco.

$$\text{Assim, a concentração da base forte, } C_s = \frac{(V_t C_t - V_A C_A)}{(V_A + V_t)}$$

O $[OH^-]$ pode ser calculado pelo uso da equação para a mistura de base fraca e base forte, i.e.,

$$[OH^-] = C_s$$

Exemplo: Considere a titulação de 50.0 mL de solução de ácido fraco butanóico ($pK_a = 4.98$, i.e., $K_a = 1.05 \times 10^{-5}$) de concentração 0.10 mol/L com 0.10 mol/L de solução padrão de NaOH. Por conveniência, deve-se calcular somente o pH da mistura da solução no balão de titulação.

Região 1: Antes da adição de NaOH, $C_A = 0.10$ mol/L.

$$[H^+] = (K_a C_A)^{\frac{1}{2}} = \{(1.05 \times 10^{-5})(0.10)\}^{\frac{1}{2}} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.02 \times 10^{-3}} = 9.77 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Região 2: Depois da adição de 20.0 mL de NaOH. O volume total do balão de titulação será de 70.0 mL e a solução é a uma mistura de ácido fraco e a base conjugada.

$$C_a = \frac{(\text{moles of acid remaining})}{\text{Total volume}} = \frac{(0.050L)(0.10 \text{ mol/L}) - (0.020L)(0.10 \text{ mol/L})}{(0.050L + 0.020L)} = 0.0429 \text{ mol/L}$$

$$C_B = \frac{(0.10 \text{ mol/L})(0.020L)}{0.070L} = 0.0286 \text{ mol/L CB}$$

Usando a equação simplificada para a mistura de um ácido fraco e sua base conjugada para $[H^+]$ e então pH,

$$[H^+] = \frac{K_a C_a}{C_B} = \frac{(1.05 \times 10^{-5})(0.0429)}{0.0286} = 1.57 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{and} \quad \text{pH} = -\log(1.57 \times 10^{-5}) =$$

4.80

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.57 \times 10^{-5}} = 6.37 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Região 3: Depois da adição de 50.0 mL de NaOH. O volume total no balão de titulação será 100.0 mL e a solução contém somente uma base fraca.

$$C_B = \frac{V_t C_t}{(V_A + V_t)} = \frac{(0.050L)(0.10 \text{ mol/L})}{0.10L} = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$K_b = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{K_a} = 9.55 \times 10^{-10}$$

Com uma equação simplificada para a base fraca

$$[OH^-] = (K_b C_B)^{\frac{1}{2}} = \{(9.55 \times 10^{-10})(0.050)\}^{\frac{1}{2}} = 6.91 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.91 \times 10^{-6}} = 1.45 \times 10^{-9} \text{ mol/L}, \quad \text{e} \quad \text{pH} = -\log(1.45 \times 10^{-9}) = 8.84$$

Região 4: Depois da adição de 60.0 mL de NaOH. O volume total no balão de titulação será de 110.0 mL e a solução contém tanto uma base fraca e forte.

$$\text{Concentração de base fraca, } C_w = \frac{V_A C_A}{(V_A + V_t)} = \frac{(0.050L)(0.10 \text{ mol/L})}{0.110L} = 0.0455 \text{ mol/L}$$

Concentração de base forte, $C_s =$

$$\frac{(V_t C_t - V_A C_A)}{(V_A + V_t)} = \frac{\{(0.060L)(0.10 \text{ mol/L}) - (0.050L)(0.10 \text{ mol/L})\}}{0.110L} = 0.00909 \text{ mol/L}$$

Usando a equação simplificada para a mistura de base fraca e forte,

$$[\text{OH}^-] = C_s = 0.00909 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.00909} = 1.10 \times 10^{-12} \text{ mol/L}, \text{ and } \text{pH} = -\log(1.10 \times 10^{-12}) = 11.96$$

Note-se que a curva de titulação completa pode ser representada quando se efectua uma série de cálculos adicionais semelhantes aos apresentados acima.

Exercício: Titulação de um ácido fraco e de uma base forte. Usando a informação proporcionada a seguir, represente a curva de titulação para 100.00 mL de 0.10 mol/L de solução de CH_3COOH com 0.10 mol/L de solução padrão NaOH. Sugestão: Considere os quatro passos dados acima.

Ilustração

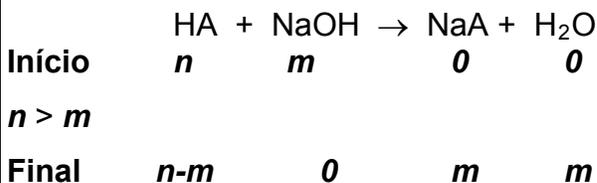
Cálculo de pH no primeiro passo:

Deixe n moles de **HA** (i.e., um ácido fraco monoprotico como CH_3COOH) estar disponível no balão de titulação. O pH é dependente da extensão de dissociação do ácido fraco. Se K_a de um ácido fraco é muito pequeno (i.e., $K_a < 1.0 \times 10^{-4}$), então é possível calcular o pH a partir da dissociação de um ácido fraco usando a relação:

$$\text{pH} = -\log[\sqrt{K_a[\text{Acid}]}$$

Antes do ponto de equivalência:

De novo, deixe n moles de **HA** estarem disponíveis no balão de titulação. Para essa solução deixe m moles de NaOH serem adicionados. Nesta titulação, “**Antes do Ponto de Equivalência**” significa $n > m$.



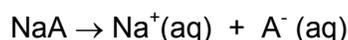
Questão! O que é deixado na solução do balão de titulação?

A solução deixada no balão contém excesso de ácido fraco numa quantidade de **(n-m) moles** e sal do ácido fraco numa quantidade equivalente a **m moles**. A solução é a solução tampão. Então, o pH da solução pode ser calculada usando a equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{Acid}]} = \text{pK}_a + \log \frac{\frac{m}{(V_{\text{Acid}} + V_{\text{base added}})}}{\frac{(n-m)}{(V_{\text{Acid}} + V_{\text{base added}})}} = \text{pK}_a + \log \frac{m}{(n-m)}$$

No ponto de equivalência:

O ácido é completamente neutralizado pela base adicionada. Consequentemente o pH é dependente da solução do sal. O sal resultante ou obtido é o sal do ácido fraco e base forte. Então, o anião, parte do sal irá se hidrolizar como se mostra a seguir.



$$\text{pH} = \frac{1}{2} \{ (\text{pK}_w + \text{pK}_a - \text{pC}_{\text{salt produced}}) \} = \frac{1}{2} \{ (\text{pK}_w + \text{pK}_a + \log(\frac{m}{V_{\text{acid}} + V_{\text{base}}})) \}$$

Depois do ponto de equivalência:

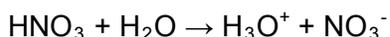
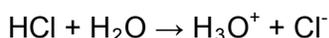
A quantidade de base forte adicionada é maior que a quantidade requerida para neutralizar o ácido. Consequentemente um excesso da quantidade da base forte permanecerá na solução. O pH pode ser calculado do excesso da base forte restante na solução usando a equação a seguir.

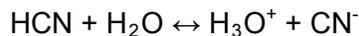
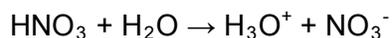
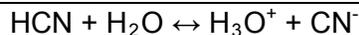
$$\text{pH} = \text{pK}_w + \log \left[\frac{(C_{\text{Base}} V_{\text{base added}}) - (C_{\text{Acid}} V_{\text{acid}})}{(V_{\text{acid}} + V_{\text{base added}})} \right]$$

Exercício: Titulação de um ácido fraco e de uma base forte. Represente a curva de titulação para a titulação de 75 mL de 0.12 mol/L CH₃COOH com 0.09 mol/L NH₃. K_a de CH₃COOH = 1.8×10^{-5} e K_b de NH₃ = 1.8×10^{-5} . Sugestão: Considere os quatro passos da titulação discutidos anteriormente.

Ácidos Polipróticos:

Na discussão inicial de reacções ácido-base, deparamo-nos com ácidos (por exemplo, HCl, HNO₃ e HCN) que contêm apenas um átomo de hidrogénio ionizável na molécula. Esse grupo de ácidos que contêm apenas um átomo de hidrogénio ionizável por molécula é conhecido como **ácidos monopróticos**. A reacção correspondente aos ácidos monopróticos acima mencionados com uma base como água é apresentada a seguir:





Porém, em geral os ácidos podem ser classificados tendo em conta o número de prótons presentes por molécula que pode ser apresentado na reacção. Os ácidos que podem transferir mais do que um próton para a base, é designado **ácido poliprótico**. **Ácidos dipróticos** contêm dois átomos de hidrogénio ionizáveis por molécula e a sua ionização ocorre em duas etapas. Exemplos de ácidos dipróticos incluem, H_2SO_4 , H_2S , H_2CO_3 , etc. Uma ilustração de duas etapas ionizáveis de H_2S é apresentada a seguir:



Cada uma das etapas acima é caracterizada por diferentes constantes de ionização do ácido. O passo da primeira ionização tem uma constante de ionização do ácido,

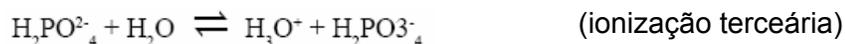
$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ enquanto a segunda ionização tem uma constante de ionização do

ácido, $K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$. Se $K_1 \approx K_2$, as duas etapas ocorrem simultaneamente e

ambas devem ser consideradas na resolução de qualquer problema que envolva o pH da solução do ácido. Se porém $K_1 \gg K_2$ (através, no mínimo, de um factor de 10^4), depois somente da reacção que envolve as espécies presentes precisa, ser considerado; então, isso faz a aplicação de equações monobásicas simples que foram tratadas previamente na unidade 2.

Das duas etapas acima, a primeira ionização ocorre sempre numa extensão maior do que a segunda ionização.

O **ácido triprótico** mais comum é o ácido fosfórico, certas vezes chamado ácido ortofosfórico (H_3PO_4) que se pode ionizar em solução através de três etapas como se mostra a seguir:

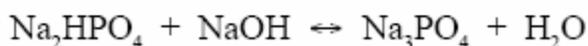
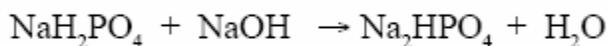


As constantes de ionização experimentalmente determinadas correspondentes ao ácido fosfórico (H_3PO_4) são: $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6.6 \times 10^{-8}$ e $K_3 = 1.0 \times 10^{-12}$. Assim, uma solução de ácido fosfórico normalmente incluirá uma mistura de três diferentes ácidos; H_3PO_4 , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} e as suas correspondentes bases conjugadas.

É importante notar que as constantes de ionização sucessivas para ácido geralmente têm valores extensamente diferentes, como se pode ver no caso do ácido fosfórico (i.e., $K_1 \gg K_2 \gg K_3$). Assim, como foi acima mencionado, no caso do ácido diprótico, não mais do que duas espécies sucessivas associadas à ionização particular do ácido poliprótico estão presentes em concentrações significativas a um pH particular. Consequentemente, o equilíbrio ou qualquer cálculo pode ser determinado por apenas uma, ou no máximo duas, constantes de ionização do ácido.

Titulação de Ácido Poliprótico Fraco com Base Forte

De acordo com as etapas da dissociação de ácidos fracos di- e polipróticos, as suas reacções de neutralização também estão em etapas. Por exemplo, na titulação de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) com uma base forte como NaOH, ocorrem as seguintes etapas de reacções:



A curva de titulação de H_3PO_4 -NaOH não apresenta um, mas sim três pontos de equivalência. O primeiro ponto de equivalência é alcançado depois que um mole de NaOH é adicionado por mole de H_3PO_4 ; o segundo depois da adição de dois moles de NaOH; e o terceiro depois da adição de três moles de NaOH.

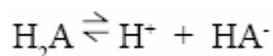
Exemplo: se 10.00 mL de solução de H_3PO_4 0.10 mol L⁻¹ é titulada, o primeiro ponto de equivalência é alcançado depois da adição de 10.00 mL, o segundo depois da adição

de 20.00 mL, e o terceiro depois da adição de 30.00 mL de solução de NaOH 0.10 mol L⁻¹.

Titulação de Ácido fraco Diprótico (H₂A) com NaOH

Para o ácido diprótico fraco representado por H₂A,

1. O pH no início da titulação é calculado a partir da ionização (dissociação) do primeiro próton, i.e.,



Se K_{a1} , a constante de dissociação do ácido ($= \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$), não é tão grande e a

quantidade de H₂A dissociado é ignorado quando comparado à concentração analítica do ácido, então,

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}[H_2A]}$$

Em certos casos a fórmula quadrática deve ser usada para resolver o pH (veja a secção da unidade 2).

2. O pH durante a titulação até o primeiro ponto de equivalência

Uma região tampão HA⁻/H₂A (uma região onde a solução é capaz de resistir variações no pH pela adição de uma base durante a titulação) é estabelecido que:

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]}\right)$$

3. No primeiro ponto de equivalência

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

4. Além do primeiro ponto de equivalência existe uma solução tampão A²⁻/HA⁻

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}\right)$$

5. No segundo ponto de equivalência o pH é determinado a partir da hidrólise de do sal A²⁻ (i.e., A²⁻ + H₂O ↔ HA⁻ + OH⁻), tal que,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}}[A^{2-}]}$$

6. Além do segundo ponto de equivalência

O pH será dependente da concentração do excesso da base forte adicionada (i.e., concentração do titulante).

Ilustração:

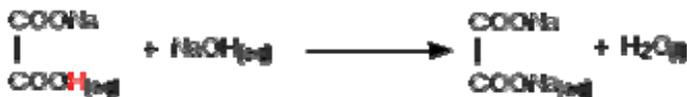
Considere a adição de uma solução de hidróxido de sódio para diluir ácido etanodióico (ácido oxálico). O ácido etanodióico é um ácido diprótico que significa que ele pode libertar dois 2 prótons (iões hidrogénio) para se tornar uma base. (Note-se que uma substância que pode libertar apenas um, como HCl, é conhecido como ácido monoprótico).



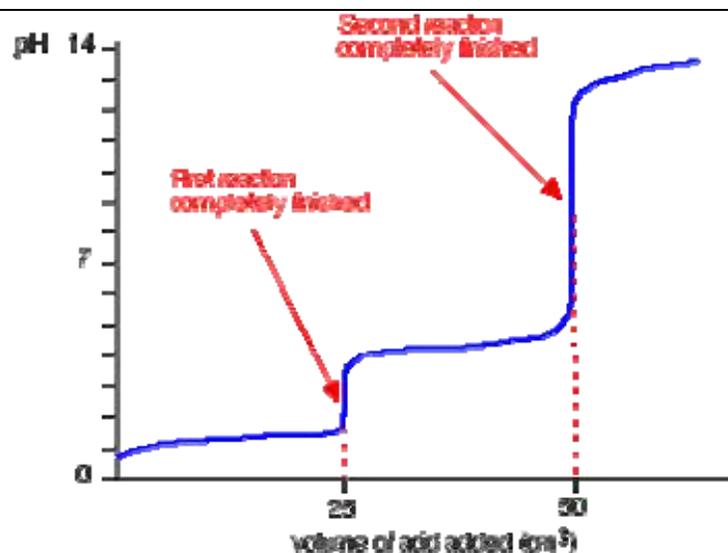
A reacção com NaOH ocorre em duas etapas porque um dos hidrogénios é facilmente removido do que o outro. As duas reacções sucessivas podem ser representadas como:



e



Ao adicionar a solução de NaOH no ácido etanóico, a curva de pH mostra o fim do ponto para ambas as reacções como mostra a figura a seguir.



A curva refere-se à reacção entre as soluções de NaOH e ao ácido etanodióico de igual concentrações.

Exercício 1. Represente a curva de titulação da titulação de 75 mL of 0.12 mol L^{-1} H_2CO_3 com 0.09 mol L^{-1} NaOH, dado que $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$. Sugestão: o estudante deve considerar as seis etapas de titulação mostradas acima para colectar os dados em ordem para representar a curva de titulação.

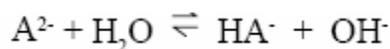
Exercício 2. Na titulação de um ácido triprótico, H_3A com NaOH onde $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$ e $K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$,

- Identifique a oitava etapa de titulação que precisa ser considerada na representação da correspondente curva de titulação.
- Derive as expressões para o pH em cada uma das oito etapas.

Titulação de um Anião de ácido fraco com um ácido forte, HA

Para a titulação do sal Na_2A :

- O pH no início da titulação é calculado a partir da hidrólise do sal A^{2-} i.e.,



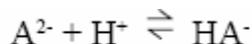
- Durante a titulação até o primeiro ponto de equivalência



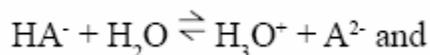
A mistura de soluções de H^+ e A^{2-} é a solução tampão e assim,

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

3. No primeiro ponto de equivalência:

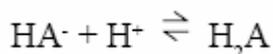


Tem-se HA^- na solução e pH surge da dissociação de HA^- , i.e.,



$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

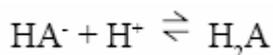
4. Além do primeiro ponto de equivalência:



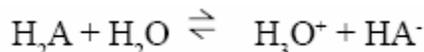
A solução da mistura resultante de H_2A e HA^- , conseqüentemente a solução tampão e assim,

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$$

5. No segundo ponto de equivalência:



Aqui, somente H_2A é que resta na solução e conseqüentemente o pH é dependente da dissociação de H_2A , e assim;



$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}[H_2A]}$$

6. Além do segundo ponto de equivalência:

A adição de excesso de ácido forte e o pH é determinado pela concentração de excesso de ácido forte.

Exercício: represente a curva de titulação de 75mL de 0.12 mol L⁻¹ CH₃COONa com 0.09 mol L⁻¹ HCl. K_a de CH₃COOH = 1.80 x 10⁻⁵. Sugestão: Considere as quatro etapas possíveis da titulação.

Exercício: represente a curva de titulação de 75mL de 0.12 mol L⁻¹ Na₂CO₃ com 0.09 mol L⁻¹ HCl. $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$. Sugestão: o estudante deve considerar

as seis possíveis etapas de titulação para colectar dados para representar a curva de titulação.

Tabela. Resumo de equações relevantes usadas para calcular o pH para diferentes titulações ácido-base.

pH de soluções em várias etapas calculadas por				
Tipo de Titulação ácido-base	Etapa Inicial	Depois do ponto de equivalência	No ponto de equivalência	Depois do ponto de equivalência
Ácido forte, HCl, com base forte, NaOH	$pH = -\log[HCl]$	$pH = -\log \left\{ \frac{([HCl]V_{HCl}) - ([B]V_{\beta added})}{(V_{HCl} + V_{\beta added})} \right\}$ pH para concentração de excesso HCl	pH=7 Para iões de sal que sofre hidrólise	$pH = -\log \left\{ \frac{([NaOH]V_{NaOH, added}) - ([HCl]V_{HCl})}{(V_{HCl} + V_{NaOH, added})} \right\}$ pH de concentração de excesso de base forte
Ácido fraco, HA com base forte, NaOH	$pH = -\log(\sqrt{K_a[HA]})$ pH para dissociação de ácido fraco	$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[HA]}$ A solução resultante é um ácido tampão.	$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a - p[salt_{produced}])$ pH de hidrólise de sal de ácido fraco e base forte	$pH = pK_w + \log \left\{ \frac{([NaOH]V_{NaOH}) - ([HA]V_{HA})}{(V_{NaOH} + V_{HA})} \right\}$ pH de excesso de base forte
Base forte, B com ácido forte, HCl	$pH = pK_w + \log$ pH para base fraca dissociada	$pH = pK_w - pK_b + \log$ A solução resultante é uma base tampão.	$pH = \frac{1}{2}(pK_w - pK_a +$ pH de hidrólise de sal de base fraca e ácido forte	$pH = -\log \left\{ \frac{([HCl]V_{HCl}) - ([B]V_{\beta added})}{(V_{HCl} + V_{\beta added})} \right\}$ pH de excesso de ácido forte

Indicadores Ácido-Base

Indicadores	Coloração ácido	Escala	Coloração Base
Metil Violeto	Amarelo	0.0 – 1.6	Azul
Verde Malaquita	Amarelo	0.2 – 1.8	Azul-esverdeado
Vermelho de Cresol	Vermelho	1.0 – 2.0	Amarelo
Azul de Timol	Vermelho	1.2 – 2.8	Amarelo
Benzopurpurina 4B	Violeta	1.2 – 3.8	Vermelho
Alaranjado IV	Vermelho	1.4 – 2.6	Amarelo
Floxina B	Incolor	2.1 – 4.1	Rosa
2,4-Dinitrofenol	Incolor	2.8 – 4.0	Amarelo
Amarelo de metil (em etanol)	Vermelho	2.9 – 4.0	Amarelo
Azul de bromofenol	Amarelo	3.0 – 4.6	Azul-violeta
Vermelho de Congo	Azul	3.1 – 4.9	Vermelho
Alaranjado de metil	Vermelho	3.2 – 4.4	Amarelo
Verde de bromocresol	Amarelo	4.0 – 5.6	Azul
Vermelho de alfa-Naftol	Vermelho	4.0 – 5.7	Amarelo
Vermelho de metil	Vermelho	4.8 - 6.0	Amarelo
Litmus (azolitmin)	Vermelho	5.0 - 7.0	Azul
Bromocresol púrpuro	Amarelo	5.2 - 6.8	Violeta
4-Nitrofenol	Incolor	5.4 - 6.6	Amarelo
Azul de bromotimol	Amarelo	6.0 - 7.6	Azul
Vermelho de fenol	Amarelo	6.4 - 8.0	Vermelho
Amarelo brilhante	Amarelo	6.6 - 7.9	Laranja
Vermelho de Cresol	Amarelo	7.0 - 8.0	Vermelho
Metacresol púrpuro	Amarelo	7.4 - 9.0	Violeta
2,6-Divenilidenedeciclohexanona	Amarelo	7.8 - 9.4	Vermelho
Azul de timol	Amarelo	8.0 - 9.6	Azul
Fenolftaleina	Incolor	8.3 - 10.0	Rosa escuro
Timolftaleina	Incolor	9.4 - 10.6	Azul
Amarelo de alizarina R	Amarelo	10.0 - 12.0	Vermelho
Verde de malaquita hidroclicóric	Verde-azulado	10.2 - 12.5	Incolor
Azul de metil	Azul	10.6 - 13.4	Violeta
Indigosulfonato de sodio	blue	11.4 - 13.0	Amarelo
Alaranjado G	Amarelo	11.5 - 14.0	Rosa
2,4,6-Trinitrotolueno	Incolor	11.7 - 12.8	Laranja
1,3,5-Trinitrobenzeno	Incolor	12.0 - 14.0	Laranja

Exemplo: Na titulação de 30.0 mL de 0.10 M HF com 0.20 M KOH, o pH da mistura da solução depois da adição de 10.0, 15.0 e 20.0 mL de base forte é

M

3.76, 8.14 e 12.30, respectivamente. Se vermelho de fenol (com valor de pK , 7.5 e sua coloração no meio ácido é amarela e no meio básico é vermelha) for usado como indicador para a reacção da titulação, qual será a cor do indicador a 10, 15 e 20 mL de KOH adicionado?

Solução:

A 10 mL, o pH é 3.76. Este é um meio muito ácido; a coloração será amarela.

A 15 mL, o pH é 8.14. Este meio é apenas de pK , assim ele será amarelo. Provavelmente com coloração vermelha-alaranjado.

A 20 mL, o pH é 12.30. Este meio é muito básico; e conseqüentemente a coloração será vermelha.

Quando ela muda de cor no ponto de equivalência (ele não precisa ser exacto), este será um indicador razoavel.

Exercício: Referente ao exemplo anterior. O indicador alaranjado de metil tem um pK de cerca de 3.5. Ele é vermelho na sua forma ácida e amarelo na sua forma básica. Qual é a cor que o indicador terá quando se adiciona 10, 15 e 20mL de KOH? Será este um bom indicador para a titulação?

Actividade de Aprendizagem número 3

Título da Actividade de Aprendizagem: **Reacções Redox e Titulação**

Objectivos Específicos de Aprendizagem:

- Definir oxidação, redução, agente oxidante e agente redutor;
- Definir estado de oxidação e número de oxidação;
- Adquirir conhecimentos sobre as regras dos estados de oxidação e indicar os números de oxidação para átomos em moléculas e iões;
- Identificar uma reacção redox através da indicação dos números de oxidação de cada elemento;
- Escrever as semi equações de oxidação e redução duma reacção redox;
- Distinguir reacções redox de reacções não redox;
- Escrever as equações balanceadas de Oxidação/Redução;
- Aplicar a equação de Nernst em todas as direcções para determinar as quantidades perdidas;
- Descrever e discutir Titulação Redox;
- Realizar titulações redox e cálculos associados.

Resumo da actividade de Aprendizagem número 3:

Reacções químicas nas quais há transferência de electrões de uma substância para outra são conhecidas como reacções de oxidação-redução ou **reacções redox**. Nesta unidade considerar-se-á a classe de reacções chamadas **oxidação-redução**, ou redox e examinar-se-á o processo de oxidação-redução e serão usados os conceitos de estados e números de oxidação não somente para identificar as reacções redox mas também para observar a transferência de electrões numa reacção química. A secção introdutória desta unidade explica os princípios fundamentais das células galvânicas, da termodinâmica das reacções electroquímicas. Algumas aplicações de conceitos de equilíbrio redox na explicação da titulação redox como uma técnica para a análise química volumétrica também são discutidas.

Conceitos-chave:

Equação de Nernst: relata os potenciais electroquímicos para as concentrações dos reagentes e produtos que participam na reacção redox.

Oxidação: o processo no qual o composto perde ou ganha electrões. Isso corresponde a um aumento do *número de oxidação*.

Agente Oxidante: espécie que causa a *oxidação*. Um **agente oxidante** aceita electrões de uma espécie que lhe oxida, então um agente oxidante sempre é *reduzido*.

Número de oxidação: este é usado para indicar o número de electrões transferidos. *Números de oxidação são usados* para compostos iónicos como também para os moleculares. *Números de oxidação* são escritos em cada átomo.

Reacção de oxidação: refere-se à semi-reacção que envolve perda de electrões.

Reacção Redox são as reacções de oxidação-redução que envolvem transferência de electrões. Como ocorre a transferência de electrões, as substâncias sofrem mudança no seu *número de oxidação*.

Redução: o processo no qual um composto ganha ou aparenta ganhar electrões. Este corresponde ao decréscimo do *número de oxidação*.

Reacção de redução: é a semi-reacção que envolve ganho de electrões.

Agente Redutor: espécie que causa *redução*. Um agente redutor doa electrões para a espécie que é reduzida, então, um **agente redutor** é sempre *oxidado*.

Introdução a actividade número 3:

Reacções ou processos de oxidação-redução (redox) são muito comuns em toda a parte do mundo. Esses processos ou reacções variam da queima de combustíveis fósseis até a acção do poder oxidante de hipoclorito de sódio, o ingrediente activo

usado para limpeza nas residências. É muito provável que todos já se tenham deparado, no mínimo uma ou mais vezes, com processos ou características que são de processos redox. É muito provável que se vejam muitos exemplos de corrosão como o enferrujamento do ferro, mancha em talheres e esverdeamento de cobre ou desaparecimento do metal na superfície do material. Todas essas mudanças que se observam na maioria dos dias sem se pensar na sua origem ou natureza química são exemplos de processos que resultam de reações redox. A maioria dos elementos metálicos e ametais que têm importantes aplicações no mundo moderno, são obtidos dos seus minérios por processos ou reações de oxidação ou redução. Todos esses exemplos são algumas das consequências de reações de oxidação-redução. Essas são as reações que basicamente envolvem transferência de elétrons. A análise oxidação-redução foi usada desde os tempos passados como um método alternativo de análise de materiais que têm múltiplos estados de oxidação. Esta unidade, particularmente, ajudará a unir aquilo que acontece ao nível submicroscópico aos eventos macroscópicos na eletroquímica em estudo.

Lista de outras Leituras obrigatórias:

O texto que contém informações vitais sobre a Equação de Nernst, o significado da equação e as aplicações analíticas nas análises quantitativas de íons metálicos em solução (Leitura número 24);

O texto sobre “Equilíbrio Redox na água Natural” (Leitura número 25);

O texto com sub-seções contendo problemas simples relacionados ao equilíbrio químico, reações de oxidação-redução (Leitura número 13);

Balanceamento de equações Redox através do uso de Semi-reações balanceadas de Equações Redox (Leitura número 26);

Escala de números de Oxidação (Leitura número 27);

Reações em soluções Aquosas (Leitura número 28);

Acerto redox (Leitura número 29).

Lista de recursos relevantes:

Lista de Conexões relevantes e úteis:

<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/redoxmenu.html#top>

<http://www.chemguide.co.uk/physical/redoxeqia/combinations.html#top>

<http://www.voyager.dvc.edu/~lborowski/chem120index/Redox/RedoxIndex.htm>

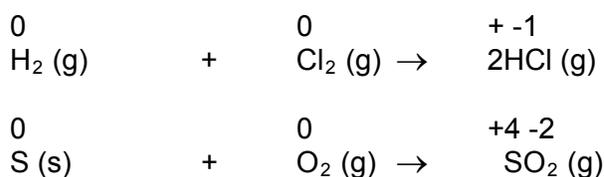
Descrição Detalhada da actividade número 3:

Reacções (Redução–Oxidação) Redox

Introdução: Reacções químicas que envolvem variações de electrões entre dois ou mais átomos ou moléculas. A espécie envolvida troca electrões mudando a carga de ambos os átomos da espécie. Essa mudança da carga do átomo (mudança no número de oxidação no átomo) por meio de troca de electrões é definida como reacção de **Redução-Oxidação (Redox)**. Normalmente os químicos usam os termos agentes oxidantes e redutores para descrever os reagentes numa reacção redox. Porque a oxidação é o processo de perda de electrões, um **agente oxidante** é definido simplesmente como uma *substância que causa a perda de electrões noutra substância numa reacção química*. Assim, um **agente oxidação** ganha electrões e **número de oxidação** (um número positivo ou negativo que representa o estado de oxidação e um átomo como está definido a seguir) assim diminui. **Redução**, por outro lado, é o processo de ganho de electrões e então um **agente redutor** é uma *substância que pode fazer com que outra substância ganhe electrões*. Então, o agente redutor perde electrões e o seu **número de oxidação** diminui. Então, como o agente redutor reduz outro reagente se auto-oxida. Reciprocamente, como um agente oxidante oxida outro reagente, ele se auto-reduz.

Para mater rastos de electrões na reacção redox, ele é usado para indicar **números de oxidação** para os reagentes e produtos. O **número de oxidação** de um átomo, também se chama **estado de oxidação**, significando que o *número de cargas do átomo terá na molécula (ou um composto iónico) se os electrões forem transferidos completamente*.

Por exemplo, pode-se escrever a equação para a formação de HCl e SO₂ como se mostra:



Os números dos símbolos dos elementos acima são os **números de oxidação**. Em ambas as equações mostram, não existem cargas nos átomos em moléculas reagentes. Assim, o número de oxidação é zero. Para os produtos moleculares, porém, é assumido que a transferência completa de electrões ocorre e, o átomo ganha ou perde electrões. O número de oxidação reflecte o número de electrões “transferidos”.

Número de oxidação: permite identificar os elementos que são oxidados e reduzidos à primeira vista. Os elementos que mostram um aumento no número de oxidação – hidrogénio e enxofre nos exemplos precedentes – são oxidados. Cloro e oxigénio são reduzidos, assim os seus números de oxidação mostram o decréscimo do seu valor inicial. Note-se que a soma do número de oxidação de H e Cl no HCl (+1 e -1) é zero. Igualmente, se se somarem as cargas no S (+4) e dois átomos de O [2 x (-2)], o total será zero. A razão é que as moléculas de HCl e SO₂ são neutras, assim as cargas devem cancelar-se.

As seguintes regras são usadas pelo químico para indicar o número de oxidação:

1. Nos elementos livres (i.e., no estado não combinado), cada átomo tem um número de oxidação igual a zero. Assim cada átomo em H_2 , Br_2 , Na, K, O_2 e P_4 tem o mesmo número de oxidação: zero.
2. Para iões compostos por apenas um átomo (i.e., iões monoatômicos) o número de oxidação é igual à carga do ião. Assim o ião Li^+ tem o número de oxidação igual a +1, ião Ba^{2+} , +2; ião Fe^{3+} , +3; ião I^- , -1; ião O^{2-} , -2; etc. Todos metais alcalinos têm um número de oxidação igual a +1 e todos metais alcalinos terrosos têm um número de oxidação igual a +2 em seus compostos. Alumínio tem um número de oxidação igual a +3 em todos seus compostos.
3. O número de oxidação de oxigénio na maioria dos compostos (por exemplo, MgO e H_2O) é -2, mas no Peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ião peróxido (O_2^{2-}), é -1.
4. O número de oxidação de hidrogénio é +1, excepto quando ele se liga aos metais em compostos binários. Nestes casos (por exemplo, LiH , NaH , CaH_2), o seu número de oxidação é -1.
5. Flúor tem o número de oxidação igual a -1 em todos seus compostos. Outros halogéneos (Cl, Br e I) têm um número de oxidação negativo quando eles ocorrem como iões haletos em seus compostos. Quando combinados com oxigénio – por exemplo, em oxácidos e oxoaniões – eles têm número de oxidação positivo.
6. Em moléculas neutras, a soma dos números de oxidação de todos os átomos deve ser zero. Em iões poliatômicos, a soma dos números de oxidação de todos os elementos no ião deve ser igual à carga do ião. Por exemplo, no ião amónio, NH_4^+ , o número de oxidação de N é -3 e de H é +1. A soma dos números de oxidação é $-3 + 4(+1) = +1$, que é igual à carga do ião.
7. O número de oxidação não precisa ser necessariamente inteiro. Por exemplo, o número de oxidação de O nos iões superóxidos, O_2^- , é -1/2.

Exemplo: usando as regras acima, indique os números de oxidação de todos os elementos nos seguintes compostos e iões: (a) Li_2O , (b) HNO_3 , (c) $Cr_2O_7^{2-}$

Solução:

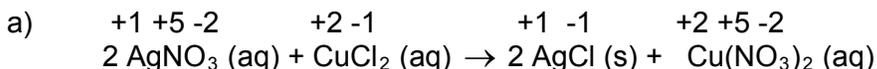
- (a) Pela regra 2, vê-se que o lítio tem número de oxidação +1 (Li^+) e o número de oxidação do oxigénio é -2 (O^{2-}).
- (b) HNO_3 possui em solução os iões H^+ e NO_3^- . A partir da regra 4 vê -se que H tem um número de oxidação igual a +1. Assim, o outro grupo (ião nitrato) deve ter um número de oxidação líquido -1. O oxigénio tem um número de oxidação igual a -2, e se se usar x para representar o número de oxidação de nitrogénio, o ião nitrato pode ser escrito: $[N^{(x)} O_3^{(2-)}]^-$ de modo que $x + 3(-2) = -1$ ou $x = +5$
- (c) A partir da regra 6, vê-se que a soma dos números de oxidação no ião dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, deve ser -2. Sabe-se que o número de oxidação de O é -2, assim o que resta é determinar o número de oxidação de Cr, que se pode chamar y. O ião dicromato pode ser escrito: $[Cr_2^{(y)} O_7^{(2-)}]^{2-}$ de modo que $2(y) + 7(-2) = -2$ ou $y = +6$.

Exercício 1. Indique o número de oxidação para todos os elementos nos seguintes aniões (a) NO_3^- , (b) MnO_4^- (c) $SbCl_5$

Questão?: como é que se identifica uma reacção redox a partir de uma reacção onde há variação do ião? Como é que se pode saber que está a ocorrer uma transferência de electrões?

Resposta: a transferência de electrões é manifestada pela mudança do número de oxidação ou estado de oxidação. Sabe-se que a transferência de electrões ocorre quando o número de oxidação de um elemento muda.

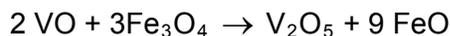
Exemplo: (O número escrito por cima do símbolo são os estados de oxidação correspondentes)



Qual das duas reacções é uma reacção redox? Explique!

Solução: (b) é uma reacção redox porque a reacção envolve transferência de electrão. Note-se que o estado de oxidação de Cu passou de zero para +2, enquanto de Ag mudou de +1 para zero. Ag^+ é o agente oxidante (ele ganha um electrão) enquanto Cu é o agente redutor (ele perde dois electrões).

Exercício 1: Qual é o agente redutor na seguinte reacção?



Balanceamento de Reacções Redox

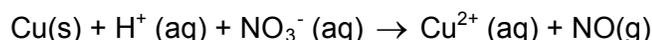
As regras para o balanceamento de semi-reacções são as mesmas que as de reacções ordinárias; que é, o número de átomos de cada elemento como as cargas que em ambos os lados da equação deve ser igual.

A seguir estão os passos para o balanceamento de reacções Redox:

1. Identificar as espécies que são oxidadas e as que são reduzidas.
2. Escrever as semi-reacções de oxidação e redução. Para cada semi-reacção:
 - (a) Balancear todos os elementos excepto o O e H;
 - (b) Balancear o número de electrões ganhos e perdidos;
 - (c) Balancear as cargas adicionando H^+ (meio ácido) ou OH^- (meio básico);
 - (d) Balancear o O e o H pela adição de H_2O .

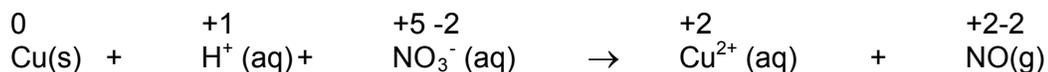
Estratégias para o balanceamento de reacções redox em soluções ácidas:

Exemplo 1: balancear a equação da reacção entre ácido nítrico diluído e metal cobre que conduz à produção de iões de cobre e de gás monóxido de nitrogénio, NO, como a seguir se mostra:



Solução:

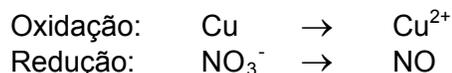
Passo 1: Determine o estado de oxidação para todos os átomos na seguinte equação.



Mudanças nos estados de Oxidação:

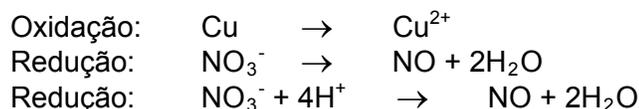


Passo 2: Escrever as semi-reacções.

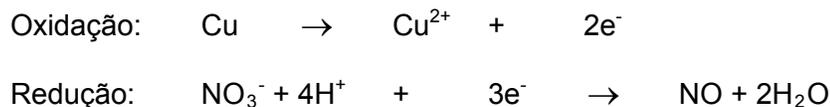


Passo 3: Balancear cada uma das semi-reacções “atomicamente”.

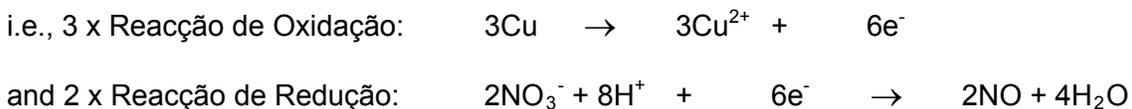
- Considere todos os átomos com excepção de H e O (use qualquer espécie que aparece na equação equilibrada no passo 1);
- Balancear átomos de O adicionando H₂O;
- Balancear os átomos de H adicionando H⁺.



Passo 4: Balancear as cargas eléctricas pela adição de electrões (os electrões devem aparecer no lado direito da semi-reacção e no lado esquerdo da semi-reacção de redução).



Passo 5: Torne igual o número de electrões em ambos os lados da semi-reacção a partir do menor múltiplo comum como se prepara a soma das duas semi-reacções.



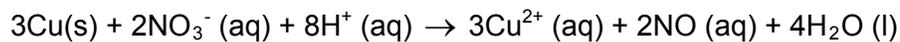
Passo 6: Agora combine as duas semi-reacções.



Passo 7: Simplifique o resultado.



Passo 8: Indique os estados de cada uma das espécies para obter a equação iónica balanceada.



Estratégia para o balanceamento de reacções redox em soluções básicas:
(Primeiro balanceie a reacção como se estivesse em meio ácido - use H⁺ para balancear os átomos de hidrogénio)

Exemplo 2: balancear a equação $\text{NO}_3^- + \text{Al} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Al(OH)}_4^-$ em meio básico.

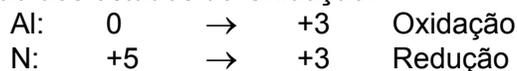
Solução:

Passo 1: escreva a equação e determine os estados de oxidação para cada átomo.

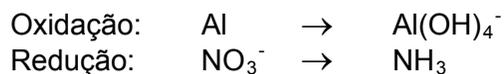


Al é oxidado. Seu número de oxidação varia de 0 a +3
 N no NO_3^- é reduzido. Seu número de oxidação varia de +5 a +3

Varição dos estados de Oxidação:



Passo 2: escreva as semi-reacções.

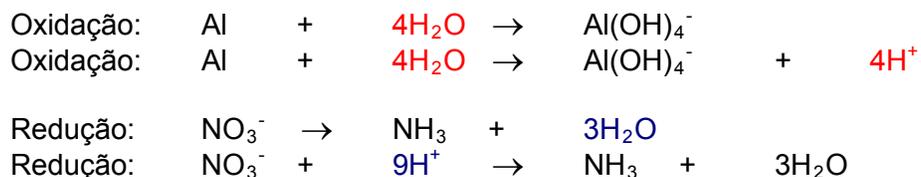


Passo 3: balancear cada uma das semi-reacções “atomicamente”.

NOTA: em soluções básicas, nenhum H^+ está disponível para balancear H. Consequentemente faz-se de conta que a solução é ácida e leva-se a cabo uma reacção de neutralização no fim.

Como era o caso da solução ácida acima,

- Consideramo-se todos átomos excepto H e O (use qualquer uma das espécies que aparece na equação do passo 1);
- Balancear os átomos de O adicionando H_2O ;
- Balancear os átomos de H adicionando H^+ .



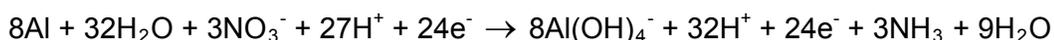
Passo 4: balancear as cargas eléctricas adicionando electrões (electrões devem aparecer do lado direito da semi-reacção de oxidação e do esquerdo da semi-reacção de redução).



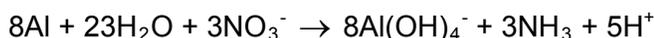
Passo 5: igualar o número de electrões em ambos os lados das semi-reacções encontrando o menor múltiplo comum como se fez na soma das semi-reacções.



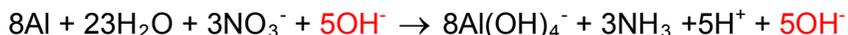
Passo 6: combinar as duas semi-reacções.



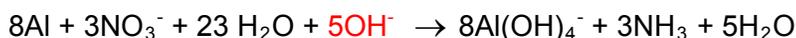
Passo 7: simplificar o resultado.



Passo 7b: mudar a solução básica adicionando OH^- em ambos os lados.



Procedimento da Neutralização: combinar o H^+ e OH^- para formar H_2O .



Simplificar: (cancelam-se as moléculas de H_2O em cada lado)

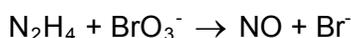


Passo 8: indicar os estados de cada espécie.



Esta é a equação iónica totalmente balanceada.

Exemplo 2: balancear a seguinte reacção que ocorre no meio básico. Escreva a equação completa e balanceada das semi-reacções de oxidação e redução e a equação iónica.



Solução:

Passo 1: verificar os números de oxidação para determinar qual é reduzida e qual é oxidada.

Bromo vai de +5 em BrO_3^- para -1 em Br^- . Assim BrO_3^- é reduzido.

Nitrogénio vai de -2 em N_2H_4 para +2 em NO . Consequentemente N_2H_4 é oxidado.

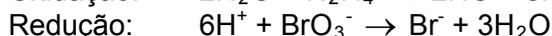
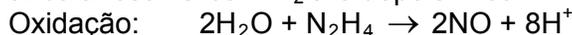
As semi-reações não balanceadas são:



Passo 2: balancear todos os átomos exceptuando H e O:



Passo 3: balancear O com H_2O e depois H com H^+ .



(agora os átomos estão balanceados mas as cargas não)

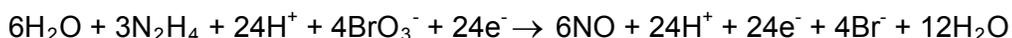
Passo 4: balancear as cargas com os electrões.



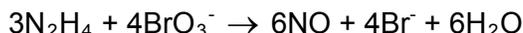
Passo 5: igualar o número de electrões em ambos os lados das semi-reações encontrando o menor múltiplo comum como se fez na soma das semi-reações.



Passo 6: combinar as duas semi-reações.



Passo 7: simplificar o resultado.

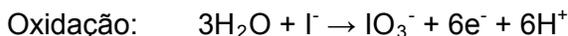


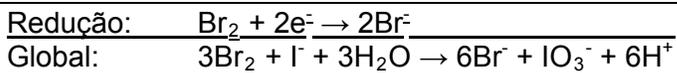
Passo 8: indicar os estados de cada espécie



Esta é a equação iónica totalmente balanceada.

Exercício 1: balancear a equação: $\text{I}^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{Br}^-$ em meio ácido.





Titulação Redox

Titulação Redox é uma titulação na qual a reacção entre a amostra e o titulante é uma reacção de oxidação/redução. Como titulação ácido-base, a titulação redox normalmente requer um indicador que mostra claramente a mudança da coloração. Na presença de grandes quantidades de agente redutor, a coloração do indicador é característica da sua forma reduzida. O indicador normalmente assume a coloração da sua forma oxidada quando está perante um oxidante médio. No ponto de equivalência ou próximo dele, acontece uma mudança afinada da cor do indicador, pois ele muda de uma forma para outra, assim o **ponto de equivalência** pode ser prontamente identificado.

Considerando que todas titulações redox envolvem um fluxo de electrões, todas as titulações redox podem ser monitoradas olhando para o potencial eléctrico da solução. Tudo o que é necessário para monitorar o potencial da solução é um eléctrodo de referência e um eléctrodo inerte. Os detalhes do funcionamento destes não serão cobertos nesta unidade. Não obstante, é a expressão relevante que utiliza o potencial electroquímico experimentalmente mensurável, e sendo uma função de titulação volumétrica, será discutida posteriormente.

Os métodos Titulométricos que se baseiam no uso de princípios de reacções redox foram amplamente usados na determinação de metais que possuem dois **estados de oxidação** bem definidos. O processo de análise envolve frequentemente:

- (i) Conversão de todos os iões metálicos para serem analisados (amostra) para um estado de oxidação elevado através do uso de um agente oxidante como peróxido de sódio e bismutato de sódio, ou
- (ii) Conversão de todos os iões metálicos da amostra para um estado de oxidação baixo através do uso de agentes redutores como dióxido de enxofre ou bisulfito de sódio.

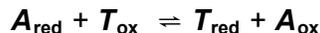
Em ambas situações, é necessário um excesso de reagentes que posteriormente é destruído ou removido antes da amostra ser titulada.

Existem outras formas de realizar as experiências de redução quantitativa mas estas estão fora da extensão desta unidade e não serão aqui tratadas.

Curvas de Titulações Redox

Para avaliar uma titulação redox deve-se conhecer a forma da sua curva de titulação. Numa titulação ácido-base (veja a unidade anterior) ou titulação complexométrica (veja a unidade 4), a curva de titulação mostra a variação da concentração de iões hidrónios, H_3O^+ (como pH) ou M^{n+} (como pM), como uma função do volume do titulante. Para a *titulação redox*, é conveniente monitorar o potencial electroquímico. A **equação de Nernst**, que relaciona potencialmente o electroquímico e a concentração dos reagentes e produtos participantes na reacção redox é consequentemente usada na determinação

da concentração da amostra. Considere, por exemplo, uma titulação na qual a amostra num estado reduzido, A_{red} , é titulada com um titulante com estado oxidado, T_{ox} . A reacção de titulação pode então ser expressa como:



O potencial electroquímico correspondente para a reacção, E_{rxn} , é a diferença entre os potenciais para a redução e oxidação semi-reacção; i.e.,

$$E_{rxn} = E_{T_{ox}/T_{red}} - E_{A_{ox}/A_{red}}$$

Durante o processo de titulação, em cada adição do titulante, a reacção entre a amostra e o titulante alcança o estado de equilíbrio. Nestas condições de equilíbrio, o potencial electroquímico da reacção, E_{rxn} , se torna zero, e

$$E_{T_{ox}/T_{red}} = E_{A_{ox}/A_{red}}$$

Isso é verdade desde que o sistema redox que se está a titular esteja em equilíbrio e consequentemente o potencial dos dois pares sejam iguais. Assim, o potencial da mistura de reagente pode ser encontrado pelo cálculo do potencial electroquímico. E para qualquer um dos pares redox.

Consequentemente, o potencial electroquímico para qualquer semi-equação pode ser usados para monitorar o progresso da titulação.

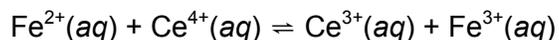
É importante notar que antes do ponto de equivalência é alcançado durante o decurso do processo da titulação, a mistura resultante consiste em quantidades apreciáveis de formas oxidadas (A_{ox}) e reduzidas (A_{red}) da amostra, mais algum titulante que não reagiu. Então, o potencial é melhor calculado pelo uso da **equação de Nernst** para a semi-reacção. Contudo, $E^\circ_{A_{ox}/A_{red}}$ é o potencial padrão para a semi-reacção da amostra, a matriz depende do **potencial formal**, o potencial da reacção redox para um conjunto específico de condições, como pH e composição iónica, é usada em cada caso.

Depois do **ponto de equivalência**, o potencial electroquímico também é calculado usando a **equação de Nernst** para as semi-reacções do titulante, como quantidades significantes das suas formas oxidadas e reduzidas presentes na solução.

Existem somente três equações necessárias quando se trabalha com curvas de titulações Redox. Uma equação é aplicada para se obter a curva de titulação até o ponto de equivalência, uma segunda para se obter E no ponto de equivalência, e a terceira (que se parece com a primeira) é usada depois do ponto de equivalência.

Ilustração sobre o Cálculo da Curva de Titulação Redox

Exemplo: calcular-se-á a curva de titulação para a titulação de 50.0 mL de 0.100 mol/L Fe^{2+} com 0.100 mol/L Ce^{4+} numa matriz de 1 mol/L $HClO_4$. A reacção neste caso é



A constante de equilíbrio para essa reacção é muito grande (é aproximadamente igual a 6×10^{15}), assim assumi-se que a amostra e o titulante reagem completamente.

A primeira tarefa no cálculo da curva de titulação é calcular o volume de Ce^{4+} necessário para alcançar o ponto de equivalência. A partir da estequiometria da reacção sabe-se que,

Número de moles de Fe^{2+} = número de moles de Ce^{4+} ou

$$M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} = M_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}}$$

onde M_{Fe} é a concentração de Fe^{2+} e V_{Fe} é o volume da solução de Fe^{2+} ; e M_{Ce} é a concentração de Ce^{4+} e V_{Ce} é o volume da solução de Ce^{4+} . Resolvendo em função do volume de Ce^{4+} dá o volume do ponto de equivalência de 50.0 mL (i.e., $V_{\text{Ce}} = M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} / M_{\text{Ce}}$).

Antes do ponto de equivalência: a concentração de Fe^{2+} que não reagiu e a concentração de Fe^{3+} produzido pela reacção são fáceis de calcular. Por essa razão encontra-se o potencial electroquímico E , usando a **equação de Nernst** para a semi-reacção da amostra.

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Ilustração:

A concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} na solução depois da adição de 5.0 mL de titulante (i.e., solução de Ce^{4+}) são:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{moles of unreacted Fe}^{2+}}{\text{total volume}} = \frac{M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} - M_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} = \frac{(0.100 \times 50) - (0.100 \times 5)}{(50 + 5)} = 8.18 \times 10^{-2} M$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\text{moles of Ce}^{4+} \text{ added}}{\text{total volume}} = \frac{M_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Substituindo essa concentração na **equação Nernst** por Fe junto do potencial formal para a semi-reacção $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a partir da tabela dos potenciais redução, encontra-se um potencial electroquímico que é:

$$E = +0.767 \text{ V} - 0.05916 \log \left(\frac{8.18 \times 10^{-2}}{9.09 \times 10^{-3}} \right) = +0.711 \text{ V}$$

Cálculo de potencial electroquímico semelhante pode ser efectuado a partir de vários volumes do titulante (Ce^{4+}) adicionado.

No ponto de equivalência, o número de moles de Fe^{2+} inicialmente presentes e o número de moles de Ce^{4+} adicionado se tornam iguais. Agora, porque o equilíbrio é constante para as reacções maiores, a concentração de Fe^{2+} e Ce^{4+} se tornam sumariamente pequenas e dificultam o cálculo sem recorrer a um problema de equilíbrio complexo. Consequentemente, não se pode calcular o potencial no ponto de

equivalência, E_{eq} usando simplesmente a equação de Nernst para a semi-reacção da amostra ou a semi-reacção do titulante. Porém, pode-se calcular E_{eq} **pela combinação das duas equações de Nernst**. Para fazer isso, reconhece-se que os potenciais para as duas semi-reacções são iguais; assim,

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.05916 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \text{ and}$$

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.05916 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Somando as duas **equações de Nernst** tem-se:

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.05916 \log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}$$

No ponto de equivalência, a reacção estequiométrica da titulação requer que:

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \text{ and } [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

Isso fará que o termo longo da equação abaixo seja igual a zero. A equação se simplifica para;

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} = \frac{0.767V + 1.70V}{2} = 1.23$$

Depois do ponto de equivalência, a concentração de Ce^{3+} e do excesso de Ce^{4+} são facilmente calculadas. Então, o potencial é melhor calculado a partir da equação de Nernst para a semi-reacção do titulante,

$$E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0.05916 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Ilustração:

Depois da adição de 60.0 mL do titulante, a concentração de Ce^{3+} e Ce^{4+} são:

$$\begin{aligned} [Ce^{3+}] &= \frac{\text{initial moles } Fe^{2+}}{\text{total volume}} = \frac{M_{Fe} V_{Fe}}{V_{Fe} + V_{Ce}} \\ &= \frac{(0.100 \text{ mol/L})(50.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 60.0 \text{ mL}} = 4.55 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{\text{moles of excess } Ce^{4+}}{\text{total volume}} = \frac{M_{Ce} V_{Ce} - M_{Fe} V_{Fe}}{V_{Fe} + V_{Ce}}$$

$$= \frac{(0.100 \text{ mol/L})(60.0 \text{ mL}) - (0.100 \text{ mol/L})(50.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 60.0 \text{ mL}} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Substituindo essas concentrações na **equação de Nernst** para a equação da semi-reacção $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ dará um potencial como:

$$E = +1.70 \text{ V} - 0.05916 \log \frac{4.55 \times 10^{-2}}{9.09 \times 10^{-3}} = 1.66 \text{ V}$$

Podem ser gerados dados adicionais para a representação da curva de titulação seguindo o procedimento acima mencionado.

Como esboçar uma Curva de Titulação Redox a partir de números mínimos calculados:

Exemplo: esboce a curva de titulação para a titulação de 50.0 mL de 0.100 mol/L Fe^{2+} com 0.100 mol/L Ce^{4+} na matriz de 1 M HClO_4 .

Solução:

Essa é a mesma titulação que previamente foi calculada para a curva de titulação.

Começou-se, como sempre, pelo desenho dos eixos para os potenciais E da curva de titulação, em função, do volume do titulante adicionado em mLs. Mostrando que o ponto de equivalência do volume é 50.0 mL, desenhou-se uma linha vertical que intersecta o eixo dos x a esse volume.

Antes do ponto de equivalência, o potencial electroquímico da solução é calculado a partir da concentração do excesso de Fe^{2+} e da concentração de Fe^{3+} produzido pela reacção da titulação. Usando os valores tabelados da matriz de valores de **potencial formal**. Pode-se calcular o valor do potencial electroquímico correspondente E e representar E para 5.0 mL e 45.0 mL do titulante no gráfico.

Depois do ponto de equivalência, o potencial electroquímico da solução é determinado pela concentração do excesso de Ce^{4+} e concentração de Ce^{3+} . Usando os valores tabelados da matriz de valores de **potencial formal**, pode-se calcular o valor do potencial electroquímico correspondente E e representar, novamente, os pontos para 60.0 mL e 80.0 mL do titulante.

Para completar um esboço aproximado da curva de titulação, desenharam-se linhas rectas separadas por dois pontos e depois do ponto de equivalência. Finalmente, uma curva lisa é desenhada para conectar os três segmentos de linha recta.

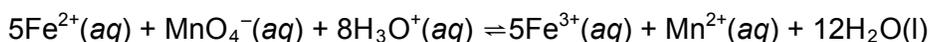
Selecccionado e Avaliado o Ponto Terminal

O **ponto de equivalência** da titulação redox ocorre quando a quantidade estequiométrica equivalente da amostra e do titulante reagem. Como em outras titulações, qualquer diferença entre o ponto de equivalência e o ponto terminal é um **determinante** (veja a unidade 1) da fonte de erro.

A questão mais óbvia é: **Onde é o Ponto de Equivalência?**

Previamente, na discussão da titulação ácido-base, notou-se que o ponto de equivalência é quase idêntico ao ponto de inflexão localizado no ascendente de qualquer curva de titulação. Quando a estequiometria da titulação redox é simétrica (i.e., um mole da amostra por mole do titulante), depois o ponto de equivalência é **simetricamente** igual. Se porém, a estequiometria não é simétrica, o ponto de equivalência será falso e próximo do topo ou da base na elevação da curva de titulação. Neste caso o ponto de equivalência é dito **assimétrico**. Os exemplos seguintes mostram como calcular o potencial do ponto de equivalência nesta situação.

Exemplo: Derive a equação geral para o potencial electroquímico no ponto de equivalência para a titulação de Fe^{2+} com MnO_4^- . A estequiometria da reacção é tal que:



Solução:

As semi-reacções redox para a amostra e o titulante são:



Para a qual a **equação de Nernst** correspondente é:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

Antes de adicionar essas duas equações, a segunda equação deve ser multiplicada por 5 para que os termos longos possam ser combinados; assim, no ponto de equivalência, sabe-se que:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times [\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times [\text{Mn}^{2+}]$$

Substituindo essas igualdades na equação para E_{eq} e rearranjando tem-se:

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}} &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} - \frac{0.05916}{6} \log \frac{5[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]}{5[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8} \\ &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} - \frac{0.05916}{6} \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^8} \end{aligned}$$

$$= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} + \frac{(0.05916)(8)}{6} \log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} - 0.0788\text{pH}$$

Para essa titulação, o potencial electroquímico no ponto de equivalência consiste em dois termos: O primeiro termo é **uma média ponderada do estado padrão ou potencial formal para a amostra e titulante**, na qual o factor de pesagem é o número de electrões nas suas respectivas semi-reacções redox. O segundo termo mostra que E_{eq} é **pH-dependente**. A Figura abaixo mostra uma curva de titulação típica para a amostra de Fe^{2+} pela titulação com MnO_4^- , mostrando o ponto de equivalência assimétrico. Note-se que a variação do potencial próximo ao ponto de equivalência é bastante afinado que selecciona um ponto próximo do meio da curva de titulação na porção nitidamente ascendente não introduzindo um erro de titulação significante.

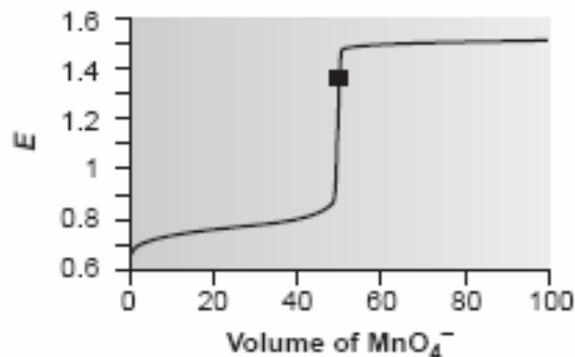


Figura: curva de titulação para Fe^{2+} com MnO_4^- em 1 mol/L H_2SO_4 . O ponto de equivalência é mostrado pelo •.

Detecção do Ponto Terminal:

O ponto terminal da titulação redox pode ser determinado ou por um eléctrodo via medição do potencial electroquímico com por um eléctrodo indicador relativo para um eléctrodo de referência e representando esse potencial electroquímico em função do volume do titulante ou pela coloração do indicador. Porém, como em outras titulações, é normalmente mais conveniente usar indicadores visuais.

Encontrando o Ponto Terminal com um Indicador Visual

Existem três métodos usados para a indicação visual do ponto numa titulação redox. Esses são:

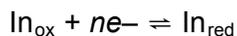
A. Auto-Indicação: alguns titulantes, como MnO_4^- , têm formas oxidantes e redutoras, cujas cores em solução são significantivamente diferentes: soluções de MnO_4^- são intensamente púrpuras. Porém, em soluções acídicas, a forma reduzida do permanganate, Mn^{2+} , é quase incolor. Quando MnO_4^- é usado como titulante oxidante, a

solução continua incolor até a adição da primeira gota do excesso de MnO_4^- . A primeira coloração púrpura permanente significa o ponto terminal.

B. Indicador formal: algumas substâncias indicam a presença de uma espécie específica oxidada ou reduzida. amido, por exemplo, forma um complexo azul escuro com I_3^- e pode ser usado para indicar a presença de excesso de I_3^- (mudança da cor: incolor para azul), ou a conclusão da reacção na qual I_3^- é consumido (mudança da cor: azul para incolor). Outro exemplo de indicador específico é tiocianato, que forma um complexo solúvel vermelho-colorido, $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, com Fe^{3+} .

C. Indicadores Redox: essa é a classe mais importante de indicadores visuais, porém, são substâncias que não participam em titulações redox, mas que apresentam formas oxidadas e reduzidas em cores diferentes. Quando se adiciona a uma solução que conta amostra, o indicador apresenta uma coloração que depende do potencial electroquímico da solução. Como a cor do indicador muda em função do potencial electroquímico, e não pela presença ou ausência de uma espécie específica, esses compostos são geralmente chamados **indicadores redox**.

A relação entre a mudança da coloração de um indicador redox e o potencial electroquímico da solução é facilmente derivado se se considerar a semi-reacção para o indicador.



Onde In_{ox} e In_{red} são respectivamente, as formas oxidadas e reduzidas do indicador. A **equação de Nernst** correspondente para essa reacção é

$$E = E^0_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

Se se assumir que a cor do indicador numa solução muda de cor de In_{ox} para a de In_{red} quando a razão $[\text{In}_{\text{red}}]/[\text{In}_{\text{ox}}]$ muda de 0.1 para 10, então o ponto terminal ocorre quando o potencial electroquímico da solução estiver detro da escala:

$$E = E^0_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} \pm \frac{0.05916}{n}$$

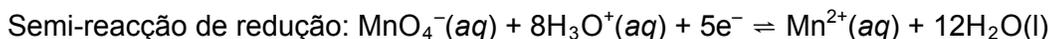
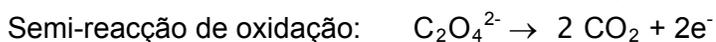
A Tabela a seguir mostra alguns exemplos gerais de indicadores redox.

Tabela mostrando Indicadores Redox

Indicador	Cor		Solução	E°(V)
	Forma Reduzida	Forma Oxidada		
lãoNitroferro	Vermelho	Azul pálido	1 mol/L H_2SO_4	1.25
lão Ferro	Vermelho	Azul pálido	1 mol/L H_2SO_4	1.06
Ácido difenilaminosulfónico	Incolor	Púrpuro	Ácido diluído	0.84
Difenilamina	Incolor	Violeta	1 mol/L H_2SO_4	0.76
Azul de metileno	Azul	Incolor	1 mol/L acid	0.53
Indigo tetrasulfonato	Incolor	Azul	1 mol/L acid	0.36

Exercício 1: 25.0 mL de solução de etanodiato de sódio (Oxalato de sódio) de concentração 0.10 mol/L foi colocado num balão de titulação. Uma solução de manganato (VII) de potássio de concentração 0.038 mol/L foi gotejado de uma bureta para um frasco de titulação. Para assegurar que a reacção decorre a uma velocidade satisfatória, a solução foi aquecida até próximo de 60°C antes da solução de manganato (VII) de potássio ser gotejada.

B. Escreva a reacção global redox a partir das seguintes semi-reacções:



C. Que indicador é mais apropriado para usar nesta titulação?

D. Apresente a expressão de E_{eq}

E. Que volume da solução de manganato(VII) seria necessário para alcançar o ponto terminal da titulação?



Actividade de Aprendizagem número 4

Título da Actividade de Aprendizagem: **Equilíbrio de Iões Complexos e Titulação Complexométrica**

Objectivos Específicos de Aprendizagem:

- Definir e usar as terminologias relevantes do equilíbrio de iões complexos;
- Comparar e diferenciar equilíbrio de iões complexos e de Ácidos/bases de Lewis;
- Descrever e explicar o conceito de equilíbrio de complexo e etapas das reacções em equilíbrio;
- Usar o conceito de equilíbrio químico na titulação complexométrica e no cálculos;
- Distinguir f dos vários tipos de titulação com EDTA e suas aplicações;
- Efectuar titulações complexométricas e cálculos relacionados.

Resumo da actividade de Aprendizagem número 4:

Nesta unidade, o conceito de formação de ião complexo e as etapas das reacções de equilíbrio associadas serão examinadas e discutidas. Será dado ênfase particular às aplicações das reacções de iões complexos na titulação complexométrica, *métodos*

titulométricos baseados na formação de complexos, como um meio para análise quantitativa de iões metálicos em solução. A ênfase será na análise do modo como a formação de um ião complexo pode ser usada como a base do método titulométrico para quantificar os iões metálicos em solução. Aqui, o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) será estudado como um reagente analítico ou titulante que forma complexos muito estáveis com muitos iões metálicos na titulação complexométrica. EDTA (uma amina terciária que também contém grupos de ácidos carboxílicos) é o ácido poliaminocarboxílico amplamente usado. Também será apresentada uma discussão dos factores que influenciam a estabilidade do complexo metal-EDTA e sua significância como também os tipos de titulação com EDTA.

Conceitos- Chave

indicadores Ácido-base: ácidos ou bases que mostram uma mudança visual na neutralização pelo titulante ácido ou base no *ponto de equivalência* ou próximo dele.

Quelação: O processo envolvido na formação de um quelado.

Estequiometria química: medição baseada no conhecimento exacto das combinações químicas.

Indicador calorimétrico: substâncias intensamente coloridas de pelo menos uma forma (ligado ou não a um metal) e muda a coloração quando o ião metal se liga à amostra.

Complexo: uma substância composta de dois ou mais componentes capazes de existir independentemente.

Complexação: associação de duas ou mais espécies químicas que são capazes de existir independentemente pela partilha de um ou mais pares de electrões.

Indicador Complexométrico: moléculas orgânicas solúveis em água que definem a variação da coloração na presença de iões metálicos específicos e são usados na titulação complexométrica.

Titulação complexométrica: uma titulação baseada na formação de complexos coordenados entre o ião metal e o agente complexo (ou agentes quelados) para formar complexos solúveis.

Agente ou ligante de complexação: moléculas e/ou aniões na qual um ou mais átomos doadores em que cada um doa um par solitário de electrões para o ião metal, para formar uma ligação covalente.

Complexo de coordenação: um complexo no qual o átomo central ou ião é compartilhado por um ou mais ligantes pelo que é formalmente uma ligação covalente coordenada na qual ambos os electrões ligantes são proporcionados por um ligante.

Metal Quelado: uma espécie que é simultaneamente ligada a dois ou mais sítios no ligante.

Ligante monodentado (ou Unidentado): um ligante que compartilha um par simples de electrões com um ião metal central num complexo.

Ligante multidentado: um ligante que compartilha mais do que um par de electrões com um ião metal central no complexo. Esses ligantes que compartilha 2, 3, 4, 5 ou 6 são referidos como bidentados, tridentados, tetridentados (ou quadridentados), pentadentados (ou quinquidentados) e hexadentados, respectivamente.

Constante de estabilidade dos complexos: uma medida de extensão para formação de complexo no equilíbrio.

Introdução da actividade número 4:

Reacções de formação de complexo envolvendo muitos iões metálicos que pode servir de base para ocorrência de titulações convenientes para tais iões metálicos. Esse tipo de procedimentos de titulação de ião complexo referido como titulação complexométrica, tem alta precisão e oferece a possibilidade de determinação do ião metálico ao nível de millimoles. Eles possuem suas aplicações em vários processos químicos e biológicos. O processo envolvido na formação de iões complexos são basicamente reacções do tipo ácido-base no qual o ião metal actua como um ácido e os aniões ou moléculas como a base (veja a unidade 2 que fala sobre ácidos e bases). Nesta actividade, a teoria e as aplicações de iões complexos, e especificamente a titulação complexométrica em soluções de iões metálicos quantificados serão examinados. Para além disso, será explicado, a significância do uso de um reagente que forma um quelado a volta de um que somente forma um complexo com um ião metálico numa análise volumétrica. Com muita atenção foi recentemente focalizado no uso do etilenodiaminotetraacético (EDTA) para a titulometria, as suas várias aplicações serão destacadas nesta unidade.

Lista de outras leituras compulsivas:

Formação de Complexos (Leitura número 30)

Ácido etileno diamino tetraacético (Leitura numero 31, Leitura número 32)

List of relevant resources :

Lista de Conexões úteis e relevantes:

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/index.html>;

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/a.html>;

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/titration/titratn.html>;

<http://www.chem.vt.edu/chem-edu/general/complexes.html>.

Descrição detalhada da actividade:

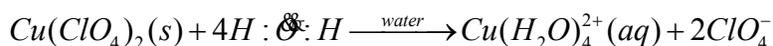
Introdução ao Equilíbrio e Processos de Complexação:

Nesta introdução, serão encontradas terminologias importantes que se referem a tópicos da titulação complexométrica. Também está incluído uma breve descrição do que um complexo é e como é que a sua natureza contrasta os sistemas ácido/base de

Lewis.

Num senso mais abrangente, a **complexação** é a *associação de duas ou mais espécies químicas que são capazes da existência independente pela partilha de um ou mais pares de electrões*. Embora esse tipo de reacção química pode ser classificado como reacção *ácido/base de Lewis*, ela é muito conhecida como **reacção de complexação**. Quando aplicado em análise química, essa definição é geralmente usado para significar a ligação do ião *metálico central, capaz de aceitar um par não compartilhado de electrões com um ligante que pode doar um par de electrões não compartilhados*.

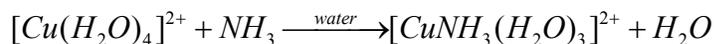
Considere a adição de perclorato de cobre (II) anidrido na água. O sal se dissolve prontamente de acordo com a seguinte reacção:



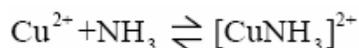
Na qual o par de electrões no átomo de oxigénio de cada molécula de H₂O forma uma *ligação covalente coordenada, uma ligação na qual ambos os electrões são originados do átomo* (neste caso um átomo de oxigénio da H₂O), para o ião Cu²⁺. Nesta reacção, Cu²⁺ actua como **ácido de Lewis** e H₂O como uma **base de Lewis**. Tal ligação de molécula solvente ao ião metálico é designado *solvatação* ou no caso especial do solvente água, *hidratação*. O ião Cu(H₂O)₄²⁺ é designado um *aqua complexo*.

Nas reacções de complexação, o produto da reacção é designado **complexo**. A espécie que doa o par de electrões pela acção como uma *base de Lewis* é conhecida como **agente ou ligante de complexação** e o ião que aceita os electrões doados, *ácido de Lewis*, é designado **ião central ou átomo central**. Iões centrais são geralmente catiões metálicos. O ligante pode ser uma molécula neutra como a água ou o amoníaco; ou um ião como cloreto, cianeto ou hidróxido. O complexo pode ter carga positiva ou negativa, ou pode ser neutro.

Para muitas aplicações analíticas, a complexação ocorre entre um ião metálico dissolvido e um ligante dissolvido capaz de retirar a água do ião metálico. Isso é ilustrado pela reacção entre o ião de cobre (II) hidratado e o ligante NH₃ dissolvido.



Normalmente para a reacção que ocorre em água, H₂O é omitido e a **reacção de complexação** é escrita simplesmente como:



Classificação dos Ligantes

Ligantes são classificados de acordo com o número de pares de electrões que eles podem partilhar com o metal ou ião central. Um ligante que partilha um par de electrões (como F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, NO₂⁻, NH₃, H₂O, N(CH₂CH₃)₃, CH₃COCH₃, etc.) são **monodentados** ou **ligantes unidentados**; um ligante que partilha mais do que um par de electrões, é um **ligante multidentado**. Um ligante multidentado, que partilha dois (como NH₂CH₂CH₂NH₂, C₂O₄²⁻, etc.), três, quatro, cinco ou seis pares

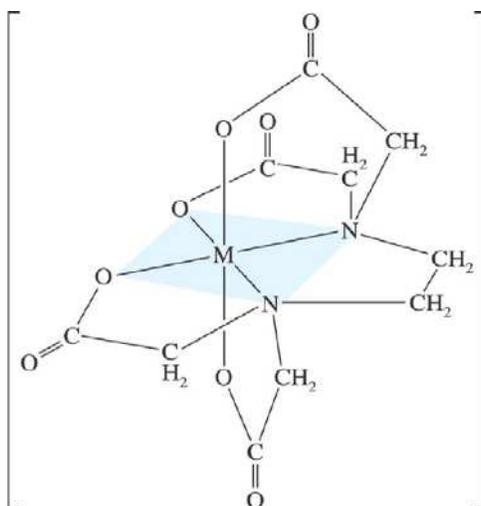
de electrões são respectivamente ligantes bidentado, tridentado (ou terdentado), tetradentado (ou quadridentado), pentadentado (ou quinquidentado), ou hexadentado (ou sexadentado). O número máximo de grupos de pares de electrões doados que um ião metálico pode acomodar numa reacção de complexação é conhecido como seu *número de coordenação*. Os valores típicos são 2 para Ag^+ , como em $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, 4 para Zn^{2+} , como em $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; e 6 para Cr^{3+} , como em $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

Natureza do Acoplamento em iões complexos

O ião metálico central pode formar uma ligação simples com o ligante que pode doar somente um par de electrões de um dos seus átomos, como no exemplo dado acima para a formação de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ etc. Porém, um ligante multidentado (por vezes conhecido como polidentado), pode formar uma ligação em mais do que um local para formar uma estrutura anelar. Geralmente, o resultado da formação do anel é o aumento da estabilidade do complexo. Uma espécie que é simultaneamente ligada a dois ou mais sítios no ligante é designado **metal quelado**, ou simplesmente **quelado** e o processo de formação é designado **quelação**.

Um **quelado** é formado se dois ou mais átomos doado é coordenado por uso simultâneo de dois ou mais pares de electrões para o mesmo átomo metal. Um exemplo do complexo metal-EDTA é proporcionado na figura a seguir.

Note-se que, todos tipos de ligantes bidentado, tridentado, tetradentado, pentadentado e hexadentado podem actuar como ligantes quelados e, seus complexos com metais são conhecidos como quelados.



Aqui, o EDTA comporta-se como um ligante hexadentado desde que seis grupos de doadores sejam envolvidos na união do catião bivalente do metal.

Importância dos Quelados

Quelados são aplicados tanto na indústria assim como no laboratório onde são necessários para fixar os iões metálicos. Na química analítica, quelados são usados tanto em análises qualitativas como quantitativas. Por exemplo, Ni^{2+} , Mg^{2+} e Cu^{2+} são quantitativamente **precipitados** pelos agentes quelados. Na análise volumétrica,

agentes quelados (como ácido etilenodiamino tetraacético, EDTA) são frequentemente usados como reagentes ou como indicadores para a titulação de alguns iões metálicos. Por causa da estabilidade do quelado, ligantes polidentados (também chamados agentes quelados) são frequentemente usados para sequestrar ou remover iões metálicos de um sistema químico. O ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), por exemplo, é adicionado a certos conservantes de alimentos para remover iões metálicos de transição que podem catalisar a deterioração do alimento. O mesmo agente quelado tem sido usado para tratar o envenenamento causado pelo chumbo porque ele liga os iões Pb^{2+} como o quelado, que pode ser excretado pelos rins.

Na secção subsequente, seguem-se as aplicações dos fundamentos da formação de iões complexos que são demonstrados na titulação complexométrica. Isso é alcançado depois de se abordar o subtópico do equilíbrio complexo.

Equilíbrio do Ião Complexo

A **constante de estabilidade** de um complexo é definido como a *medida da extensão da formação do complexo em equilíbrio*. A estabilidade de um complexo depende da força da união entre o ião metálico central e o ligante (i.e., a ligação) e então, quanto mais forte for a união entre o ião metálico e o ligante, mais estável será o complexo.

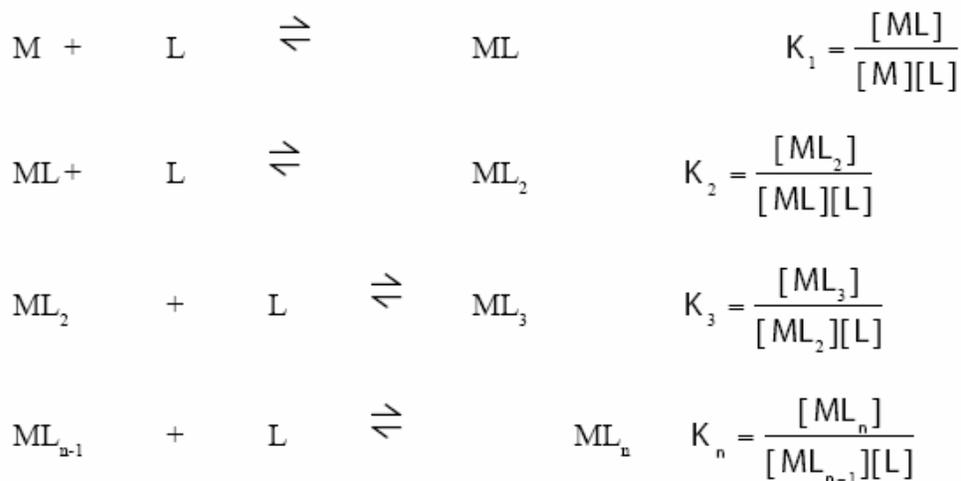
Complexos metálicos são formados por retirada de moléculas nas porções solvatadas do ião metálico em solução aquosa com o ligante por **etapas da reacção** como se mostra a seguir:



Overall reaction is:



aqui **L** representa o ligante e **n** refere-se ao número de moléculas de espécies particulares. Se se ignorarem as moléculas de água na equação anterior, pode-se então, escrever a equação e suas correspondentes constantes de equilíbrio como se segue:



As constantes de equilíbrio K_1 , K_2 , K_3 , e K_n são conhecidas como **constantes de formação das etapas** ou **constantes de estabilidade das etapas** ou **constantes de estabilidade consecutivas**.

Note-se que os valores das constantes de estabilidade das etapas decrescem-se na seguinte ordem:

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

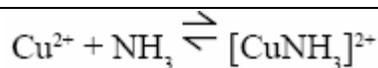
Porque um ião metálico-ligante coordenado previamente tem tendências a repelir qualquer ligante semelhante, o produto das **constantes de estabilidade das etapas** é conhecido como **estabilidade global** ou **constante de estabilidade cumulativa** e é designado β , i.e.,

$$\beta = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots \times K_n$$

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \cdot \dots \cdot \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

Como foi previamente mencionado, ligantes multidentados que formam cinco ou seis membros do anel com o ião metálico central, geralmente têm estabilidade extraordinariamente alta. Para ser aplicável na titulação, a reacção de complexação deve ocorrer rapidamente como a comparada com a velocidade da adição do titulante. Complexos que são formados rapidamente são designados **complexos reactivos** e os que são formados lentamente são designados **complexos não reactivos ou inertes**. Geralmente, somente as reacções de titulação que formam complexos reactivos são úteis.

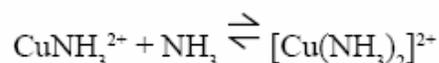
Considere a simples complexação do ião cobre (II) pelo ligante unidentado NH_3 em água. A reacção entre essas duas espécies é:



(a H_2O é omitida para simplificar). Em solução aquosa o ião cobre (II) é de facto hidratado e NH_3 substitui H_2O . A constante de equilíbrio para essa reacção é a constante de formação da etapa, K_1 , é expressa como:

$$K_1 = \frac{[[\text{CuNH}_3]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^4$$

O equilíbrio da adição da segunda molécula de amoníaco:



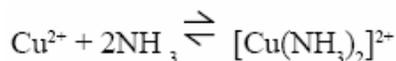
É descrito pela constante de formação da segunda etapa, K_2 ,

$$K_2 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[[\text{CuNH}_3]^{2+}][\text{NH}_3]} = 5.0 \times 10^3$$

O processo global para a adição de duas moléculas de NH_3 para o ião Cu^{2+} e a constante de equilíbrio da reacção é dada por:



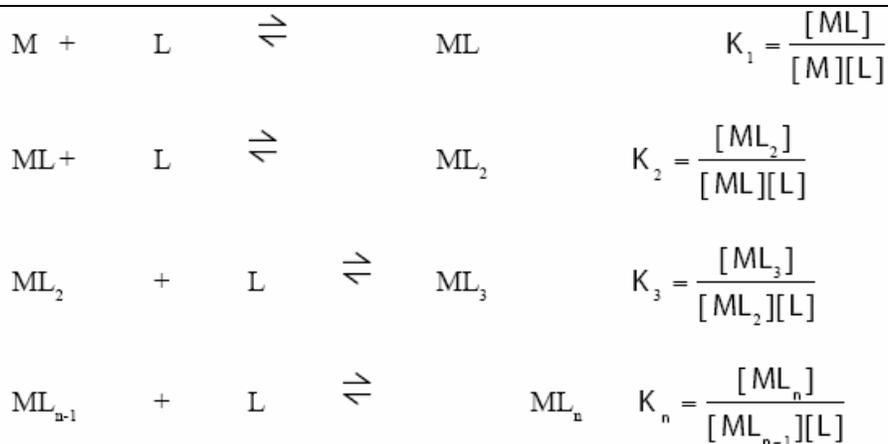
$$K_1 = \frac{[[\text{CuNH}_3]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^4 \quad K_2 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[[\text{CuNH}_3]^{2+}][\text{NH}_3]} = 5.0 \times 10^3$$



$$\beta_2 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = K_1 \times K_2 = 1.0 \times 10^8$$

A constante de formação β_2 ($= K_1 K_2$) é designada **constante de formação global**. A constante de equilíbrio da reacção é obtida pela adição de duas outras reacções no produto das constantes de equilíbrio dessas duas reacções, β_2 .

Similarmente, as expressões da constante de formação das etapas e a da equação global de complexação da terceira e quarta moléculas de NH_3 para o cobre (II) são dadas pelas seguintes expressões:



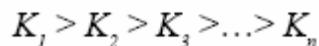
Os valores de K_3 e K_4 são 1.0×10^3 e 2.0×10^2 , respectivamente. Então, os valores de β_3 e β_4 são 1.0×10^{11} e 2.0×10^{13} , respectivamente.

As constantes de formação das etapas dos complexos aminos de cobre (II) são relativamente próximos. Isso significa que a volta de uma gama de concentração de NH_3 , existirá ao mesmo tempo, no mínimo duas (normalmente mais), complexos aminos de cobre (II) em solução a concentrações relativamente significantes para cada um. Isso é geralmente comum para os *ligantes unidentados* e conseqüentemente limita a sua aplicação como titulante para a determinação de iões metálicos (o estudante deve aguardar por alguns casos especializados, que fazem parte da extensão desse módulo).

A principal exigência para a titulação é uma única reacção que se conclui essencialmente no ponto de equivalência. Essa exigência geralmente não é satisfeita por ligantes unidentados pelo facto de a constante de formação não ser muito alta.

Dissociação dos Complexos

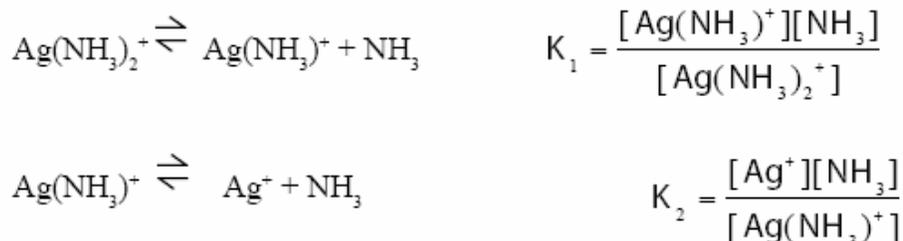
Um dado complexo comporta-se como um electrólito fraco e dissocia-se de um pequeno grau. A constante de equilíbrio para a dissociação do complexo é simplesmente o inverso da sua **constante de formação**, K_{form} , e é conhecida como **constante de instabilidade**, K_{ins} . Por exemplo, o ião complexo $Ag(NH_3)_2^+$ dissociasse de acordo com a reacção de equilíbrio:



e a sua **constante de instabilidade** é dado por:

$$K_{ins} = \frac{1}{K_{form}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

Na prática actual, a dissociação de um ião complexo, do mesmo modo como a ionização do ácido poliprótico, ocorre em etapas como se mostra a seguir:



A **constante de instabilidade global**, $K_{ins} = K_1 \times K_2$

Exercício. Calcule a percentagem de dissociação da solução de 0.10 M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ se a sua constante de instabilidade é, $K_{ins} = 6.3 \times 10^{-8}$.

Aplicações do Equilíbrio de Complexo na Titulação Complexométrica:

O conceito que está por detrás da formação de complexos pode ser usado como foi anteriormente estabelecido (veja a secção sobre a importancia dos quelados), em análises quantitativas de iões metálicos ou seus aniões interessantes.

Um exemplo para ilustrar o uso de exercícios de titulação complexométrica é a determinação da presença de cianeto pela **titulação de cianeto com solução de nitrato de prata** dado a seguir.

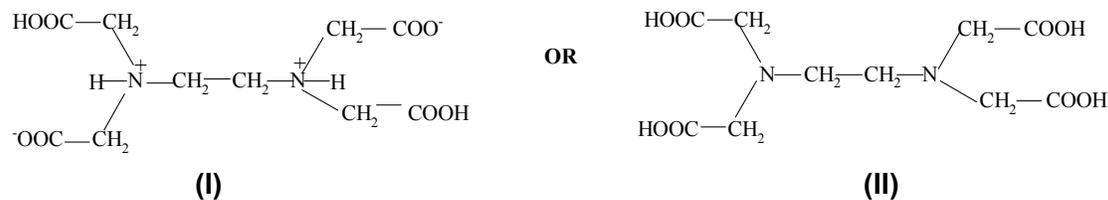
Quando uma solução de nitrato de prata é adicionada a uma solução que contém iões cianetos (cianeto de álcali), forma-se um precipitado branco, quando os dois ligantes entram em contacto um com o outro. Ao se agitar, o precipitado re-dissolve devido à formação de cristal álcali estável, o complexo de cianeto-prata, i.e.,



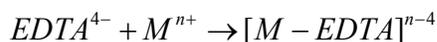
Quando a reacção anterior é completa (seguindo atentamente o **ponto de equivalência**), pela adição de solução de nitrato de prata forma-se **prata solúvel cianoargentato** (por vezes designado cianeto de prata insolúvel). O **ponto terminal** da reacção é indicada pela formação permanente de um precipitado ou turvação. Como nas experiências de titulação pode-se usar para quantificar a quantidade de cianeto presente na solução. Aqui o cianeto é um exemplo de um **complexante**; outro termo para o **agente de complexação**.

Note-se que a formação de uma espécie complexa simples em contraste com as etapas de produção da espécie complexa simplifica a **titulação de complexação** (i.e., titulação complexométrica) e facilita a detectar o **ponto terminal**.

O quelado que é geralmente usado para a titulação complexométrica é o **ácido etilenodiamino tetraacético** (EDTA); um ácido aminopolicarboxílico que é um excelente agente complexante. Ele é normalmente representado por uma das seguintes estruturas:



Sua maior vantagem é ser barato, químicamente inerte, e ele reage com muitos metais com uma estequiometria simples:



onde n é a carga do ião metálico, M .

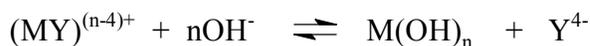
Esse agente complexante tem quatro (4) grupos ácidos ionizáveis com os seguintes ($pK_a = -\log K_a$, onde K_a é a constante de dissociação do ácido) valores: $pK_{a1} = 2$, $pK_{a2} = 2.7$, $pK_{a3} = 6.6$ e $pK_{a4} = 10.3$ a 20°C . Esses valores sugerem que o agente complexante se comporte como um ácido dicarboxílico com dois grupos ácidos fortes e que existam dois prótons amónios do qual o primeiro ioniza na região de pH de cerca de 6.3 e o segundo a um pH de cerca de 11.5.

Se M^{n+} é o ião metálico e Y^{4-} representa a forma completamente ionizada de EDTA, então o complexo metal-EDTA pode ser representado como $MY^{(n-4)+}$. A estabilidade deste complexo é frequentemente dependente de vários factores que devem ser considerados pelo investigador na aplicação experimental da titulação com EDTA para quantificar os iões na solução. Esses factores afectam os vários **equilíbrios múltiplos** mostrados anteriormente, que em troca influenciam o quão a titulação complexométrica é levada a cabo. A próxima secção aborda os dois factores importantes que são fundamentais para todas as titulações complexométricas.

Factores que afectam a Estabilidade de um Complexo Metal-EDTA

- **Efeito do pH na estabilidade do complexo metal-EDTA**

A concentração de cada complexo demonstra, assim como os exemplos anteriores, a dependência do pH da solução. Assim, para ter qualquer equilíbrio propriamente definido, o pH da mistura da solução terá que ser tamponizada. Igualmente importante é a concentração dos prótons, H^+ , que pode competir com os iões M^{n+} , deve ser mantido rigorosamente constante. Por exemplo, a valores de pH baixo **protonação** (a acção da transferência ou doação de próton, um ião hidrogénio, H^+ , para uma espécie) de espécie Y^{4-} e espécies HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- e mesmo o não dissociado H_4Y poderá estar presente. (As abreviações H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} são frequentemente usadas para referir o EDTA e seus os iões). Assim, o acto de baixar o pH da solução baixará a concentração de Y^{4-} . Por outro lado, o aumento do pH da solução causará a tendência de hidróxidos metálicos ligeiramente solúveis devido à reacção abaixo:



A extensão da hidrólise (*significando a hidrólise da água na reacção como*
 $^-OAc + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^-$

(MY)⁽ⁿ⁻⁴⁾ depende da característica do ião metálico e é largamente controlado pelo *produto da solubilidade* do hidróxido metálico e a *constante de estabilidade* do complexo. A maior constante de estabilidade do complexo, menor, será a tendência do metal hidróxido para se formar.

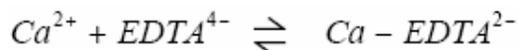
- **O efeito de outros agentes complexantes**

Se houver outro agente complexante (diferente de Y⁴⁻) também presente em solução, então a concentração de Mⁿ⁺ em solução será reduzida mais adiante devido à sua habilidade para formar complexo com a interferência do agente complexante. A proporção do complexo será dependente da constante de estabilidade de dois tipos de agentes complexantes de complexo metálico.

A titulação EDTA foi tradicionalmente usada na análise quantitativa de iões de cálcio em água, num processo referido como a determinação da dureza da água. A dureza da água é sempre referido como a concentração de cálcio na forma de carbonato de cálcio.

Na secção seguinte, deve-se usar a titulação de Ca²⁺-EDTA para ilustrar o método de titulação complexométrico. Neste método, um **indicador colorimétrico**, [essas são as *substâncias intensamente coloridas no mínimo de uma forma (ligando ou não o metal) e a coloração muda quando a amostra do ião metálico liga-se a este*], é usado.

A reacção entre Ca²⁺ e EDTA procede de acordo com a seguinte relação estequiométrica:



Com a correspondente constante de equilíbrio para a **formação** expressada como:

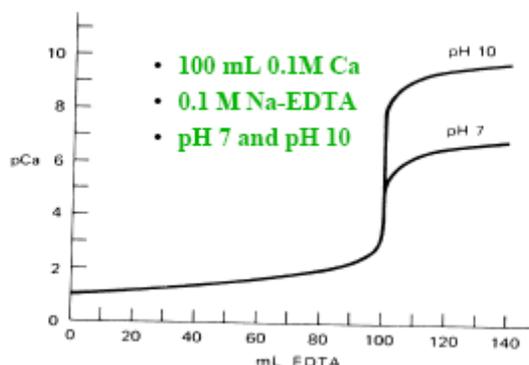
$$K_f(Ca - EDTA^{2-}) = \frac{[Ca - EDTA^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA^{4-}]}$$

Note-se que, considerando as constantes de equilíbrio para ácidos e bases, as constantes de dissociação são frequentemente tabeladas, as constantes de equilíbrio para formação de complexos são apresentadas na tabela como *constantes de formação*.

Curvas de Titulação

Na unidade anterior, aprendeu-se que na titulação de um ácido forte e de uma base forte, a representação do pH em função do volume da solução da base forte adicionada obtem-se um ponto de inflexão no ponto de equivalência. De modo similar, na titulação do EDTA em função do ião metálico, se pM (= -log[Mⁿ⁺], onde Mⁿ⁺ significa ião metálico de concentração requerida) é representado em função do volume da solução de EDTA adicionado, o ponto de inflexão ocorre no ponto de equivalência. A forma geral de uma curva de titulação obtida a partir da titulação de 100 mL de 0.1 mol/L de

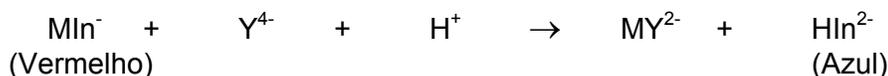
solução de iões de Ca^{2+} com 0.1 mol/L de solução de Na-EDTA em duas condições separadas de pH é mostrada a seguir:



Química da Titulação com EDTA

EDTA é usado para análise de muitos iões. Por exemplo, EDTA foi com sucesso usado durante anos para determinar a dureza da água (uma medida de total quantidade de iões Ca^{2+} e Mg^{2+} na água). A dureza da água é frequentemente determinada pela titulação de iões totais de Ca^{2+} e Mg^{2+} com EDTA. Nesta subsecção deve-se olhar, no geral, para a química da titulação com EDTA.

Na presença de Negro de eriocromio T (EBT) como um indicador, normalmente é encontrada uma menor dificuldade. Note-se que o complexo metálico de EBT possui geralmente cor vermelha. Então, se a cor muda será observado, com ajuda do indicador EBT, que o pH da solução deve estar entre 7 e 11, de modo que a forma azul do indicador domine quando o titulante se separa até o vermelho complexo metal-EBT no ponto terminal. A pH de 10, o ponto terminal da equação é:



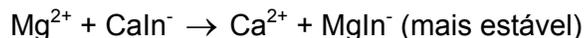
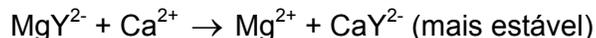
EDTA é normalmente padronizada com uma solução de iões de Ca^{2+} . Nas fases iniciais da titulação com EDTA com indicador EBT, o complexo Ca^{2+} -EBT não se dissocia apreciavelmente devido a um longo excesso de iões de Ca^{2+} , que não reagiram, em solução (i.e., bastante iões de Ca^{2+} em solução). Como resultado do progresso da titulação mais iões Ca^{2+} são complexados com o titulante, a posição do equilíbrio desloca-se para a esquerda (i.e., inicialmente o complexo Ca-EBT, que é vermelho, começa a dissociar-se para formar mais iões de Ca^{2+} para a complexação com o titulante EDTA), causando uma mudança gradual na cor do complexo vermelho Ca-EBT.

Para evitar esse problema de mudança gradual da cor, uma pequena quantidade de 1:1 EDTA:Mg é frequentemente adicionada ao frasco de titulação (isso não afecta a estequiometria da reacção da titulação porque as quantidades de EDTA e Mg são equimolares) porque o complexo MgIn é suficientemente estável que ele não tem uma dissociação apreciável antes de se atingir o ponto de equivalência. (Note-se que a pH

M

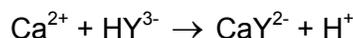
de 10, o complexo Ca-EDTA é muito estável do que o complexo Mg-EDTA e também, o complexo MgIn é mais estável que o complexo CaIn).

Note-se que quando 1:1 EDTA:Mg é adicionado à amostra de iões de Ca^{2+} contendo indicador, ocorrem as seguintes reacções:



Explicação:

Quando o titulante EDTA é adicionado, ele primeiro liga todo o Ca^{2+} como na reacção mostrada a seguir (Note-se que a um pH de 10, a espécie predominante de EDTA é HY^{3-}):



No ponto terminal e depois deste, o EDTA substitui a ligação menos forte de Negro de eriocromo T do complexo Mg^{2+} -EBT (representado como MgIn^-) como se mostra a seguir:



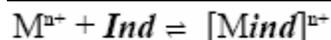
Tipos de Titulação com EDTA

As importantes titulações experimentais de iões metálicos-EDTA seguem as seguintes categorias:

A. Titulação Directa

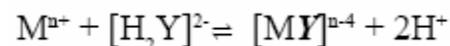
Na **titulação directa**, a solução contendo o ião metálico a ser determinado é padronizado no pH desejado e titulado directamente com a solução padrão de EDTA. Isso é necessário para prevenir a precipitação do hidróxido do ião metálico (ou um sal básico) pela adição de um **agente complexante auxiliar** (por vezes chamado **agente mascarado**, desde que eles formem complexos estáveis com interferência no potencial), como *tartarato ou citrato*.

No início (i.e., antes da adição do titulante):



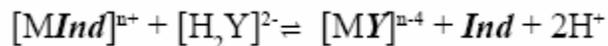
onde **Ind** representa o indicador.

Durante a titulação:



Onde $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ representa o titulante EDTA

No ponto Terminal:



Note-se que o **complexo** ($[MInd]^{n+}$) e o **indicador livre** (ind) têm coloração diferente.

No **ponto de equivalência** a magnitude da concentração do íon metal será determinado com um decréscimo, abruptamente. Esse **ponto de equivalência** é, geralmente, determinado pela mudança da coloração do **indicador metal** que responde pela mudança no pM.

Exemplo 1. Titulação de 100 mL de amostra de água a pH 13 na presença de indicadores específicos de cálcio como no Negro de eriocromo T que necessita de 14.0 mL de solução de EDTA a 0.02 M. Calcule a dureza da amostra de água como $CaCO_3$ in $mg L^{-1}$.

Solução:

Informação importante que note:

- Peso molecular de $CaCO_3$ é 100g;
- A estequiometria para a reação entre Ca^{2+} e EDTA a pH 13 é dada pela equação:

$$Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Ca - EDTA^{2-};$$
- Ambos os íões Mg^{2+} e Ca^{2+} contribuem para a dureza da água. Mas os íões dos metais têm a mesma estequiometria com EDTA, conseqüentemente a titulação inclui a soma dos íões de Mg e Ca na amostra de água;
- Os 14.0 mL de EDTA 0.02M contêm $(\frac{14.0mL}{1000ml/L}) \times 0.02moles/L = 2.80 \times 10^{-4}$ moles de EDTA;
- Da anterior estequiometria 1:1, o número de íões de Ca^{2+} presentes em 100mL da amostra de água (equivalente aos íões Ca^{2+} e Mg^{2+} combinados, responsáveis pela dureza da água) deveria igualar-se o número de moles do titulante, EDTA;
- Conseqüentemente, o número de moles de íões Ca^{2+} presentes em 100mL na amostra de água = 2.80×10^{-4} moles;
- 2.80×10^{-4} moles de Ca^{2+} é equivalente a $(2.80 \times 10^{-4} moles) \times 100 g mole^{-1} CaCO_3 = 2.80 \times 10^{-2}g = 2.80 \times 10^{-2}g \times 1000 mg g^{-1} = 28.0 mg$ de Ca (como $CaCO_3$);
- Então, a dureza da água é 28.0mg presente em 100mL de água =

$$\frac{28.0mg}{100ml/1000mlL^{-1}} = 280 mg L^{-1}$$
 de dureza.

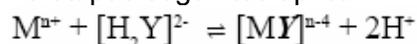
Exercício 1. 50.00 mL de amostra de água necessita de 21.76 mL de 0.0200 mol/L EDTA para titular a água dura a pH 13.0. Qual é a dureza em $mg L^{-1}$ de $CaCO_3$?

B. Titulação em Retorno

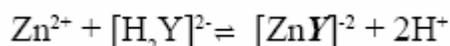
Isso é para determinação de íões metálicos que não podem ser titulados directamente com EDTA, em solução alcalina (por exemplo, Mn^{2+} e Al^{3+}) através da precipitação dos seus hidróxidos).

Na **titulação em retorno**, um excesso de quantidade conhecida de solução de EDTA padrão é adicionada à solução da amostra. A mistura da solução resultante é depois tamponizada para o pH desejado e o excesso de EDTA com a solução padrão do segundo íão metálico. Exemplos de íões metálicos frequentemente usados como o segundo metal incluindo as soluções de; $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $MgCl_2$ ou $MgSO_4$. O ponto terminal é depois detectado com a adição de um indicador apropriado do metal que responde ao segundo íão metálico introduzido na titulação de retorno.

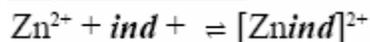
As etapas seguintes aplicam:



Onde $[H_2Y]^{2-}$ representa o titulante EDTA :



No ponto terminal:



A Titulação de Retorno é necessário se a amostra:

- Precipita na ausência de EDTA;
- Reage muito lentamente com EDTA; ou
- Bloqueia o indicador.

Exemplo 1. 3208g de amostra de minério de níquel foram processados para remover as interferências e 50.00ml de EDTA 0.1200 mol L^{-1} foram adicionados a um excesso do reagente com solução de íões de Ni^{2+} . O excesso de EDTA foi titulado com 24.17 mL de solução de padrão de Mg^{2+} 0.0755 mol L^{-1} . Calcule a %Ni no minério.

Solução:

- A estequiometria para a reacção entre Ni^{2+} (ou Mg^{2+}) e EDTA pode ser representada como: $Ni^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Ni - EDTA^{2-}$;
- A estequiometria representa 1:1, i.e., para qualquer mole de EDTA presente, um número equivalente de moles de Ni^{2+} é usado;
- O número total de moles de EDTA inicialmente disponíveis em 50.00 mL (= 0.050 L) de solução de EDTA 0.1200 mol L^{-1} = (0.1200 moles L^{-1} x 0.050 L) = 6.0×10^{-3} moles;
- O número de moles de íões de Mg^{2+} presentes em 24.17 mL (= 0.02417 L) de 0.0755 mol L^{-1} = (0.02417 L x 0.0755 moles L^{-1}) = 1.82×10^{-3} moles;
- Então, os moles do EDTA que deveriam reagir com os íões disponíveis Ni^{2+} originalmente presente = (6.0×10^{-3} - 1.82×10^{-3}) moles = 4.18×10^{-3} moles;
- Consequentemente, o número de moles de íões Ni^{2+} originalmente presente em 50.00 mL (= 0.050 L) solução = 4.18×10^{-3} moles;

- Isso é = 4.18×10^{-3} moles \times 58.7g/mol (peso atômico de Ni = 58.7g) = 0.245366 g;
- Então, %Ni no minério = $\frac{0.245366\text{g}}{3208\text{g}} \times 100\% = 0.00765\%$

C. Substituição ou Titulação de substituição

Titulação de substituição deve ser usada para o ião metálico que não reage (ou reage não satisfatoriamente) com o indicador do metal (por exemplo, Ca^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}), ou para iões metálicos que formam complexos com EDTA que são mais estáveis que os outros metais como magnésio e cálcio.

Nesta, há deslocamento quantitativo do segundo metal (Mg^{2+} or Zn^{2+}) do complexo pela amostra de metal. Normalmente, a determinação de iões metálicos que formam complexos fracos com o indicador e a mudança da coloração é obscura e vaga.

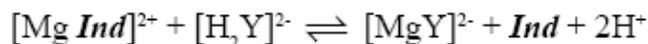
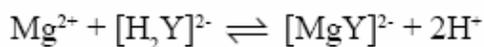
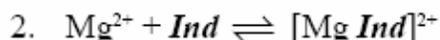
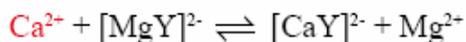
Para determinar o catião metálico M^{n+} deve-se tratar com o complexo de magnésio-EDTA que conduz a seguinte reacção:



A quantidade do ião magnésio livremente fixada é equivalente ao catião presente e pode ser titulada com a solução padrão de EDTA.

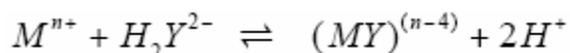
Os seguintes passos são aplicados:

1. Passos de substituição:



D. Titulação Alcalimétrica

Quando a solução de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ é adinada à solução contendo iões metálicos são formados complexos com a liberação de dois iões de hidrogénios equivalentes, i.e.,



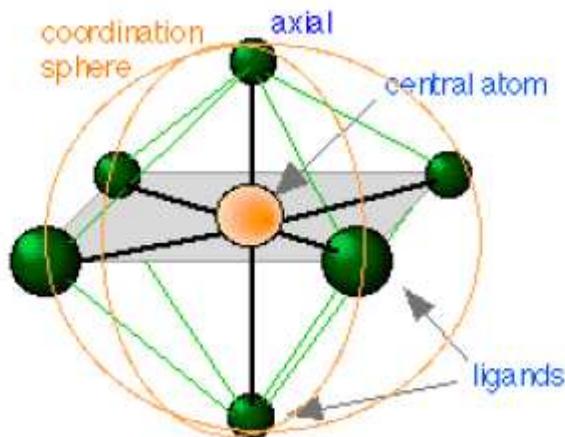
Assim, o ião de hidrogénio é fixado livremente e podem ser titulados com uma solução padrão de hidróxido de sódio usando um indicador ácido-base ou potenciométrico. Alternativamente, uma mistura de iodo-iodeto é adicionada como a solução de EDTA e o iodo libertado é titulado com uma solução padrão de tiosulfato.

Note-se que para determinar a solução do metal deve-se neutralizar com precisão antes da titulação; esta é frequentemente uma questão difícil por causa da hidrólise de muitos sais, e constituem uma característica fraca da titulação alcalimétrica.

Exemplo 1. 1.00 mL de solução de FeSO_4 foi adicionado a 50.00 mL de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0.05 mol L^{-1} . O H^+ liberto necessita de 18.03 mL de 0.080 mol L^{-1} NaOH para a titulação. Qual era a concentração molar da solução de FeSO_4 ?

Solução:

- A estequiometria para a reação entre Fe^{2+} e $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pode ser representada como: $\text{Fe}^{2+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{FeY} + 2\text{H}^+$. Aqui, 1 mole de íons de Fe^{2+} produz 2 moles de íons de H^+ ;
- A estequiometria para a reação de neutralização ácido-base entre os íons H^+ libertos e NaOH no processo de titulação pode ser representada como: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$. Isso é, reação 1:1 (i.e., para 1 mole de íons H^+ são libertos, é necessário uma quantidade equivalente de moles do hidróxido para a neutralização;
- Então, o número de moles de H^+ libertos = número de moles de íons OH^- presentes em 18.03 mL (= 0.01803 L) de solução de NaOH 0.080 mol L^{-1} = 0.01803 L x 0.080 mol L^{-1} = 1.4424×10^{-3} moles;
- Como para qualquer moles de íons de Fe^{2+} consumido, duas vezes, muitos moles do íon H^+ são libertos, então o número de moles de íon de Fe^{2+} consumido = $\frac{1}{2} \times 1.4424 \times 10^{-3} \text{ moles} = 7.212 \times 10^{-4} \text{ moles}$;
- Então, 7.212×10^{-4} moles de íons de Fe^{2+} estavam presentes em 10.00 mL (= 0.010 L) de solução inicial de FeSO_4 . Assim, a concentração Molar da solução de $\text{FeSO}_4 = \frac{7.212 \times 10^{-4} \text{ moles}}{0.0100\text{L}} = 0.07212\text{M}$



15. Síntese do Módulo

A Química Analítica é o ramo da química que aborda, em parte, como se analisa ou determina a composição química de uma substância. Essa determinação ou análise da composição da substância pode ser quantitativa ou qualitativa. Neste módulo, deu-se ênfase às ferramentas necessárias para se levar a cabo uma análise química quantitativa. Como o resultado final de uma análise quantitativa é normalmente um número(s) ou medida da quantidade, existem sempre algumas incertezas associadas às medições. Assim, a primeira unidade deste módulo cobre a importância do método estatístico para descrever e reduzir, se necessário, essas incertezas em medições. A segunda unidade trata das análises volumétricas, como uma ferramenta para o método quantitativo de análise baseada em medições de volume. Dentro desta unidade, a teoria do equilíbrio químico foi discutida com ênfase específico para a solubilidade e equilíbrio ácido-base, dois dos quatro tipos de equilíbrio químico. Também, os fundamentos da titulação ácido-base e suas aplicações na análise quantitativa foram detectadas e discutidas. As últimas duas unidades abordam separadamente, os aspectos de oxidação-redução e equilíbrio de íons complexos em análise volumétrica de íons metálicos em solução. A última unidade trata da titulação complexométrica com ênfase na aplicação de reacções de íons complexos na titulação complexométrica como um meio para análise quantitativa de íons metálicos em solução.

16. Avaliação Sumativa

- Explique ou defina cada um dos seguintes termos:
 - Precisão.
 - Ocorrência.
 - Erro determinado.
 - Erro indeterminado.
- Normalmente, executa-se somente um pequeno número de análises replicantes. Explique!
- Uma amostra de solo foi analisada para determinar o conteúdo de magnésio e os resultados desta análise são apresentados na tabela a seguir:

Número de Experiências	Conteúdo de Mg (mg/g)
1	19.6
2	20.1
3	20.4
4	19.8

- Calcule:
- A média da concentração de magnésio na amostra de solo.
 - A mediana do conjunto de dados.
 - O desvio padrão absoluto a partir da média do segundo dado.
 - O desvio padrão do conjunto de dados.
 - O intervalo de confiança para o conjunto de dados a 90% de intervalo de confiança.
- Se o valor real do conteúdo de magnésio no solo da questão 3 acima é 20.0 mg/g, calcule o erro relativo da média.
 - Numa experiência que envolve medição de temperatura, massa, volume e pressão do gás, os valores apresentados com os seus erros absolutos correspondentes são os seguintes: massa = 0.3124g \pm 0.1mg, temperatura = 283 K \pm 1K; volume = 150.3 mL \pm 0.2 mL; e pressão = 1257.4 Pa \pm 0.1 Pa.
 - Qual das anteriores medições dominarão a determinação da constante do gás, R?
 - Explique a sua escolha.
 - Para quantas figuras significantes se relaciona a operação apresentada $\frac{(24 \times 6.32)}{100.0}$ e qual é a incerteza calculada?
 - Se uma análise é conduzida em um triplo e a média obtida na medição é 14.35 com um desvio padrão correspondente de 0.37, expressa a incerteza a um nível de confiança de 95%. O **valor de t** a 95% de nível de confiança da tabela é 4.303.
 - Etiquete cada um dos componentes nas seguintes equações como ácidos, bases, ácido conjugado ou base conjugada: (a) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ (b) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

9. Escreva as equações para mostrar a dissociação de H_2SO_4 , HNO_3 e HCl .
10. Determine a constante de dissociação de base, K_b de uma solução básica de concentração 0.01 mole/L tendo pH de 8.63.
11. Calcule o pH de uma solução na qual a concentração do ião hidrónio (H_3O^+) é: (a) 1.0 M, (b) 0.01 M, (c) 1.0×10^{-7} M (d) 3.5×10^{-9}
12. Determine o pOH e a concentração do ião hidrónio (H_3O^+) de uma solução de NaOH 0.01 M.
13. Qual é a concentração do ião hidróxido (OH^-) de uma solução se o pH é: (a) 8.00 (b) 5.30, e (c) 4.68?
14. Calcule a concentração do ião hidrónio se o pH é (a) 2.78 (b) 6.95 (c) 8.30.
15. Escreva a equação para o K_a do ácido monoprótico benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ cujo sal de sódio é $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.
16. Ácido periódico, HIO_4 , é moderadamente forte. Numa solução a 0.10M, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.8 \times 10^{-2}$ M. Calcule o K_a e pK_a para o ácido periódico.
17. Uma solução cuja $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.6 \times 10^{-8}$ M é ácida, neutra ou básica? Explique a sua resposta!
18. Defina cada uma das seguintes terminologias:
 - (a) Solução padrão.
 - (b) Padrão primário.
 - (c) Solução padronizada.
 - (d) Padronização.
 - (e) Ponto terminal da titulação.
 - (f) Ponto de equivalência da titulação.
 - (g) Erro de titulação.
 - (h) Curva de titulação
19. Calcule o pH da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.10 M. Sugestão: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é uma base forte e a sua dissociação produz 2 moles de iões OH^- ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$).
20. Caracterize cada um dos seguintes ácidos como monoprótico, diprótico ou triprótico e de as correspondentes reacções de ionização para cada ião de hidrogénio em cada um dos ácidos: (a) CH_3COOH (b) H_2SO_4 (c) H_3PO_4 (d) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.
21. 25.0 mL de solução de KIO_3 foram colocados num balão de titulação. 20.0 mL da solução de KI e 10.0 mL de ácido sulfúrico diluído foram adicionados ao balão. O iodo libertado foi titulado usando uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentração 0.2mol/L e amido como indicador. O ponto terminal foi alcançado quando 24.0 mL de solução de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ foi gotejado.
 - (a) Esse é um exemplo da titulação de substituição (uma titulação indirecta). Primeiro a amostra de IO_3^- é reagida com excesso de I^- para produzir quantidades estequiométricas equivalentes de I_2 .
 $\text{IO}_3^- + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ Não balanceada.
O I_2 libertado é titulado com uma solução padrão de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

- $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ Não balanceada.
 Escreva as duas reacções redox balanceadas responsáveis pela determinação de IO_3^- .
- (b) Qual seria a concentração da solução inicial de IO_3^- ?
 (c) Que indicador é mais apropriado para essa titulação?
22. Indique os números de oxidação para cada átomo nas seguintes espécies: (a) NO_3^- (b) $CaHAsO_4$.
23. Determine se as seguintes variações são de oxidação, redução ou nenhuma das duas e mostre as variações dos números de oxidação que provam o seu posicionamento.
- (a) SO_3^{2-} para SO_4^{2-}
 (b) Cl_2 para ClO_3^-
 (c) N_2O_4 para NH_3
 (d) NO para NO_3^-
 (e) PbO para $PbCl_4^{2-}$
24. Considere as seguintes reacções não balanceadas de oxidação/redução para as duas questões que se seguem:
 $Hg^{2+}(aq) + N_2O_4(aq) \rightarrow 6NO_3^-(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$
- (a) O que está sendo oxidado na reacção?
 (b) O que está sendo reduzido na reacção?
25. Encontre o número de oxidação do N em NO_3^- e Hg em Hg_2^{2+} .
26. Dê a equação completa e balanceada num meio ácido para a reacção da questão 24.
27. Identifique o reagente redutor na seguinte reacção redox,
 $Hg^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Hg(l)$.
28. Seleccione o ião espectador nas seguintes reacções:
 $Pb(NO_3)_2(aq) + 2NaCl(aq) \rightarrow PbCl_2(s) + 2NaNO_3(aq)$
- (a) $Na^+(aq)$, $NO_3^-(aq)$
 (b) $Pb^{2+}(aq)$, $NO_3^-(aq)$
 (c) $Na^+(aq)$, $Cl^-(aq)$
 (d) $Pb^{2+}(aq)$, $Cl^-(aq)$, $Na^+(aq)$, $NO_3^-(aq)$
 (e) $Pb^{2+}(aq)$, $Cl^-(aq)$.
29. O ião permanganato é convertido a ião manganês (II) pelo ácido oxálico. Qual é o agente oxidante? Qual é o agente redutor? Balanceie a equação: $MnO_4^-(aq) + H_2C_2O_4(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$ (em solução aquosa ácida).
30. Balanceie as seguintes reacções que ocorrem em meio ácido usando o método ião-electrão: $Fe^{2+} + MnO_4^- \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$

17. Referências

1. John R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, 2nd Edition, University Science Books, (1997)
2. Philip R. Bevington and D. Keith Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2nd Edition, WCB/McGraw-Hill, (1992).
3. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, 6th Ed., New York: W.H. Freeman and Co., (2002).
4. Douglas A. Skoog and Donald M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 3rd Edition, Holt, Rinehart and Winston, (1976).
5. Henry F. Holtzclaw, Jr., and William R. Robinson, *General Chemistry*, 8th Edition, D.C. Heath and Company, (1988).
6. Harris, D.C., *Exploring Chemical Analysis*, 2nd Ed., New York: W.H. Freeman and Co., (2002).
7. Douglas A. Skoog, Donald M. West, James F. Holler and Stanley R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th Edition, Thomson, Brooks/Cole Publishing Co., (2004).
8. Douglas A. Skoog, Donald M. West, James F. Holler and Stanley R. Crouch, *Analytical Chemistry: An Introduction*, 7th Edition, Thomson, Brooks/Cole Publishing Co., (2000).
9. H.H. Willard, L.L. Merritt, Jr., J.A. Dean, F.A. Settle, Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, 7th Edition, Wadworth Publishing Company (1988).
10. D.C.Harris, *Exploring Chemical Analysis*, W.H.Freeman & Company (1997).
11. J.F.Rubinson and K.A.Rubinson, *Contemporary Chemical Analysis*, Prentice Hall (1998).

18. Autor Principal do Módulo

*Prof. Paul M. Shiundu é Professor Associado de Química Analítica, no Departamento de Química da Universidade de Nairobi, Quênia. Ele obteve a sua educação infantil em Quênia. Ele foi graduado pela Universidade de Nairobi, Quênia, no Departamento de Química, em 1986 com a primeira classe B.Sc. com o grau Honours em Química. Depois procedeu para a Universidade de Cambridge, Reino Unido, para obter o certificado de Pós graduado (CPGS) em Ciências Naturais pela comunidade de bolsas de estudo de Cambridge, antes de se juntar ao Departamento de Química da Universidade Britânica de Columbia (UBC), **Canada em 1987 para seus estudos de pós graduação na Universidade Britânica de Columbia (UGF)**. Na Universidade de Cambridge, a pesquisa de Prof. Shiundu tinha como título “Time Resolved Molecular Attachment to Excited Atoms”. Prof. Shiundu obteve o seu PhD em Química Analítica pela Universidade Britânica de Columbia em 1991 e o título da sua tese era “Automated Methods Development in Flow Injection Analysis”. Immediatamente depois da graduação em PhD. Pela UBC em 1991, Prof. Shiundu procedeu por 3 anos o Pós doutoramento com uma Pesquisa acompanhada no Centro de Pesquisa Fraccionária Campo-fluxo (FFFRC), do Departamento de Química da Universidade de Utah, USA, onde efectuou uma pesquisa no campo da metodologia da ciência de separação, e especificamente Técnicas fraccionárias campo-fluxo para separação e caracterização de particulado e materiais macromoleculares de importância industrial. Em 2002, Prof. Shiundu ganhou Grémio de Pesquisa Científica Senior que o habilitou a levar a cabo 9-meses de férias sabáticas no Departamento de Química e Geoquímica da Escola Colorado de Minas, EUA e é membro de Confiança da Comunidade de Cambridge. Prof. Shiundu é autor de várias publicações Científicas em revistas internacionalmente reputáveis e é também autor de dois Módulos de Ensino à Distância para o Curso de Bacharelato em Ciências de Educação da Universidade Nairobi’s Bed. Ciência através do Programa de Aprendizagem à Distância.*