

Obtenção de curvas de distribuição de espécies de sistemas ácido-base de Bronsted por potenciometria.

Paula Trindade-Silva¹ (IC), André F. Oliveira^{1*} (PQ)

¹LAQUA Depto. Química- Universidade Federal de Viçosa- Viçosa/MG - * andref.oliveira@ufv.br

Palavras Chave: Distribuição de espécies, Equilíbrio ácido-base; titulação potenciométrica; grau de dissociação

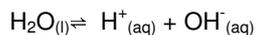
Introdução

Atualmente, no ensino de equilíbrio ácido-base de Bronsted em solução aquosa, está sendo utilizada uma nova metodologia que utiliza de maneira mais intensa a fração de equilíbrio (ou grau de dissociação)¹. Embora esse parâmetro simplifique grandemente a complexidade de alguns sistemas, e facilitando a análise de equilíbrios simultâneos, alguns alunos consideram-na, assim como o diagrama de distribuição de espécies (DDE), apenas uma ferramenta teórica, e que não poderia ser obtida experimentalmente. Na literatura a fração de equilíbrio é usualmente determinada experimentalmente apenas alguns casos muito especiais, como a partir de determinações de condutividade elétrica de soluções diluídas ou na determinação espectrofotométrica de pKa para indicadores. Desta maneira, foi proposto um experimento simples, baseado em titulações potenciométricas para a obtenção da fração de equilíbrio e da DDE a partir dos balanços de carga em cada ponto².

Resultados e Discussão

O diagrama adequado é obtido, obviamente quando a força iônica do meio é controlada e o valor de pKw naquela força iônica (FI) é utilizado. Adicionalmente, o valor do pKa pode ser determinado experimentalmente também. A partir das equações químicas no meio, da definição de fração de equilíbrio do acetato (α_1) e do balanço de carga em cada ponto da titulação, considerando a concentração analítica do ácido acético (C_{ado}) e do sódio (C_{ante}) em cada ponto (a partir das diluições das soluções estoque) (Apresentados no quadro).

Foi usado o sistema ácido acético/acetato que é usualmente utilizado como modelo na apresentação da teoria e em exercícios (assim como o sistema amônio/amônia).



$$[A] = \alpha_1 C_{ado}$$

$$[H^+] + [Na^+] - [Ac^-] - [OH^-] = 0 \Rightarrow$$

$$\alpha_1 = (10^{pH} - 10^{pH-pKw} + C_{ante}) / C_{ado}$$

Uma solução de hidróxido de sódio 0,10 mol/L (FI 0,18 mol/L, ajustado com NaNO₃) foi padronizada com ftalato ácido de potássio, o pHmetro (Digimed) ajustado com dois padrões de pH e a concentração analítica de ácido acético (FI 0,18 mol/L) determinada a partir da própria curva de

titulação potenciométrica, obtida com adição de alíquotas de titulante a partir de micropipetas de 100 e 250 μ L, com agitação magnética.

A curva de distribuição de espécies obtida (Figura 1) apresenta uma boa concordância com os valores teóricos (teste t pareado a 99% de significância, $n = 44$). Adicionalmente, a determinação do pKa do ácido acético apresentou uma concordância de 0,27% em relação ao valor teórico com correção da atividade pela equação de Davies.

A adição de um ácido forte ao titulante permite observar a curva de distribuição de espécies a partir de valores menores de pH, exigindo apenas determinação do ponto de equivalência desse ácido

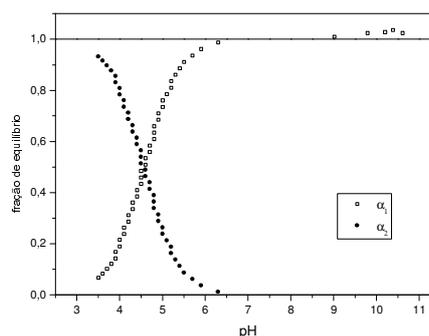


Figura 1 – Diagrama de Distribuição de Espécies experimental para o sistema acetato/ácido acético

e o aumento de um termo no balanço de carga. É interessante observar que não ajustar a força iônica do meio determina curvas de distribuição de espécies distorcidas, o que pode ser usado para demonstrar a importância do controle de esse parâmetro. O uso de modelos melhores de calibração do pHmetro (considerando as inclinações distintas nas duas regiões, potenciais de junção ou seletividade do sódio) permite melhorar os valores obtidos na região mais alcalina.

Conclusões

O experimento é simples e de fácil execução. Ele trabalha conceitos importantes como o balanço de carga satisfeito em cada ponto da titulação, a importância do controle da força iônica, a influência dos coeficientes de atividade sobre os resultados.

¹ Oliveira, A.F.. Equilíbrio Químico em Solução Campinas: Átomo, 2009.

² Albert A.; Serjeant, E. P. Ionization Constants of Acids and Bases, New York, Wiley, 1962.