

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química



Disciplina
QUIO94 - Introdução à Análise Química

I semestre 2020

INTRODUÇÃO A TITULAÇÃO

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

Download aulas: <http://www.ufjf.br/nupis/>

MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Os métodos titulométricos são procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito.

Titulometria volumétrica

Envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

Titulometria gravimétrica

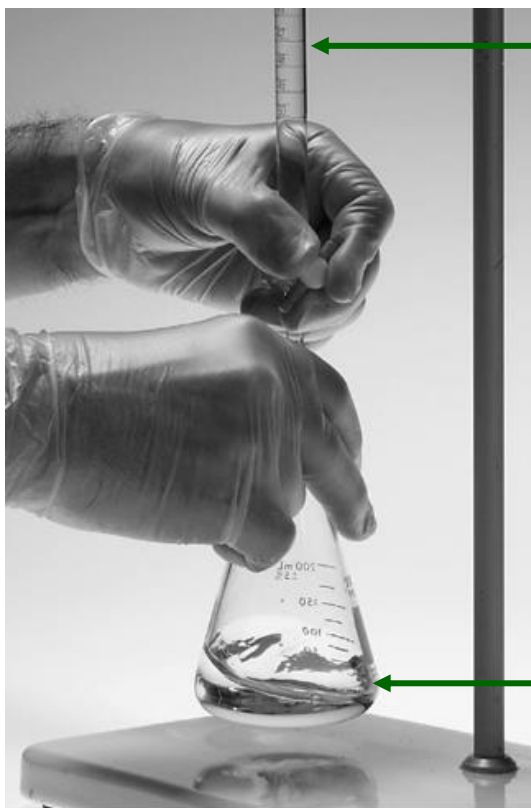
Envolve a medida da massa de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

Titulometria coulométrica

O "reagente" é uma corrente elétrica constante de grandeza conhecida que consome o analito. O tempo requerido, e assim a carga total, para completar a reação eletroquímica é medido.

TITULAÇÃO

Procedimento pelo qual uma solução padrão reage, com estequiometria conhecida e reprodutível, com um analito até o ponto de equivalência, medido experimentalmente como o ponto final. O volume ou massa do padrão necessário para atingir o ponto final é usado para calcular a quantidade de analito presente.



©2004 Thomson - Brooks/Cole

TITULANTE

Em uma **TITULAÇÃO** pequenos incrementos da solução reagente (**TITULANTE**) são adicionados com agitação constante à uma solução (**TITULADO**), até que a reação se complete.

TITULADO



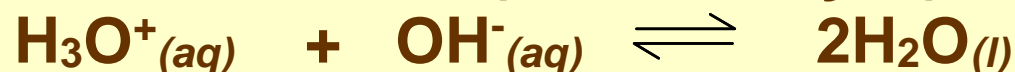
Requisitos para uma reação química ser usada como base de um método volumétrico

1. A reação entre o constituinte (analito) e o reagente titulante deve ser uma reação capaz de ser descrita por uma única reação bem definida.
2. A reação deve ser rápida.
3. O sistema deve oferecer um meio satisfatório para a sinalização do ponto final.
4. A reação deve processar-se de forma completa no ponto de equivalência.

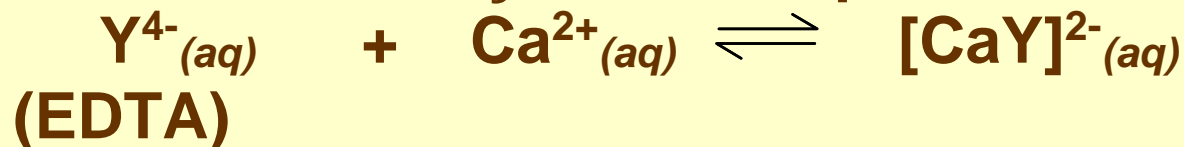
Alta constante de equilíbrio & rápida

Classificação das reações empregadas em titulações

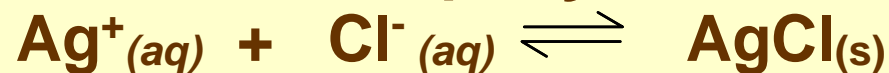
➤ **Ácido-base (Neutralização)**



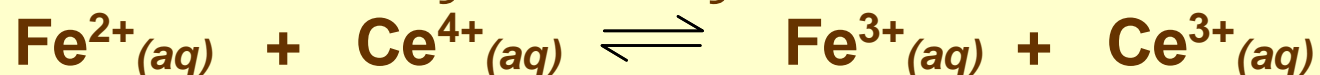
➤ **Formação de complexos**



➤ **Precipitação**



➤ **Oxidação-redução ou Redox**



SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises por titulação volumétrica. Esta solução é usada para determinar a concentração do analito.

“Solução padrão é uma solução na qual a concentração de um soluto é conhecida com grande confiabilidade.”

A exatidão de um método titulométrico é afetada pela exatidão da concentração da solução padrão utilizada na titulação.

As concentrações das soluções padrão são estabelecidas de duas formas que depende do tipo de padrão que foi utilizado:

PADRÃO PRIMÁRIO

PADRÃO SECUNDÁRIO

SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises por titulação volumétrica. Esta solução é usada para determinar a concentração do analito.

PADRÃO PRIMÁRIO



É uma substância com alto grau de pureza que serve como referência na titulação.

PADRÃO SECUNDÁRIO



É uma substância cuja pureza pode ser estabelecida por análise química e que serve como referência na titulação.

PADRÃO PRIMÁRIO

É um **reagente puro** o suficiente para ser **pesado e usado diretamente**.
Apresenta um **alto grau de pureza** que serve como referência na titulação.

A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto.

Solução padrão a partir de padrão primário

Quando o reagente é um padrão primário, a solução padrão pode ser preparada diretamente, isto é, o **reagente é cuidadosamente pesado com a maior precisão possível** (balança analítica) e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em **balão volumétrico**.

BALANÇA ANALÍTICA + BALÃO VOLUMÉTRICO

PADRÃO PRIMÁRIO

É um **reagente puro** o suficiente para ser **pesado e usado diretamente**.
Apresenta um **alto grau de pureza** que serve como referência na titulação.
A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto.

Quando o reagente é um padrão primário, a solução padrão pode ser preparada diretamente, isto é, o **reagente é cuidadosamente pesado com a maior precisão** possível e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em **balão volumétrico**.

Requisitos para um padrão primário:

- 1 Alta pureza (99,9% m/m ou superior)
- 2 Fácil obtenção, dessecação e conservação.
- 3 Estabilidade à atmosfera
- 4 Não deve ser higroscópico.
- 5 Deve ser bastante solúvel.
- 6 Baixo custo
- 7 Massa molar grande para minimizar o erro relativo à pesagem do padrão.

PADRÃO PRIMÁRIO

É um reagente puro o suficiente para ser pesado e usado diretamente. Apresenta um alto grau de pureza que serve como referência na titulação. A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desde composto.

Quando o reagente é um padrão primário, a solução padrão pode ser preparada diretamente, isto é, o **reagente é cuidadosamente pesado com a maior precisão** possível e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em **balão volumétrico**.

Requisitos para um padrão primário:

1. Alta pureza (99,9% ou superior)
2. Fácil obtenção, dessecação e conservação.
3. Estabilidade à atmosfera
4. Não deve ser higroscópico.
5. Deve ser bastante solúvel.
6. Baixo custo
7. Massa molar grande para minimizar o erro relativo a pesagem do padrão

Exemplos de padrões primários

Oxalato de sódio (99,95 %)

Ácido benzóico (99,985)

Biftalato de potássio (99,99 %)

Dicromato de potássio (99,98 %)

PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Solução padrão a partir de padrão secundário

Quando não há disponível um padrão primário.

Prepara-se uma solução de um reagente que é padrão secundário com concentração aproximada da desejada.

Em seguida esta solução é usada para titular ou é titulada com uma massa conhecida de um padrão primário para determinar a sua concentração com precisão.

PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Quando não há disponível um padrão primário.

Prepara-se uma solução de um reagente que é padrão secundário com concentração aproximada da desejada.

Em seguida esta solução é usada para titular ou é titulada com uma massa conhecida de um padrão primário para determinar a sua concentração com precisão.

PADRONIZAÇÃO é a titulação realizada para determinar a concentração do titulante que será utilizado para uma análise futura. Na padronização a solução preparada com o padrão secundário tem a sua concentração determinada com precisão.

Após a padronização a solução preparada com o padrão secundário é denominada

SOLUÇÃO PADRÃO

Porém foi obtida de um padrão SECUNDÁRIO

PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Quando não há disponível um padrão primário.

Prepara-se uma solução de um reagente que é padrão secundário com concentração aproximada da desejada.

Em seguida esta solução é usada para titular ou é titulada com uma massa conhecida de um padrão primário para determinar a sua concentração com precisão.

PADRONIZAÇÃO é a titulação realizada para determinar a concentração do titulante que será utilizado para uma análise futura. Na padronização a solução preparada com o padrão secundário tem a sua concentração determinada com precisão.

Após a padronização a solução preparada com o padrão secundário é denominada **SOLUÇÃO PADRÃO**
Porém foi obtida de um padrão SECUNDÁRIO

Exemplos de padrões secundários

Nitrato de prata
EDTA

Hidróxido de sódio
Permanganato de

Como saber que uma reação chegou ao final?

PONTO DE EQUIVALÊNCIA ou **PONTO FINAL TEÓRICO**

Corresponde ao ponto da titulação em que é adicionada a quantidade de reagente padrão exatamente equivalente a quantidade de analito.

É calculado com base na estequiometria da reação envolvida na titulação e não pode ser determinado experimentalmente.

PONTO FINAL

Ponto da titulação onde ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência. É indicado pela súbita mudança de alguma propriedade física da solução.

É determinado experimentalmente: **VISÍVEL.**

ERRO DA TITULAÇÃO

ERRO DA TITULAÇÃO (E_t) é a diferença entre os volumes do ponto de equivalência (V_{eq}) e do ponto final (V_f).

$$E_t = V_f - V_{eq}$$

O erro da titulação pode ser estimado experimentalmente através da titulação em **BRANCO** ou **Amostra em Branco**.

Amostra em Branco é uma matriz com quantidades imensuráveis ou negligenciáveis do componente de interesse.

O ideal é que a amostra em branco seja isenta do analito. Esta amostra deve ser titulada da mesma forma que as amostra com o analito. O volume de titulante consumido na titulação do branco corresponde a estimativa do erro da titulação.

DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

Indicadores Visuais

Geralmente, causam mudança de cor da solução próximo ao ponto de equivalência.

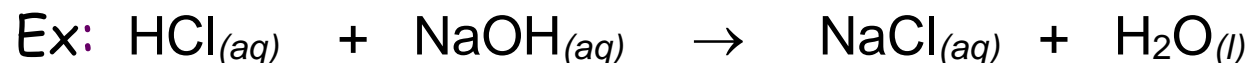
Métodos Instrumentais

Respondem a certas propriedades da solução que muda de características durante a titulação. Ex: Medidas de pH, condutividade, potencial, corrente, temperatura, absorbância, etc.

TIPOS DE TITULAÇÃO

1 - Direta

Normalmente a solução padrão é colocada na bureta e adicionada ao titulado no erlenmeyer.

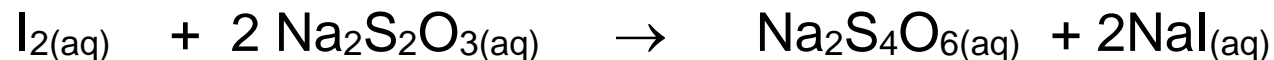
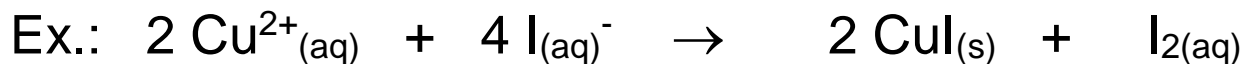


$n^\circ \text{ mol HCl}_{\text{amostra}} = n^\circ \text{ mol NaOH}_{\text{consumido na titulação}}$

TIPOS DE TITULAÇÃO

2 - Indireta

O reagente a ser titulado é gerado na solução.



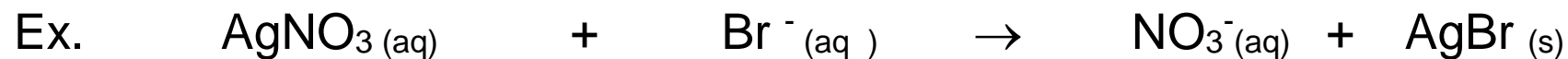
$n^{\circ} \text{ mol Cu}^{2+}_{\text{amostra}} = 2 n^{\circ} \text{ mol I}_2 \text{ formado na solução}$

$2 \text{ mol I}_2 \text{ formado na solução} = n^{\circ} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ consumido na titulação}$

Uma quantidade excedente de iodeto de potássio é adicionada a amostra (titulado) em seguida o iodo formado na reação é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio.

3 - Pelo resto ou retorno

Um excesso, conhecido, de uma solução padrão é adicionado a solução do analito e a quantidade excedente (residual) é determinada por uma titulação com uma segunda solução padrão.



(Solução padrão em excesso) (analito)

Quantidade conhecida



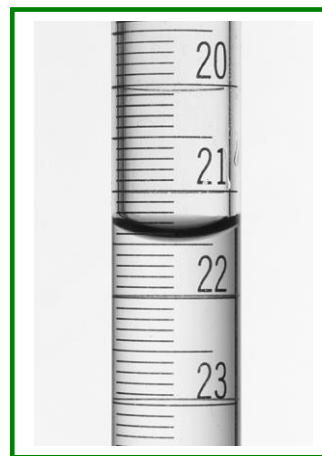
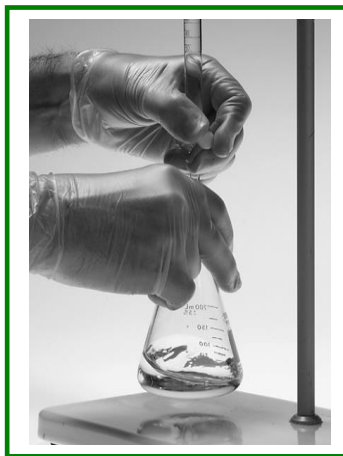
(Sol. Padrão residual) (Solução padrão secundária)

$$\begin{array}{l} n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ Total adicionado} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3 + n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ residual} \\ \text{(Excesso conhecido)} \qquad \qquad \qquad \text{(Reagiu com brometo)} \qquad \qquad \text{(Reagiu com KSCN)} \end{array}$$

$$n^\circ \text{ mol Br}^- \text{ amostra} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ excesso conhecido} - n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ residual}$$

$$n^\circ \text{ mol Br}^- \text{ amostra} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ excesso} - n^\circ \text{ mol KSCN} \text{ consumido na titulação.}$$

TITULAÇÃO



O aparelho consiste em uma bureta, um suporte de bureta com uma base de fundo contrastante pra melhor percepção da mudança de cor.

Evitar Erro de Paralaxe

O ajuste do menisco no zero e a leitura da bureta devem ser realizados no **suporte**, em uma **posição do olho** perpendicular a bureta.

Metade da Menor Divisão da Escala

Estimar a última casa na leitura do volume no ponto final, se o menisco se localize entre duas marcas da menor divisão da escala da bureta. Estima no mínimo a metade da menor divisão.

Titulação de replicas com agitação constante. Próximo ao ponto final deve-se fracionar a gota, pois menos da metade de uma gota de titulante pode causar uma alteração da conveniente.

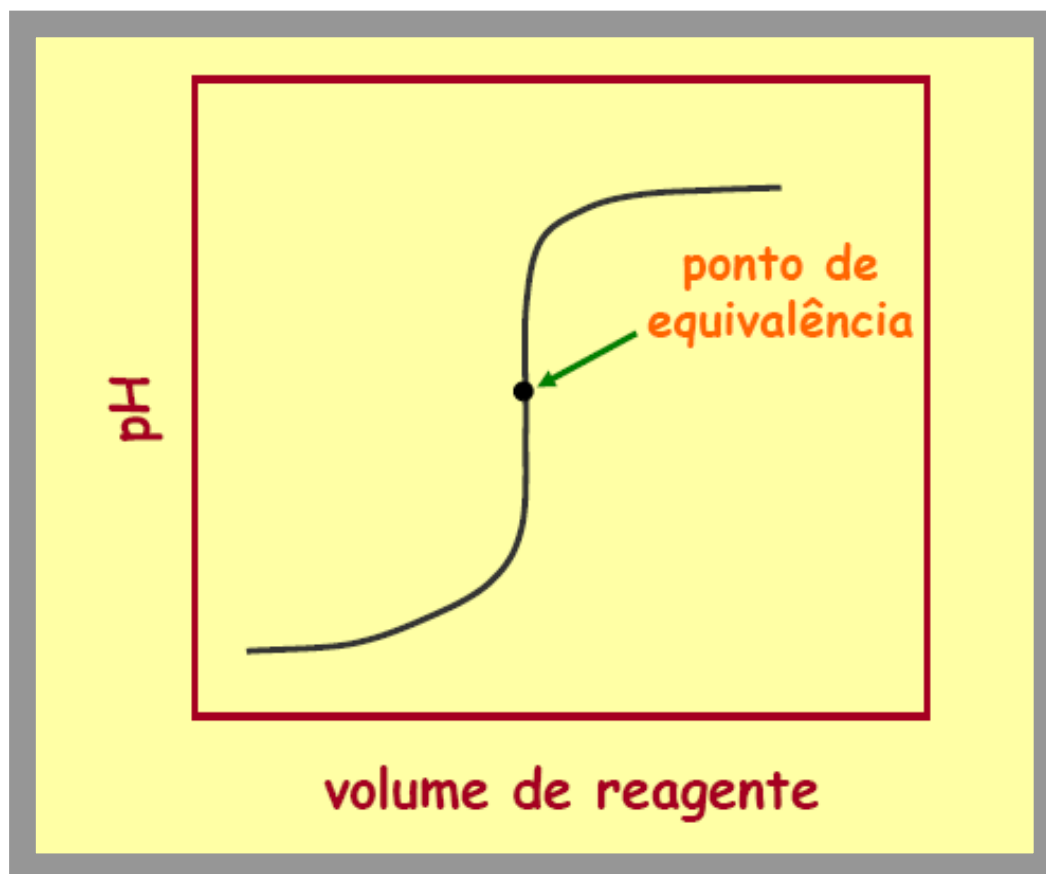
Tomada de alíquota da amostra



Geralmente a amostra é transferida para o Erlenmeyer de boca larga utilizando-se uma pipeta volumétrica.

Curvas de Titulação

É a representação gráfica do processo de titulação, que mostra a variação logarítmica de uma determinada propriedade, geralmente concentração, em função do volume do titulante adicionado.



Exemplo de uma curva de titulação ácido-base