

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



Disciplina

QUIO94 Introdução à Análise Química

I semestre 2020

TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE

Ácido forte e base forte

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

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

TITULAÇÃO ÁCIDO BASE

As titulações ácido-base ou titulações de neutralização são amplamente utilizadas para se determinar a concentração de analitos constituídos de ácidos ou bases ou que podem ser convertidos nessas espécies por meio de tratamento adequado.

Titulação ácido-base envolve a titulação de espécies químicas ácidas com uma solução padrão alcalina (**ALCALIMETRIA**) e titulação de espécies químicas básicas com uma solução padrão ácidas (**ACIDIMETRIA**).

A solução padrão sempre será um ácido forte ou uma base forte, pois estes reagentes causam as alterações mais pronunciadas no pH nos pontos de equivalência e proximidades.

Ponto Final determinado experimentalmente será nítido

TITULAÇÃO ÁCIDO BASE

Titulações meio aquoso

A água é o solvente usual para as titulações de ácido-base

Água como solvente: facilmente disponível, baixo custo e atóxica

Titulações em meio não aquoso

Alguns analitos não são tituláveis em meio aquoso, pois sua solubilidade é muito baixa ou suas forças como ácidos ou como bases não são suficientemente grandes para fornecer pontos finais satisfatórios. Nestes casos, a titulação pode ser realizada em outro solvente diferente da água.

TITULAÇÃO ÁCIDO BASE

O ponto de final é determinado por um indicador químico (**indicador ácido-base**) ou um método instrumental."

A maneira como o pH varia nas imediações do **ponto de equivalência (PE)** é importante para a escolha do indicador adequado para determinar o **ponto final (PF)**, pois cada indicador possui um intervalo de valores de pH que ocorre variação da coloração é definido como **zona de transição**.

Na titulação ácido-base a concentração crítica, variável no decorrer da titulação é da espécie H_3O^+ . A curva de titulação representa a variação logarítmica da concentração de H_3O^+ em função do volume da solução padrão adicionada.

pH X VOLUME DA SOLUÇÃO PADRÃO

PONTO FINAL é determinado experimentalmente por meio de mudança observável que ocorre durante uma titulação, sinalizando que a quantidade de titulante adicionada é quimicamente equivalente à quantidade de analito presente na amostra.
--

Na titulação ácido-base a concentração crítica variável no decorrer da titulação é a espécie H_3O^+ . A curva de titulação representa a variação logarítmica da concentração de H_3O^+ em função do volume da solução padrão adicionada.

pH X VOLUME DA SOLUÇÃO PADRÃO

PORQUE CONSTRUIR A CURVA DE TITULAÇÃO?

Verificar o comportamento do sistema e determinar a pH nas proximidades do ponto de equivalência para escolher o indicador adequado.

CURVA EXPERIMENTAL & CURVA TEORICA

Titulações:

Ácido forte × Base forte ($pH_{PE} = 7,00$)

Ácido fraco × Base forte ($pH_{PE} > 7,00$)

Ácido forte × Base fraca ($pH_{PE} < 7,00$)

TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE COM BASE FORTE

A curva de titulação pode ser dividida em 3 regiões (antes do PE, no PE e após o PE) e o cálculo da curva de titulação pode ser dividida em 4 etapas.

Antes de iniciar a titulação

1º ETAPA

Nenhum titulante foi adicionado ao titulado. A solução contém apenas ácido forte e água, ou seja, uma solução aquosa de ácido forte. O pH da solução será determinado pela dissociação do ácido forte.

Após início da titulação, porém antes de atingir o Ponto de Equivalência

2º ETAPA

A solução é composta por uma mistura de ácido forte que ainda não reagiu com a base forte mais o sal formado pela reação do ácido forte com base que foi adicionada. O pH da solução será determinado pela dissociação do ácido forte que permaneceu na solução.

Após início da titulação ao atingir o Ponto de Equivalência

3º ETAPA

A quantidade de base forte adicionada foi suficiente para reagir com todo o ácido forte presente na solução, produzindo água. O pH será determinado pelo equilíbrio da água.

Após início da titulação e depois do Ponto de Equivalência

4º ETAPA

Nesta região houve excesso de base forte adicionada a solução. O pH da solução será determinado pela dissociação da base forte.

Exemplo 1: Titulação de 100,00 mL de HCl 0,100 mol/L com solução padrão NaOH 0,100 mol/L.

1. Escrever a reação química:



Qualquer quantidade de H_3O^+ adicionado irá consumir uma quantidade estequiométrica de OH^- .



2. Calcular o volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência.

$$n^\circ \text{ mol NaOH} = n^\circ \text{ mol HCl}$$

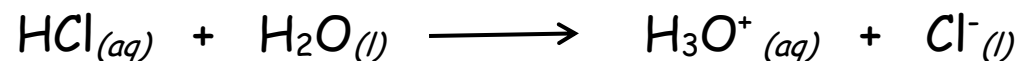
$$C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH add}} = C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}$$

$$0,100 \text{ mol/L} \times V_{\text{NaOH add}} = 0,100 \text{ mol/L} \times 100,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{NaOH PE}} = 100 \text{ mL}$$

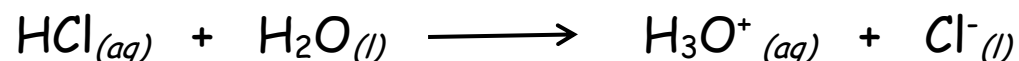
1° ETAPA Antes de iniciar a titulação

Nenhum titulante foi adicionado ao titulado. O pH é calculado em função da concentração do HCl presente na solução do titulado.



1° ETAPA Antes de iniciar a titulação

Nenhum titulante foi adicionado ao titulado. O pH é calculado em função da concentração do HCl presente na solução do titulado.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{a\text{HCl}} = 0,100 \text{ mol/L} \rightleftharpoons \begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} &= -\log (0,100) \\ \text{pH} &= 1,00 \end{aligned}$$

[] \Rightarrow Concentração (mol/L) no equilíbrio.

$C_a \Rightarrow$ Concentração analítica - quantidade real adicionada em um determinado solvente para formar uma solução de concentração conhecida.

2º ETAPA Antes de atingir o Ponto de Equivalência

O pH é calculado em função da concentração de H_3O^+ proveniente do HCl que não reagiu com o NaOH.

a) $V_{NaOH\ add} = 10,00\ mL$

$$n^\circ\ mol\ NaOH\ add = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,100 \cdot 0,01000 = 0,00100$$

	HCl (aq)	+ NaOH (aq)	→	NaCl (aq)	+ H ₂ O (l)
Início	0,0100	-		-	-
Adição	-	0,00100		-	-
Equilíbrio	0,00900	-		0,00100	0,00100

$$C_{aHCl} = \frac{n^\circ\ mol\ HCl}{V_{total}} = \frac{(n^\circ\ mol\ HCl)}{(V_{HCl} + V_{NaOH})} = \frac{(0,00900)}{(0,100 + 0,01000)} = 0,0818\ mol/L$$

$$[H_3O^+] = C_{HCl} = 0,0818\ mol/L$$

$$pH = 1,09$$

3º ETAPA No Ponto de Equivalência

O pH é calculado em função do equilíbrio da H_2O .

a) $V_{NaOH\ add} = 100,00\ mL$

$$n^\circ\ mol\ NaOH = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,100 \cdot 0,1000 = 0,0100\ mol$$

	$HCl_{(aq)}$	+	$NaOH_{(aq)}$	\longrightarrow	$NaCl_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$
Início	0,0100		-		-		-
Adição	-		0,0100		-		-
Equilíbrio	-		-		0,0100		0,0100



$$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-7}\ mol/L$$

$$pH = 7,00$$

Sais de ácido forte e base forte não sofrem hidrólise.

4º ETAPA Após o Ponto de Equivalência

Não há mais HCl. O pH é calculado em função da concentração de OH⁻ proveniente do NaOH adicionado em excesso.

a) Volume total NaOH add = 102,00 mL

$$n^{\circ} \text{ mol NaOH} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,100 \cdot 0,102 = 0,0102 \text{ mol}$$

	HCl (aq)	+	NaOH (aq)	→	NaCl (aq)	+	H ₂ O (l)
Início	0,0100		-		-		-
Adição	-		0,0102		-		-
Equilíbrio	-		0,000200		0,0100		0,0100

$$C_{a \text{ NaOH}} = \frac{n^{\circ} \text{ mol NaOH}_{\text{equilíbrio}}}{V_{\text{total solução}}} = \frac{(n^{\circ} \text{ mol NaOH})}{(V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}})} = \frac{(0,0002)}{(0,100 + 0,102)} = 9,90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 9,90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (9,90 \times 10^{-4}) = 3,00$$

$$\text{pH} = 14,00 - 3,00 = 11,00$$

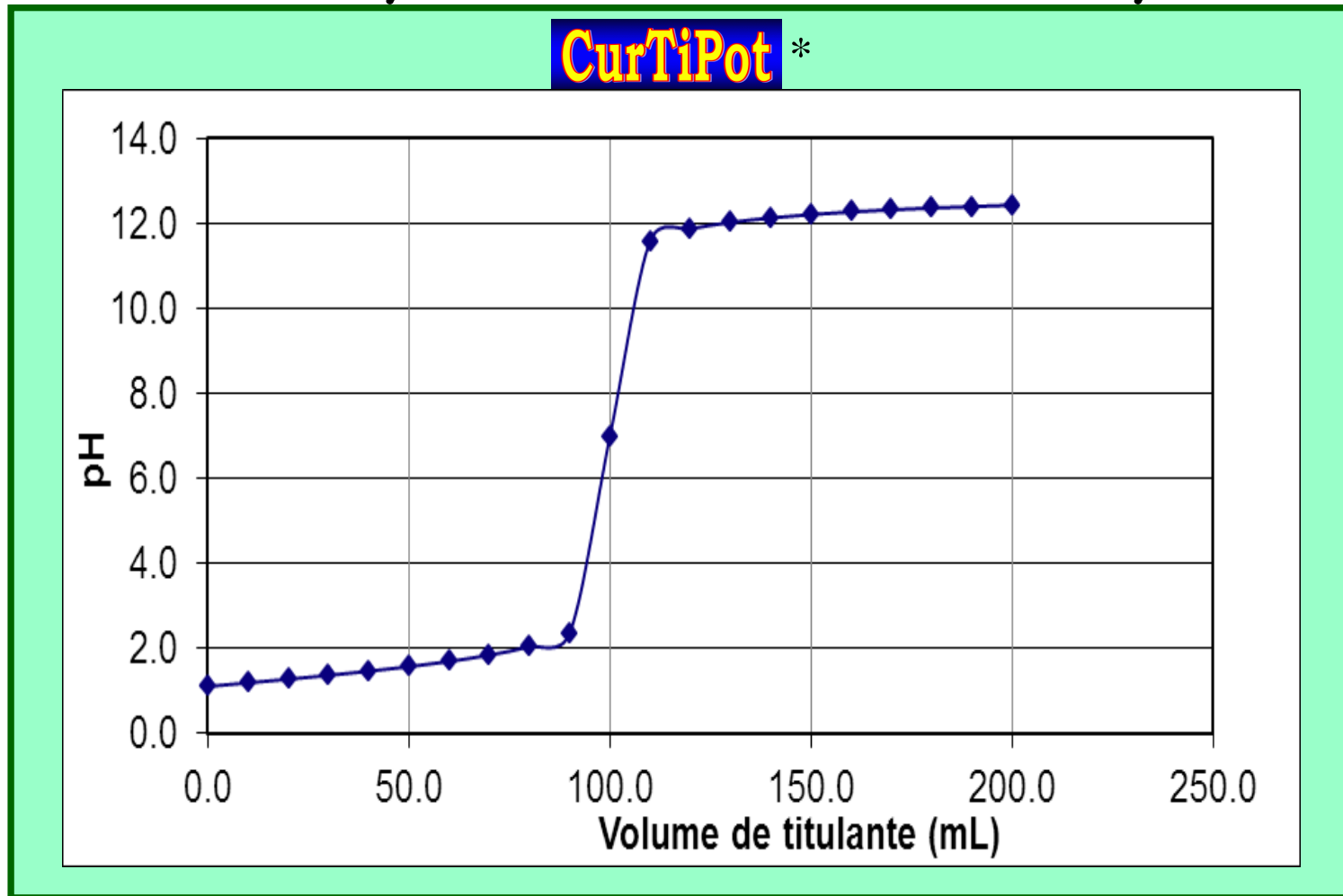
TITULAÇÃO

100,00 mL HCl 0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L

Volume de NaOH, mL	[H ₃ O ⁺], mol/L	pH
0,00	0,100	1,00
1,00	0,0980	1,01
5,00	0,0900	1,04
10,0	0,0818	1,09
20,0	0,0670	1,17
30,0	0,0540	1,27
40,0	0,0430	1,37
50,0	0,0330	1,48
60,0	0,0250	1,60
70,0	0,0176	1,75
80,0	0,0111	1,95
90,0	$5,26 \times 10^{-3}$	2,28
99,0	$5,05 \times 10^{-3}$	3,30
100,0	$1,00 \times 10^{-7}$	7,00
102,0	$1,01 \times 10^{-11}$	11,0
110,0	$2,11 \times 10^{-12}$	11,7

CURVA DE TITULAÇÃO

100,00 mL HCl 0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L



*Gutz, I. G. R., programa CurTiPot - pH e Curvas de Titulação Potenciométrica: Análise e Simulação, versão 4.2, <http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html>

Exercícios

1) Considere a titulação de 100 mL de solução HCl $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com solução padrão de NaOH $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calcule o pH da solução do titulado após a adição das seguintes quantidades de titulante:

a) 0, 10, 20 e 21 mL

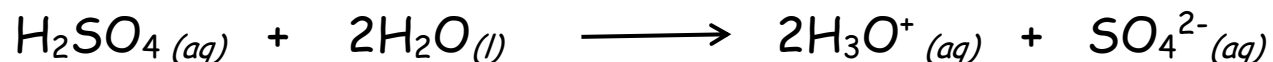
b) $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 75%, 110% do volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência.

c) Esboce o perfil da curva de titulação.

2) Calcule o pH de uma solução de HCl $1\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1° ETAPA Antes de iniciar a titulação

O pH é calculado em função da concentração do H_2SO_4 presente na solução.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 0,100 \text{ mol/L} \rightleftharpoons$$

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

$$\text{pH} = -\log (0,200)$$

$$\text{pH} = 0,70$$

2° ETAPA Antes de atingir o Ponto de Equivalência

O pH é calculado em função da concentração de H_3O^+ proveniente do H_2SO_4 que não reagiu com o NaOH.

a) Calcular o pH da solução do titulado após a adição de 10 mL de titulante.

$$V_{NaOH\ add} = 10,00\ mL$$

$$n^\circ\ mol\ H_2SO_4\ inicio = C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} = 0,100 \cdot 0,1000 = 0,0100\ mol$$

$$n^\circ\ mol\ NaOH\ add = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,100 \cdot 0,01000 = 0,00100\ mol$$

	$H_2SO_4\ (aq)$	$+ 2\ NaOH\ (aq)$	\longrightarrow	$Na_2SO_4\ (aq)$	$+ 2H_2O\ (l)$
<i>Início</i>	0,0100	-		-	-
<i>Adição</i>	-	0,00100		-	-
<i>Equilíbrio</i>	0,00950	-		0,000500	0,00100

$$C_{a\ H_2SO_4} = \frac{n^\circ\ mol\ H_2SO_4}{V_{total}} = \frac{(n^\circ\ mol\ H_2SO_4)}{(V_{H_2SO_4} + V_{NaOH})} = \frac{(0,00950)}{(0,100 + 0,01000)} = 0,0863\ mol/L$$

$$[H_3O^+] = 2 \cdot C_{a\ H_2SO_4} = 2 \cdot 0,0863 = 0,173\ mol/L$$

$$pH = 0,76$$

$$2 \cdot n^\circ\ mol\ H_2SO_4\ (consumido) = n^\circ\ mol\ NaOH\ (adicionado)$$

$$n^\circ\ mol\ H_2SO_4\ (consumido) = \frac{n^\circ\ mol\ NaOH}{2}$$

3º ETAPA No Ponto de Equivalência

O pH é calculado em função do equilíbrio da H_2O .

b) Calcular o pH da solução do titulado após a adição de 200 mL de titulante.

$$V_{NaOH\ add} = 200,00\ mL$$

$$n^\circ\ mol\ H_2SO_4\ início = C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} = 0,100 \cdot 0,1000 = 0,0100\ mol$$

$$n^\circ\ mol\ NaOH\ add = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,100 \cdot 0,200 = 0,0200\ mol$$

	$H_2SO_4\ (aq)$	$+ 2\ NaOH\ (aq)$	\longrightarrow	$Na_2SO_4\ (aq)$	$+ 2H_2O\ (l)$
<i>Início</i>	0,0100	-		-	-
<i>Adição</i>	-	0,0200		-	-
<i>Equilíbrio</i>	-	-		0,0100	0,0200



$$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-7}\ mol/L$$

$$pH = 7,00$$

4º ETAPA Após o Ponto de Equivalência

Não há mais H_2SO_4 . O pH é calculado em função da concentração de OH^- proveniente do NaOH adicionado em excesso.

c) Calcular o pH da solução do titulado após a adição de 200,2 mL de titulante.

$$V_{\text{NaOH add}} = 202,00 \text{ mL}$$

$$n^\circ \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ início} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,100 \cdot 0,1000 = 0,0100 \text{ mol}$$

$$n^\circ \text{ mol NaOH add} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,100 \cdot 0,202 = 0,0202 \text{ mol}$$

	$\text{H}_2\text{SO}_4 (aq)$	+ $2\text{NaOH} (aq)$	\longrightarrow	$\text{Na}_2\text{SO}_4 (aq)$	+ $2\text{H}_2\text{O} (l)$
Início	0,0100	-		-	-
Adição	-	0,0202		-	-
Equilíbrio	-	$2,00 \times 10^{-4}$		0,0100	0,0200

$$C_{a \text{ NaOH}} = \frac{n^\circ \text{ mol NaOH}}{V_{\text{total}}} = \frac{(n^\circ \text{ mol NaOH})}{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{NaOH}})} = \frac{(0,0002)}{(0,100 + 0,202)} = 6,62 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C_{a \text{ NaOH}} = 6,62 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (6,62 \times 10^{-4}) = 3,18$$

$$\text{pH} = 14,00 - 3,18 = 10,82$$

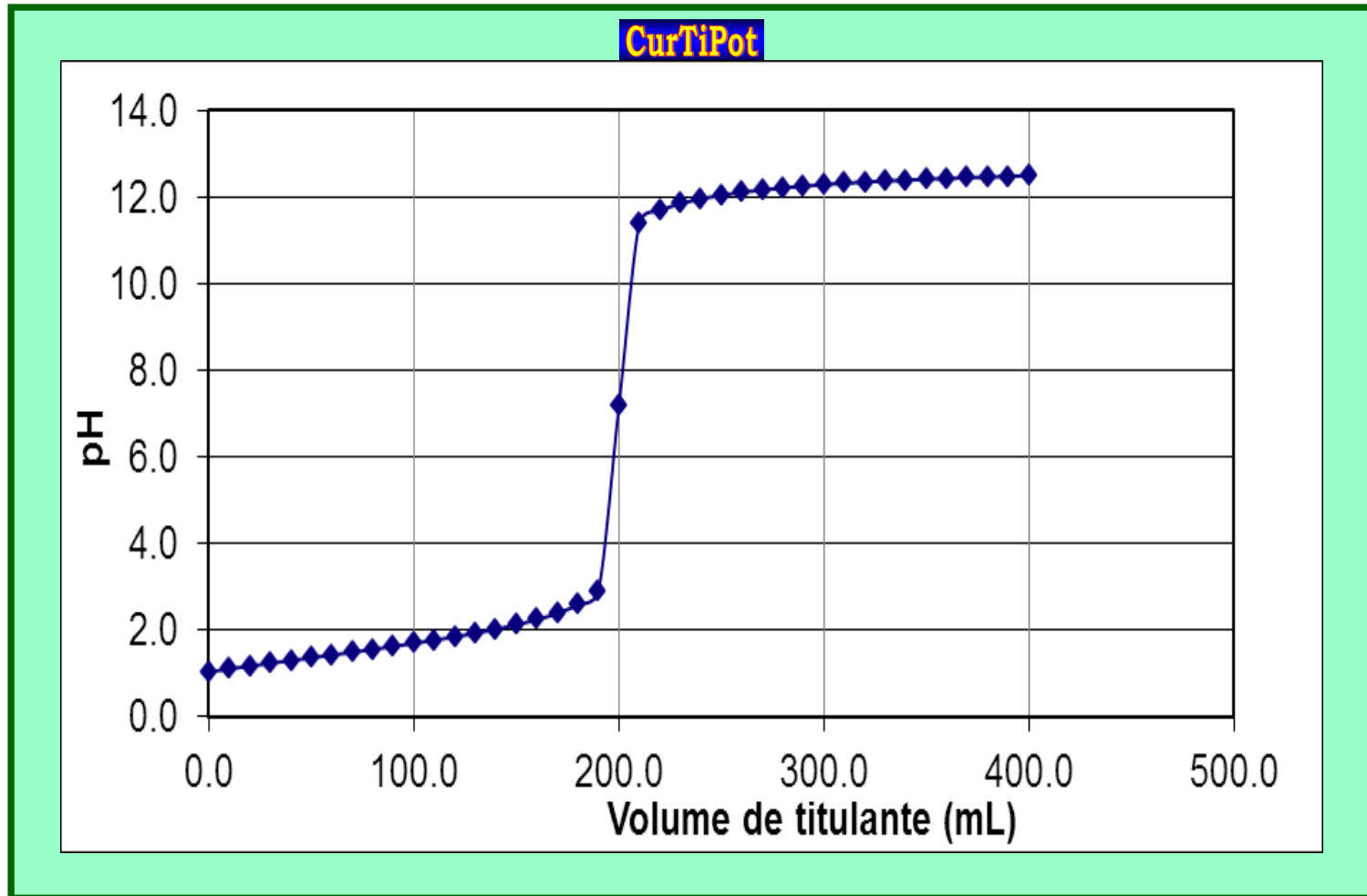
TITULAÇÃO

100,00 mL H_2SO_4 0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L

Volume de H_2SO_4 , mL	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, mol/L	pH
0,00		
1,00		
5,00		
10,0		
20,0		
30,0		
40,0		
50,0		
60,0		
70,0		
80,0		
90,0		
99,0		
100,0		
102,0		
110,0		

CURVA DE TITULAÇÃO

100,00 mL H_2SO_4 0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L



Exercícios

3) Considere a titulação de 100 mL de solução H_2SO_4 $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com solução padrão de NaOH $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calcule o pH da solução do titulado após a adição das seguintes quantidades de titulante:

a) 0, 10, 20 e 21 mL

b) $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 75%, 110% do volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência.

c) Esboce o perfil da curva de titulação e compare com o exemplo da aula.