

TITULAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA

Titulação

Procedimento analítico, no qual a quantidade desconhecida de um composto é determinada através da reação deste com um reagente padrão ou padronizado.

Titulante: reagente ou solução, cuja concentração é conhecida.

Titulado: composto ou solução, cuja concentração é desconhecida.

Cada incremento do titulante deve ser completa e rapidamente consumido pela reação com o analito até que o analito seja consumido.

Podemos ter titulações de ácido-base, oxi-redução, complexação ou precipitação.

Quando em uma titulação o volume de solução é monitorado (uso de bureta, por exemplo) o procedimento é chamado de volumetria.

Ponto estequiométrico e final

O **ponto estequiométrico**, **de equivalência** ou **final teórico** de uma titulação é aquele calculado com base na estequiometria da reação envolvida na titulação (volume exato em que a substância a ser determinada vai ser titulada). Não pode ser determinado experimentalmente.

O **ponto final** de uma titulação é aquele determinado experimentalmente (visível).

A diferença entre os volumes do ponto de equivalência (V_{eq}) e do ponto final (V_{fi}) é o ERRO DE TITULAÇÃO (E_t).

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

Requisitos de uma reação empregada em uma titulação

- ✓ Reação simples e com estequiometria conhecida
- ✓ Reação rápida
- ✓ Apresentar mudanças químicas ou físicas (pH, temperatura, condutividade), principalmente no ponto de equivalência

Determinação do ponto final

➤ Indicadores Visuais

Causam mudança de cor próximo ao ponto de equivalência.

➤ Métodos Instrumentais

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

Padrão primário

É um composto com pureza suficiente para permitir a preparação de uma solução padrão mediante a pesagem direta da quantidade de substância seguida pela diluição até um volume definido de solução. (REFERÊNCIA)

Ex: biftalato de potássio

Requisitos de um padrão primário

- ❖ alta pureza
- ❖ estabilidade ao ar
- ❖ ausência de água de hidratação
- ❖ composição não deve variar com umidade
- ❖ disponível, custo acessível
- ❖ solubilidade no meio de titulação
- ❖ alta massa molar: erro relativo associado a pesagens é minimizado

Padronização

- ❖ 99,9% puro ou mais
- ❖ Não deve se decompor sob armazenamento comum
- ❖ Deve ser estável quando seco por aquecimento ou vácuo

Nós dizemos que uma solução com concentração conhecida é chamada de **solução padrão**.

Padrão secundário

É um composto que permite preparar uma solução titulante, porém sua concentração é determinada através da comparação (padronização) contra um padrão primário.

Ex: NaOH

Solução padrão

Ideal:

- Deve ser suficientemente estável de modo a ser necessário apenas determinar sua concentração uma única vez.
- Reage rapidamente com o analito de modo a minimizar o tempo requerido entre as adições de reagente.
- Reage completamente com o analito de modo a ter um ponto final satisfatório.
- Sofre uma reação seletiva com o analito, que pode ser descrita por uma simples equação balanceada.

Tipos de titulação

Direta

O padrão é colocado na bureta e adicionado ao titulado no erlenmeyer.



Indireta

O reagente a ser titulado é gerado na solução.

Pelo resto ou retorno

Um excesso de reagente é adicionado e posteriormente titulado.



Titulação de neutralização

Determinação de espécies ácidas ou básicas através de reação de neutralização com uma solução padrão. A solução resultante contém o sal correspondente.

As soluções padrão empregadas nas titulações de neutralização são ácidos fortes ou bases fortes. Essas substâncias reagem mais completamente com um analito do que suas contrapartes mais fracas e, portanto, produzem pontos finais mais nítidos.

Base forte: NaOH, KOH

Ácido forte: HCl, H₂SO₄, HClO₄

OBS: HNO₃ é raramente usado devido ao seu alto poder oxidante.

Indicadores ácido-base

O **ponto final** da titulação é obtido com o auxílio de indicadores visuais (ácido-base) ou por métodos instrumentais (potenciometria, condutometria, etc.).

Indicadores Ácido-Base:

Ácidos ou bases orgânicas fracos que mudam de cor de acordo com o seu grau de dissociação (pH do meio).

Por exemplo, o comportamento de um indicador do tipo ácido, HIn, é descrito pelo equilíbrio:



Aqui, mudanças estruturais internas acompanham a dissociação e causam a mudança de cor.

O equilíbrio para o indicador tipo básico, In, é:



Indicadores ácido-base

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{[HIn]}{[In^-]} \times K_a$$

O olho humano não é tão sensível a diferenças de coloração em solução contendo uma mistura de In^- e HIn , particularmente quando a razão $[In^-]/[HIn]$ é maior do que 10 ou menor do que 0,1.

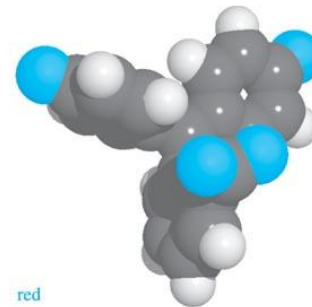
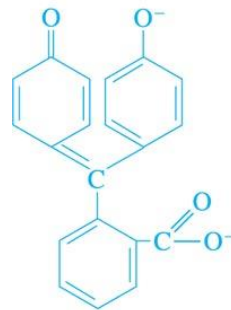
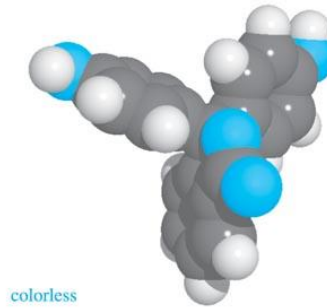
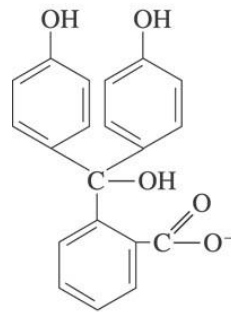
$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10K_a \Rightarrow pH(\text{acid color}) = -\log(10K_a) = pK_a + 1$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow [H_3O^+] \leq \frac{1}{10} K_a \Rightarrow pH(\text{basic color}) = -\log\left(\frac{1}{10} K_a\right) = pK_a - 1$$

$$\text{Faixa do indicador: } pH = pK_a \pm 1$$

Indicadores ácido-base

Fenolftaleína

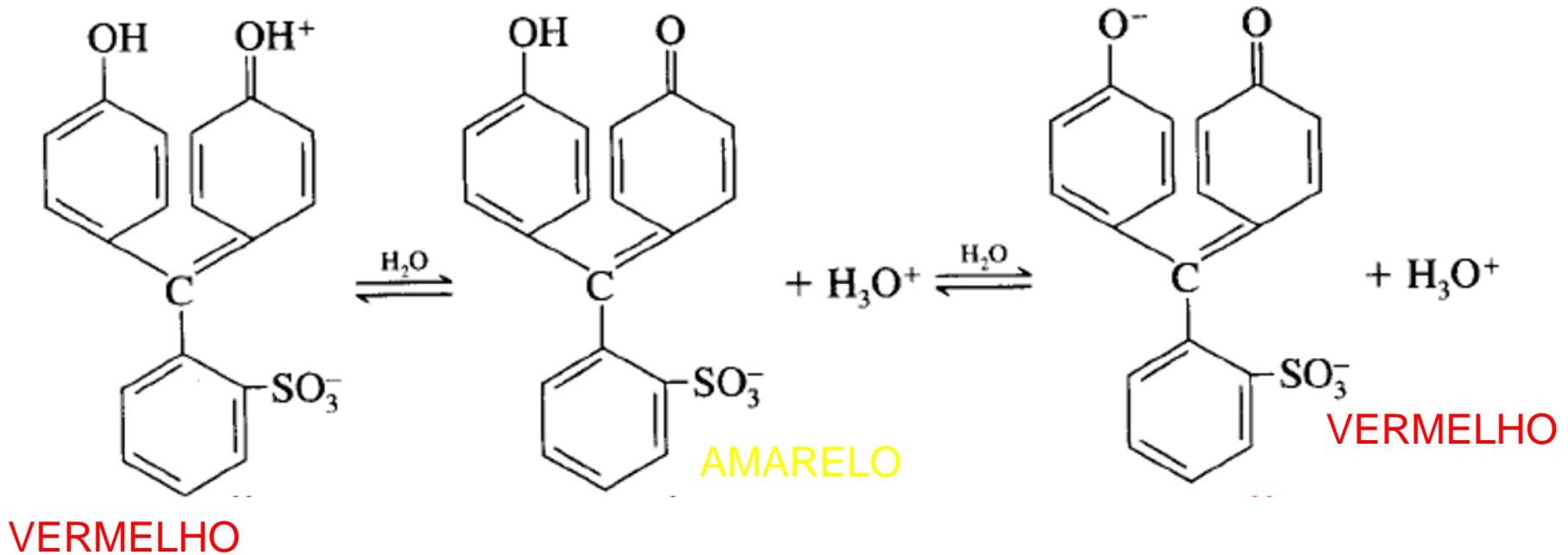


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Faixa de transição: pH = 8,3-10,0

Indicadores ácido-base

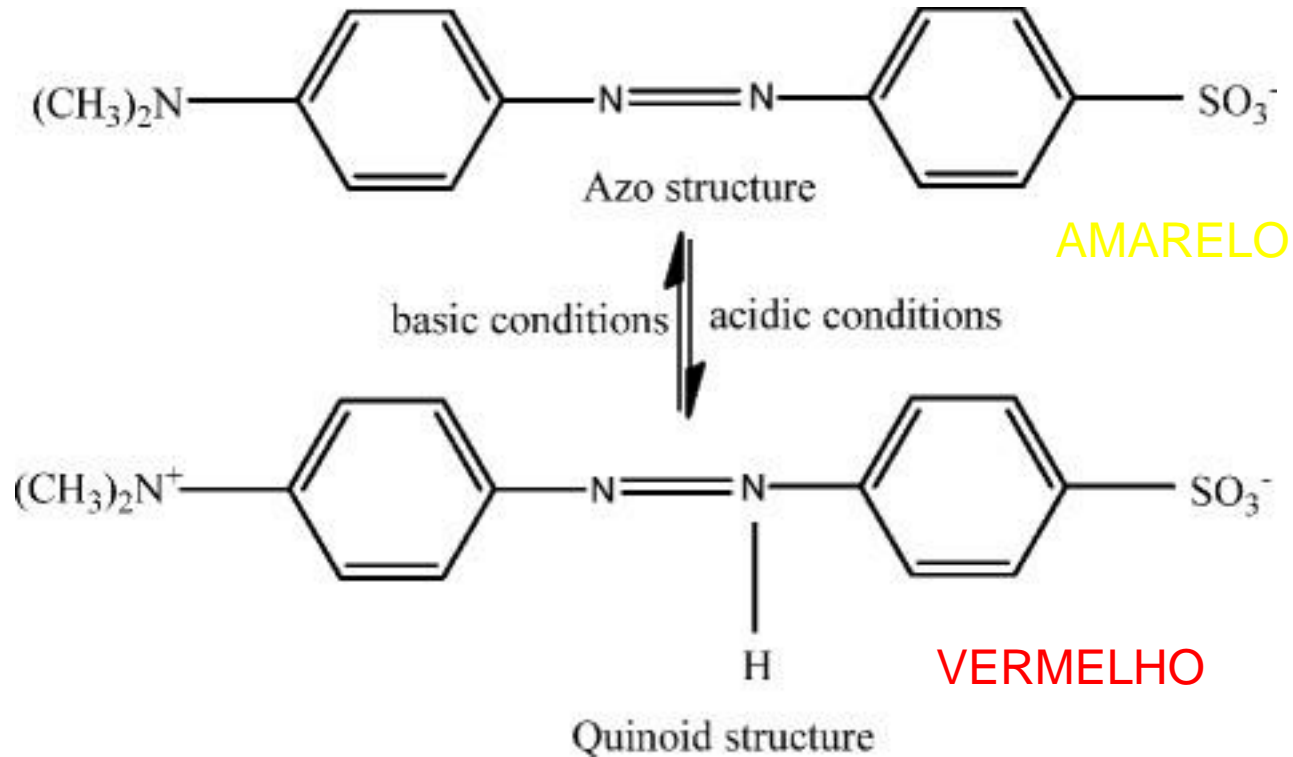
Vermelho de fenol



Faixa de transição: pH = 6,8-8,4

Indicadores ácido-base

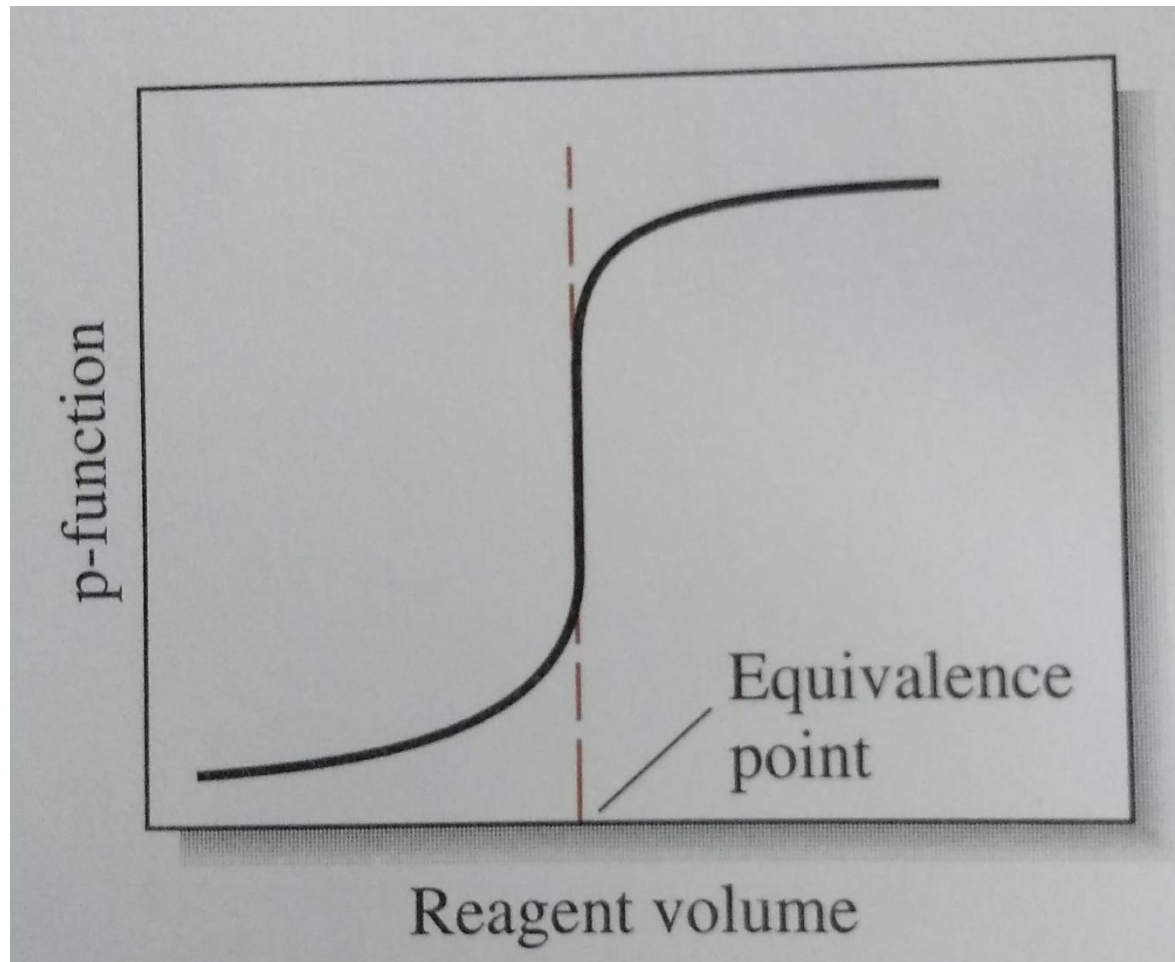
Alaranjado de metila



Faixa de transição: pH = 3,1-4,4

Curva de titulação

Curva sigmoidal



Ácido forte neutralizado por base forte

Os íons H_3O^+ em solução aquosa de um ácido forte têm 2 fontes:

- (1) a reação de um ácido com a água e
- (2) a dissociação da água

Em todas as soluções, exceto as mais diluídas, no entanto, a contribuição do ácido forte excede em muito a do solvente.

Ácido forte neutralizado por base forte

Haverá 3 regiões na curva de titulação. O cálculo divide-se em 4 etapas distintas:

1ª etapa - antes do início da titulação: a solução contém apenas ácido forte e água, sendo o pH determinado pela dissociação do ácido forte.

2ª etapa - antes de atingir o P.E.: nesta região haverá uma mistura de ácido forte que ainda não reagiu com a base adicionada mais o sal neutro formado pela reação. O pH é determinado pelo ácido forte que permanece na solução.

3ª etapa - No P.E.: nesta região a quantidade de base adicionada é suficiente para reagir com todo o ácido presente na solução produzindo água. O pH é determinado pela dissociação da água.

4ª etapa – Após o P.E.: nesta região haverá adição de excesso de base a solução inicial de ácido. O pH é determinado pelo excesso de OH^- proveniente da base forte.

Exemplo

Titulação de 100,0 mL de HCl 0,100 mol L^{-1} com uma solução padrão de NaOH 0,100 mol L^{-1} .

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida? $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
2. Qual o volume de NaOH necessário para atingir o P.E.?

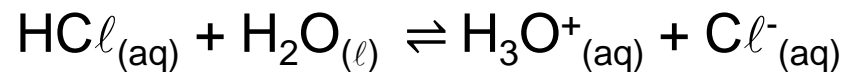
$$n^{\circ} \text{ mol NaOH} = n^{\circ} \text{ mol HCl}$$

$$0,100 \times V_{\text{NaOH}} = 0,100 \times 100$$

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

1ª etapa: antes do início da titulação

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido clorídrico inicial.



$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00$$

2ª etapa: antes de atingir o P.E.

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido clorídrico que não reagiu com o NaOH.

$$V_{\text{NaOH}} = 1,00 \text{ mL} \Rightarrow n^\circ \text{ mol NaOH} = 0,100 \times 0,00100 = 0,000100 \text{ mol}$$

Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,000100	-	-
Final	0,0099	-	0,000100	0,000100

$$\text{Volume final} = V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} = 100,0 + 1,00 = 101,0 \text{ mL}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0099 / 0,1010 = 0,098 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 1,01$$

e para $V_{\text{NaOH}} = 50,00 \text{ mL}$?

3ª etapa: no P.E.

Nesta região o pH é dado pela dissociação da H₂O.

$$V_{\text{NaOH}} = 100,00 \text{ mL} \Rightarrow n^{\circ} \text{ mol NaOH} = 0,100 \times 0,100 = 0,0100 \text{ mol}$$

	$\text{HC}l_{(aq)}$	$+$	$\text{NaOH}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$\text{NaC}l_{(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-	-	-	-
Adicionado	-	-	0,0100	-	-	-	-
Final	-	-	-	-	0,0100	-	0,0100

Volume final = 200,0 mL

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7,00$$

4ª etapa: após o P.E.

Nesta região o pH é dado pelo excesso de OH⁻ proveniente do NaOH.

$$V_{\text{NaOH}} = 102,00 \text{ mL} \Rightarrow n^{\circ} \text{ mol NaOH} = 0,100 \times 0,120 = 0,01020 \text{ mol}$$

	$\text{HC}^{\ell}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$\text{NaC}^{\ell}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
Início	0,0100	-	-	-	-	-	-
Adicionado	-	-	0,01020	-	-	-	-
Final	-	-	0,00020	-	0,0100	-	0,0100

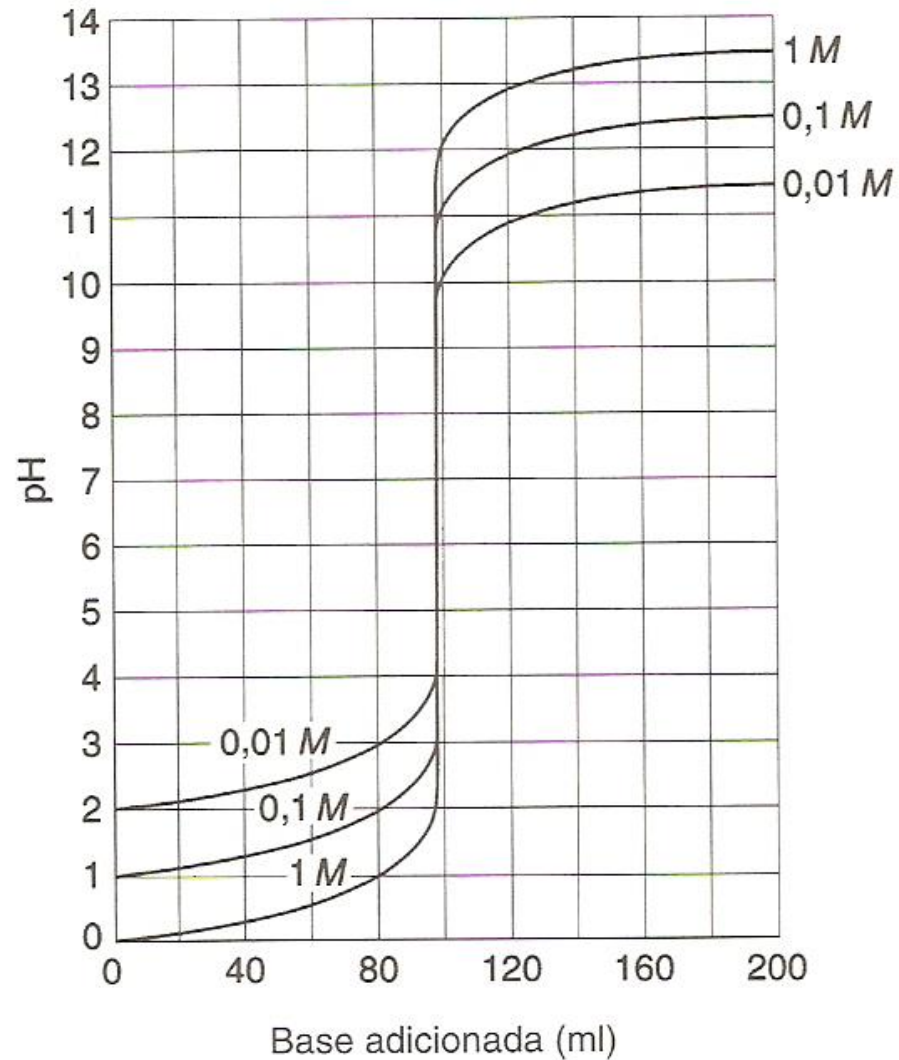
Volume final = 202,0 mL

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,0020}{0,2020} = 9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$p\text{OH} = 3,0$$

$$p\text{H} = 11,0$$

Curva de titulação – efeito da concentração



Exemplo

Titulação de 100,0 mL de H_2SO_4 0,100 mol L^{-1} com uma solução padrão de KOH 0,100 mol L^{-1} .

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida? $H_2SO_{4(aq)} + 2KOH_{(aq)} \rightleftharpoons K_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}$
2. Qual o volume de NaOH necessário para atingir o P.E.?

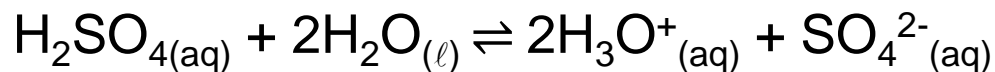
$$n^{\circ} mol KOH = 2x n^{\circ} mol H_2SO_4$$

$$0,100xV_{KOH} = 2x0,100x100$$

$$V_{KOH} = 200mL$$

1ª etapa: antes do início da titulação

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido sulfúrico inicial.

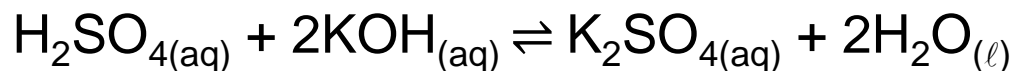


$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,200) = 0,70$$

2ª etapa: antes de atingir o P.E.

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido sulfúrico que não reagiu com o KOH.

$$V_{\text{KOH}} = 10,00 \text{ mL} \Rightarrow n^\circ \text{ mol KOH} = 0,100 \times 0,0100 = 0,00100 \text{ mol}$$



Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,00100	-	-
Final	0,0095	-	0,000500	0,00100

$$\text{Volume final} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{NaOH}} = 100,0 + 10,00 = 110,0 \text{ mL}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times (0,0095 / 0,1100) = 0,173 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 0,76$$

e para $V_{\text{KOH}} = 50,00 \text{ mL}$?

3ª etapa: no P.E.

Nesta região o pH é dado pela dissociação da H₂O.

$$V_{\text{KOH}} = 200,00 \text{ mL} \Rightarrow n^{\circ} \text{ mol KOH} = 0,100 \times 0,200 = 0,0200 \text{ mol}$$

Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,0200	-	-
Final	-	-	0,0100	0,0200

Volume final = 300,0 mL

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7,00$$

4ª etapa: após o P.E.

Nesta região o pH é dado pelo excesso de OH⁻ proveniente do KOH.

$$V_{\text{KOH}} = 210,00 \text{ mL} \Rightarrow n^{\circ} \text{ mol KOH} = 0,100 \times 0,210 = 0,0210 \text{ mol}$$

Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,0210	-	-
Final	-	0,0010	0,0100	0,0200

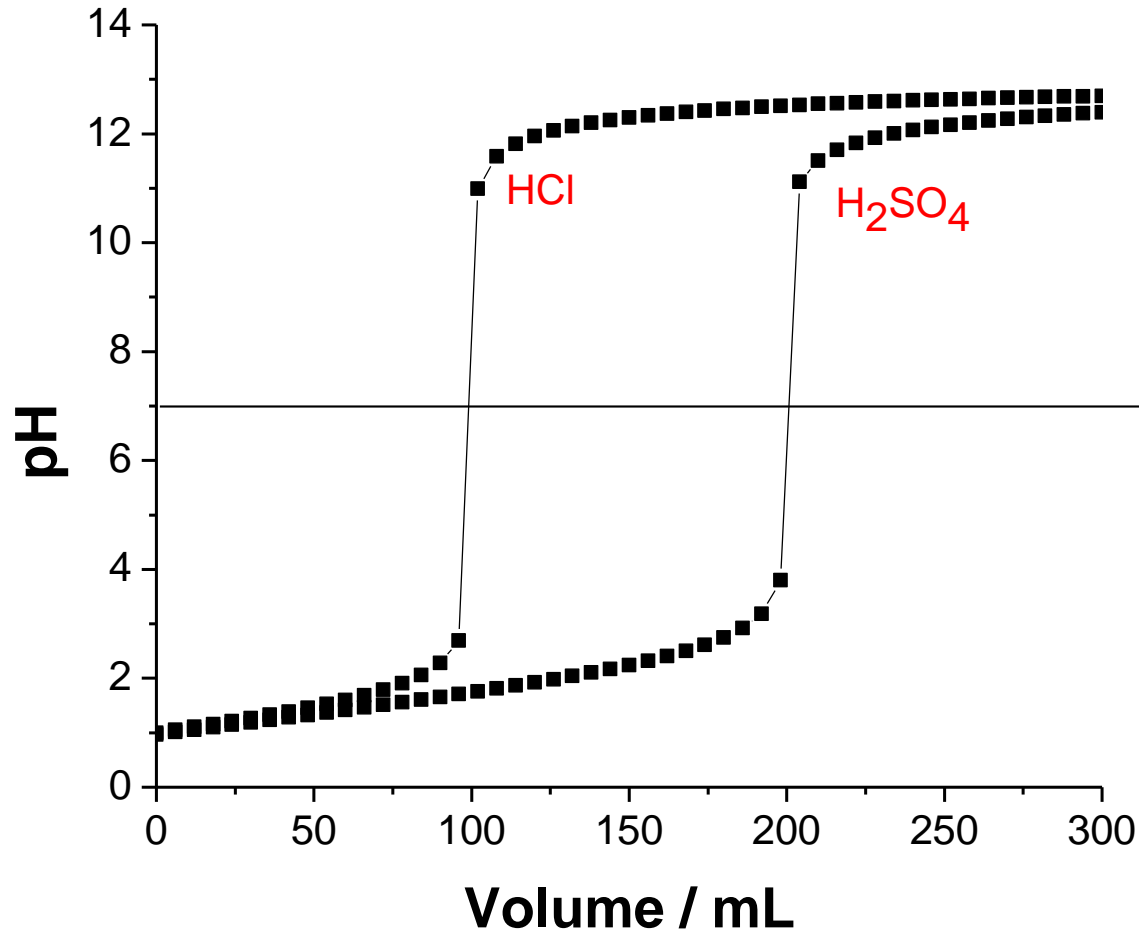
Volume final = 310,0 mL

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,0010}{0,310} = 3,22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pOH = 2,49$$

$$pH = 11,51$$

Curva de titulação



Ácido fraco neutralizado por base forte

Formação de uma solução tampão.

1ª etapa - antes do início da titulação: a solução contém apenas ácido fraco e água, sendo o pH determinado pela dissociação do ácido fraco.

2ª etapa - antes de atingir o P.E.: nesta região haverá uma mistura de ácido fraco com o sal formado pela reação do ácido com a base forte. O pH é determinado pela solução tampão formada.

3ª etapa - No P.E.: nesta região a quantidade de base adicionada é suficiente para reagir com todo o ácido presente na solução produzindo água. O pH é determinado pela dissociação do sal formado pela reação de um ácido fraco com base forte.

4ª etapa – Após o P.E.: nesta região haverá adição de excesso de base a solução inicial de ácido. O pH é determinado pelo excesso de OH^- proveniente da base forte.

Exemplo

Titulação de 100,0 mL de ácido acético 0,100 mol L⁻¹ com uma solução padrão de NaOH 0,100 mol L⁻¹. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida? $\text{HAc}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NaAc}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
2. Qual o volume de NaOH necessário para atingir o P.E.?

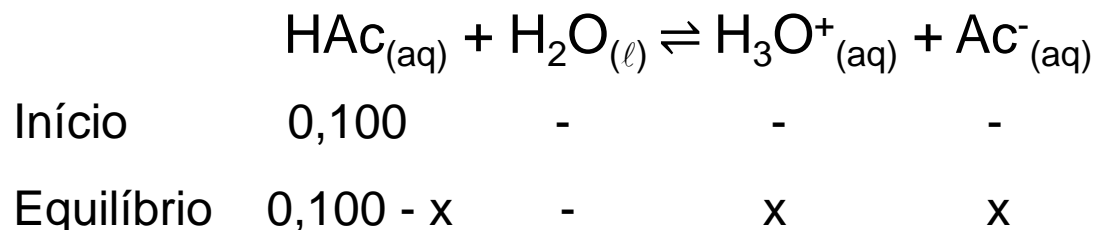
$$n^\circ \text{ mol NaOH} = n^\circ \text{ mol HAc}$$

$$0,100 \times V_{\text{NaOH}} = 0,100 \times 100$$

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

1ª etapa: antes do início da titulação

Nesta região o pH é dado pelo grau de dissociação do ácido acético inicial.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2,88$$

2ª etapa: antes de atingir o P.E.

Nesta região a solução resultante é uma mistura de ácido acético que restou sem reagir e acetato de sódio formado pela reação. Desta forma o problema resume-se em calcular o pH de uma solução tampão.

$$V_{\text{NaOH}} = 10,00 \text{ mL} \Rightarrow n^{\circ} \text{ mol NaOH} = 0,100 \times 0,0100 = 0,00100 \text{ mol}$$

Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,01000	-	-
Final	0,00900	-	0,00100	0,00100

Volume final = 110,00 mL

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

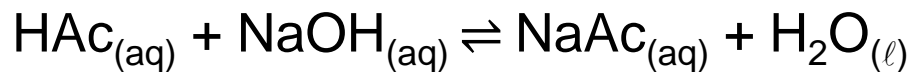
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3,79$$

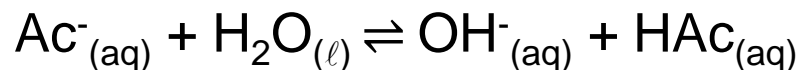
3ª etapa: no P.E.

O cálculo de pH neste ponto de titulação consiste na determinação do pH de um sal formado por um ácido fraco e uma base forte \Rightarrow Hidrólise de sal

$$V_{\text{NaOH}} = 100,0 \text{ mL} \Rightarrow n^{\circ} \text{ mol NaOH} = 0,100 \times 0,100 = 0,0100 \text{ mol}$$



Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,01000	-	-
Final	-	-	0,0100	0,0100



Início	0,050	-	-	-
Equilíbrio	0,050-x	-	x	x

Volume final = 200,0 mL

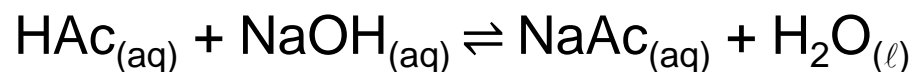
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^{-}]}{[\text{Ac}^{-}]} \quad \Longrightarrow \quad [\text{OH}^{-}] = 5,27 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$p\text{OH} = 5,28$
$p\text{H} = 8,72$

4ª etapa: após o P.E.:

Nesta região o pH é dado pelo excesso de OH⁻ proveniente do NaOH.

$$V_{\text{NaOH}} = 100,1 \text{ mL} \Rightarrow \text{no mol NaOH} = 0,100 \times 0,1001 = 0,01001 \text{ mol}$$



Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,01001	-	-
Final	-	0,00001	0,0100	0,0100

Volume final = 200,1 mL

$$[\text{OH}^-] = 4,998 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$p\text{OH} = 4,30$$

$$p\text{H} = 9,70$$

Considerando
a hidrólise do
sal



?

Base fraca neutralizada por ácido forte

Formação de uma solução tampão.

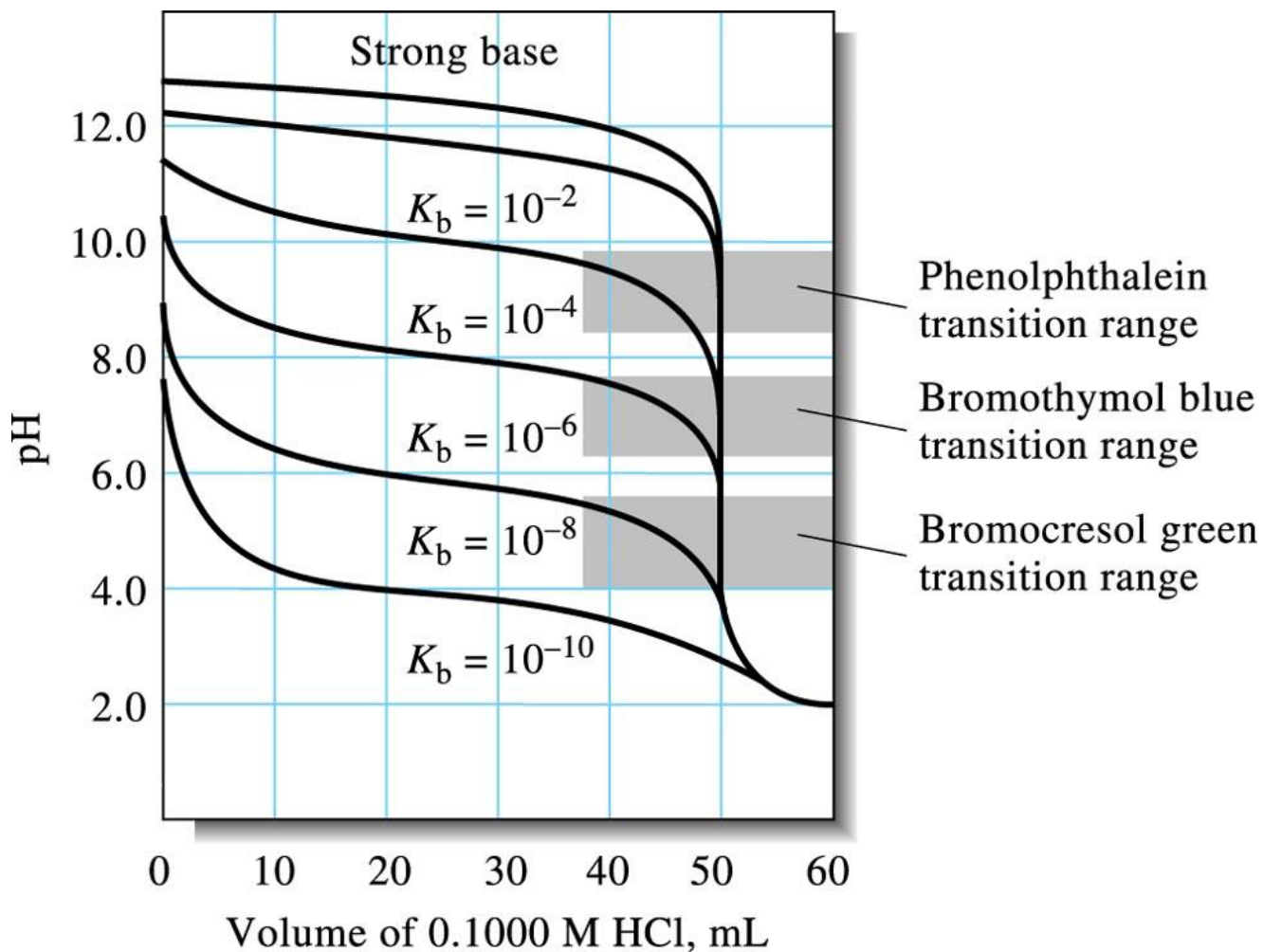
1ª etapa - antes do início da titulação: a solução contém apenas base fraca e água, sendo o pH determinado pela dissociação da base fraca.

2ª etapa - antes de atingir o P.E.: nesta região haverá uma mistura de base fraca com o sal formado pela reação do ácido com o ácido forte forte. O pH é determinado pela solução tampão formada.

3ª etapa - No P.E.: nesta região a quantidade de ácido adicionada é suficiente para reagir com toda a base presente na solução produzindo água. O pH é determinado pela dissociação do sal formado pela reação de um a base fraca com ácido forte.

4ª etapa – Após o P.E.: nesta região haverá adição de excesso de ácido a solução inicial de base. O pH é determinado pelo excesso de H_3O^+ proveniente do ácido forte.

Curvas – força da base



Exercício

Titulação de 100,0 mL de hidróxido de amônio 0,100 mol L⁻¹ com uma solução padrão de HCl 0,100 mol L⁻¹. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida?
2. Qual o volume de HCl necessário para atingir o P.E.?

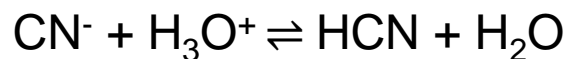
Ácido fraco neutralizado por base fraca

- Característica importante: mudança gradual do pH próximo ao P.E., que aliás ocorre ao longo de toda curva de neutralização.
- Não há mudança brusca de pH e, por isso, não se consegue um ponto final nítido com indicadores simples.
- Às vezes, é possível encontrar um indicador misto adequado com mudança de cor nítida em um intervalo de pH muito estreito.

Exercício

Uma alíquota de 50,00 mL de NaCN 0,05 mol L⁻¹ é titulada com HCl 0,100 mol L⁻¹.

A reação é



Calcular o pH após a adição de (a) 0,00; (b) 10,00; (c) 25,00; e (d) 26,00 mL de ácido.

Dado: $K_{\text{a}_{\text{HCN}}} = 6,2 \times 10^{-10}$