

QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA

Métodos Titulométricos e Titulometria Ácido-Base

CQ321 (Turmas EQA e EQB)

Gilberto Abate

gilbertoabate@ufpr.br

05/09/23

Titulometria (volumetria)

1729: Claude
Joseph Geoffroy
Determinação de
ácido acético em
vinagre.



1685 - 1752

1756: Francis
Home
Basicidade de
cinzas de plantas
e titulometria de
precipitação.



1719 - 1813

1767: Willian
Lewis
Determinação
de KOH e uso
de indicadores.



1708 - 1781

1782-1784: Louis-
Bernard G. De
Morveau
Uso de indicadores,
propôs algo similar
à bureta.



1737 - 1816

Titulometria (volumetria)

1788: François-Antoine-Henri Descroizilles
Determinação de de hipoclorito (redox). Bureta, gerou grandes avanços (1806).



1751 - 1825

1832: Joseph Gay-Lussac
Determinação de Ag por titulometria de precipitação.



1778 - 1850

Buretas:

1835: Gay-Lussac;
1846: Étienne O. Henry;
1855: Karl F. Mohr.

Indicadores:

1877: Fenolftaleína;
1878: Tropeolina;
1878: Alaranjado de metila
1894: Ostwald e 1913: Salm -
teoria dos indicadores;
1909: Sørensen – escala de pH.

1920: Técnicas instrumentais;
1970: Eletrônica e computação.

Métodos titulométricos ou volumétricos (caps. 13, 14 e 16 - Skoog)

- ✓ O analito (espécie de interesse) é submetido à reação com um reagente adequado, cuja concentração é conhecida com *exatidão*;
- ✓ São preferíveis frente às determinações por gravimetria.

Solução padrão: Reagente cuja concentração (mol L^{-1}) é conhecida com exatidão, para quantificar um dado analito;

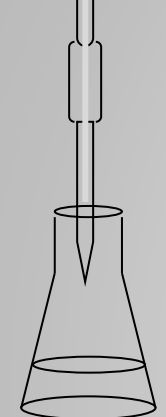
Titulação: Consiste em agregar a solução padrão à solução que contém o analito, até o consumo total do mesmo;

Ponto estequiométrico ou ponto de equivalência P.E.: Ponto final teórico da titulação, onde $n_{\text{titulante}} = n_{\text{titulado}}$;

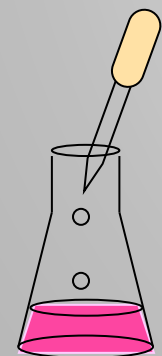
Ponto final P.F.: Ponto mais próximo possível do P.E..

Uma titulação genérica

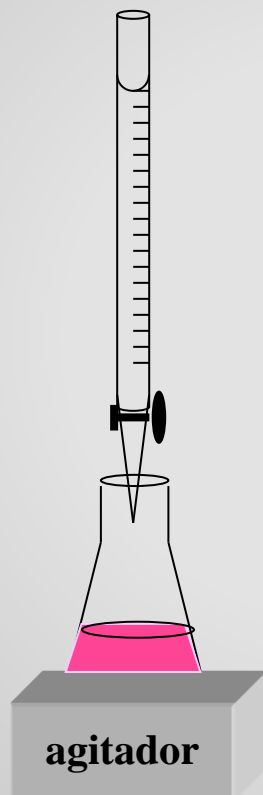
Amostra +
Água destilada



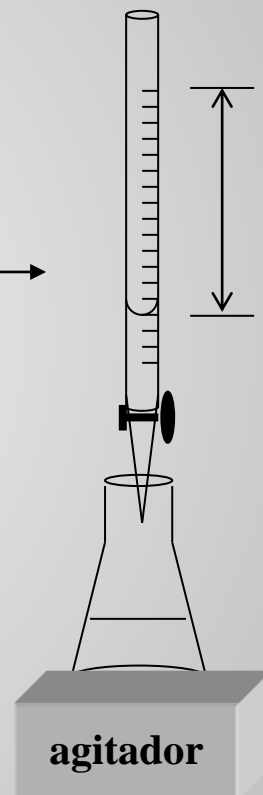
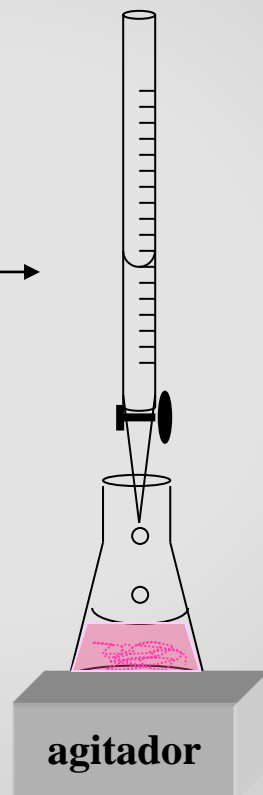
indicador



Titulante



Início



Término: P.F. \approx P.E.

V_{PF}



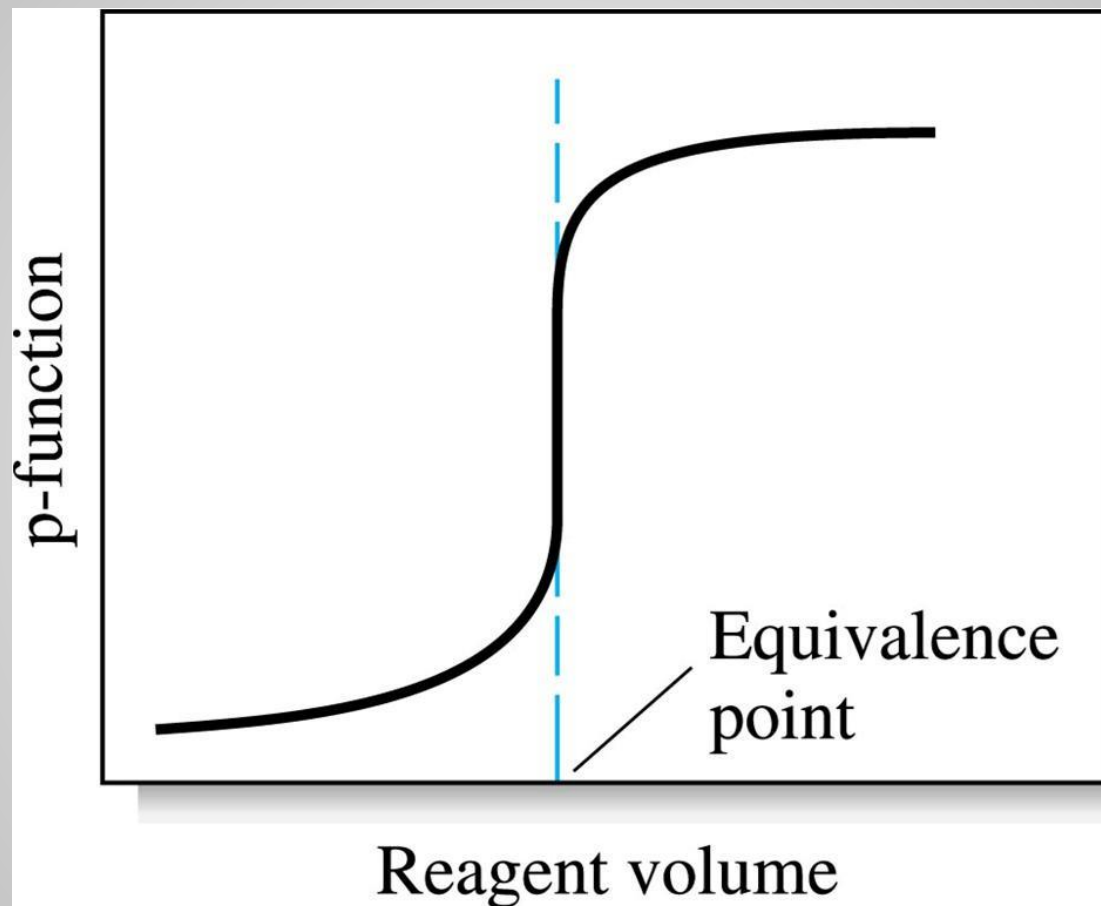
Requisitos para uma determinação por titulometria

- ✓ Reação entre o analito e o titulante (solução padrão) deve ser completa e única, com estequiometria bem definida;
- ✓ Reação deve ser rápida - proporciona menor tempo entre as adições do titulante;
- ✓ Deve haver um meio adequado para detecção do P.F.; o reagente, um produto de reação ou um indicador propício;
- ✓ O titulante deve ser estável - evita padronizações frequentes;
- ✓ O titulante deve ser, se possível, um *padrão primário*;
- ✓ Pode-se também empregar *padrões secundários*, previamente padronizados frente à um padrão primário.

Padrões primários e secundários

- ✓ **Padrão primário:** Composto de elevada pureza, utilizado como material de referência em métodos titulométricos.
- ✓ **Características desejáveis de um padrão primário:**
 - a. Deve haver método bem estabelecido para determinação da pureza;
 - b. Deve ter alta estabilidade à atmosfera;
 - c. Ausência de moléculas de água de hidratação;
 - d. Baixo custo;
 - e. Completamente solúvel no meio da titulação;
 - f. Elevada massa molar – permite minimizar os erros durante a pesagem.
- ✓ **Padrão secundário:** Sua pureza é determinada por análise química. Também usado como referência em métodos titulométricos. Geralmente a pureza é obtida com base em um padrão primário.

Curvas de titulação simuladas



(a) Sigmoidal curve

Classificação dos métodos titulométricos

De acordo com a natureza das reações:

- ✓ **Titulações de neutralização;**
- ✓ Titulações de precipitação;
- ✓ Titulações de óxido-redução;
- ✓ Titulações de complexação.

Titulometria de neutralização (ácido-base) (caps. 14 e 16 - Skoog)

Métodos baseados na reação de H_3O^+ com OH^- .

- ✓ Titulação de ácidos fortes com bases fortes e vice-versa;
- ✓ Titulação de ácidos fracos com bases fortes;
- ✓ Titulação de bases fracas com ácidos fortes;
- ✓ Titulação de ácidos e bases polipróticos.

São simuladas curvas de titulação para determinar o **P.E.** e selecionados **indicadores adequados** para determinar o **P.F.** (**P.F. \approx P.E.**).

Titulometria de neutralização (ácido-base)

- ✓ São empregadas soluções previamente padronizadas, que permitam reações com o analito com estequiometria bem definida;
- ✓ Para titulações de bases fortes ou bases fracas, é utilizada solução de HCl, ou alternativamente H_2SO_4 ou HClO_4 padronizadas com Na_2CO_3 (P.P.) ou com soluções de NaOH previamente padronizadas (P.S.);
- ✓ Para titulações de ácidos fortes ou ácidos fracos, são utilizadas soluções de NaOH ou KOH padronizadas com hidrogenoftalato de potássio (P.P.);
- ✓ Para determinar o P.F. em uma titulação, é selecionado um indicador adequado, ou um potenciômetro para acompanhar a variação de pH.

P.P. – padrão primário e P.S. – padrão secundário.

Indicadores de pH ou indicadores ácido-base

- ✓ São compostos orgânicos (ácidos fracos ou bases fracas), que sofrem mudança na sua estrutura de acordo com a mudança do pH do meio;
- ✓ Portanto, possuem K_a (ácidos fracos) ou K_b (bases fracas) característicos de suas estruturas moleculares;
- ✓ Em função da mudança de estrutura, o indicador exibe uma modificação na sua coloração, o que pode ser útil para definir o ponto final (P.F.) de uma titulação ácido-base;
- ✓ A mudança de cor ocorre após o volume adicionado de solução padrão (titulante) consumir o analito (contido na amostra) e assim ter um mínimo excesso do titulante.

Indicadores de pH naturais



Hortênsias e a dependência do pH do solo na definição da cor



Mudança de cor do extrato de repolho roxo, em função do pH do meio

Indicadores de pH ou indicadores ácido-base



$$K_a = \frac{[\text{Ind}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \longrightarrow \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$



$$K_b = \frac{[\text{IndH}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{Ind}]} \longrightarrow \frac{[\text{IndH}^+]}{[\text{Ind}]} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}$$

Seja o indicador ácido Hind:



cor em meio ácido

cor em meio básico

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{\text{-}}]}$$

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{\text{-}}]} \geq 10/1 - \text{predomínio da cor em meio ácido}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times 10$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - 1$$

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

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{\text{-}}]} \leq 1/10 - \text{predomínio da cor em meio básico}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times 0,1$$

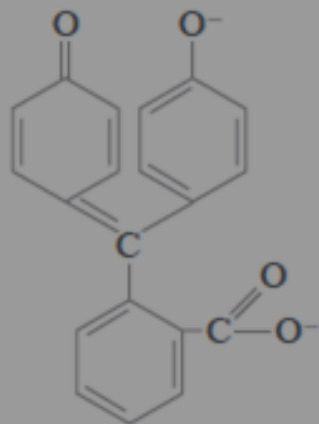
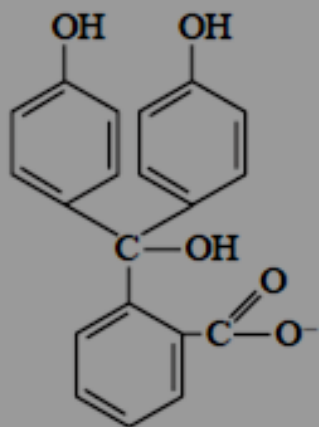
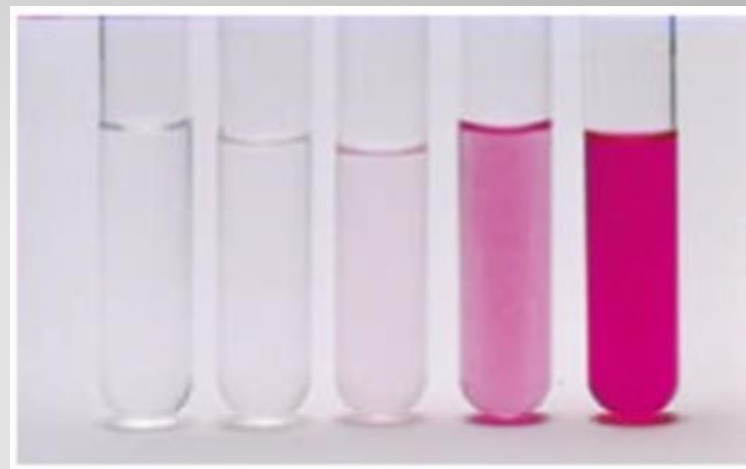
$$\text{pH} = \text{p}K_a + 1$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ = Limites da zona de transição, faixa útil do indicador

Estrutura e cores da fenolftaleína

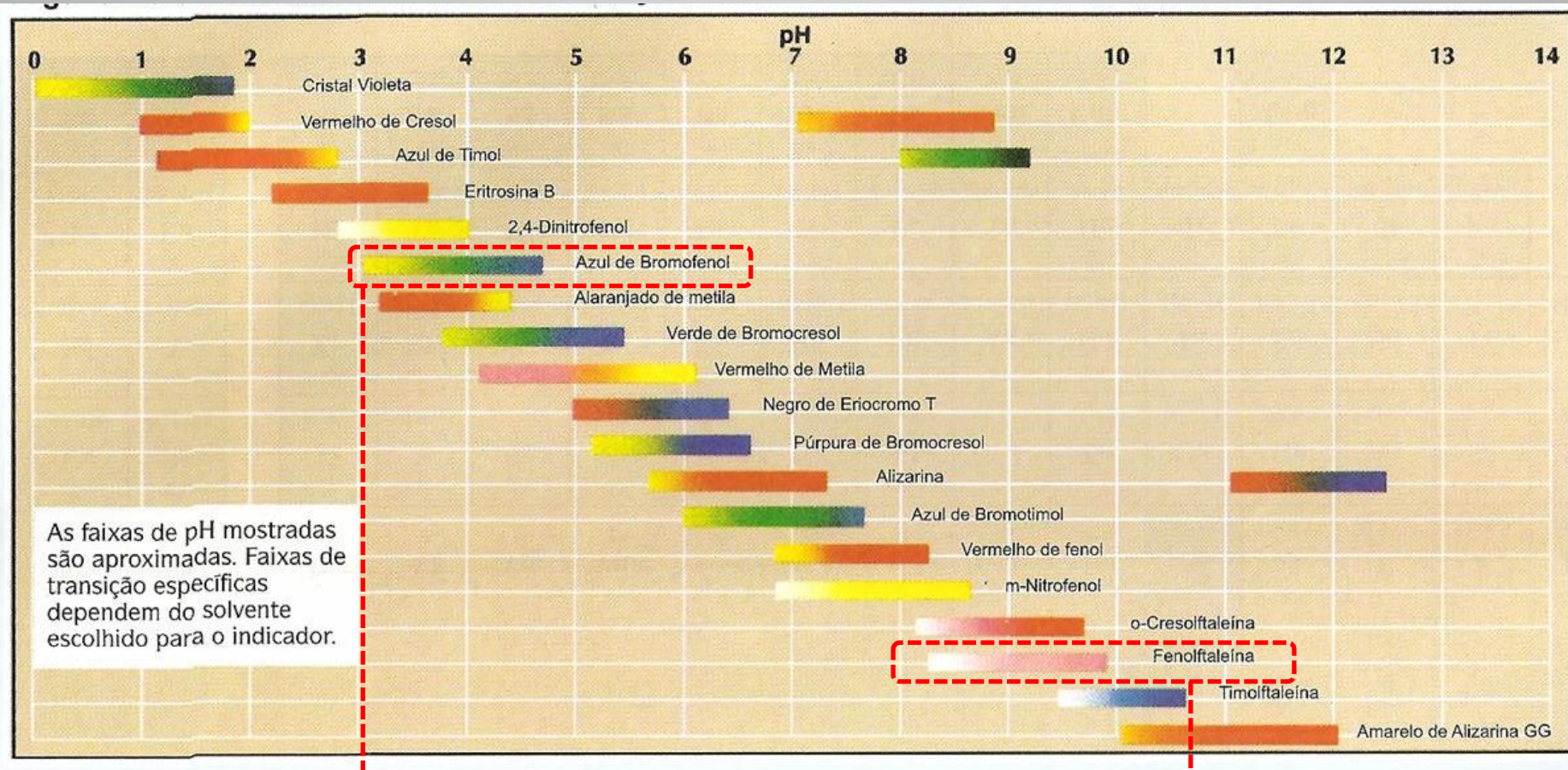
Incolor
Meio ácido



Vermelha-rósea
Meio básico



Alguns indicadores ácido-base e a mudança de cor

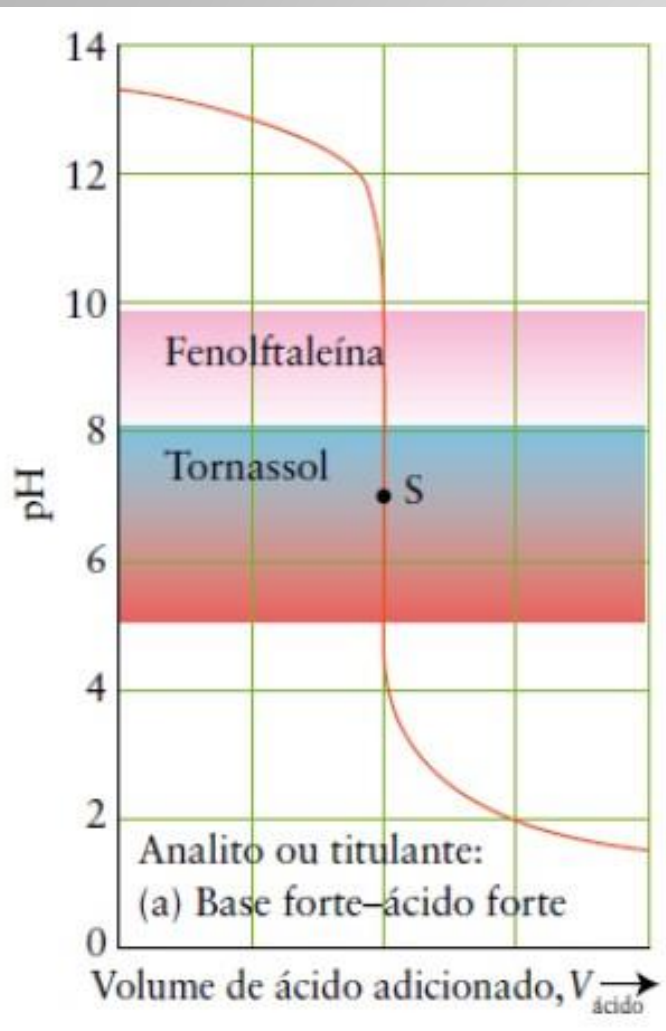


Azul de bromofenol ($pK_a = 3,9$)
 $pH = pK_a \pm 1$
 $pH = 3,9 \pm 1$

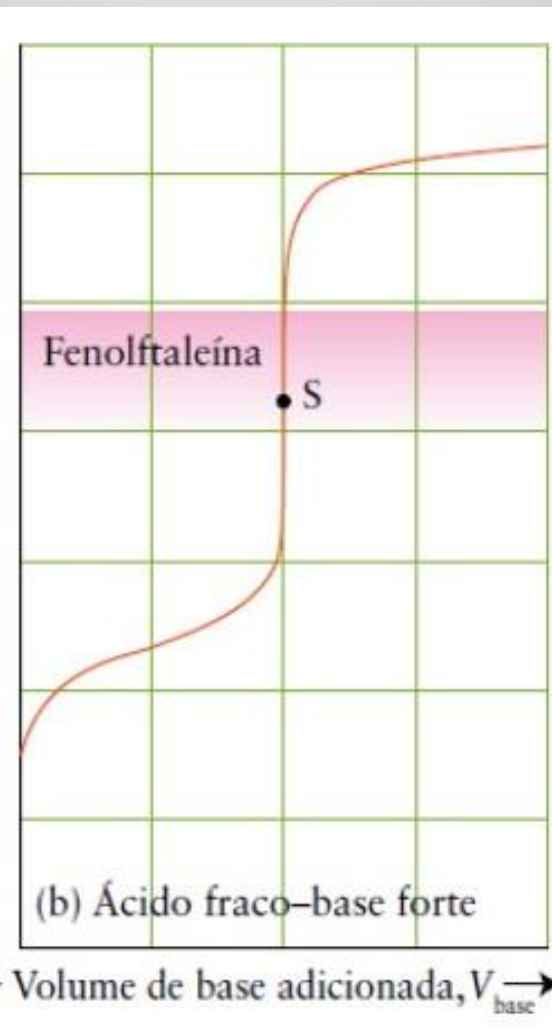
Fenolftaleína ($pK_a = 9,4$)
 $pH = pK_a \pm 1$
 $pH = 9,4 \pm 1$

Diferentes titulações e os indicadores

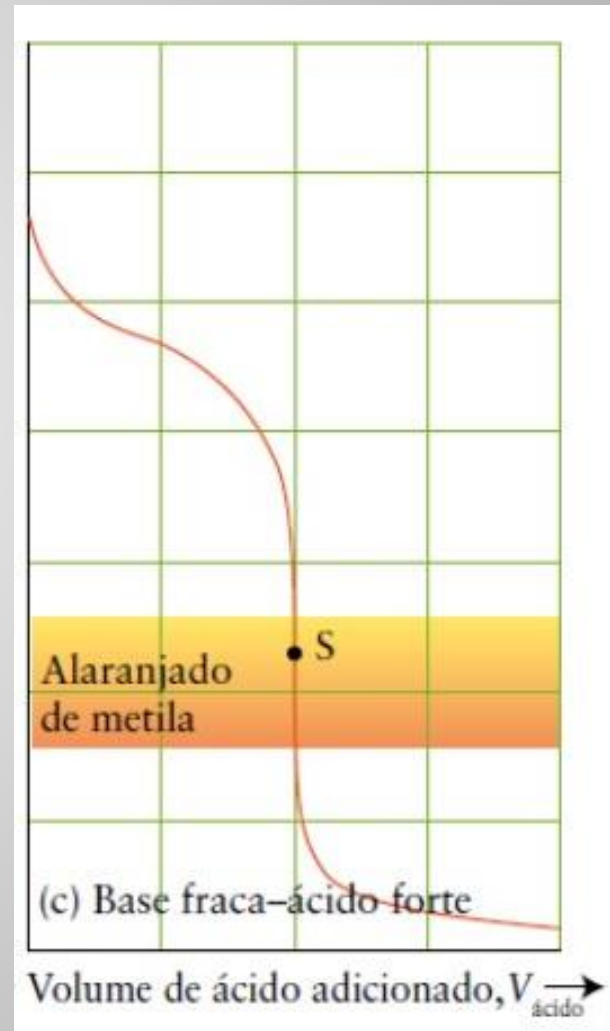
Base forte titulada com ácido forte



Ácido fraco titulado com base forte



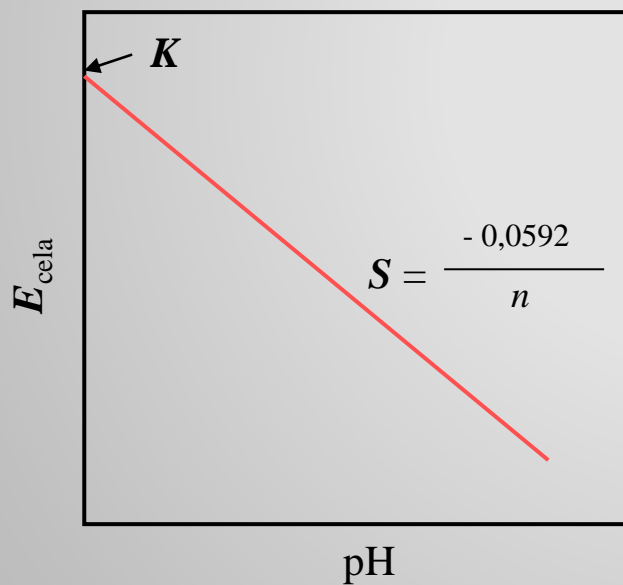
Base fraca titulada com ácido forte



Potenciometria (cap. 21, SKOOG)

- ✓ Faz uso dos dados de potenciais de eletrodo para determinar as atividades. Muito útil para determinar pH e o **P.F. de titulações**.

$$E_{\text{cela}} = K - \frac{0,0592}{n} \text{ pH}$$



$$E_{\text{cela}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

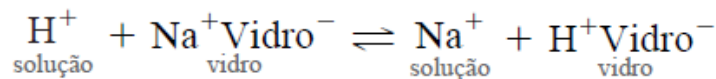
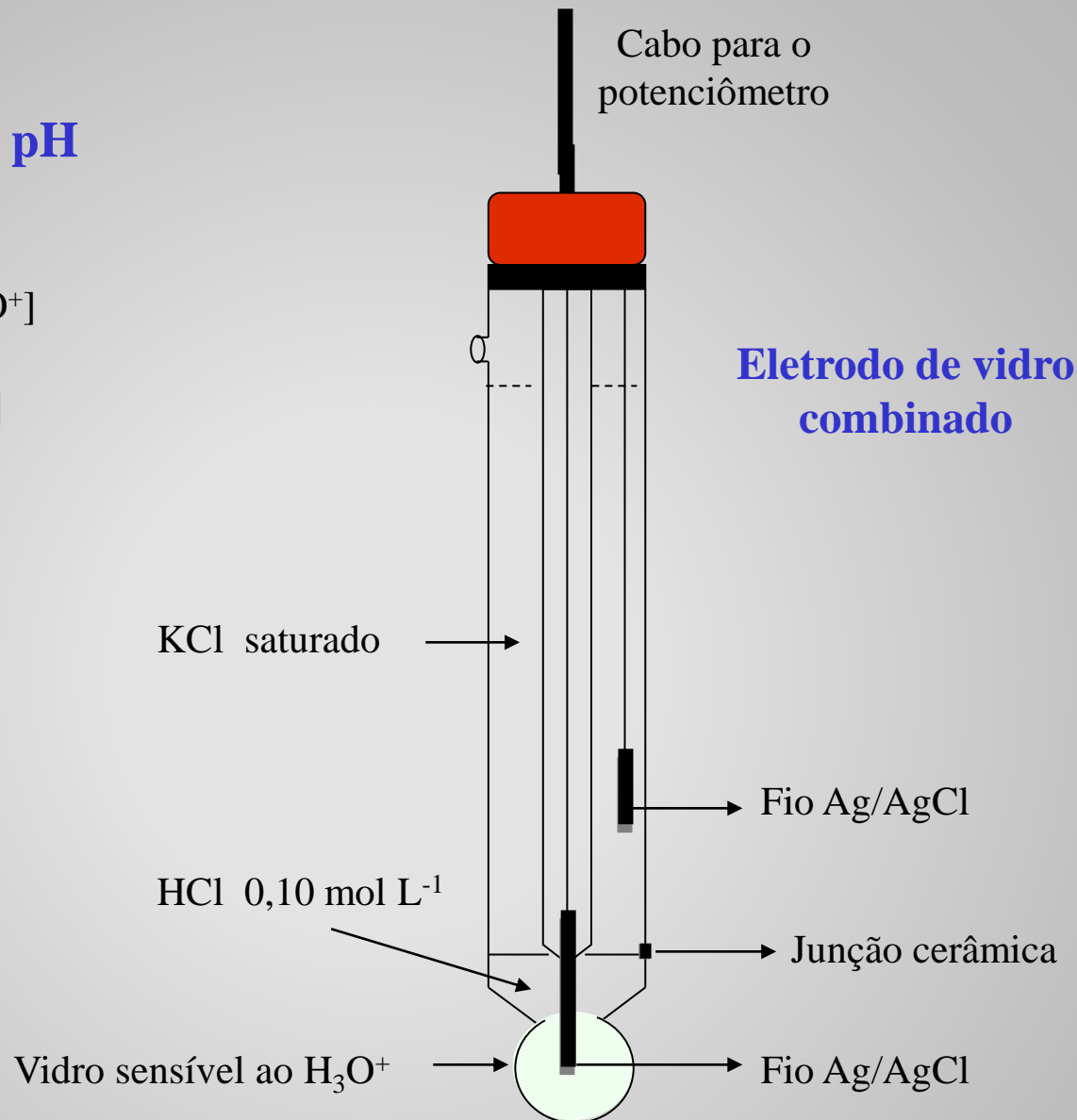


Determinação de pH

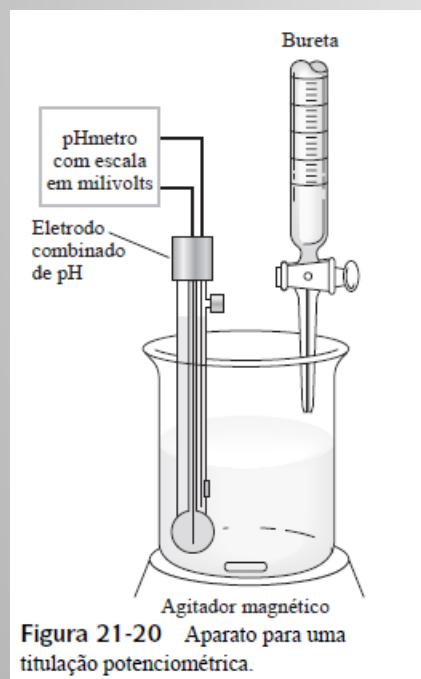
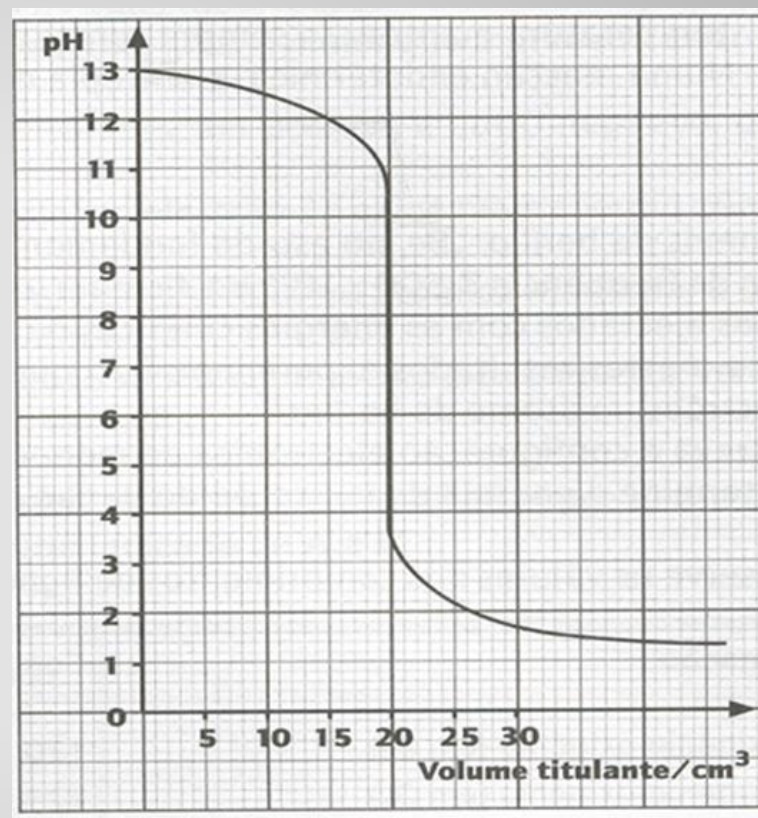
$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

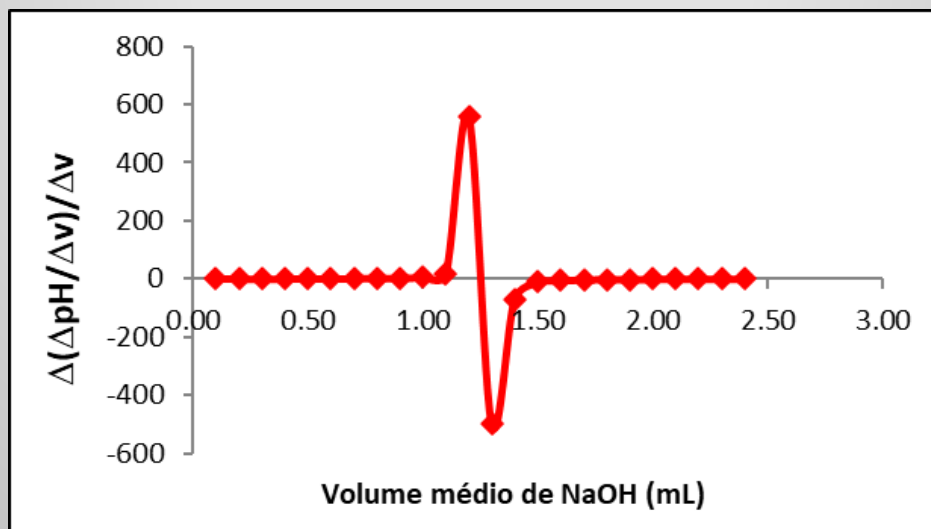
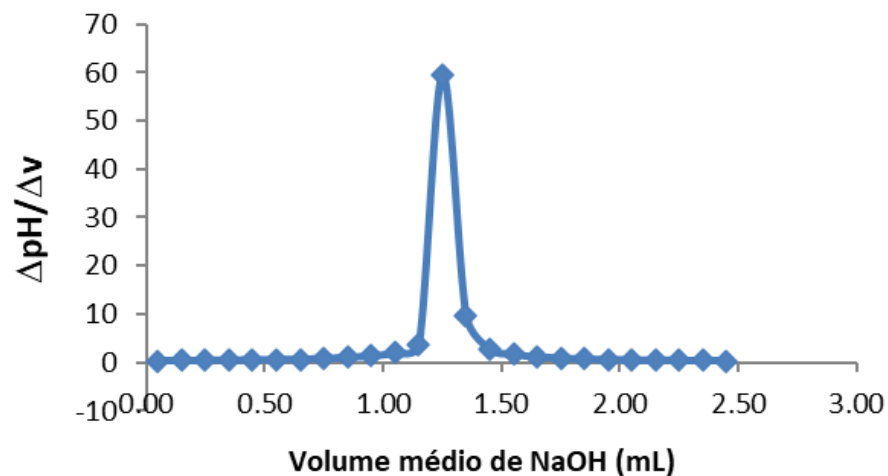
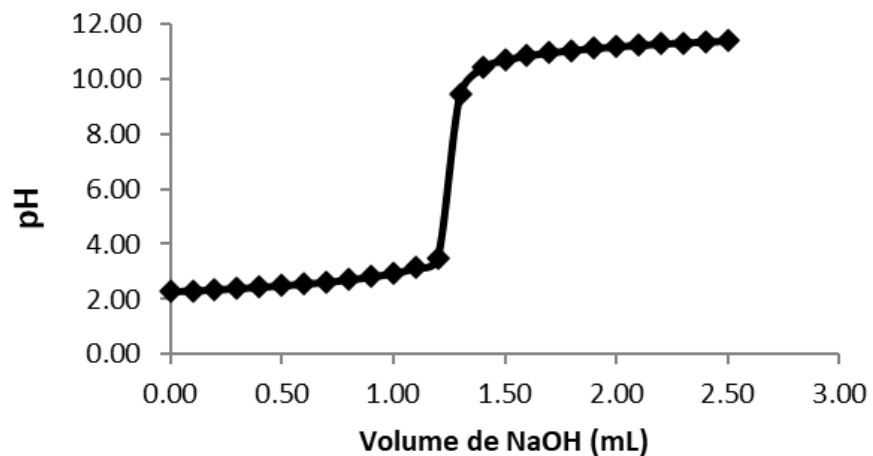


Titulações potenciométricas e curva de titulação



- ✓ Não requer o uso de indicadores ácido-base;
- ✓ Não é necessário calibrar o eletrodo.

Determinação do ponto final da titulação



Titulação de ácido forte com base forte: Influência da concentração

Volume de NaOH, mL	pH	
	50,00 mL de HCl 0,0500 mol L ⁻¹	50,00 mL de HCl 0,000500 mol L ⁻¹
	com o NaOH 0,100 mol L ⁻¹	com o NaOH 0,00100 mol L ⁻¹
0,00	1,30	3,30
10,00	1,60	3,60
20,00	2,15	4,15
24,00	2,87	4,87
24,90	3,87	5,87
25,00	7,00	7,00
25,10	10,12	8,12
26,00	11,12	9,12
30,00	11,80	9,80

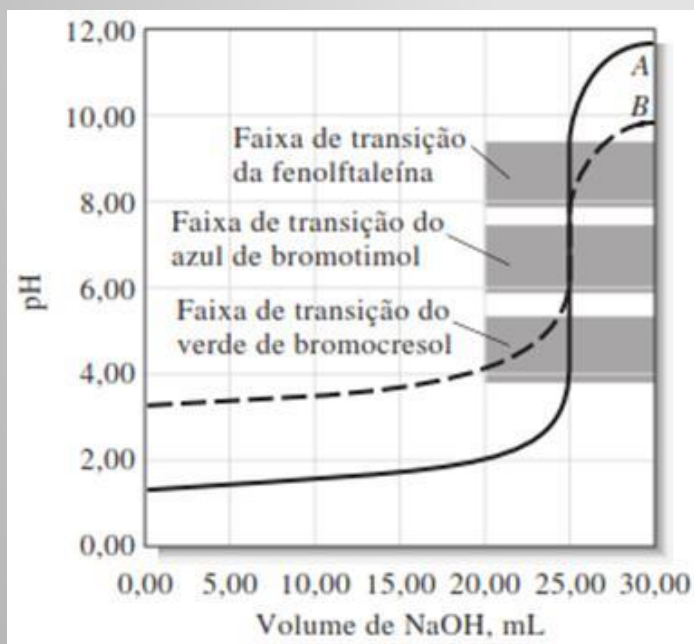
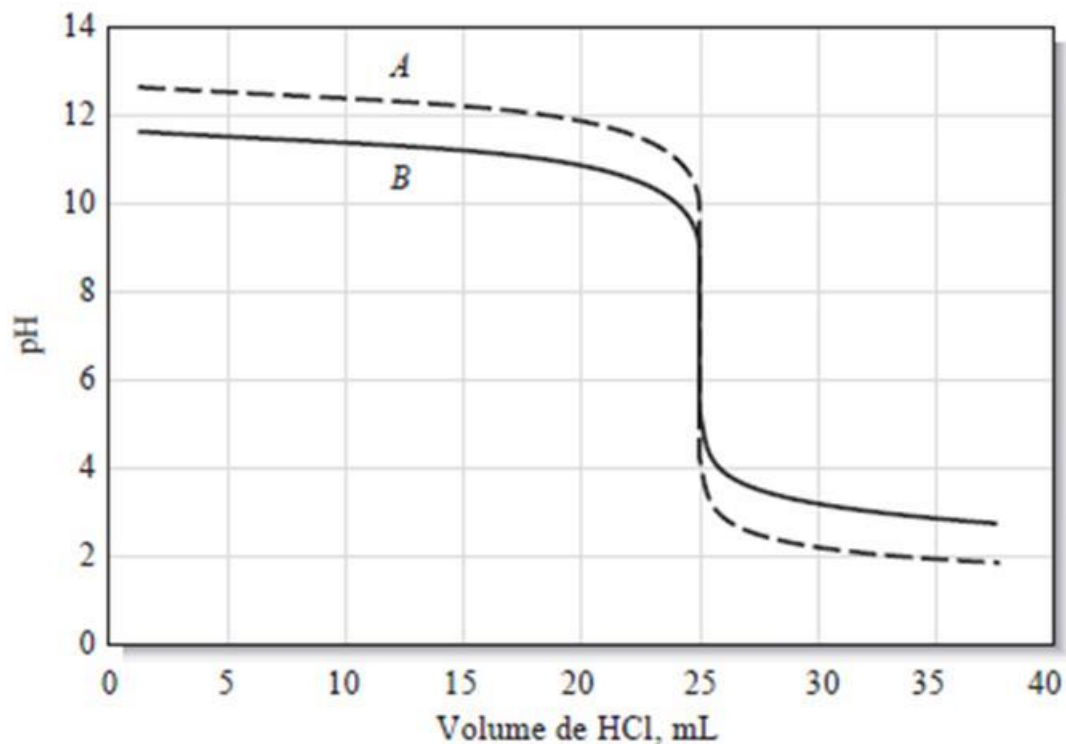


Figura 14-3 Curvas de titulação de HCl com NaOH. Curva A: 50,00 mL de HCl 0,0500 mol L⁻¹ com NaOH 0,1000 mol L⁻¹. Curva B: 50,00 mL de HCl 0,000500 mol L⁻¹ com NaOH 0,001000 mol L⁻¹.

Titulação de base forte com ácido forte: Influência da concentração

Figura 14-4 Curvas de titulação para NaOH com HCl. Curva *A*: 50,00 mL de NaOH 0,0500 mol L⁻¹ com HCl 0,1000 mol L⁻¹. Curva *B*: 50,00 mL de NaOH 0,00500 mol L⁻¹ com HCl 0,0100 mol L⁻¹.



Titulação de ácido fraco com base forte: Influência da concentração

Variações no pH Durante a Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Forte		
Volume de NaOH, mL	pH	
	50,00 mL de HAc 0,1000 mol L ⁻¹ NaOH 0,1000 mol L ⁻¹	50,00 mL de HAc 0,001000 mol L ⁻¹ com NaOH 0,001000 mol L ⁻¹
0,00	2,88	3,91
10,00	4,16	4,30
25,00	4,76	4,80
40,00	5,36	5,38
49,00	6,45	6,46
49,90	7,46	7,47
50,00	8,73	7,73
50,10	10,00	8,09
51,00	11,00	9,00
60,00	11,96	9,96
70,00	12,22	10,25

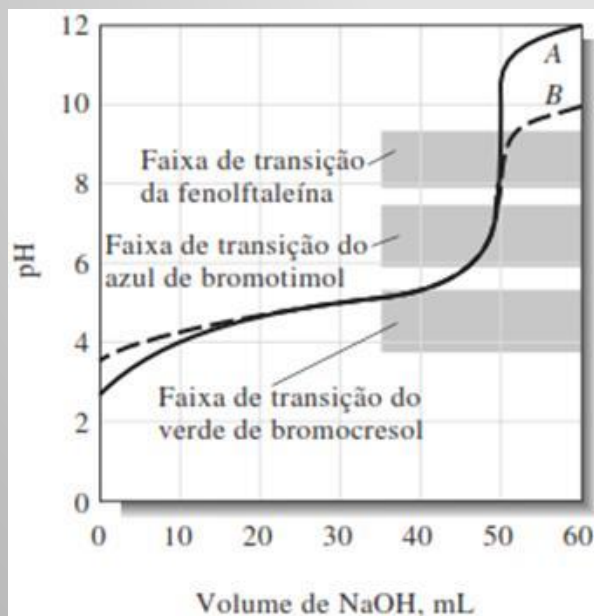


Figura 14-5 Curva para a titulação de ácido acético com hidróxido de sódio. Curva A: ácido 0,1000 mol L⁻¹ com uma base 0,1000 mol L⁻¹. Curva B: ácido 0,001000 mol L⁻¹ com uma base 0,001000 mol L⁻¹.

Titulação de ácido fraco com base forte: Influência do valor de K_a

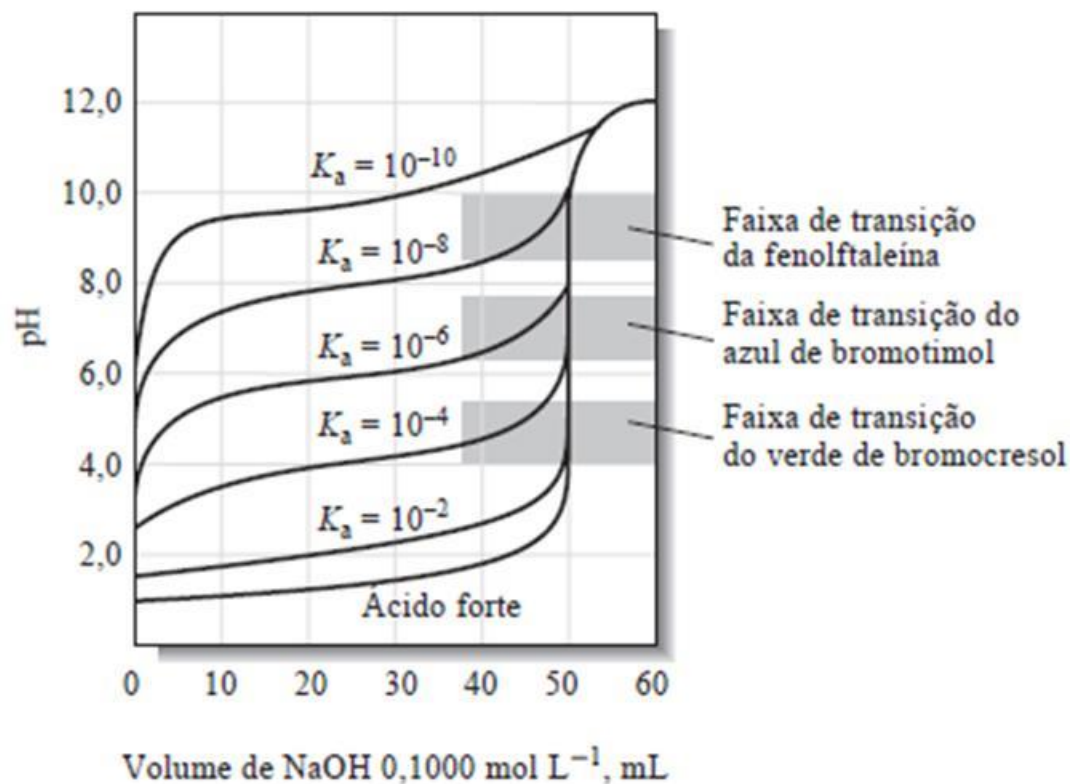


Figura 14-6 O efeito da força do ácido (constante de dissociação) nas curvas de titulação. Cada curva representa a titulação de 50,00 mL de ácido 0,1000 mol L⁻¹ com uma base 0,1000 mol L⁻¹.

Titulação de base fraca com ácido forte: Influência do valor de K_b

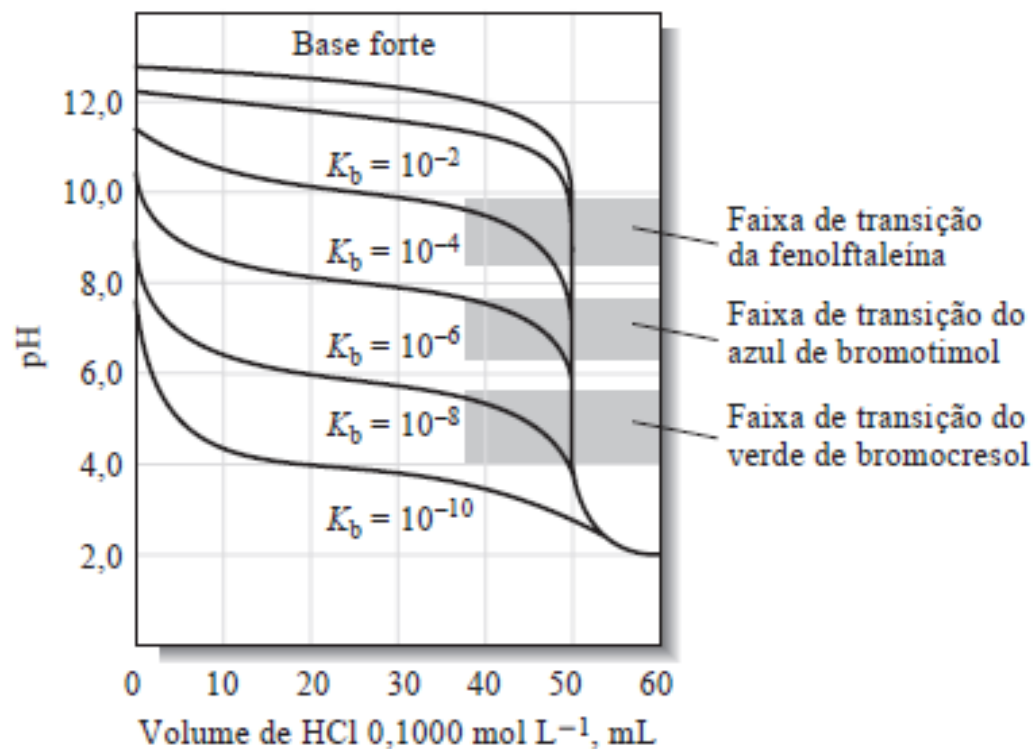


Figura 14-7 O efeito da força da base (K_b) em curvas de titulação. Cada curva representa a titulação de 50,00 mL de base 0,1000 mol L⁻¹ com HCl 0,1000 mol L⁻¹.

Titulação de Ácidos polifuncionais e a influência do valor de K_a

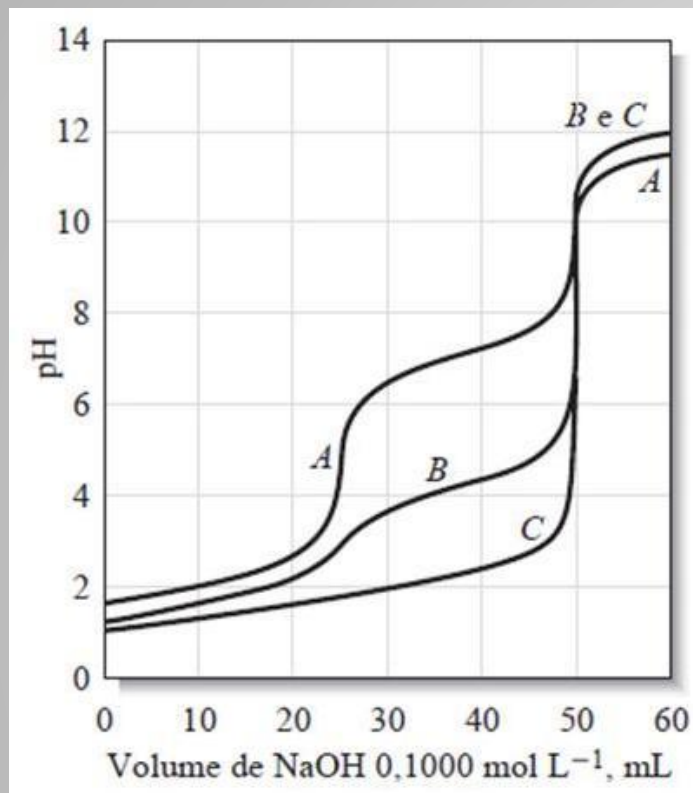
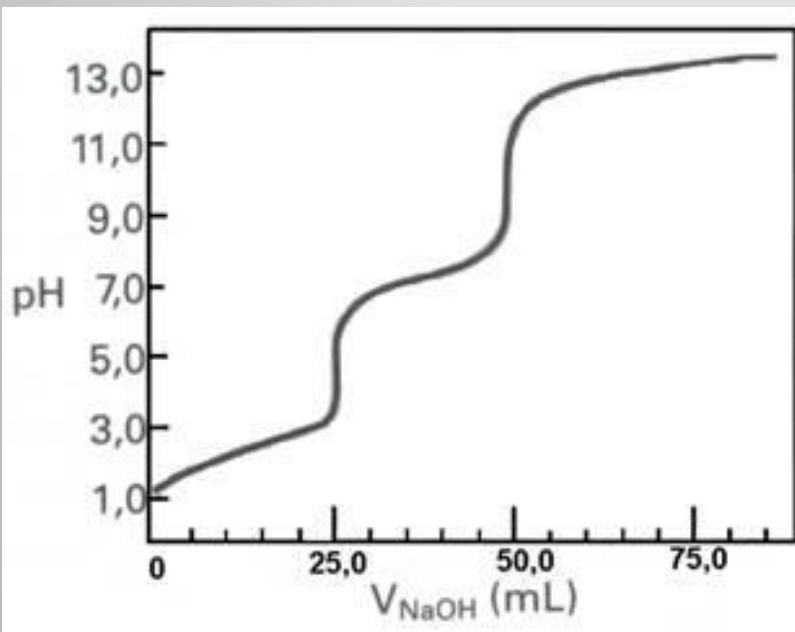
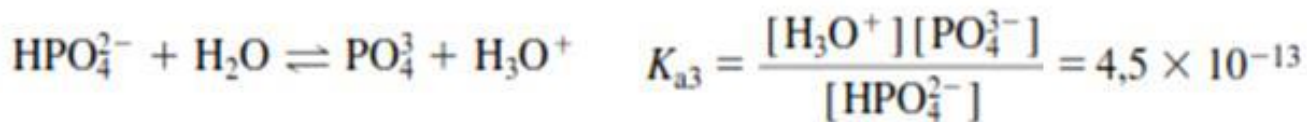
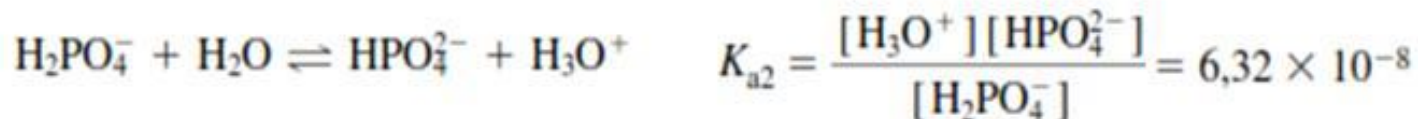
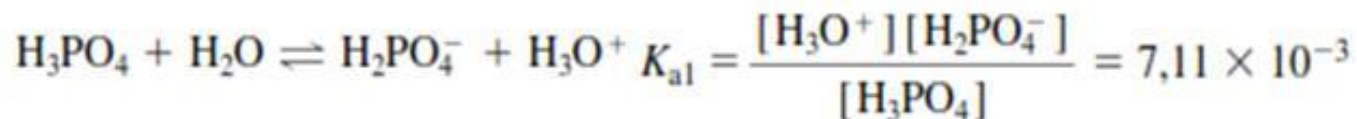


Figura 15-4 Curvas de titulações de ácidos polipróticos. Uma solução de NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ foi empregada para titular $25,00 \text{ mL}$ de H_3PO_4 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ (curva A), ácido oxálico $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ (curva B) e H_2SO_4 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ (curva C).

Ácido	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_1}/K_{a_2}
Maleico	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^4$
Carbônico	$4,6 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-11}$	$8,2 \times 10^3$
Oxálico	$5,6 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^3$
Fosfórico	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^5$

Titulação de ácidos polifuncionais: H_3PO_4



Curva de titulação de uma solução de H_3PO_4 com solução de NaOH, ambas em concentração analítica (c_A) $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

Titulação de bases polifuncionais: Na_2CO_3

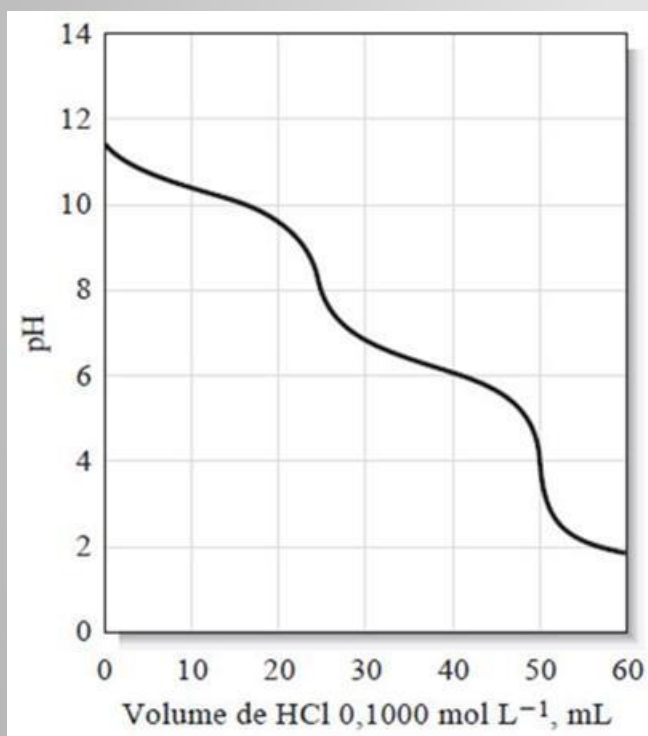
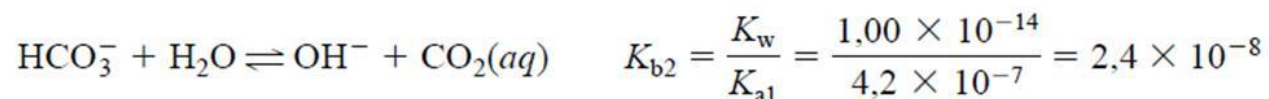
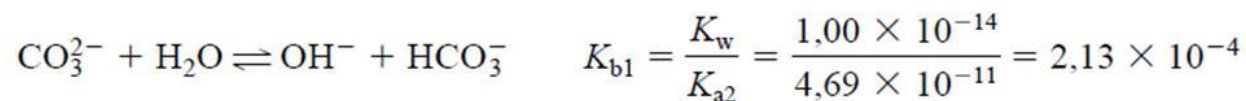
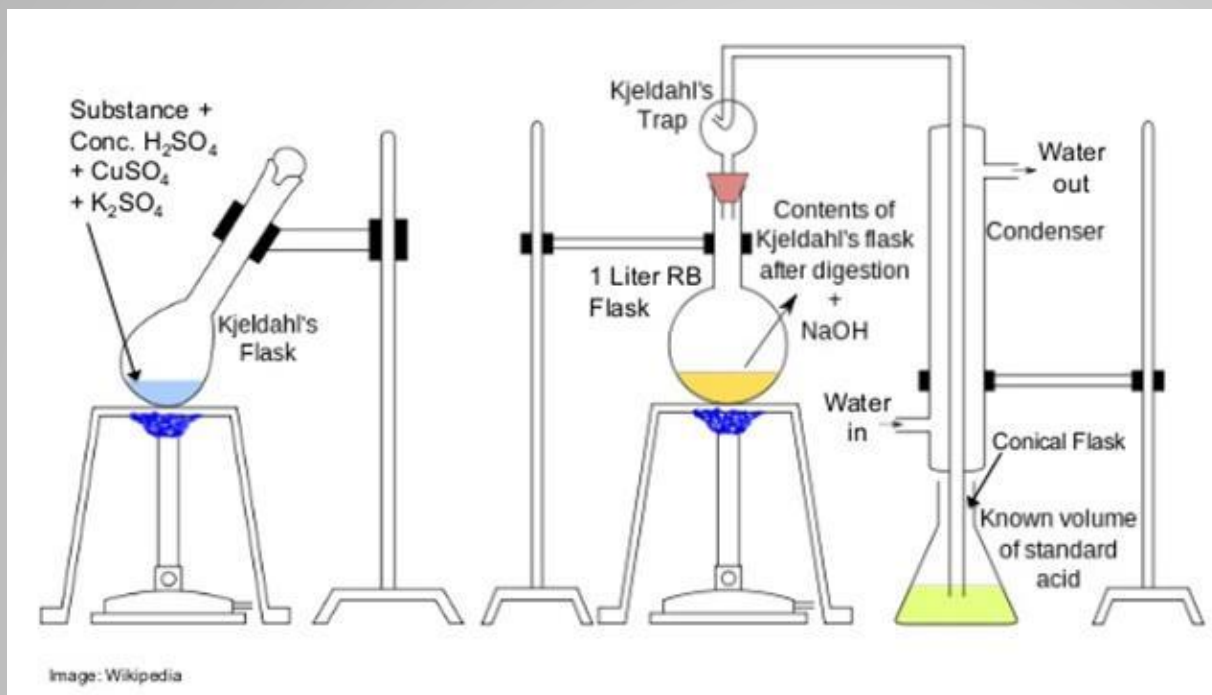


Figura 15-5 Curva de titulação de 25,00 mL de Na_2CO_3 0,1000 mol L⁻¹ com HCl 0,1000 mol L⁻¹.

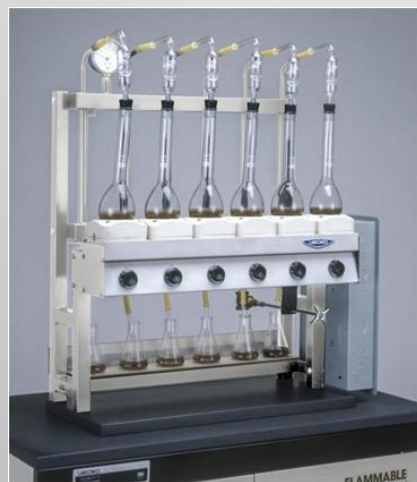
Algumas aplicações práticas da titulometria ácido-base

- ✓ Em diversos segmentos industriais para determinação da pureza de ácidos e bases fortes e fracos, acidez em alimentos, bebidas, etc. As titulações geralmente são diretas, pois as reações são muito rápidas;
- ✓ Contudo, também podem ser empregadas titulações indiretas (titulações de retorno ou retro titulações):
 - Determinação da % de ésteres e índice de saponificação, com solução padrão de KOH;
 - Determinação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em antiácido;
 - Determinação de nitrogênio / proteínas (Kjeldahl).

Método indireto de Kjeldahl



Johann Kjeldahl (1849-1900)



Determinação de ésteres e índice de saponificação

