

Química Analítica Quantitativa

Volumetria de Neutralização Titulação de Ácidos Fracos com Base Forte (NaOH)

Rogério Ribeiro Macêdo

24 de junho de 2024

Conteúdo

1	Etapas da titulação	4
2	Lista de Ácidos	4
3	Dados para titulação	5
4	Volume de equivalência	5
5	Cálculos	6
5.1	No ponto inicial (sem adição de NaOH)	6
5.2	Antes do ponto de equivalência	6
5.2.1	Após adição de 0,05 mL (0,00005 L) de NaOH	6
5.2.2	Após adição de 0,1 mL (0,0001 L) de NaOH	7
5.2.3	Após adição de 10,00 mL (0,01 L) de NaOH	7
5.2.4	Após adição de 25,00 mL (0,025 L) de NaOH	8
5.3	Adição de 50,00 mL (0,05 L) de NaOH - no ponto de equivalência	8
5.4	Após a adição de 50,10 mL (0,05010 L) de NaOH	9
5.5	Resultados	9
5.6	Curva de Titulação	9
6	Dados para as curvas titulação dos Ácidos	10
7	Gráficos de Titulação	11

Lista de Figuras

1	Curva de Titulação Ácido Benzoico	10
3	Curvas de Titulação	12

Lista de Tabelas

1	Lista de Ácidos Fracos	5
2	Dados para titulação	5
3	Valores de pH nos respectivos volumes de NaOH	9
4	Valores mínimo e máximo de pH	10

O presente trabalho foi realizado objetivando aplicar a sequência de cálculos necessários à titulação de ácido fraco (titulado) com uma base forte, no caso estamos usando o hidróxido de sódio (titulante) como base forte. A partir dos cálculos o resultado final é a produção da curva de titulação. Lembrando que, para tal, por se tratar de um ácido fraco faz-se necessário a utilização da constante de dissociação do ácido (K_a).

A curva de titulação será construída relacionando o volume adicionado de NaOH com o valor do pH resultante da titulação.

Para a execução do trabalho um código escrito em Python foi utilizado na geração dos dados. O mesmo pode ser encontrado no link <https://github.com/rogerioribeiromacedo>

1 Etapas da titulação

Antes de iniciar vale lembrar que o processo de titulação envolve basicamente 4 etapas e em cada uma delas o cálculo do pH é realizado considerando o contexto da titulação:

Etapa 1 : antes de iniciar a titulação

Neste ponto a solução contém apenas ácido acético. Portanto, o valor do pH é determinado pela dissociação do ácido.

Etapa 2 : antes de atingir o ponto de equivalência

Ainda há ácido para reagir, assim, o pH é determinado pelo sistema tampão.

Etapa 3 : no ponto de equivalência

O ponto de equivalência é o ponto onde todo o ácido reagiu com a base. O volume da base para isso é aquele que será determinado pelo volume de equivalência. O pH é determinado pela hidrólise do sal formado.

Etapa 4 : depois do ponto de equivalência

Há excesso de base. O pH é determinado através desse excesso. A hidrólise do sal contribui pouco nesse ponto, pois o excesso de base reprime esta reação.

2 Lista de Ácidos

Foi realizado um levantamento de 10 ácidos (monopróticos) para que pudéssemos avaliar o comportamento da curva de titulação destes. Abaixo apresenta-se a lista destes ácidos:

Tabela 1: Lista de Ácidos Fracos

Ácido	Fórmula	Ka	pKa
Ácido acético	CH ₃ COOH	$1,75 \times 10^{-5}$	4,756
Ácido benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	$6,25 \times 10^{-5}$	4,204
Ácido ciânico	HCNO	$3,50 \times 10^{-4}$	3,460
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	$1,80 \times 10^{-4}$	3,750
Ácido hidrazoico	HN ₃	$2,50 \times 10^{-5}$	4,602
Ácido hidrocianico	HCN	$6,20 \times 10^{-10}$	9,207
Ácido fluorídrico	HF	$6,30 \times 10^{-4}$	3,200
Ácido iodoacético	CH ₂ ICO ₂ H	$6,60 \times 10^{-4}$	3,180
Ácido nitroso	HNO ₂	$5,60 \times 10^{-4}$	3,252
Ácido hipoiódico	HIO	$3,20 \times 10^{-11}$	10,495

3 Dados para titulação

Tratando-se de um experimento teórico, optou-se por considerar os dados de concentração e volume abaixo descritos. Tais valores serão utilizados para a lista de ácidos apresentada acima e também para o cálculo exemplo visto na seção *Cálculos*.

Tabela 2: Dados para titulação

	Ácido	Hidróxido de sódio
Volume	50,00 mL	-
Concentração	0,100 mol · L ⁻¹	0,100 mol · L ⁻¹

4 Volume de equivalência

O volume de equivalência é o volume necessário de titulante que irá reagir completamente com o titulado. No caso, o volume de NaOH necessário para reagir completamente com o ácido. O cálculo é realizado usando a expressão abaixo:

$$V_{\text{titulante}} \times C_{\text{titulante}} = V_{\text{titulado}} \times C_{\text{titulado}}^1$$

Portanto, o volume necessário de NaOH que será necessário para neutralizar todo o ácido será de:

$$\begin{aligned} V_{\text{titulante}} \times C_{\text{titulante}} &= V_{\text{titulado}} \times C_{\text{titulado}} \\ V_{\text{titulante}} \times 0,100 &= 50,00 \times 0,100 \\ V_{\text{titulante}} &= 50,00 \text{ mL} \end{aligned}$$

No caso deste trabalho e como informado acima, a concentração do ácido e da base são as mesmas, portanto, mesmo sem realizar o cálculo já poderíamos prever que o volume necessário de base para neutralizar completamente o ácido seria de 50,00 mL.

¹C: concentração; V: volume

5 Cálculos

A partir deste ponto realizaremos os cálculos da titulação. Como o objetivo é construir a curva de titulação, os volumes que usaremos de NaOH serão pontuais. Para a sequência de cálculos utilizaremos o **Ácido benzoico** com referência, especificamente, o seu valor de K_a que é igual a $6,25 \times 10^{-5}$.

5.1 No ponto inicial (sem adição de NaOH)

O valor do K_a é considerado para a realização do cálculo e este é feito usando a expressão abaixo:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

Assim:

$$K_a = \frac{x \times x}{[HA]} \rightarrow K_a = \frac{x^2}{[HA]} \rightarrow x^2 = K_a \times [HA] \rightarrow x = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{(6,25 \times 10^{-5}) \times 0,100} \rightarrow x = [H_3O^+] = 2,50 \times 10^{-3}$$

O valor do pH:

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H_3O^+] \\ pH &= -\log 2,50 \times 10^{-3} \\ \mathbf{pH} &= \mathbf{2,602} \end{aligned}$$

5.2 Antes do ponto de equivalência

O cálculo do pH antes do ponto de equivalência faz uso da **Equação de Henderson-Hasselbalch**. Esta equação faz o relacionamento do pH de uma solução tampão, com o pKa, as concentrações da forma ácida (HA) e da base conjugada (A^-). Abaixo a equação:

$$pH = pK_a + \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Portanto, precisamos do pKa do ácido benzoico:

$$\begin{aligned} pK_a &= -\log[K_a] \\ pK_a &= -\log(6,25 \times 10^{-5}) \\ \mathbf{pka} &= \mathbf{4,204} \end{aligned}$$

5.2.1 Após adição de 0,05 mL (0,00005 L) de NaOH

Esse volume representa o volume de uma única gota de NaOH adicionada na solução do titulante.

$$[A^-] = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{V_{HAc} + V_{NaOH}} = \frac{0,00005 \times 0,1}{0,05 + 0,00005}$$

$$[A^-] = 9,99 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$[HA] = \frac{(C_{HA} \times V_{HA}) - (C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{(V_{HA} + V_{NaOH})} = \frac{(0,1 \times 0,05) - (0,1 \times 0,00005)}{(0,05 + 0,00005)}$$

$$[HA] = 9,98 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

A valor do pH:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,204 + \log \frac{(9,99 \times 10^{-5})}{(9,98 \times 10^{-2})}$$

$$pH = 4,204 + \log(1,00 \times 10^{-3})$$

$$pH = 4,204 + (-2,9996)$$

$$\text{pH} = 1,204$$

5.2.2 Após adição de 0,1 mL (0,0001 L) de NaOH

$$[A^-] = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}} = \frac{0,0001 \times 0,1}{0,05 + 0,0001}$$

$$[A^-] = 1,996 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$[HAc] = \frac{(C_{HA} \times V_{HA}) - (C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{(V_{HA} + V_{NaOH})} = \frac{(0,1 \times 0,05) - (0,1 \times 0,0001)}{(0,05 + 0,0001)}$$

$$[HAc] = 9,96 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

O valor do pH:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,204 + \log \frac{(1,996 \times 10^{-4})}{(9,96 \times 10^{-2})}$$

$$pH = 4,204 + (-2,6981)$$

$$\text{pH} = 1,5059$$

5.2.3 Após adição de 10,00 mL (0,01 L) de NaOH

$$[A^-] = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}} = \frac{0,1 \times 0,01}{0,05 + 0,01}$$

$$[A^-] = 1,667 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$[HA] = \frac{(C_{HA} \times V_{HA}) - (C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{(V_{HA} + V_{NaOH})}$$

$$[HA] = \frac{(0,1 \times 0,05) - (0,1 \times 0,01)}{(0,05 + 0,01)}$$

$$[HAc] = 6,667 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = 4,204 + \log \frac{1,667 \times 10^{-2}}{6,667 \times 10^{-2}}$$

$$\mathbf{pH = 3,602}$$

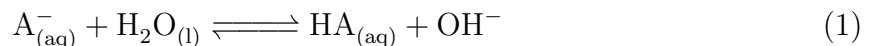
5.2.4 Após adição de 25,00 mL (0,025 L) de NaOH

Esse volume corresponde à metade do volume de equivalência, portanto, nesse ponto, o valor do pH corresponde ao valor do pKa. Assim:

$$\mathbf{pH = pKa = 4,204}$$

5.3 Adição de 50,00 mL (0,05 L) de NaOH - no ponto de equivalência

A adição de 50,00 mL de base quer dizer que estamos no ponto de equivalência, onde todo o ácido é neutralizado pela base. Neste ponto, o cálculo do pH é realizado pensando-se na hidrólise do sal (NaA), cuja equação pode ser vista abaixo:



Nesse sentido, a maneira de realizar o cálculo envolverá a concentração de OH^- presente no sistema. E outra variável que também precisaremos é o valor de Kb. Assim:

$$[OH^-] = \sqrt{Kb \times C_{NaA}}$$

Para calcular a concentração do sal é preciso pensar que este tem uma relação estequiométrica de 1:1 com a base, portanto, para saber a $[A^-]$ usaremos os dados de NaOH, dessa forma:

$$[NaAc] = \frac{(C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{(V_{HA} + V_{NaOH})} = \frac{(0,1 \times 0,05)}{(0,05 + 0,05)} \rightarrow [NaA] = \mathbf{5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times L^{-1}}$$

O próximo passo é calcular o valor do Kb:

$$Kw = Ka \times Kb \rightarrow (1,0 \times 10^{-14}) = (6,25 \times 10^{-5}) \times Kb$$

$$Kb = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,25 \times 10^{-5}} \rightarrow \mathbf{Kb = 1,6 \times 10^{-10}}$$

Finalizado com o cálculo da $[OH^-]$ e consequentemente o valor do pH no ponto de equivalência:

$$[OH^-] = \sqrt{Kb \times C_{NaA}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{(1,6 \times 10^{-10}) \times (5,0 \times 10^{-2})}$$

$$[OH^-] = 2,8286 \times 10^{-6} \rightarrow pOH = 5,54$$

$$\mathbf{pH = 8,45}$$

5.4 Após a adição de 50,10 mL (0,05010 L) de NaOH

Neste ponto todo o ácido foi neutralizado, portanto, passamos a ter um excesso de base.

$$[OH^-] = \frac{(C_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (C_{HAc} \times V_{HA})}{(V_{NaOH} \times V_{HA})}$$

$$[OH^-] = \frac{(0,1 \times 0,05010) - (0,1 \times 0,05)}{(0,05010 + 0,05)}$$

$$[OH^-] = 9,999 \times 10^{-5} \rightarrow pOH = 4,00004$$

$$\text{pH} = 9,99996$$

5.5 Resultados

Abaixo listamos os valores iniciais e finais para o cálculo da titulação do ácido benzoico:

Tabela 3: Valores de pH nos respectivos volumes de NaOH

pH	Volume (L)	pH	Volume (L)
2,6020600	0,000000	2,4671600	0,000900
1,2044300	0,000050	2,4910800	0,000950
1,5059000	0,000100	2,5138000	0,001000
1,6824300	0,000150	2,5354400	0,001050
1,8078000	0,000200	2,5560800	0,001100
1,9051500	0,000250	2,5758300	0,001150
1,9847600	0,000300	2,5947600	0,001200
2,0521500	0,000350	2,6129400	0,001250
2,1105800	0,000400	2,6304100	0,001300
2,1621700	0,000450	2,6472500	0,001350
2,2083600	0,000500	2,6634900	0,001400
2,2502000	0,000550	2,6791800	0,001450
2,2884200	0,000600	12,615560	0,120250
2,3236300	0,000650	12,615740	0,120300
2,3562500	0,000700	12,615919	0,120350
2,3866600	0,000750	12,616099	0,120400
2,4151200	0,000800	12,616280	0,120450
2,4419000	0,000850		

5.6 Curva de Titulação

Abaixo (Figura 1) pode-se verificar a curva de titulação do ácido benzoico.

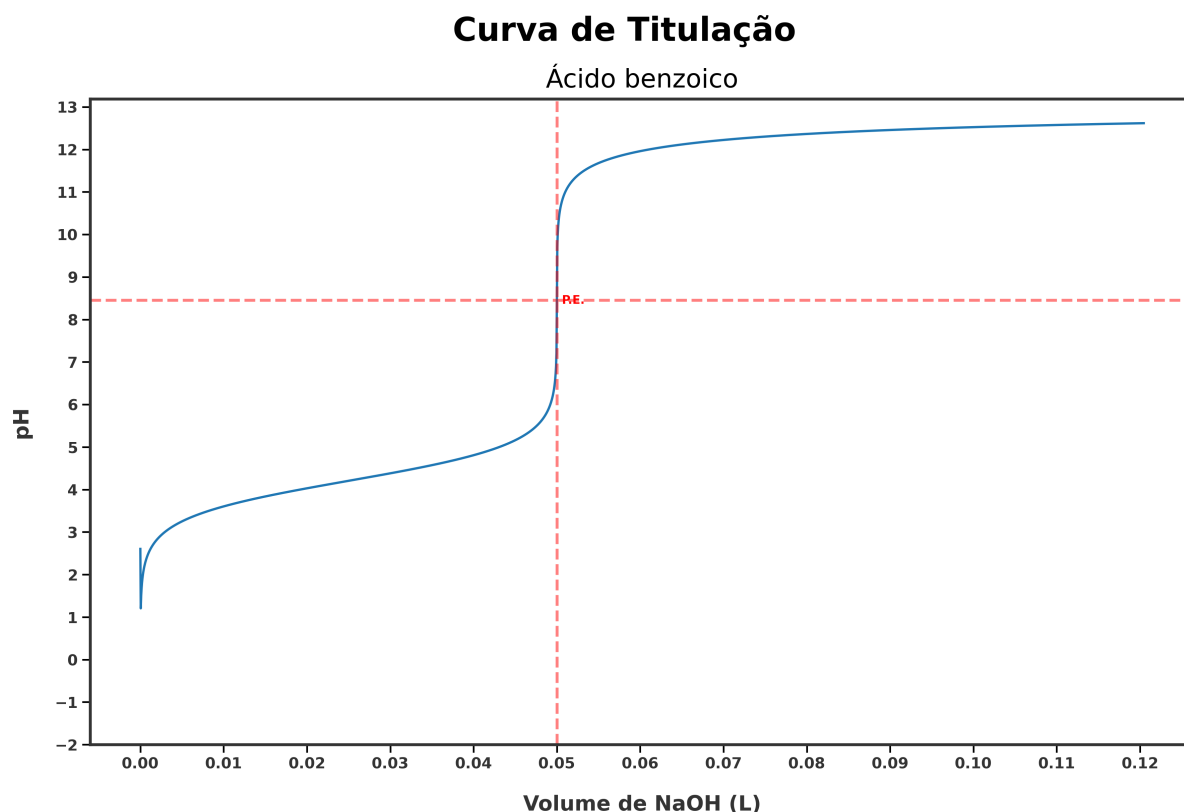


Figura 1

6 Dados para as curvas titulação dos Ácidos

Como dito no início deste documento os dados usados para a construção do gráfico foram obtidos via programa em Python.

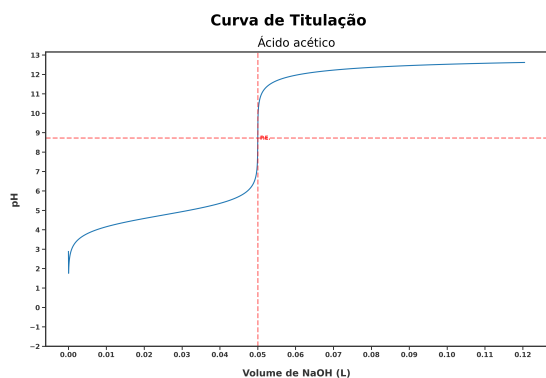
O programa toma como referência os dados para titulação da seção 3 e calcula o pH considerando a variação de volume do NaOH de 0,00 mL até 120 mL. A tabela abaixo apresenta a lista de ácidos com os respectivos valores de pH mínimo e máximo.

Tabela 4: Valores mínimo e máximo de pH

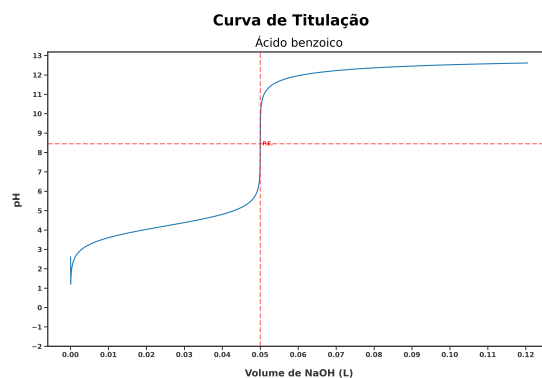
Ácido	Máximo	Mínimo
Ácido acético	12,616280	1,756430
Ácido benzoico	12,616280	1,204430
Ácido cianico	12,616280	0,460430
Ácido fluorídrico	12,616280	0,200430
Ácido fórmico	12,616280	0,750430
Ácido hidrazoico	12,616280	1,602430
Ácido hidrocianico	12,616280	5,103800
Ácido hipiodoso	13,494570	5,747430
Ácido iodoacético	12,616280	0,180430
Ácido nitroso	12,616280	0,252430

7 Gráficos de Titulação

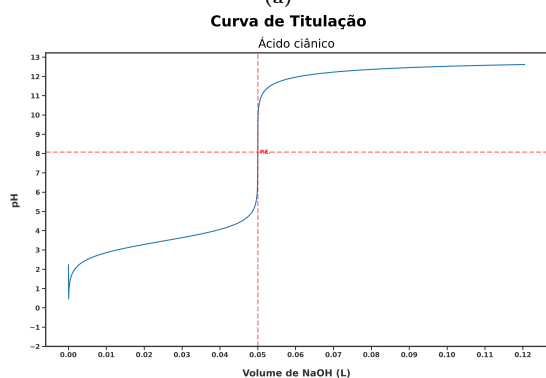
Abaixo pode-se visualizar os gráficos resultantes dos cálculos. Nele, marcado com linha pontilhada, temos os valores do volume de equivalência e o respectivo pH para cada ácido.



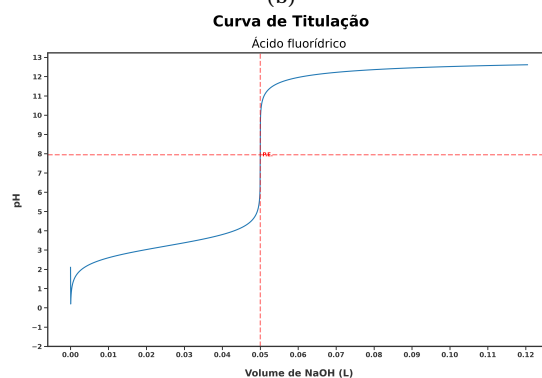
(a)



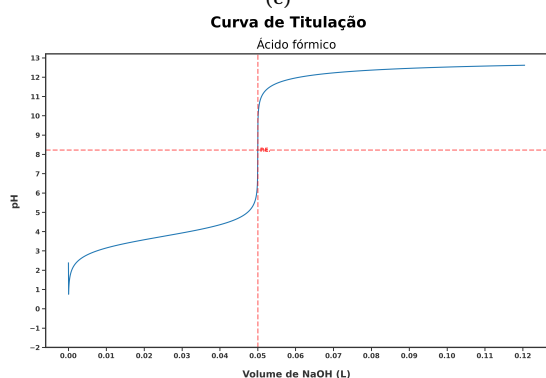
(b)



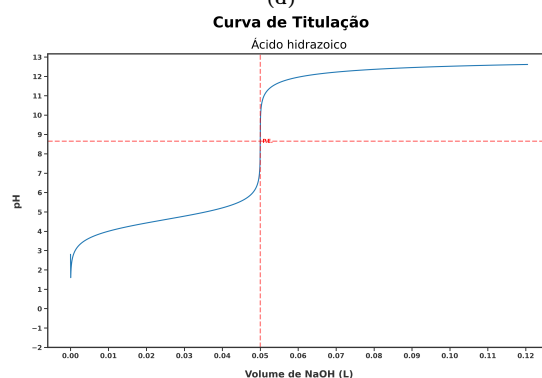
(c)



(d)



(e)



(f)

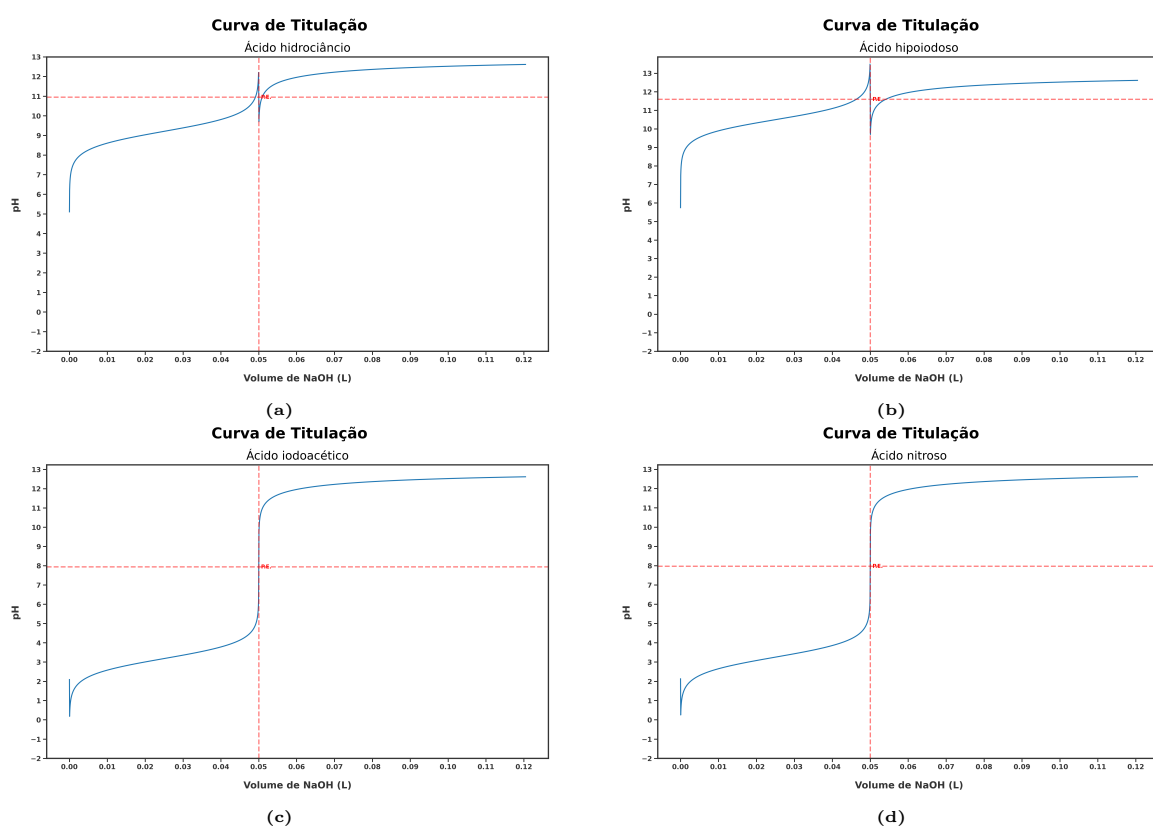


Figura 3: Curvas de Titulação