

Química Analítica Quantitativa

Volumetria de Neutralização

Titulação de Ácido Acético com Hidróxido de Sódio

Rogério Ribeiro Macêdo

20 de junho de 2024

1 Objetivo

O presente trabalho foi realizado objetivando aplicar a sequência de cálculos necessários à titulação do ácido acético (titulado) com hidróxido de sódio (titulante) e consequentemente gerar a 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 associado.

2 Etapas da titulação

Antes de iniciar vale lembrar que o processo 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.

3 Dados para titulação

	Ácido Acético	Hidróxido de sódio
Volume	50,00 mL	-
Concentração	0,100 mol · L ⁻¹	0,100 mol · L ⁻¹
Ka	1,75 × 10 ⁻⁵	-

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 acético. O cálculo é realizado usando a expressão¹:

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

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

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

$$V_{\text{titulante}} \times 0,100 = 50,00 \times 0,100$$

$$V_{\text{titulante}} = 50,00 \text{ mL}$$

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. O conjunto de dados que será utilizado para a construção da curva pode ser encontrado no link: <https://github.com/rogerioribeirimacedo/Chemistry>²

5.1 No ponto inicial (sem adição de NaOH)

O valor do Ka é considerado para a realização do cálculo, e este é calculado usando a expressão abaixo:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [Ac^-]}{[HAc]}$$

Assim:

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

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{(1,75 \times 10^{-5}) \times 0,100} \rightarrow x = [H_3O^+] = 1,32 \times 10^{-3}$$

¹C: concentração; V: volume

²<https://github.com/rogerioribeirimacedo/Chemistry>

O valor do pH:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pH = -\log 1,32 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2,88$$

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 (HAc) e da base conjugada (Ac^-). Abaixo a equação a ser utilizada:

$$pH = pKa + \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

Portanto, precisamos do pKa do ácido acético:

$$pKa = -\log[Ka]$$

$$pKa = -\log(1,75 \times 10^{-5})$$

$$pka = 4,757$$

5.3 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.

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

$$[Ac^-] = 0,0001 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

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

$$[HAc] = 0,0998 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4,757 + \log \frac{0,0001}{0,0998}$$

$$pH = 1,758$$

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

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

$$[Ac^-] = 0,0001996 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

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

$$[HAc] = 0,0996 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4,757 + \log \frac{0,0001996}{0,0996}$$

$$pH = 2,0589$$

5.5 Após adição de 10,00 mL (0,0001 L) de NaOH

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

$$[Ac^-] = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$[HAc] = \frac{(C_{HAc} \times V_{HAc}) - (C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{(V_{HAc} + V_{NaOH})} = \frac{(0,1 \times 0,05) - (0,1 \times 0,01)}{(0,05 + 0,01)}$$

$$[HAc] = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4,757 + \log \frac{1,67 \times 10^{-2}}{6,67 \times 10^{-2}}$$

$$pH = 4,156$$

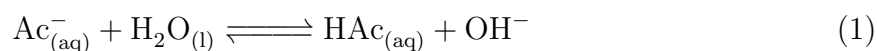
5.6 Após adição de 25,00 mL (0,025 L) de NaOH

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

$$pH = pKa = 4,757$$

5.7 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 (NaAc), 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:

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

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

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

O próximo passo é calcular o valor do Kb:

$$Kw = Ka \times Kb \longrightarrow (1,0 \times 10^{-14}) = (1,75 \times 10^{-5}) \times Kb$$

$$Kb = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} \longrightarrow Kb = 5,71 \times 10^{-10}$$

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

$$[OH^-] = \sqrt{Kb \times C_{NaAc}} = \sqrt{(5,71 \times 10^{-10}) \times (5,0 \times 10^{-2})}$$

$$[OH^-] = 5,34 \times 10^{-6} \longrightarrow pOH = 5,27 \longrightarrow pH = 8,73$$

5.8 Após a adição de 50,10 mL (0,0510 L) de NaOH

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

$$[OH^-] = \frac{(C_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (C_{HAc} \times V_{HAc})}{(V_{NaOH} \times V_{HAc})} = \frac{(0,1 \times 0,0510) - (0,1 \times 0,05)}{(0,0510 + 0,05)}$$

$$[OH^-] = 9,99 \times 10^{-4} \longrightarrow pOH = 3,00 \longrightarrow pH = 10,00$$

6 Curva de titulação

A curva de titulação (Figura 1) é resultado de programa escrito em Python, que, utilizando os passos descritos na seção **Etapas de titulação**, produziu os dados necessários para sua construção.

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. Na Tabela 1 podemos ver os primeiros e últimos valores deste cálculo:

Tabela 1: Valores de pH nos respectivos volumes de NaOH

	pH	Volume (L)
0	2.87848000	0.00000000
1	1.75740000	0.00005000
2	2.05886000	0.00010000
3	2.23539000	0.00015000
4	2.36076000	0.00020000
...
2405	12.61556000	0.12025000
2406	12.61574000	0.12030000
2407	12.61592000	0.12035000
2408	12.61610000	0.12040000
2409	12.61628000	0.12045000

7 Gráfico

Abaixo pode-se visualizar o gráfico resultante dos cálculos. Nele, marcado com linha pontilhada, temos os valores de:

Tabela 2: Volume equivalência e pH

Volume de equivalência	pH
50,00 mL	8.728

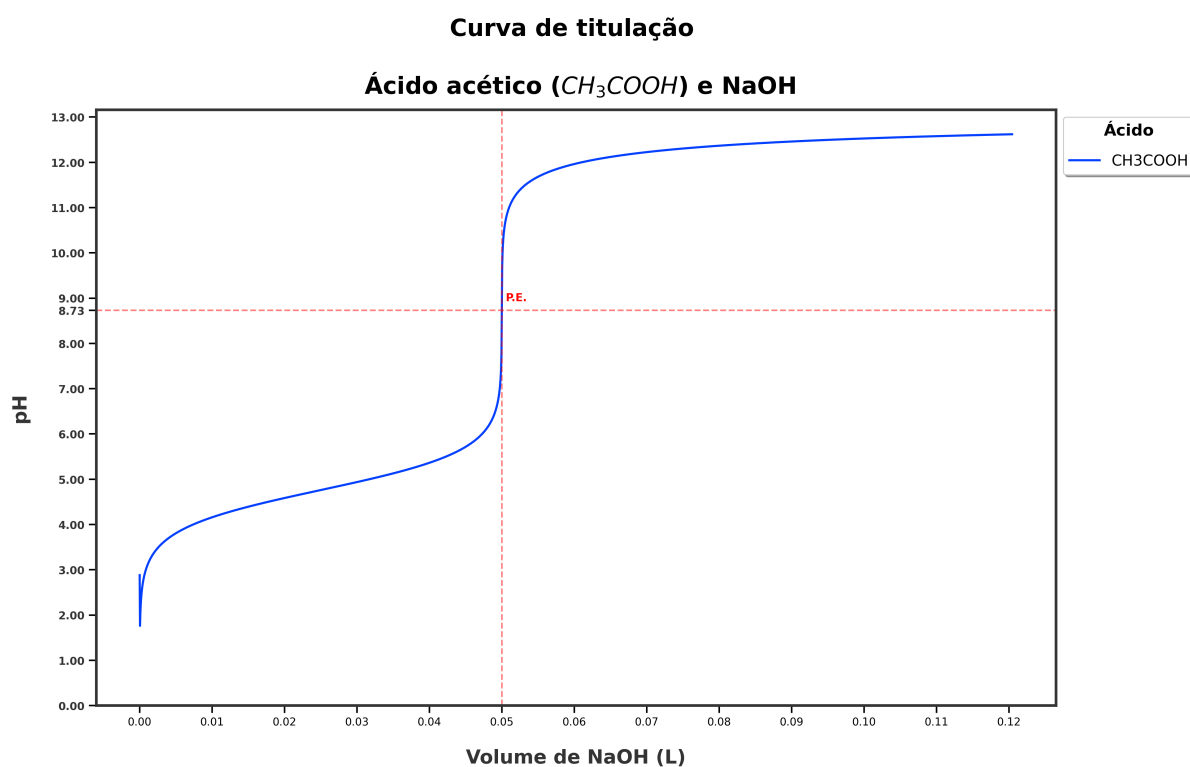


Figura 1