

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:

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

¹C: concentração; V: volume

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

Assim:

$$Ka = \frac{x \times x}{[HAc]}$$

$$Ka = \frac{x^2}{[HAc]}$$

$$x^2 = Ka \times [HAc]$$

$$x = \sqrt{Ka \times [HAc]}$$

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

$$x = [H_3O^+] = 1,32 \times 10^{-3}$$

O valor do pH:

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

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

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

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:

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

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

$$\mathbf{pka = 4,757}$$

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.

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

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

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

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

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

$$\mathbf{pH = 1,758}$$

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

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

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

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

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

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

$$pH = 4,156$$

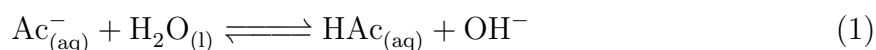
5.6 Após adição de 25,00 mL (0,025 L) de NaOH

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:

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

O próximo passo é calcular o valor do Kb:

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

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

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

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

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

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.

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

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

6 Curva de titulação

A curva de titulação (Figura ??) 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)
2.87848000	0.00000000
1.75740000	0.00005000
2.05886000	0.00010000
2.23539000	0.00015000
2.36076000	0.00020000
...	...
12.61556000	0.12025000
12.61574000	0.12030000
12.61592000	0.12035000
12.61610000	0.12040000
12.61628000	0.12045000

7 Gráfico

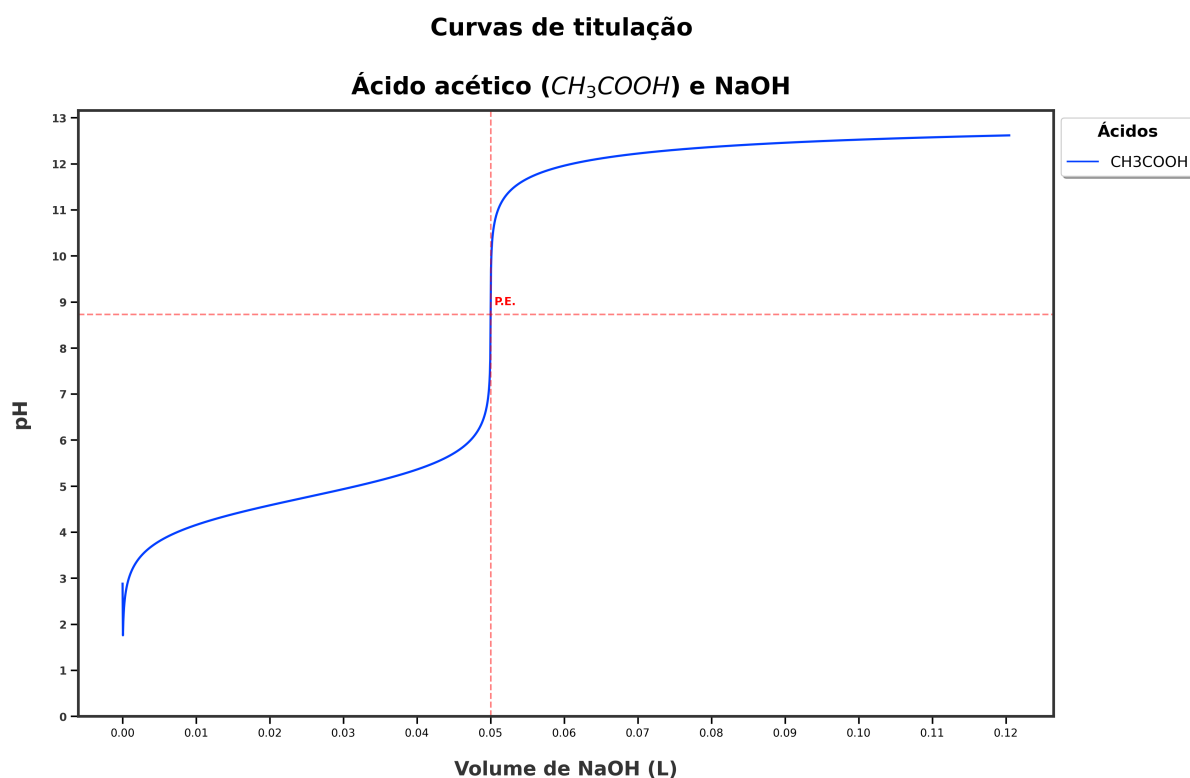


Figura 1