

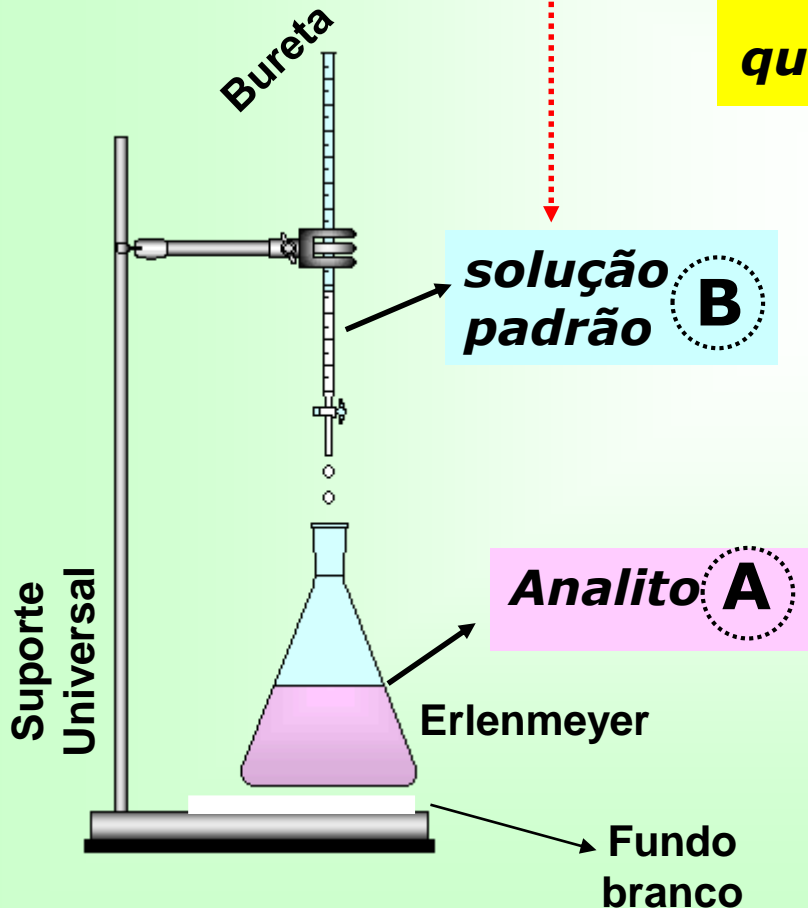
Análise
Quantitativa
Volumétrica

Volumetria

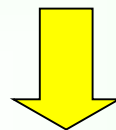
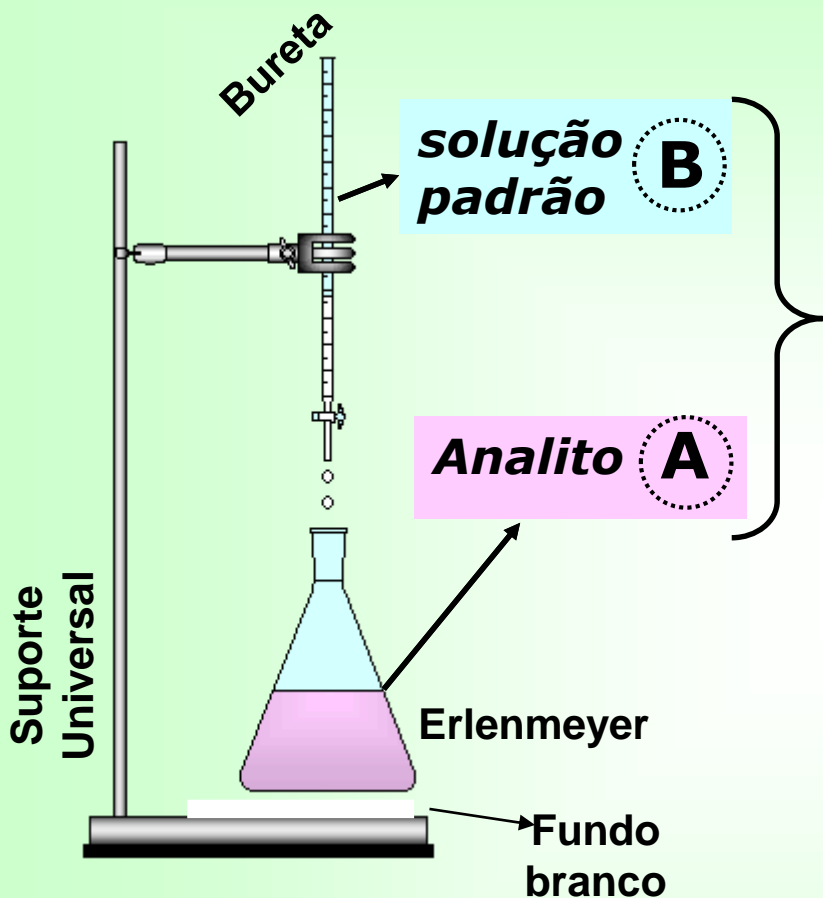
Técnica de determinação quantitativa de um analito baseada em medições de volumes

Solução de concentração conhecida (solução padrão) que reage com quantidade estequiométrica do analito

Volumetria ou
titulometria



ESQUEMA GERAL DE UMA TITULAÇÃO



$$y(M_A \times V_A) = x(M_B \times V_B)$$

ou

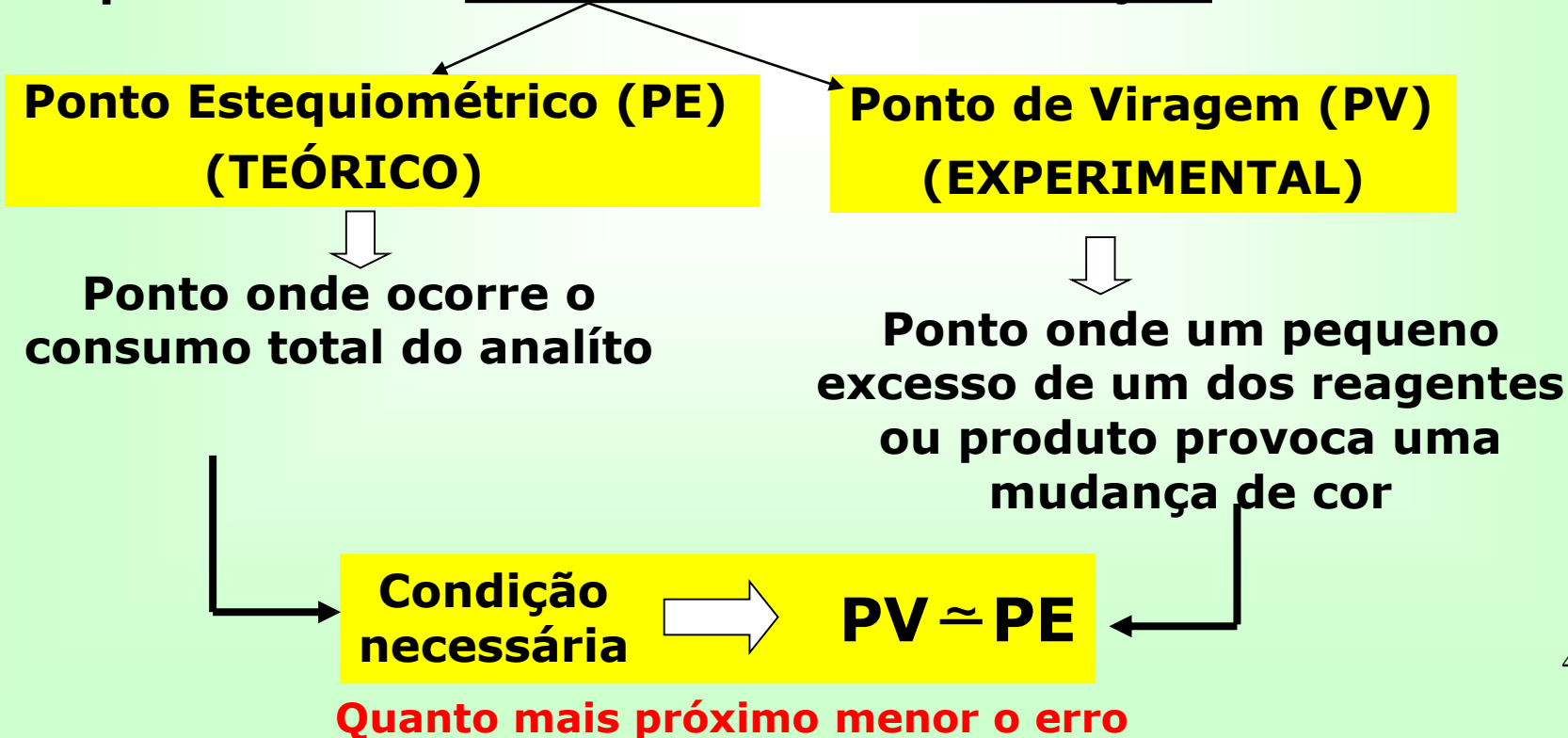
$$y(M_A \times V_A) = x \left[\frac{m_B \text{ (g)}}{MM_B \text{ (g/mol)}} \right]$$

Número de mols $\Rightarrow \eta$

$$\eta = M \times V(L) ; \quad \eta = \frac{m \text{ (g)}}{MM \text{ (g/mol)}}$$

Requisitos para que uma reação ser adequada para uma titulação

- 1) Ser rápida, ou instantânea, se lenta \Rightarrow usar catalisador;
- 2) As substâncias envolvidas devem reagir quantitativamente; e ocorrer em uma única direção ($K_{eq} \uparrow\uparrow\uparrow$, ou da rç inversa $\downarrow\downarrow\downarrow$);
- 3) Ser possível um boa visualização do ponto final, caso contrário admitir o uso de um agente externo (INDICADOR) para indicar o PONTO FINAL DA TITULAÇÃO.

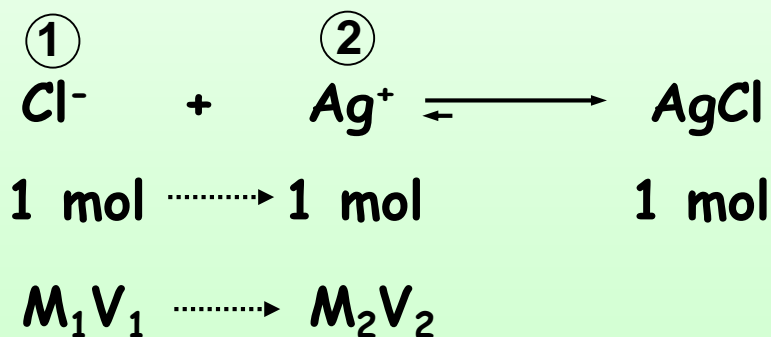


PONTO ESTEQUIOMÉTRICO

- ponto de estequiométrico \Rightarrow ponto na titulação quando a quantidade de reagente padrão adicionada é exatamente estequiométrica à quantidade de analito.

PE titulação de NaCl com AgNO_3

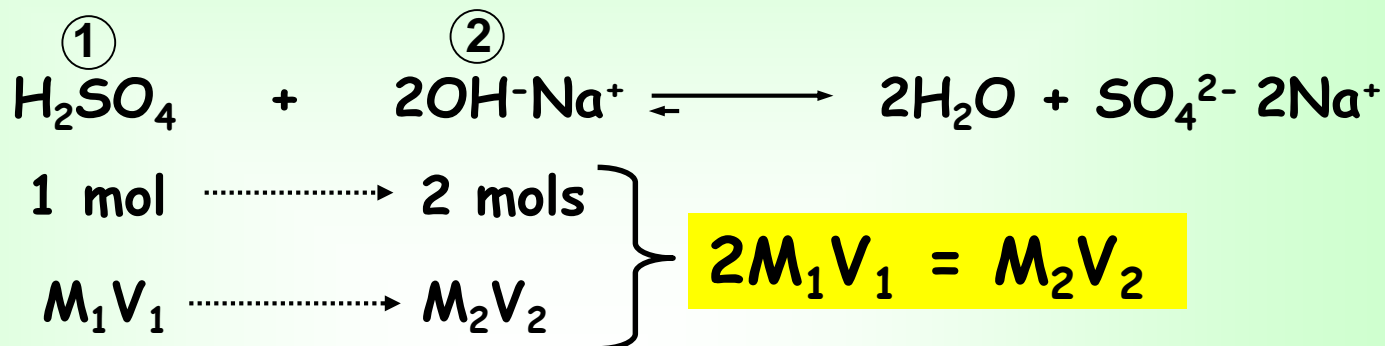
após adição 1 mol_{Ag⁺} para cada mol_{Cl⁻}



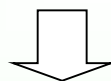
$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

PE titulação de H_2SO_4 com NaOH

após adição 2 mol $_{\text{OH}^-}$ para cada mol $_{\text{H}_2\text{SO}_4}$



PE \Rightarrow não pode ser determinado experimentalmente



USO DE UM INDICADOR PARA VISUALISAR O PONTO FINAL

$$\text{Erro de titulação} = V_{\text{PF}} - V_{\text{PE}}$$

V_{PE} = volume real (experimental)

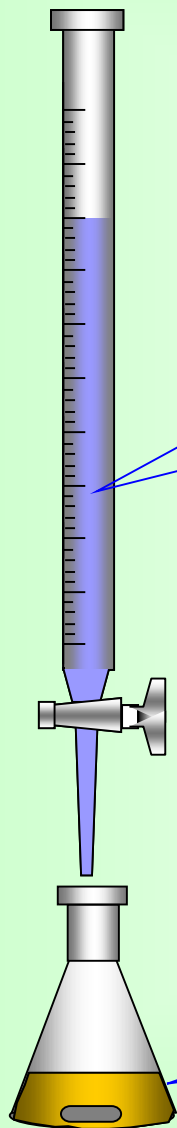
V_{PF} = volume teórico

V_{PF} = volume no ponto estequiométrico (teórico)

Volume experimental (volume de viragem do indicador)

Definições

Titulante e Titulado



Titulante

Solução estável e de concentração conhecida de um reagente que é adicionado sobre a solução da amostra que contém a espécie cuja concentração se deseja determinar.

Solução Padrão (Padrão primário ou secundário)

Titulado

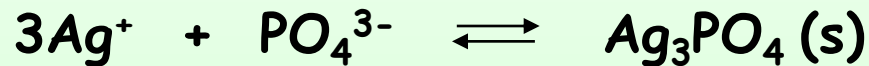
Solução do analito. Solução da qual se deseja determinar a concentração de uma espécie química \Leftrightarrow Amostra.

Titulometria - Definições

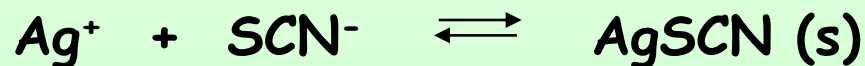
- Retrotitulação \Rightarrow processo no qual o excesso conhecido de um reagente, usado para reagir com o analito, é determinado pela adição de uma segunda solução padrão. Exemplos: quando a velocidade de reação entre o analito e o reagente é lenta, quando a solução padrão é instável ou falta um indicador adequado

Exemplo: determinação de fosfato

quantidade de fosfato \Rightarrow excesso de AgNO_3 (conhecido)



excesso de Ag^+ \Rightarrow retrotitulado com solução padrão de tiocianato



$$K_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,3 \times 10^{-20}$$

$$K_{\text{AgSCN}} = 1,1 \times 10^{-12}$$

$$K_{[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}} = 1,0 \times 10^3$$

Padrão primário

- Padrão primário \Rightarrow composto altamente puro usado como material de referência em métodos titulométricos de análise

Precisão do método \Rightarrow dependente das propriedades desse compostos

Características de um padrão primário:

- alta pureza
- estabilidade
- ausência de água de hidratação ou conhecida
- solubilidade no meio de titulação
- alta massa molar: erro relativo associado a pesagens é minimizado
- disponível, custo acessível, de fácil purificação

Padrão primário

Exemplos : carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), tetraborato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), iodato de potássio (KIO_3), ácido oxálico dihidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidrogeniodato de potássio (KHIO_3), ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), hidrogenoftalato de potássio ($\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), ácido clorídrico (HCl) com ponto de ebulição cte.

- **Padrão secundário** \Rightarrow composto cuja pureza pode ser estabelecida por análise química e que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise. A padronização pode ser feita empregando uma reação com um padrão primário.

Solução padrão

- ⇒ ser suficientemente estável
- ⇒ reagir rapidamente com o analito . O tempo entre as adições de titulante deve ser mínimo
- ⇒ reação de estequiometria conhecida
- ⇒ reação com o analito é seletiva. Conhecimento de interferentes.

Solução padrão

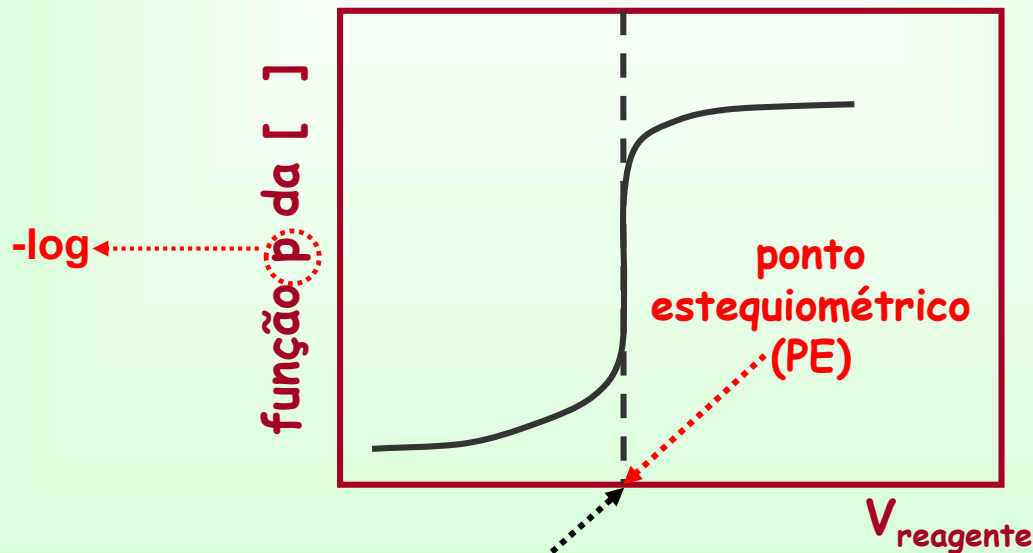
métodos básicos para estabelecer a concentração dessas soluções:

1) método direto: quantidade cuidadosamente pesada de padrão primário é dissolvida ou diluída em um volume exatamente conhecido.

2) padronização: concentração de uma solução é determinada pela titulação com uma quantidade cuidadosamente medida de um padrão primário ou secundário ou volume exatamente conhecido de outra solução padrão

Titulometria - Definições

- # Curvas de Titulação \Rightarrow gráficos de alguma variável relacionada com a concentração do analito ou reagente em função do volume do reagente adicionado



Ponto Final na titulação

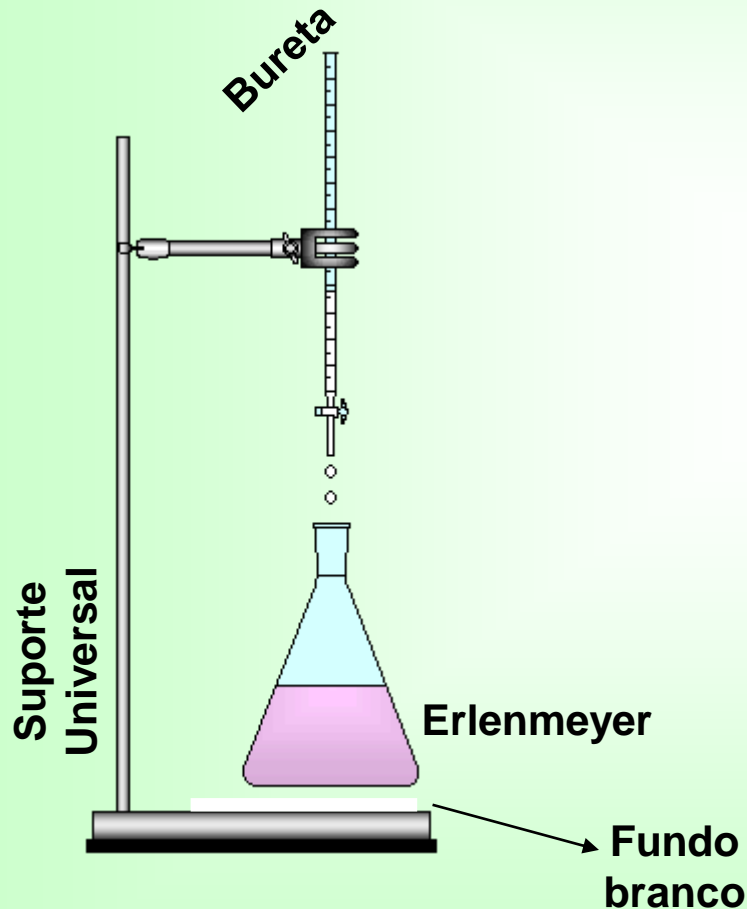
$PE \approx PV$

ERRO DA TITULAÇÃO

diferença entre os dois

} PV DEVE SER O MAIS PRÓXIMO POSSÍVEL DO PE

Volumetria de Neutralização ou Ácido-Base



Ácido - Base ou Neutralização

Ácido forte x Base forte

Ácido fraco x Base forte

TITULAÇÃO DE ÁCIDO FORTE COM BASE FORTE



Para deduzir uma curva de titulação, 4 tipos de cálculo são necessários:

- 1) **No início:** a solução contém apenas o ácido forte e o pH é função da sua conc.
- 2) **Antes do PE:** pH calculado a partir da conc. de ácido que não reagiu, ainda presente em solução.
- 3) **No ponto PE:** a solução é neutra, $pH = 7,00$
- 4) **Após o PE:** pH é função do excesso de base em solução.

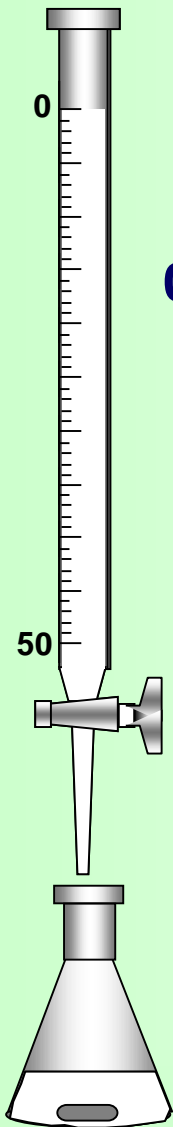
TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE COM BASE FORTE

Considere uma titulação de HCl com NaOH, ambos 0,1 mol/L

NaOH
0,1000 mol L⁻¹

Onde serão feitas adições sucessivas de:
0,00; 15,00; 35,00 e 50,00 mL.

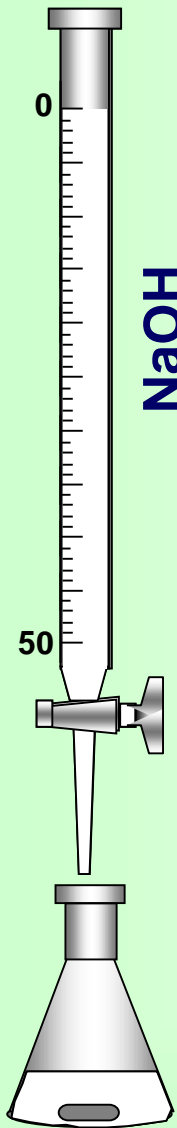
Como construir a curva de titulação
correspondente, ou seja, pH vs $V_{\text{base adicionado}}$?



35,00 mL de HCl
0,1000 mol L⁻¹

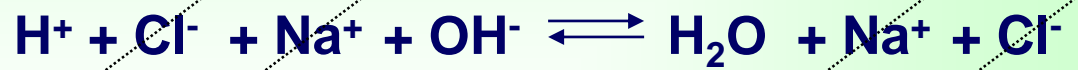


1) Antes da adição de NaOH



NaOH
0,1000 mol L⁻¹

35,00 mL de HCl
0,1000 mol L⁻¹
4 gotas de fenolftaleína



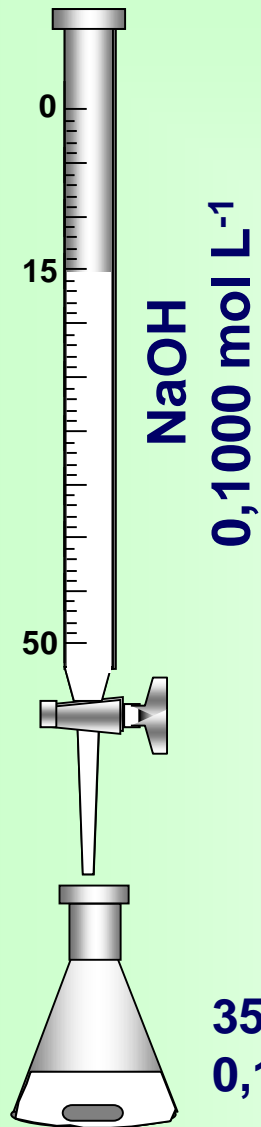
Antes da adição de NaOH:

solução de HCl 0,1000 mol L⁻¹

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log C_{\text{HCl}} = -\log 0,1000$$

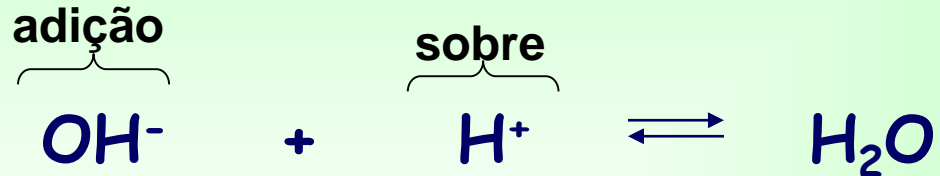
$$\text{pH} = 1,000$$

2) Durante a adição de NaOH (antes do PE)



volume total = 50 mL

Adição de 15,00 mL de NaOH 0,100 mol L⁻¹



calcula-se o número de mols de H⁺ que resta em soluçãp após a reção.

$$[\text{H}^+] = \frac{\overbrace{(0,1000 \cdot 0,03500)}^{(\eta \text{ ácido inicial})} - \overbrace{(0,1000 \cdot 0,01500)}^{(\eta \text{ base adicionada})}}{\underbrace{(0,03500 + 0,01500)}_{(\text{volume total})}}$$

$$[\text{H}^+] = 4,000 \cdot 10^{-2} \quad ; \quad \text{pH} = 1,398$$

Qualquer ponto antes do PE

Deve-se calcular o número de mols do ácido que resta em solução após adição da base.

$$\eta_{\text{ácido restante}} = \eta_{\text{ácido inicial}} - \eta_{\text{base adicionada}}$$

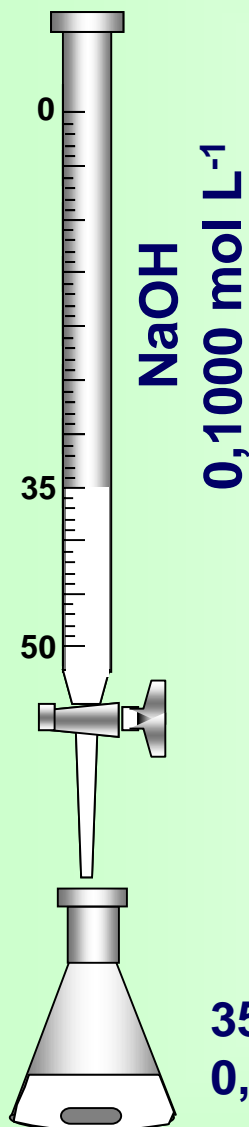
$$[\text{H}^+] = \frac{\overbrace{(\text{V}_a \times \text{M}_a)}^{(\eta \text{ ácido inicial})} - \overbrace{(\text{V}_b \times \text{M}_b)}^{(\eta \text{ base adicionada})}}{(\text{V}_a + \text{V}_b)}$$

n_{HCl} = presente na solução

Volume total de solução

n_{NaOH} = adicionado a solução

3) no ponto PE \longrightarrow Adição de 35,00 mL de NaOH 0,100 mol L⁻¹



Todo HCl presente na solução reagiu com NaOH

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \quad (\text{PE})$$

O H⁺ presente em solução vem da auto-ionização da água, visto que os íons Cl⁻ e Na⁺ são derivados de eletrólitos fortes e não provocam hidrólise. Então:



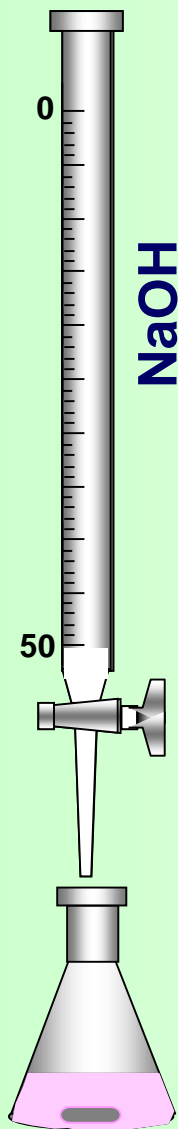
$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] ; \quad \text{pH} = 7,000$$

volume total = 70 mL

4) Após o ponto PE \rightarrow Adição de 50,00 mL de NaOH 0,100 mol L⁻¹



NaOH
0,1000 mol L⁻¹

35,00 mL de HCl
0,1000 mol L⁻¹

volume total = 85 mL

O pH da solução vai depender do excesso de base adicionada :

$$\eta_{\text{base excesso}} = \eta_{\text{base adicionada}} - \eta_{\text{ácido inicial}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{(0,1000 \times 0,05000) - 0,1000 \times 0,03500}{(0,05000 + 0,03500)}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,765 \cdot 10^{-2} \quad ; \quad \text{pOH} = 1,753$$

$$\text{pH} = 14,00 - 1,7533$$

$$\text{pH} = 12,25$$

Qualquer ponto após o PE

$$\eta_{\text{base excesso}} = \eta_{\text{base adicionada}} - \eta_{\text{ácido inicial}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{(V_b \times M_b) - (V_a \times M_a)}{(V_a + V_b)}$$

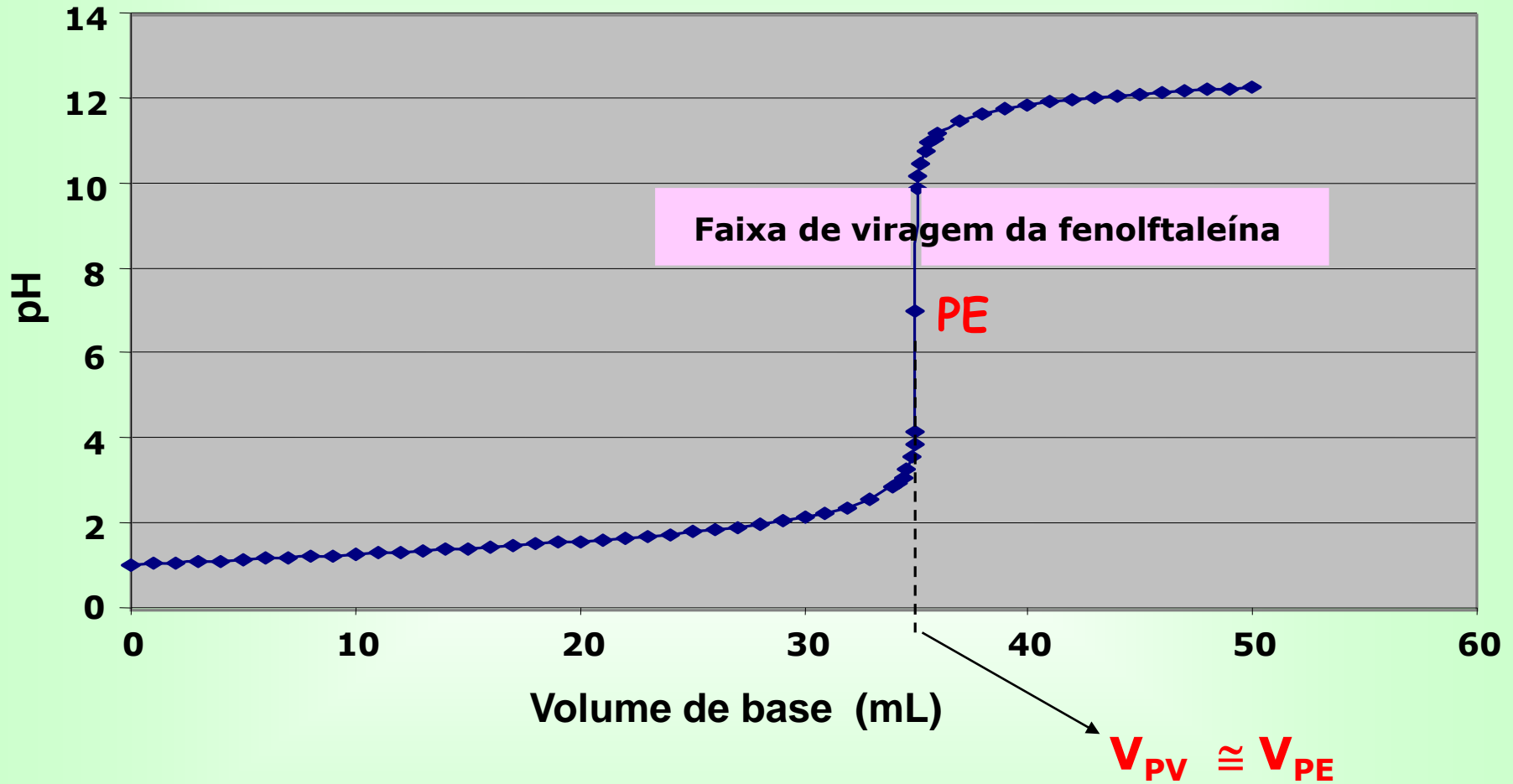
η_{NaOH} adicionado

η_{HCl} presente na solução

volume total de solução

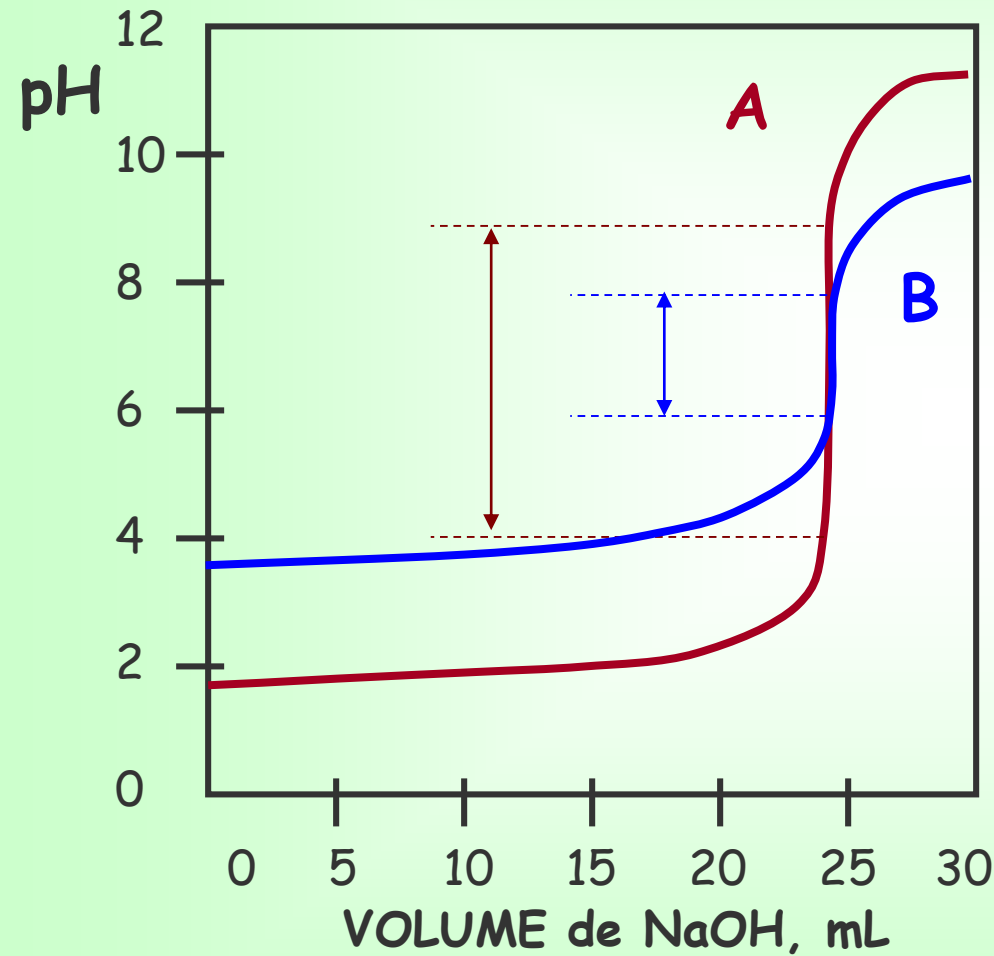
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$
$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH}$$

Titulação ácido forte com base forte



EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

O salto depende da concentração



CURVA A:

50,00 mL HCl 0,0500 M com
NaOH 0,1000 M

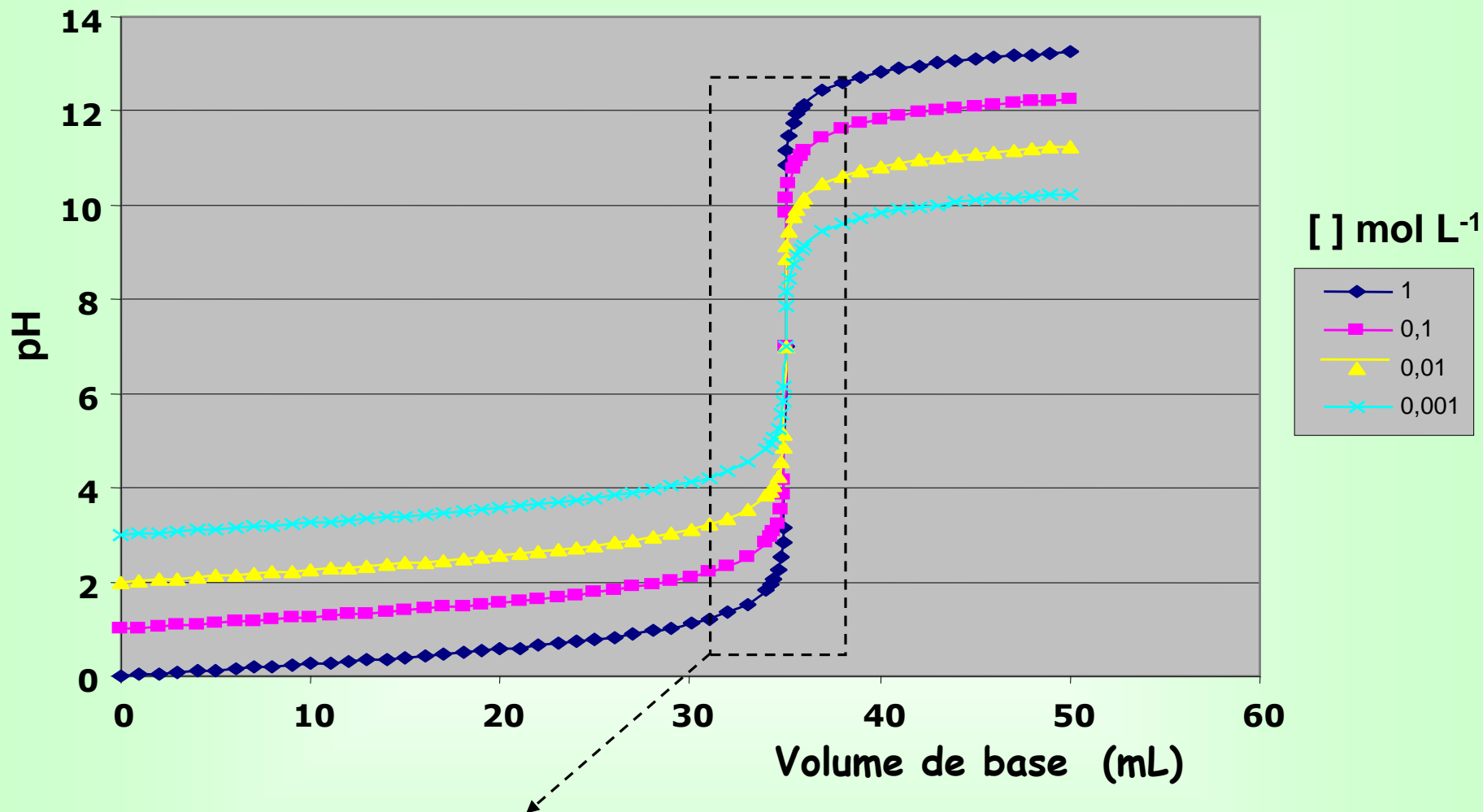
variação de pH no PE é grande

CURVA B:

50,00 mL HCl 0,000500 M com
NaOH 0,001000 M

variação de pH no PE é menos
pronunciada

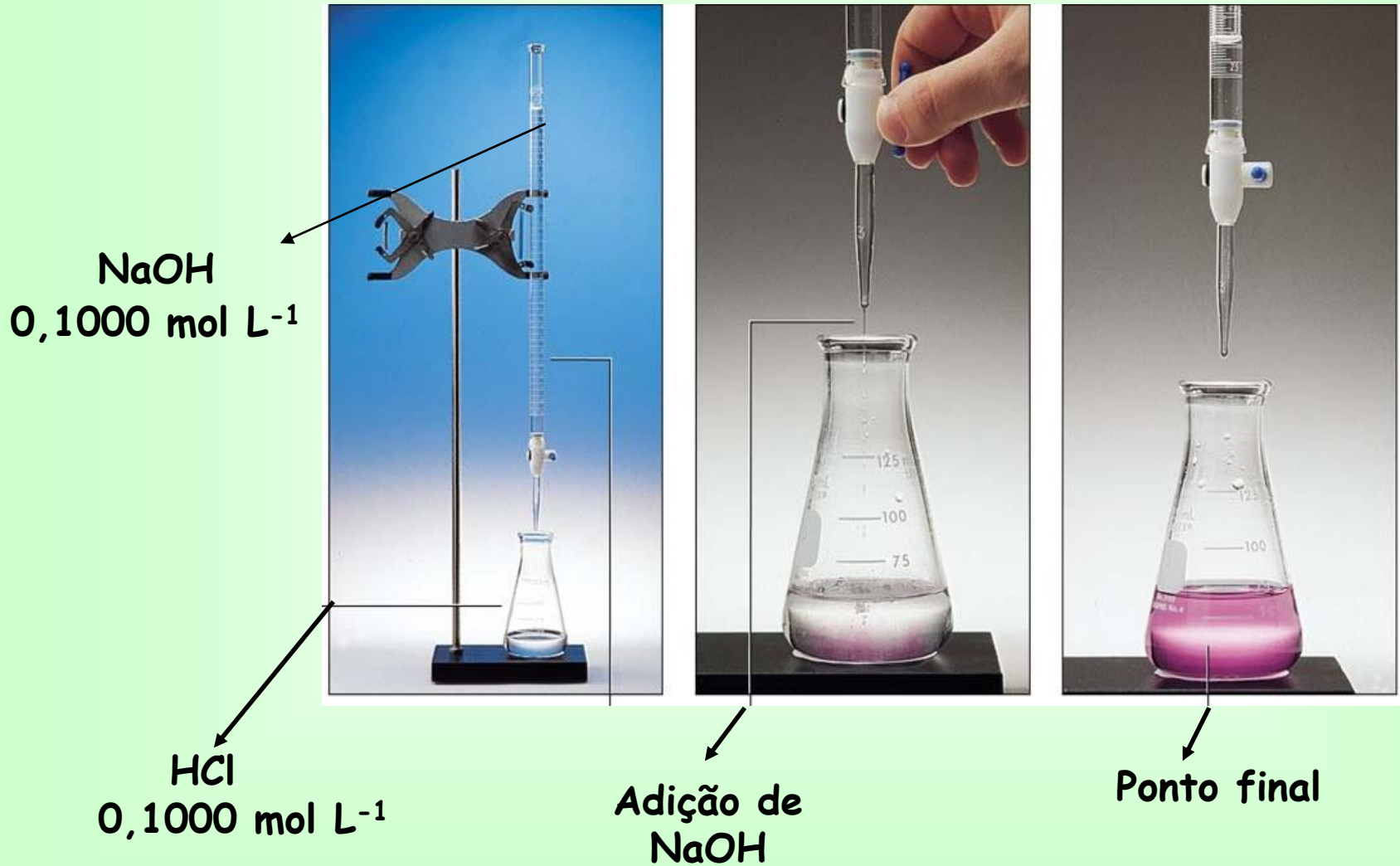
Titulação ácido forte com base forte



Quanto > [espécie] envolvida na titulação > o salto de pH próximo ao PE e, portanto, < o erro na titulação e > o número de indicadores possíveis de serem empregados

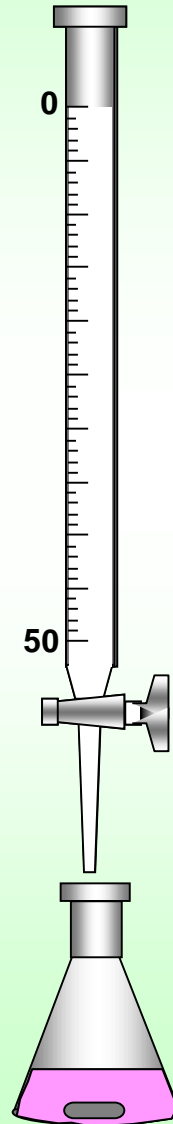
Titulação ácido forte com base forte

Sequência experimental



Titulação base forte com ácido forte

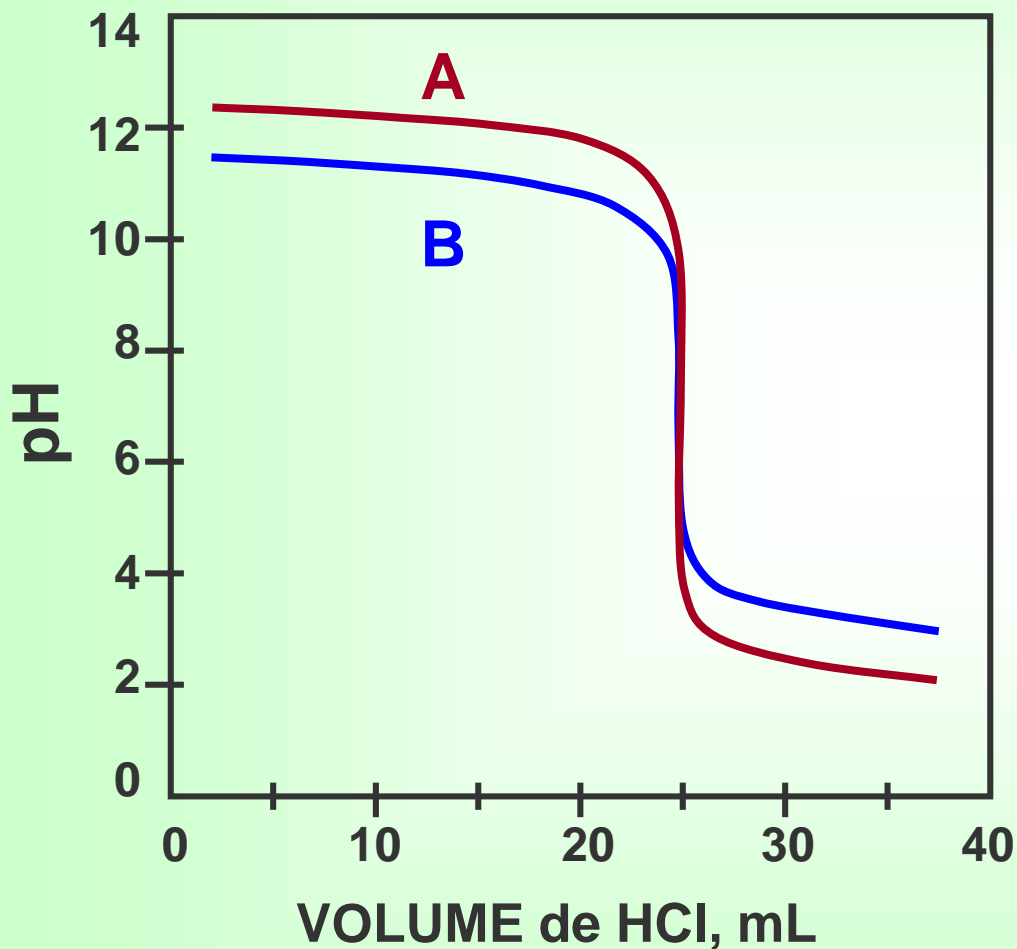
TITULAÇÃO DE NaOH com HCl



HCl 0,1000 mol L⁻¹

**NaOH 0,1000 mol L⁻¹
4 gotas de fenolftaleína**

CURVAS DE TITULAÇÃO DE NaOH com HCl



CURVA A:

50,00 mL NaOH 0,0500 M com
HCl 0,1000 M

variação de pH no PE é grande

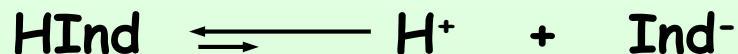
CURVA B:

50,00 mL NaOH 0,00500 M
com HCl 0,01000 M

variação de pH no PE é menos
pronunciada

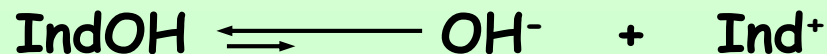
Indicadores Ácido/base

INDICADORES : são ácidos ou bases fracas (orgânicos) e têm a propriedade de mudar de cor em determinada região de pH



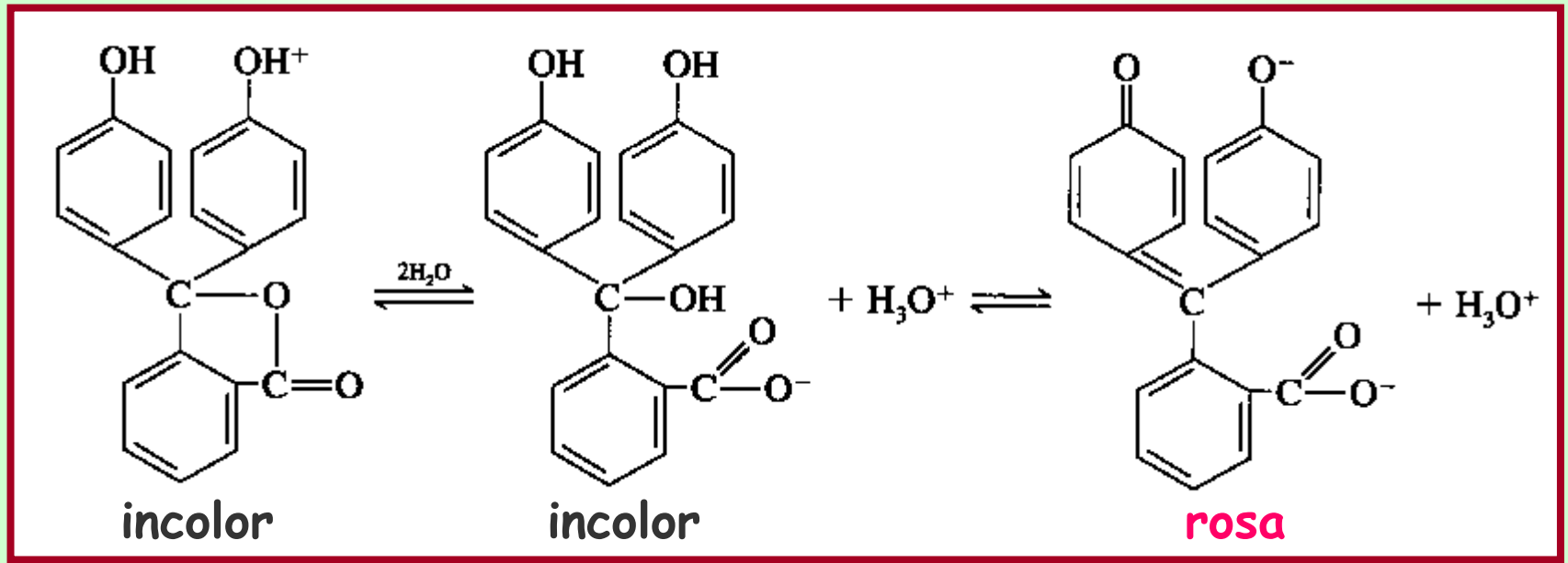
Cor A

Cor B



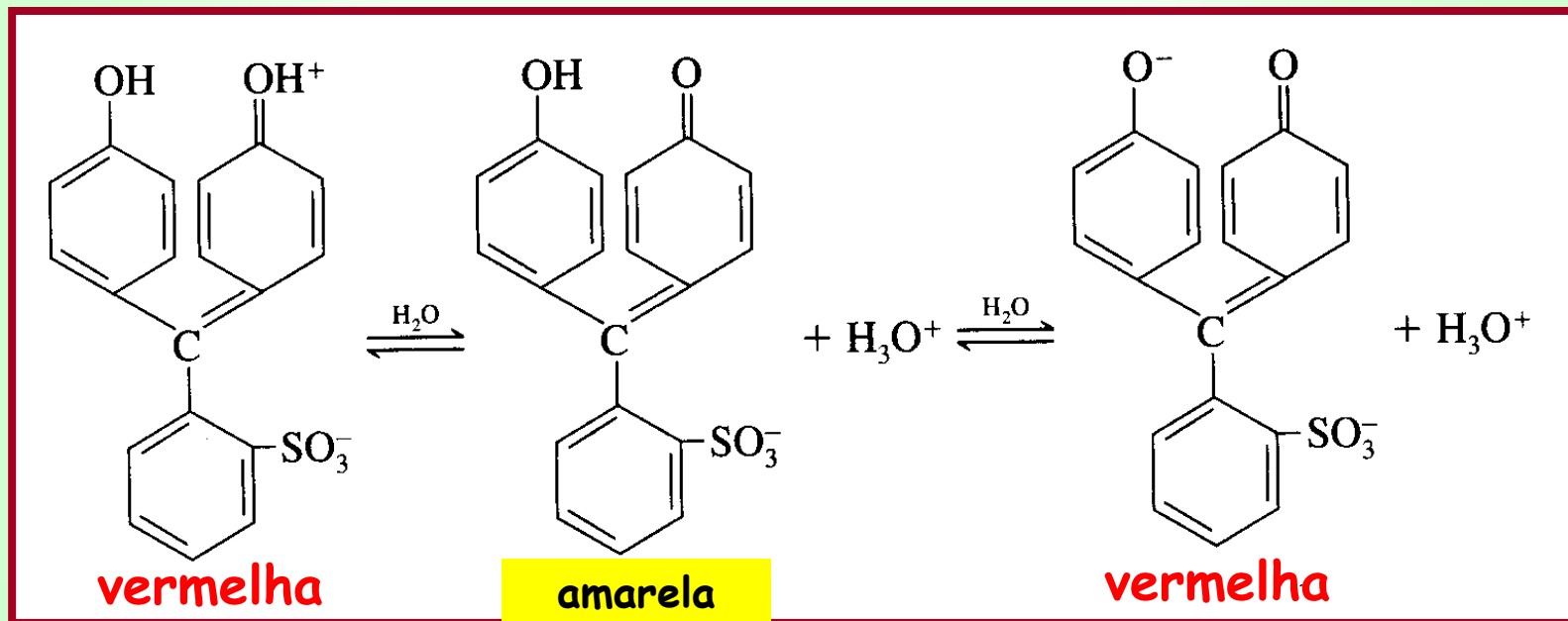
ESTRUTURA DAS FTALEÍNAS

FENOLFTALEÍNA



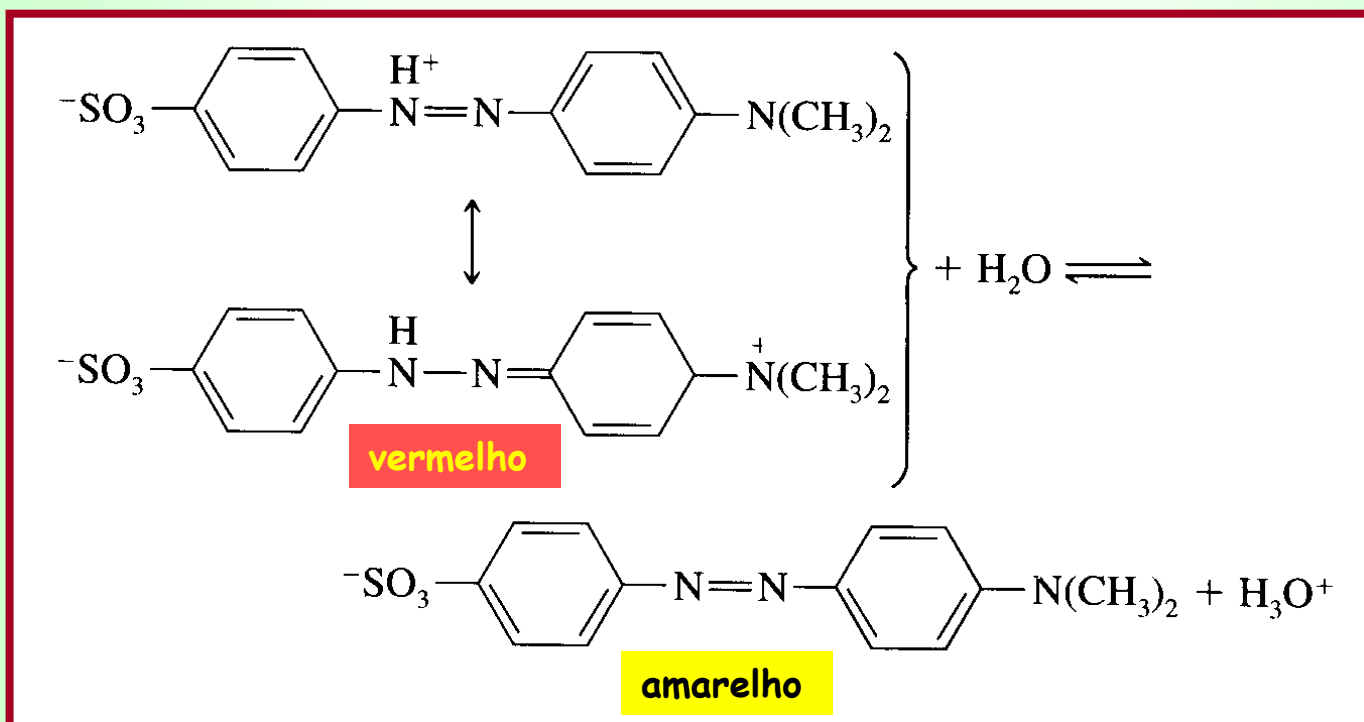
ESTRUTURA DAS SULFOFTALEÍNAS

VERMELHO DE FENOL

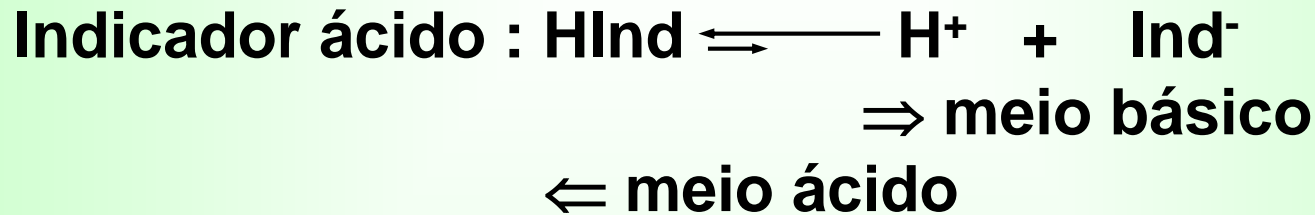


ESTRUTURA DOS AZO-COMPOSTOS

ALARANJADO DE METILA



Indicadores Ácido/base



$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HInd}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

a cor do indicador depende da predominância de uma das duas formas.

Quando predomina uma cor?

Indicadores Ácido/base

- O olho humano é sensível a diferenças de cor em soluções contendo uma mistura das formas HInd e Ind⁻ somente quando a razão:

$[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ é $>$ que 10 ou $<$ que 0,1.

$[\text{HIn}]/[\text{Ind}^-] > 10$ cor da forma ácida

$[\text{HIn}]/[\text{Ind}^-] < 0,1$ cor da forma básica

Indicadores Ácido/base

Indicador exhibe cor ácida pura quando:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \leq \frac{1}{10}$$

ou

cor básica pura quando:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq \frac{10}{1}$$

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{ind}}}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{K_{\text{ind}}}{[\text{H}^+]} \leq 0,1$$

cor ácida pura

$$\frac{K_{\text{ind}}}{[\text{H}^+]} \geq 10$$

cor básica pura

50% da forma ácida e 50% da forma básica : $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}}$

Intervalo do indicador

cor ácida pura

$$\frac{K_{\text{ind}}}{0,1} \leq [\text{H}^+]$$

$$-\log \frac{K_{\text{ind}}}{0,1} \leq -\log [\text{H}^+]$$

cor básica pura

$$\frac{K_{\text{ind}}}{10} \geq [\text{H}^+]$$

$$-\log \frac{K_{\text{ind}}}{10} \geq -\log [\text{H}^+]$$

$$-\log 10 K_{\text{ind}} \leq \text{pH} \leq -\log 0,1 K_{\text{ind}}$$

$$\underline{\text{pKa} - 1}$$

$$\underline{\text{pKa} + 1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} \pm 1$$

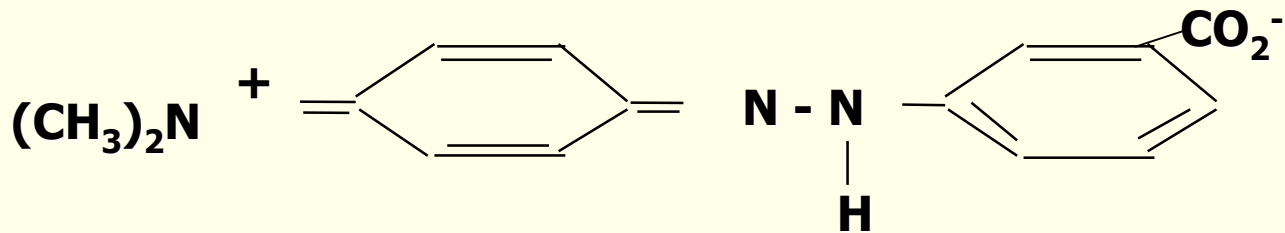
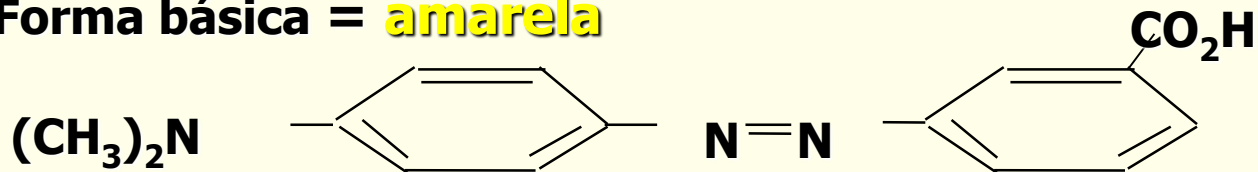
- **INTERVALO DE VIRAGEM**: Um indicador típico com $k_a = 1 \times 10^{-5}$ ($\text{pK}_{\text{ind}} = 5$) exibe uma mudança completa de cor, quando o pH da solução varia de 4 a 6.

Intervalo de viragem

vermelho de metila ($K = 1,3 \times 10^{-5}$)

pH = 4,9 - faixa de viragem: 4,4-6,2

Forma básica = **amarela**



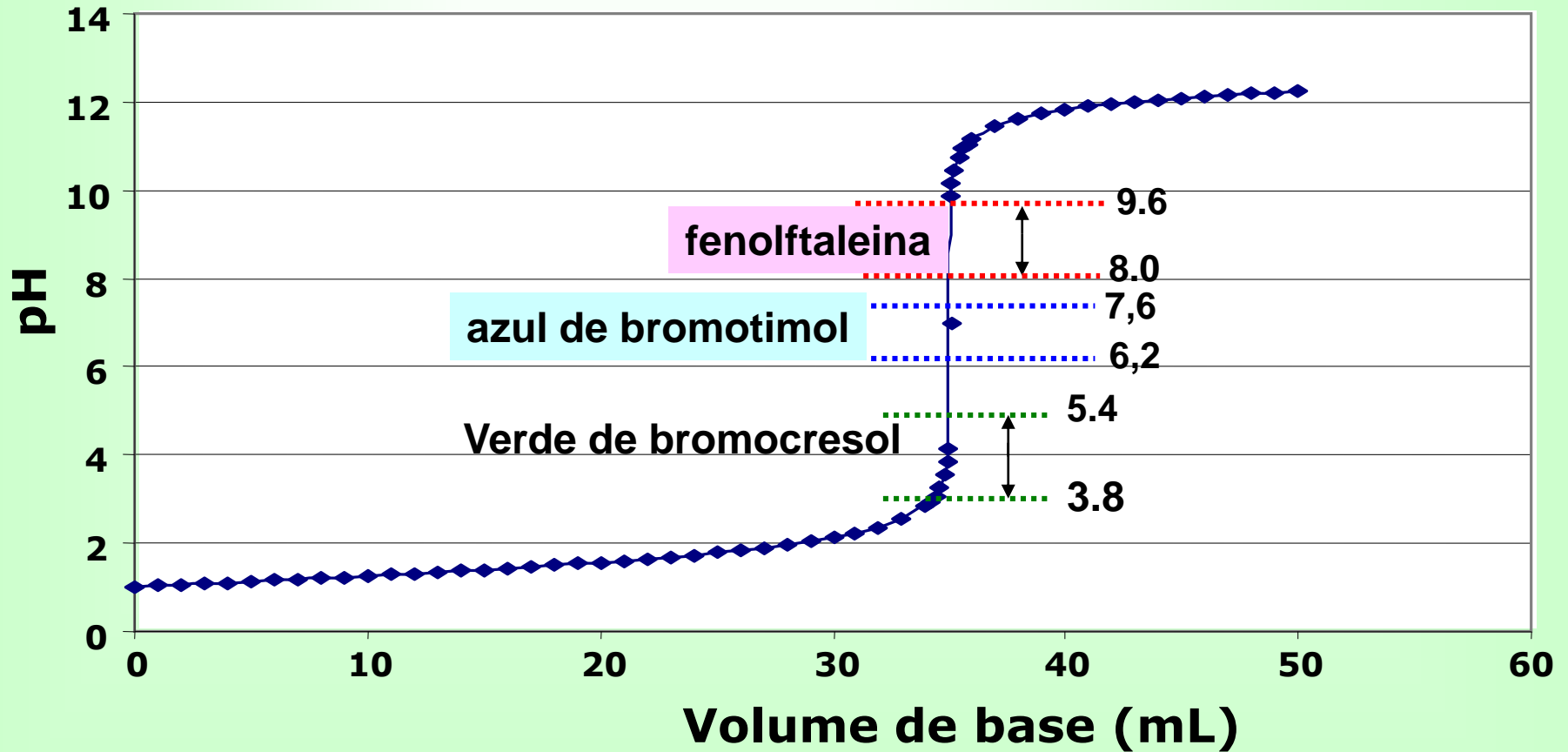
Forma ácida = **vermelha**

INDICADORES ÁCIDO-BASE

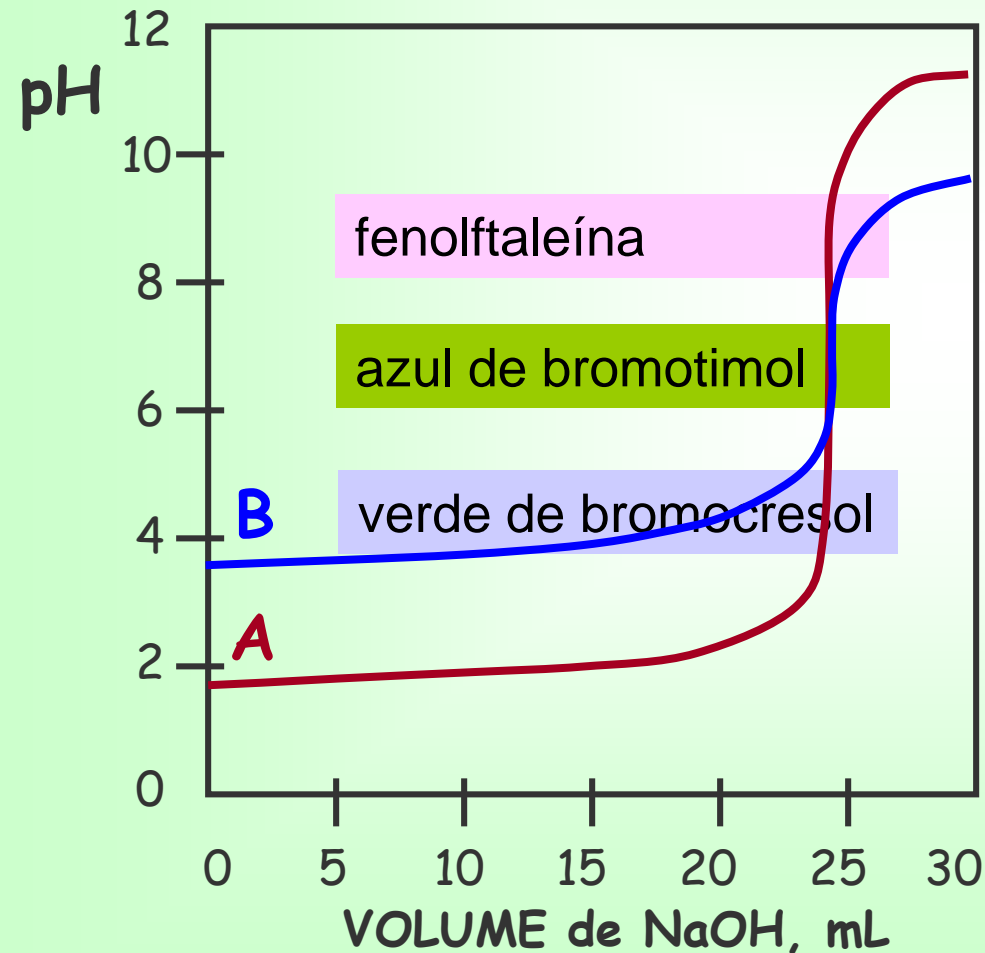
Nome	Intervalo de viragem	Cor
Azul de timol	1,2 – 2,8	Vermelho-Amarelo
	8,9 – 9,6	Amarelo-Azul
Amarelo de metila	2,9 – 4,0	Vermelho- Amarelo
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	Vermelho-Laranja
Bromocresol	3,8 – 5,4	Amarelo-Azul
Vermelho de metila	4,2 – 6,3	Vermelho-Amarelo
Roxo de bromocresol	5,2 – 6,8	Amarelo-Roxo
Azul de bromotimol	6,2 – 7,6	Amarelo-Azul
Vermelho fenol	6,8 – 8,4	Amarelo-Vermelho
Roxo cresol	7,6 – 9,2	Amarelo–Roxo
Fenoftaleina	8,3 – 10,0	Incolor-Vermelho
Timolftaleina	9,3 – 10,5	Incolor-Azul
Amarelo de Alizarina	10-12	Incolor-Amarelo

Intervalo de viragem

Titulação ácido forte com base forte



EFEITO DA CONCENTRAÇÃO



CURVA A:

50,00 mL HCl $5,00 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹
com NaOH 0,1000 mol L⁻¹

variação de pH no PE é grande

CURVA B:

50,00 mL HCl $5,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹
com NaOH 0,001000 mol L⁻¹

variação de pH no PE é menos pronunciada

escolha do indicador \Rightarrow mais crítica

ESCOLHA DO INDICADOR: VIABILIDADE DA TITULAÇÃO

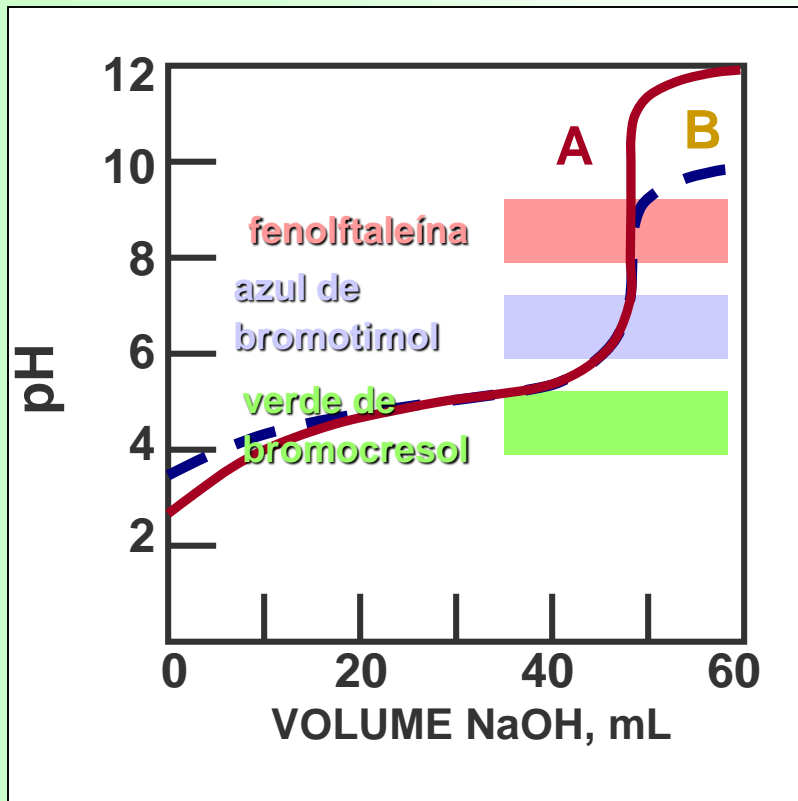
A escolha de um indicador para titulações de ácidos fracos é mais limitada.

CURVA A

- O verde de bromocresol é totalmente inadequado
- O azul de bromotimol também é insatisfatório, porque sua viragem ocorre 3 mL antes do PE.
- Fenolftaleína, cuja viragem é na região básica, promove um menor erro de titulação.

CURVA B

- A variação de pH no PE é tão pequena que o erro da titulação é significativo, seja qual for o indicador escolhido.
- O mais adequado seria um indicador com viragem intermediária entre a fenolftaleína e o azul de bromotimol



ERROS ASSOCIADOS AOS INDICADORES ÁCIDO-BASE

2 TIPOS DE ERROS:

SISTEMÁTICO

- viragem do indicador difere do pH do PE

ALEATÓRIO

- relacionado com a habilidade limitada do olho em distinguir de forma reprodutível a cor do indicador.
- magnitude deste erro depende da variação de pH por mL de reagente no PE, da [indicador] que define a sensibilidade do olho para distinguir as duas cores do indicador.
- uso de uma solução para referência de cor (para comparação) tende a minimizar este erro.

VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA ESCOLHA DOS INDICADORES

- O intervalo de pH no qual o indicador exibe a viragem DE COR é influenciado pela **temperatura**, **força iônica** do meio e pela presença de **solventes orgânicos** e **partículas coloidais**.
- Alguns destes efeitos, particularmente os dois últimos, podem ocasionar um deslocamento de uma ou mais unidades de pH no intervalo de viragem.

**TITULAÇÃO DE
ÁCIDO FRACO COM
BASE FORTE**

TITULAÇÃO ÁCIDO FRACO COM BASE FORTE

Reação de neutralização: $HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$ (o pH do meio varia devido a reação e a diluição, levar em conta o V_{total})

Formação do tampão: HA/A^- (ANTES DO p.e)

Hidrólise do A^- : $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ (APÓS P.E)

1) No início: solução contém apenas um ácido fraco e o pH é calculado a partir da $[HA]$ e K_a .

2) antes do PE (após adição de titulante): Há o consumo parcial do HA. Há a formação de soluções tampões. O pH é calculado a partir da $[A^-]_{formado}$ e $[HA]_{residual}$

3) No PE: o HA é totalmente consumido e o pH é calculado a partir da $[A^-]$, considerando a hidrólise de A^-

4) Após PE: excesso de titulante, o pH é calculado a partir da $[Base]$ em excesso

TITULAÇÃO DE ÁCIDO FRACO (HAc) COM BASE FORTE (OH⁻)

1) No início: antes da adição de NaOH

Titulação de 35,00 mL HAc 0,1000 mol L⁻¹ (ácido acético) com NaOH 0,1000 mol L⁻¹ (adições de 0,00; 15,00; 35,00 e 50,00 mL); $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

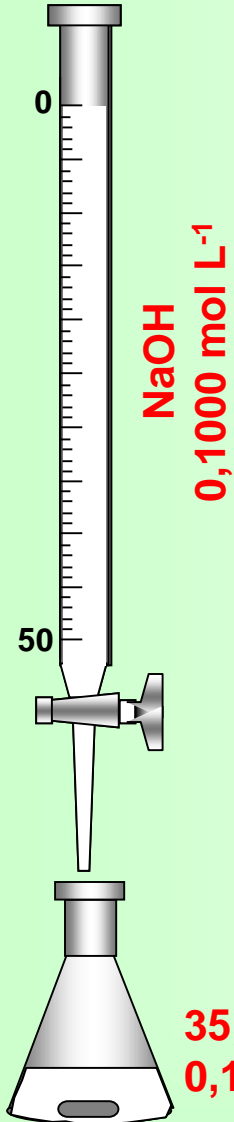
Adição de 0,00 mL de NaOH, o pH da solução vai depender da dissociação do ácido acético:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad ; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HAc}}}$$

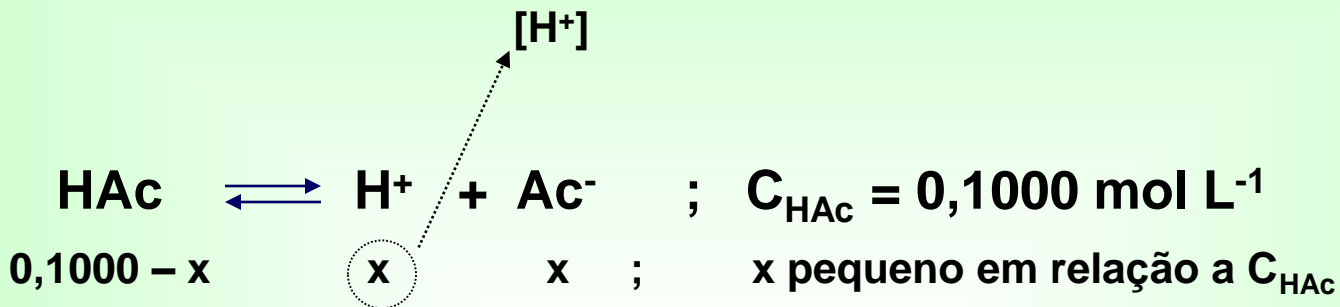
$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000}$$

$$[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-2} \quad ; \quad \text{pH} = 2,878$$



ou

1) Antes da adição de NaOH



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HAc}}} = [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HAc}}}$$

$0,1000 - x \cong 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-2} \quad ; \quad \text{pH} = 2,878$$

Antes do ponto de equivalência com adição de base



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

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

Conc de ácido que restou

Constante do ácido

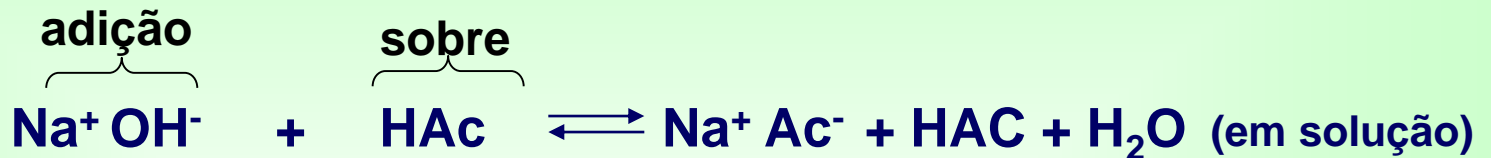
[Ac⁻] Formação de solução Tampão

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

Henderson-Hasselbach

2) Durante a adição de NaOH (antes do PE)

Adição de 15,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹

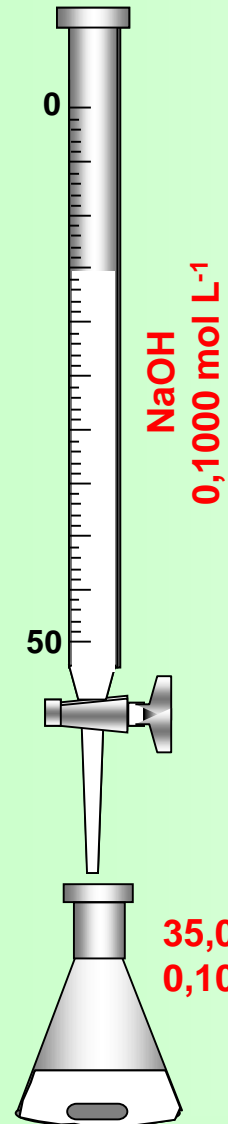


O pH da solução dependerá do excesso de HAc e do tampão formado entre o HAc e os íons Ac⁻. Qual a nova [HAc] e [Ac⁻]?

$$[\text{HAc}]_{\text{excesso}} = \frac{\overset{\text{inicial}}{(V_a \times M_a)} - \overset{\text{adicionado}}{(V_b \times M_b)}}{(V_a + V_b)}$$

$$[\text{HAc}] = \frac{[(0,03500) \times (0,1000)] - [(0,01500) \times (0,1000)]}{(0,03500 + 0,01500)}$$

$$[\text{HAc}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$



$$[\text{HAc}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ac}^-]_{\text{formado}} = \frac{\overset{\text{adicionado}}{(V_b \times M_b)}}{(V_a + V_b)} = \frac{(0,01500) (0,1000)}{(0,03500 + 0,01500)} =$$

$$[\text{Ac}^-]_{\text{formado}} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$



$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]_{\text{residual}}}{[\text{Ac}^-]_{\text{formado}}} = 1,75 \times 10^{-5} = \frac{4,0 \times 10^{-2}}{3,0 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{H}^+] = 2,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,632$$

Adição de 17,50 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹

$$[\text{HAc}] = 3,333 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ac}^-] = 3,333 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a}$$

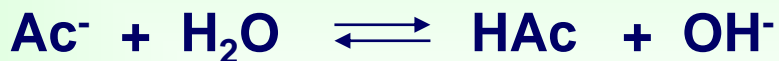
$[\text{Ac}^-] = [\text{HAc}] \Rightarrow$ quando metade da concentração inicial do ácido foi é neutralizado (ponto de meia titulação)

Importante para determinação gráfica de $\text{p}K_a$

3) No PE: Adição de 35,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹

Quando todo o [H⁺] foi titulado com o NaOH

$n_{H^+} = n_{OH^-}$, mas devido a hidrólise o pH vai ser > 7,0



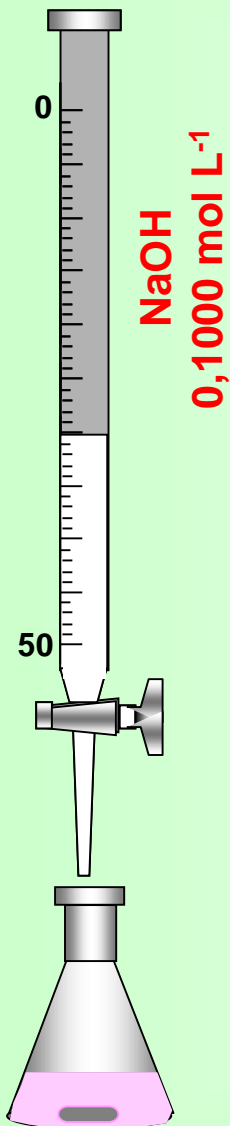
O pH no PE vai depender da hidrólise do íon Ac⁻

$$K_h = \frac{[HAc] [OH^-]}{[Ac^-]} \longrightarrow \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HAc] [OH^-]}{[Ac^-]}$$



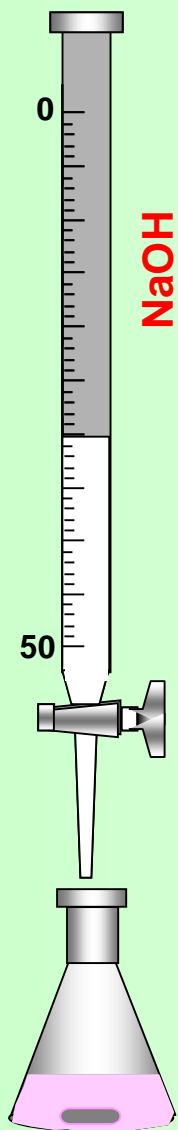
deprezado

$$[OH^-]^2 = \frac{K_w \cdot C_{HAc}}{K_a} \longrightarrow \frac{M_a \cdot V_a}{(V_a + V_b)}$$



35,00 mL de HAc
0,1000 mol L⁻¹

} $\eta_{HAc} = 35 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1000 \text{ mol/L} = \eta_{Ac^-}$ a ser formado



$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_w \cdot C_{\text{HAC}}}{K_a} \rightarrow \frac{M_a \cdot V_a}{(V_a + V_b)}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14} * (0,03500) (0.1000)}{1.75 \times 10^{-5} * (0,03500 + 0,03500)}}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} ; \text{pOH} = 5,272;$$

$$\text{pH} = 8,728$$

35,00 mL de HAc
0,1000 mol L⁻¹

} $\eta_{\text{HAC}} = 35 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1000 \text{ mol/L} = \eta_{\text{Ac}}$ a ser formado

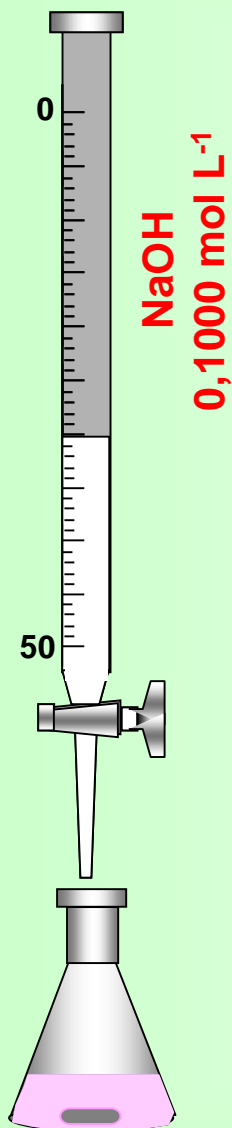
4) Após o PE

adição de 50,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹, o pH vai depender do excesso de base adicionada

$$[\text{OH}^-] = \frac{(0,1000 \times 0,05000) - (0,1000 \times 0,03500)}{(0,05000 + 0,03500)}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,765 \cdot 10^{-2} \quad ; \quad \text{pOH} = 1,753$$

$$\text{pH} = 14,00 - 1,753 = 12,25$$



35,00 mL de HAc
0,1000 mol L⁻¹

} $\eta_{\text{HAc}} = 35 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1000 \text{ mol/L} = \eta_{\text{Ac}}$ a ser formado

Qualquer ponto após o PE

$$[\text{OH}^-] = \frac{(V_b * M_b) - (V_a * M_a)}{(V_a + V_b)}$$

n_{HCl} presente na solução

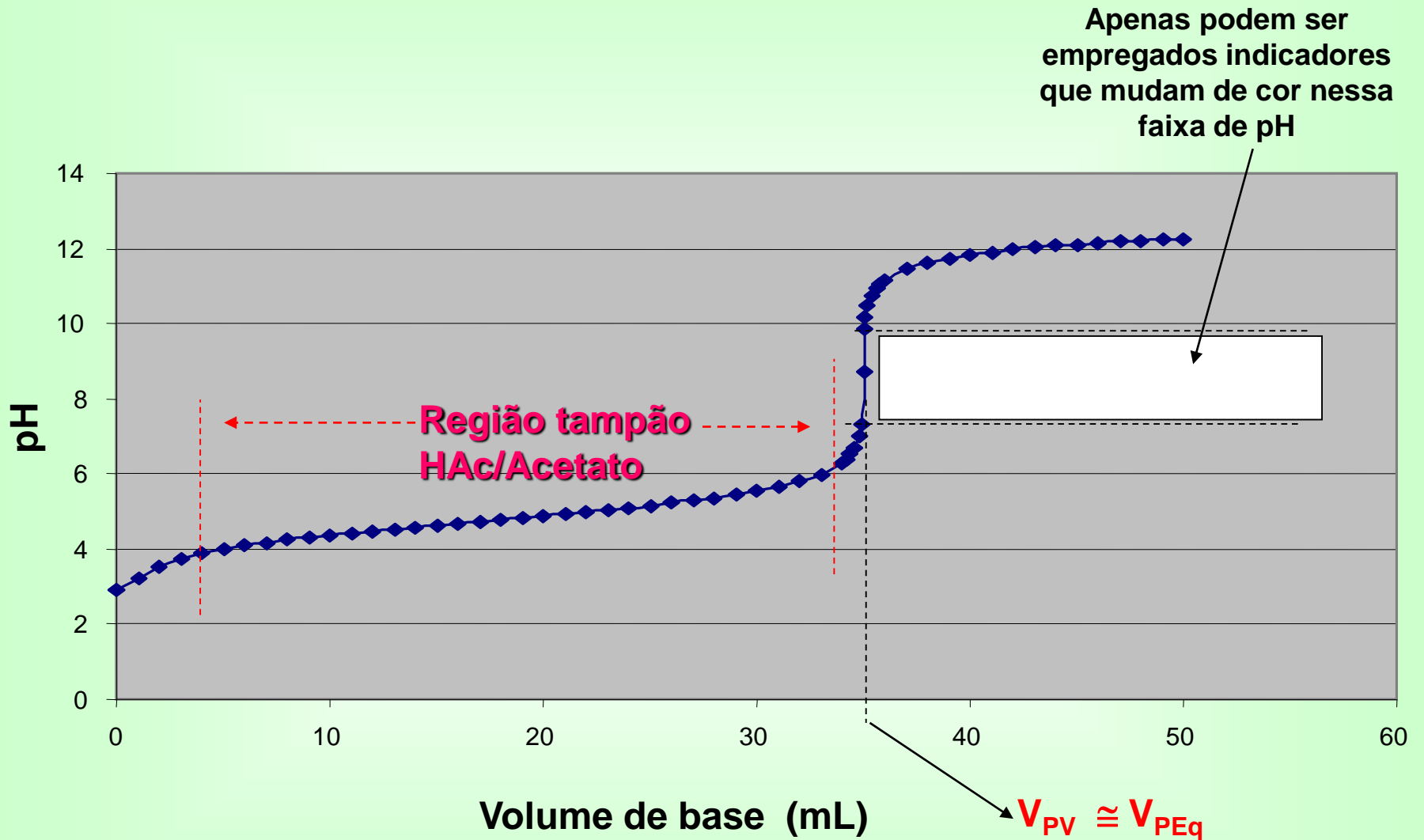
n_{NaOH} adicionado

volume total de solução

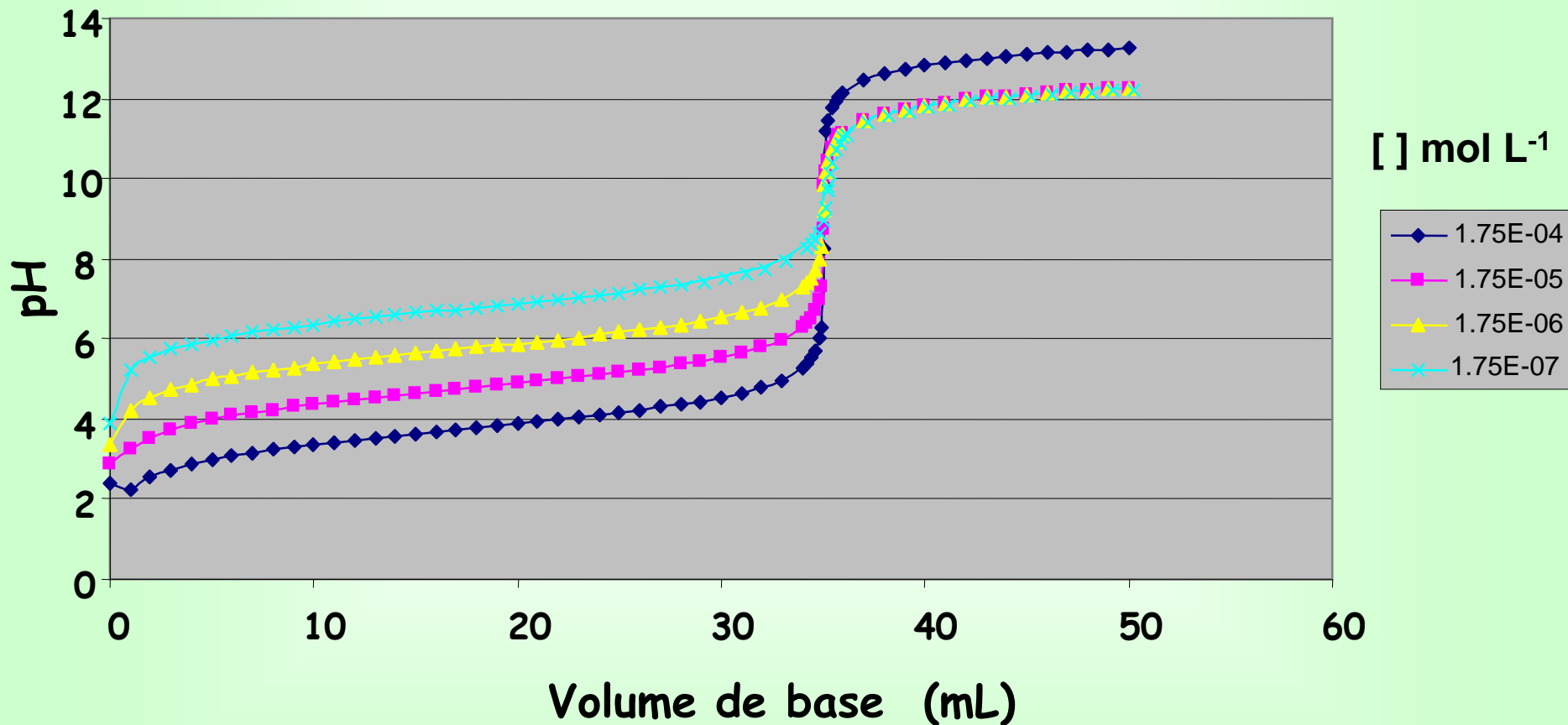
$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH}$

Titulação ácido fraco com base forte

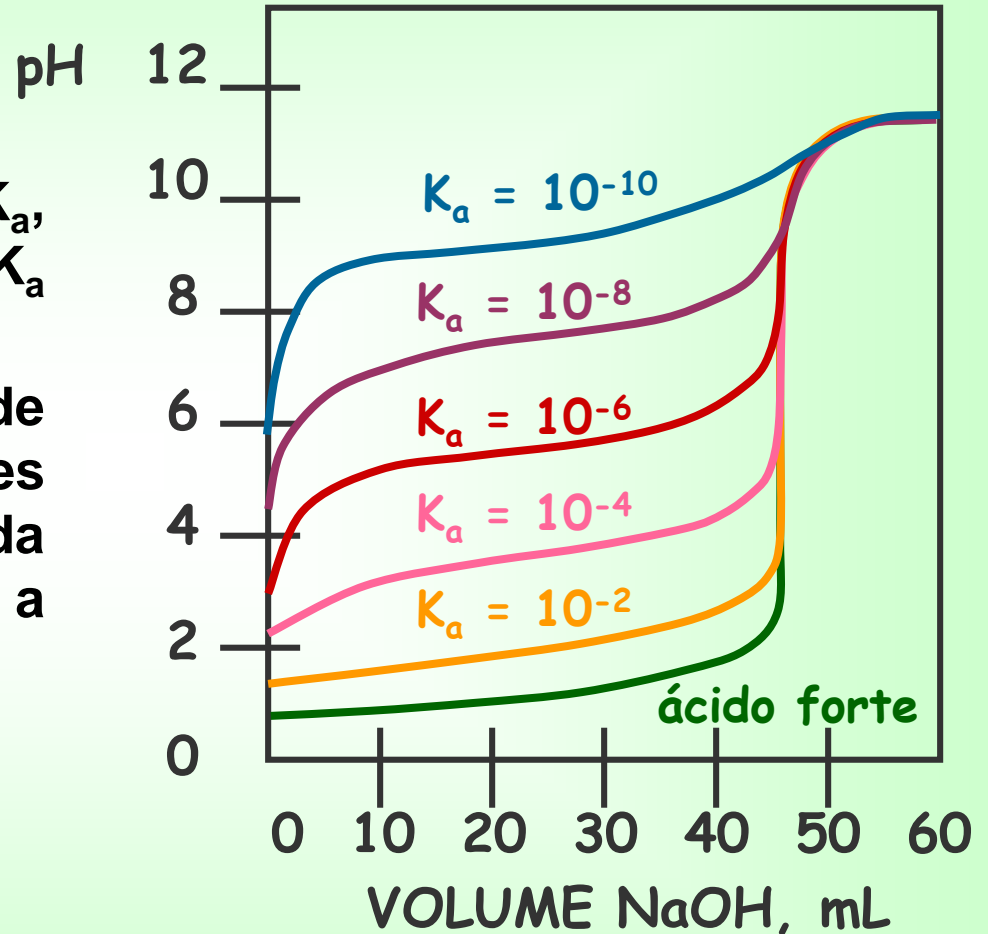


Titulação ácido fraco com base forte

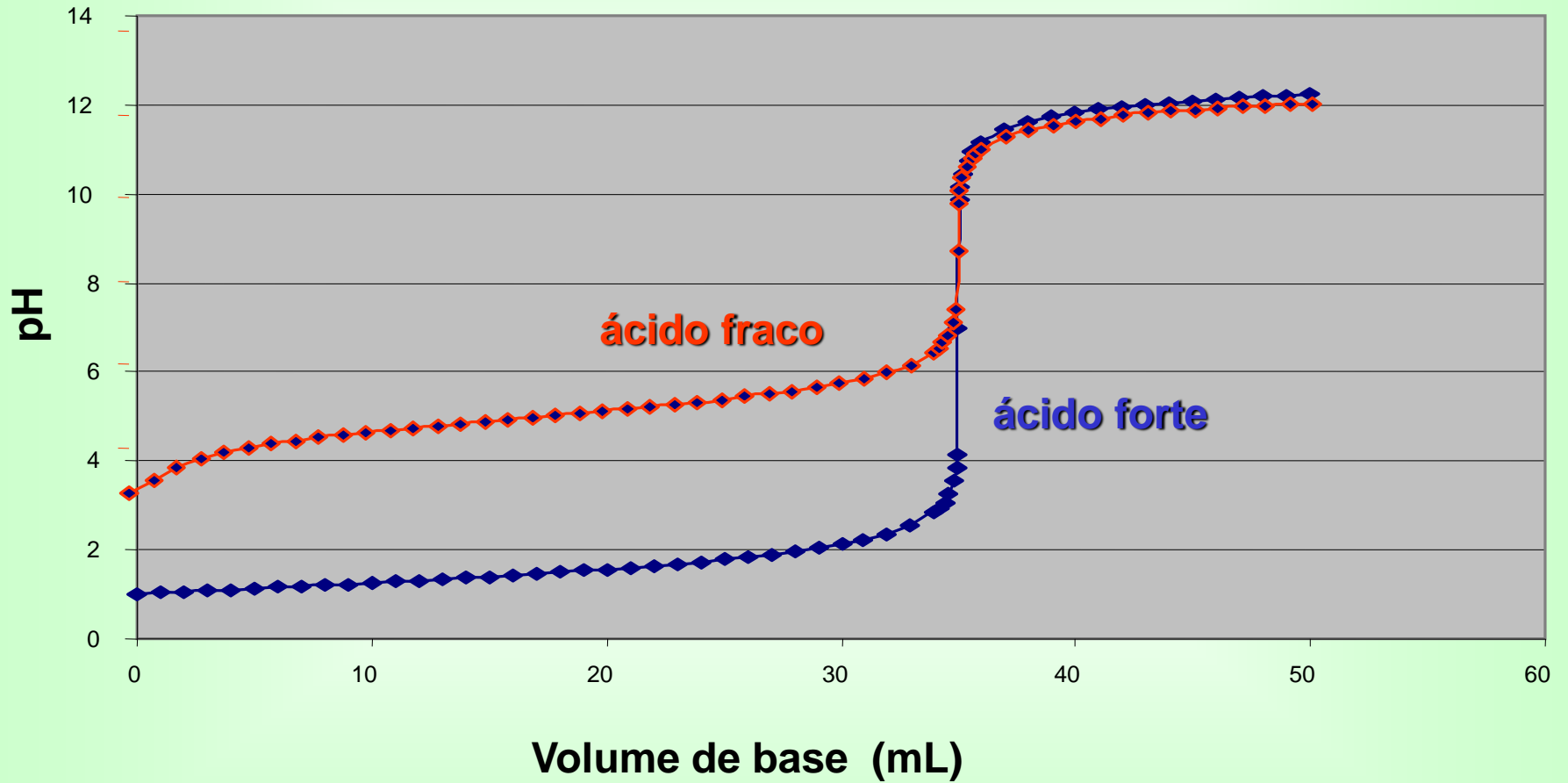


EFEITO DA MAGNITUDE DO pK_a

- O salto depende de K_a , quanto menor o valor de K_a menor o salto
- O pH do ponto de equivalência para valores de pH maiores. O pH da solução no P.E é maior a medida que o pK_a diminui.



Titulação com base forte



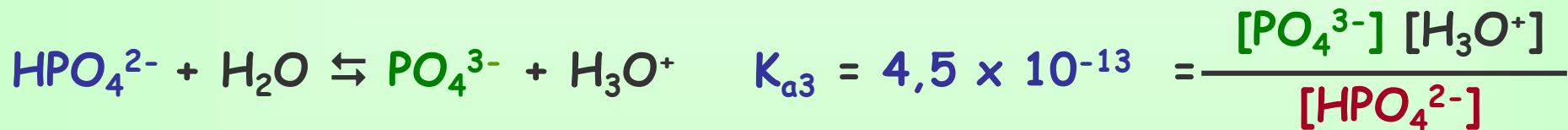
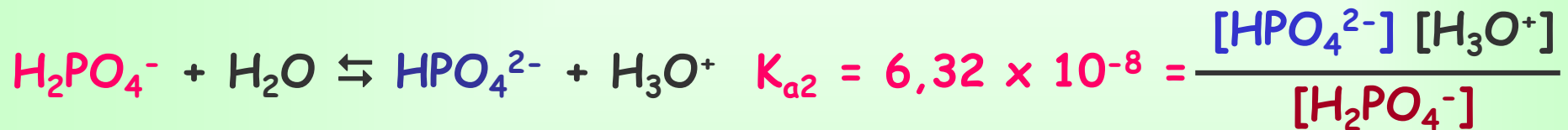
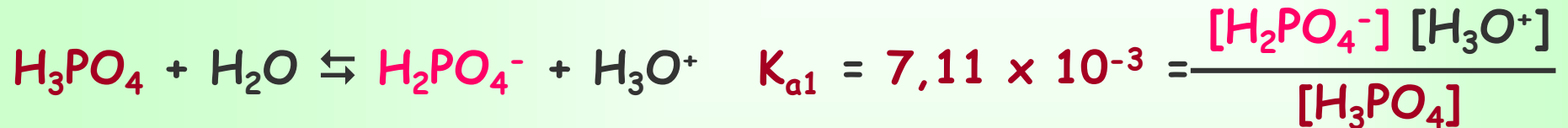
Comparação para titulação de 35,00 mL Hac (0,1 M) com NaOH (0,1 M) e 35,00 mL HCl (0,1 M) com NaOH (0,1 M)

CURVAS DE TITULAÇÃO

- ÁCIDOS (ou bases) POLIFUNCIONAIS
- MISTURA DE 2 ÁCIDOS (ou bases) DE DIFERENTES K_a
- SUBSTÂNCIAS ANFIPRÓTICAS (podem atuar como ácido ou base)

ÁCIDOS POLIPRÓTICOS (ex.: ácido fosfórico)

EQUILÍBRIOS SUCESSIVOS:



$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

TITULAÇÃO DE ÁCIDO POLIPRÓTICO COM BASE FORTE

Titulação de 35,00 mL H_3PO_4 0,1000 mol L^{-1} (ácido fosfórico) com NaOH 0,1000 mol L^{-1} (adições de 0,00; 15,00; 35,00 e 50,00 mL); $K_{a1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,32 \cdot 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4,50 \cdot 10^{-13}$

Adição de 0,00 mL de NaOH, o pH da solução vai depender da 1ª dissociação do ácido fosfórico:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

$$= \sqrt{(7,11 \cdot 10^{-3}) \times (0,1000)} = 2,67 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1,57$$

Adição de 15,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹

H₃PO₄ inicial adicionando Na⁺ + OH⁻

H₂O + Na⁺ + H₂PO₄⁻ + H₃PO₄ (em solução)

O pH da solução vai depender da concentração do tampão formado entre o H₃PO₄ e os íons H₂PO₄⁻



$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{solução}} = \frac{(V_a \times M_a) - (V_b \times M_b)}{(V_a + V_b)}$$
$$= \frac{((0,03500) \times (0,1000)) - ((0,01500) \times (0,1000))}{(0,03500 + 0,01500)} = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{em solução}} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= \frac{(V_b \times M_b)}{(V_a + V_b)} \\ &= \frac{(0,01500) (0,1000)}{(0,03500 + 0,01500)} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ (em sol.)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_{a_1} \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{em solução}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\ &= 7,11 \times 10^{-3} \times \frac{4,000 \times 10^{-2}}{3,000 \times 10^{-2}} = 9,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

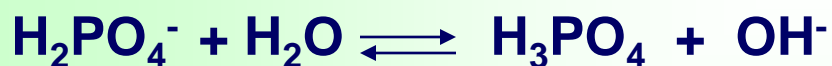
$$\text{pH} = 2,02$$

Adição de 35,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹

Quando ocorreu a neutralização de um proton do [H₃PO₄] . A solução contem Na⁺ e H₂PO₄⁻.

$V_a \cdot M_a = V_b \cdot M_b$, **NO 1º PONTO ESTEQUIOMÉTRICO (PE)**

O pH do PE vai depender da hidrólise e da dissociação do H₂PO₄⁻



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

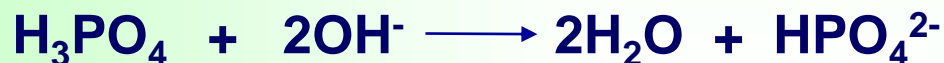
$$\text{pH} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{7,11 \cdot 10^{-3} \cdot 6,34 \cdot 10^{-8}} = 2,12 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,67$$

Adição de 50,00 mL de NaOH: 2ª. região de tampão entre o 1º PE e o 2º PE. A solução contém H_2PO_4^- e o HPO_4^{2-} :



$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



1 mol -----> 2 mols

$\eta_{\text{ácido}}$ -----> η_{base}

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{em solução}} = \frac{(2 \times (V_a \times M_a)) - (V_b \times M_b)}{(V_a + V_b)}$$

Que sobrou \swarrow $n_{\text{ácido}}$ (total em solução) \nearrow
 \searrow n_{base} adicionada \swarrow
 Volume total \swarrow

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{solução}} = \frac{(2(0,03500\text{L}) \times (0,1000)) - (0,05000\text{L}) \times (0,1000)}{(0,03500 + 0,05000)}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{em solução}} = 2,353 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{(V_b \times M_b) - (V_a \times M_a)}{(V_a + V_b)}$$

$n_{\text{base}} \text{ adicionada}$
 $n_{\text{H}^+} \text{ pré-existente}$
 Volume total

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{(0,05000\text{L}) \times (0,1000) - (0,03500\text{L}) \times (0,1000)}{(0,03500 + 0,05000)}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,764 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ (em solução)}$$



conc de ácido que restou

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_{a2} \times [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Constante da segunda
dissociação do H_3PO_4

Conc de íon
monohidrogenofosfato
formação de solução
tampão

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{solução}}}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 6.34 \cdot 10^{-8} \times \frac{2.353 \cdot 10^{-2}}{1.764 \cdot 10^{-2}} = 8,46 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,07$$

Adição de 70,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹ = 2º PE

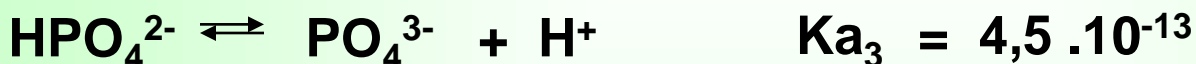
A solução contém Na⁺ e HPO₄²⁻

$$2n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$$

Ocorre: a) hidrólise do íon monohidrogenofosfato

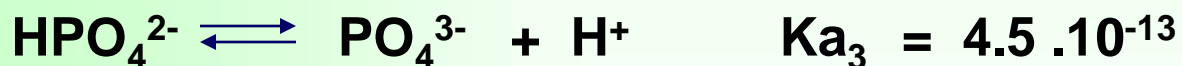
$$\frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$
$$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$$

b) dissociação do íon monohidrogenofosfato



$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}$$
$$\text{pH} = 9,7$$

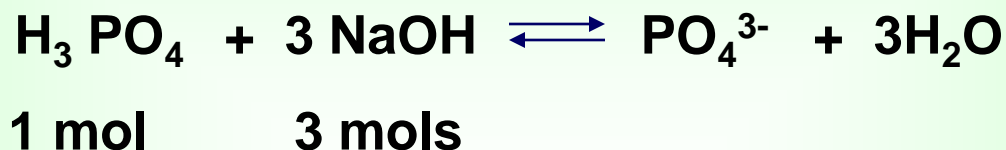
Adição de 90,00 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ . Após o 2º PE. Entre o segundo e o terceiro PE . A solução contém Na⁺, HPO₄²⁻ e PO₄³⁻ , é um tampão



$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_{a_3} \times [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Adição de 105,00 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ .

No 3º PE. A solução contém Na⁺ e PO₄³⁻



Ocorre hidrólise do PO₄³⁻, o meio é básico



Como K₃ = 4,5 x 10⁻¹³ é pequeno o salto de pH é pouco pronunciado,

Mas a reação de neutralização ocorre.

Adição de 120 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ . Após o 3º PE. A solução contém Na⁺ e PO₄³⁻ e excesso de OH⁻ (não é tampão). A hidrólise de PO₄³⁻ não ocorre (é reprimida pelo excesso de OH⁻)

Temos excesso de base, assim o pOH pode ser calculado

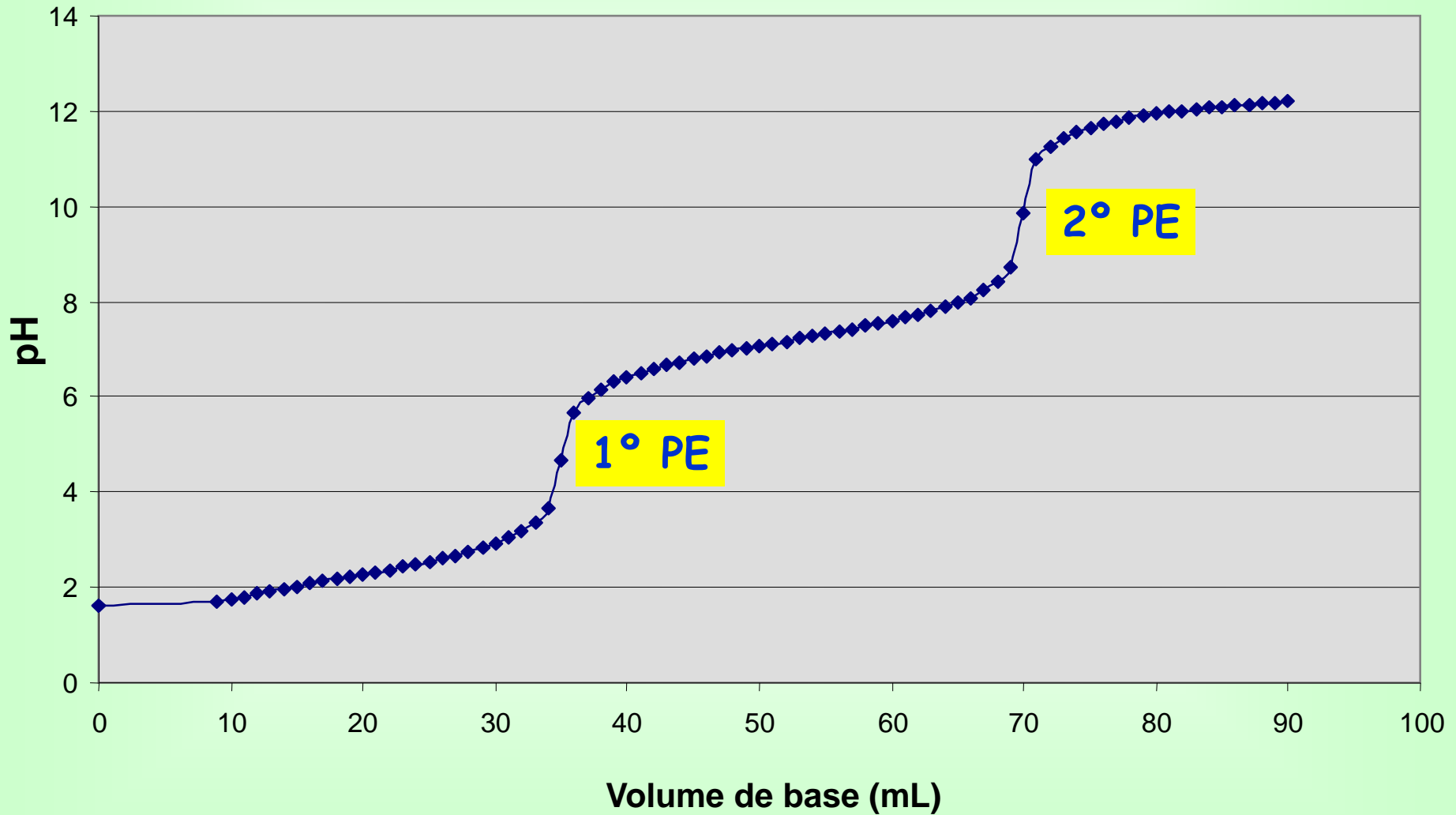
$$[\text{OH}^-] = \frac{(V_b \times M_b) - 3 \times (V_a \times M_a)}{(V_a + V_b)}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{(0,120)(0,1000) - 3 \times (0,03500)(0,1000)}{(0,03500 + 0,120)} = 5,48 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 1,26$$

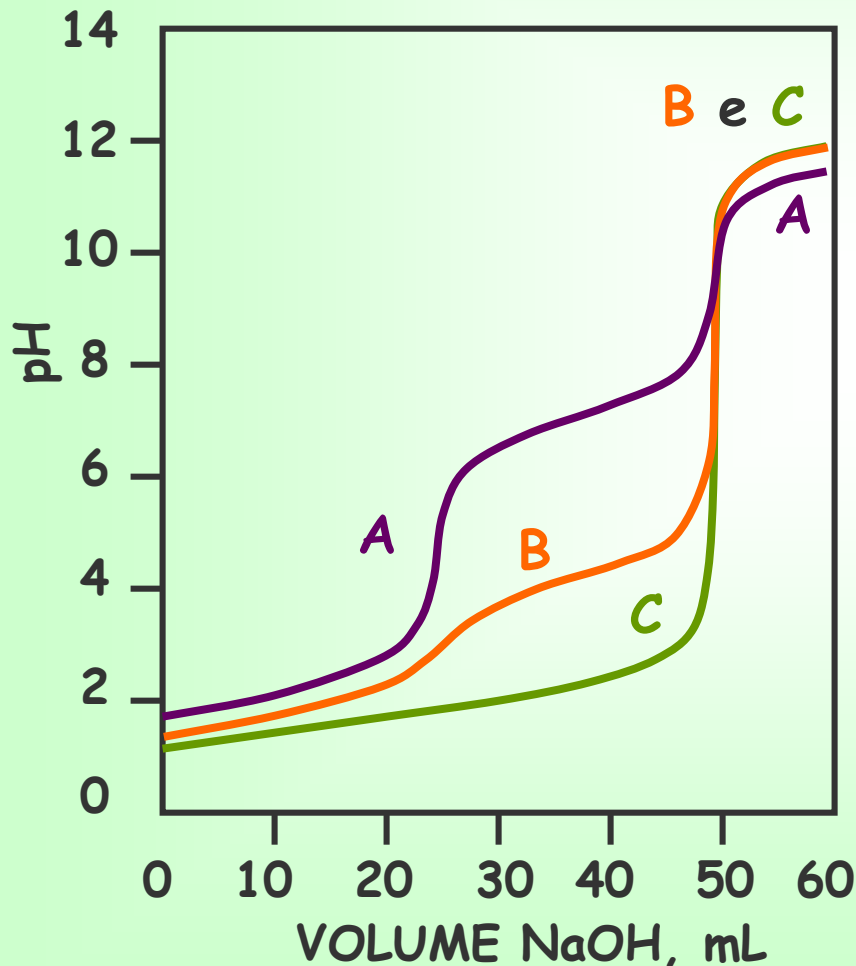
$$\text{pH} = 12,73$$

Titulação de ácido poliprótico fraco com base forte



$$K_{a1} / K_{a2} > 10^4$$

PE individuais de uso prático



A) H_3PO_4 $K_{a1}/K_{a2} \cong 10^5$; $K_{a2}/K_{a3} \cong 10^5$

- dois pontos de inflexão bem definidos; 3º. próton é muito fracamente dissociado ($K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$); não é possível verificar um ponto de inflexão acentuado

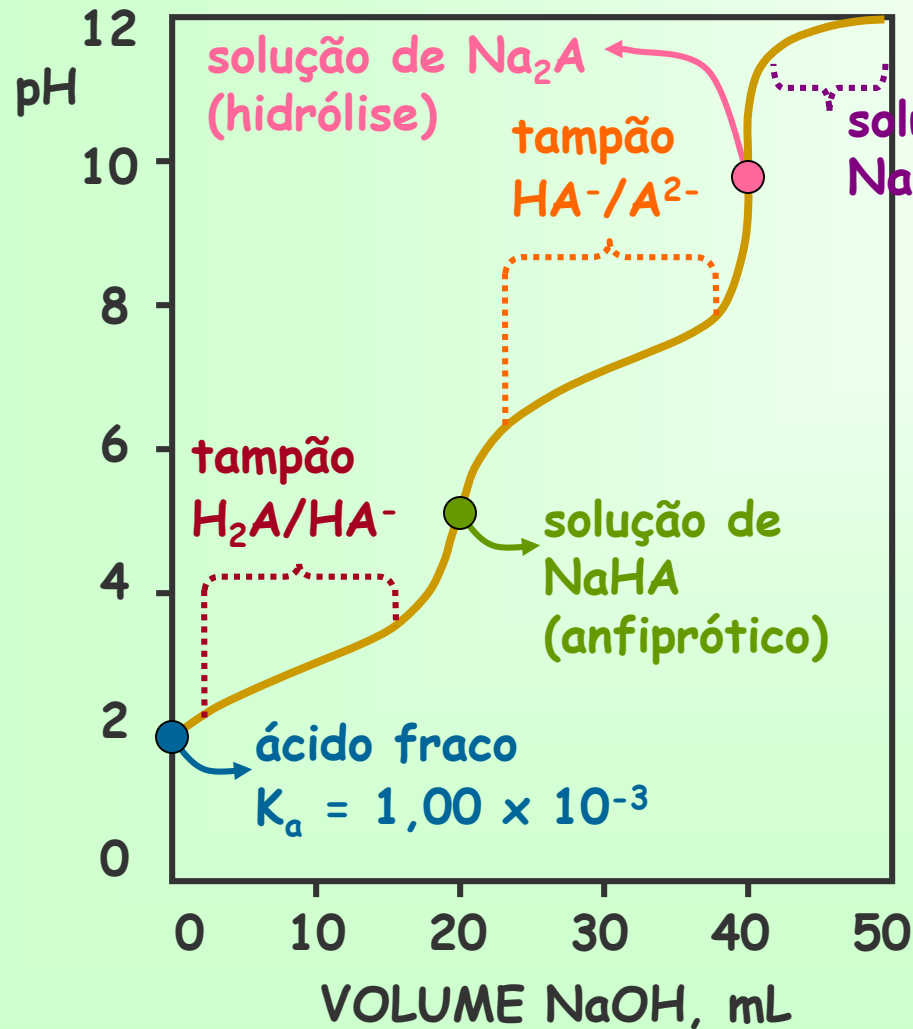
B) **Ácido oxálico** $K_{a1}/K_{a2} \cong 10^3$

- 1º. PE é mal definido para uso prático com indicador visual; 2º. PE propicia menor erro.

C) H_2SO_4

- 1º. próton se comporta com um ácido forte; 2º. próton, como um ácido moderadamente fraco ($K_{a2} = 1,02 \times 10^{-2}$); PF único correspondente à titulação de ambos os prótons.

CURVAS DE TITULAÇÃO PARA ÁCIDOS POLIPRÓTICOS



Titulação de 20,00 mL
de H_2A 0,100 M com
 $NaOH$ 0,100 M

$$K_{a1} = 1,00 \times 10^{-3}$$

$$K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$$

MISTURAS DE ÁCIDO FORTE E FRACO

SOMENTE É POSSÍVEL DETERMINAR CADA COMPONENTE SE:

- A concentração dos 2 ácidos é da mesma ordem de magnitude.
- A constante de dissociação do ácido fraco for **menor que 10^{-4} e maior que 10^{-8}**




$$10^{-8} < K_a < 10^{-4}$$

EXEMPLO

Calcule o pH de 25,00 mL de uma mistura contendo HCl 0,1200 M e um ácido fraco HA 0,0800 M ($K_a = 1,00 \times 10^{-4}$) durante titulação com KOH 0,1000 M.

Ponto inicial:

$$[H^+] = [H^+]_{HCl} + [H^+]_{HA} + [H^+]_{H_2O}$$


C_{HCl} $[A^-]$ negligenciavel

$$[H^+] = C_{HCl} + [A^-] = 0,1200 + [A^-]$$

EXEMPLO

Simplificação:

$[A^-] \ll C_{HCl}$ presença do ácido forte suprime dissociação do fraco

$[A^-] \ll 0,1200 \text{ M}$

$[H^+] \cong C_{HCl} \cong 0,1200$

$\text{pH} = 0,92$

Para verificar a validade da simplificação, calcular $[A^-]$:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{1,00 \times 10^{-4}}{0,1200} = 8,33 \times 10^{-4}$$

EXEMPLO

$$[HA] = \frac{[A^-]}{8,33 \times 10^{-4}}$$

BALANÇO DE MASSA:

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

$$C_{HA} - [A^-] = \frac{[A^-]}{8,33 \times 10^{-4}}$$

0,0800

$$0,0800 = \frac{[A^-]}{8,33 \times 10^{-4}} + [A^-] \longrightarrow [A^-] = 6,7 \times 10^{-5}$$

$6,7 \times 10^{-5} \ll 0,1200$, simplificação válida!!!!

Calcule o pH de 25,00 mL de uma mistura contendo HCl 0,1200 M e um ácido fraco HA 0,0800 M ($K_a = 1,00 \times 10^{-4}$) durante titulação com KOH 0,1000 M.

Adição de 5,00 mL da base: (qual ácido é titulado primeiro???)

$$C_{\text{HCl}} = \frac{\overbrace{25,00 \text{ mL} \times 0,1200 \text{ M}}^{\eta_{\text{HCl}} \text{ inicial}} - \overbrace{5,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M}}^{\eta_{\text{OH}^-} \text{ adicionado} = \eta_{\text{HCl}} \text{ que reage}}}{25,00 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL}} = 0,0833$$

C_{HCl} após reação com V_{OH⁻}

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{A}^-] \cong 0,0833$$

$$\text{pH} = 1,08$$

OBS.: Nesse caso foi usado η em mL por que no denominador o volume também o foi.

Adição de 5,00 mL da base:

Checar se simplificação ainda é válida, calcular $[A^-]$:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{1,00 \times 10^{-4}}{0,0833} = 1,20 \times 10^{-3}$$

BALANÇO DE MASSA: $C_{HA} = [HA] + [A^-]$

$$0,0667 = \frac{[A^-]}{1,20 \times 10^{-3}} + [A^-]$$

HA sofre diluição:

$$C_{HA} = 0,0800 \times 25/30 \\ = 0,0667 \text{ M}$$

$[A^-] = 8,0 \times 10^{-5} \ll 0,0833$, simplificação válida!!!!

$([H^+] = C_{HCl} + [A^-] \cong 0,0833)$

CONCLUSÃO

- HCl suprime a dissociação do ácido fraco neste estágio da titulação
- Podemos assumir:

$$[H^+] = C_{HCl}$$

$$[A^-] \ll C_{HCl}$$

- **Válido até a proximidade do 1º PE.**
- Curva de titulação nesta região é idêntica à curva de titulação de um ácido forte HCl 0,1200 M

Adição de 29,00 mL da base:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{\overbrace{25,00 \text{ mL} \times 0,1200 \text{ M}}^{\eta_{\text{HCl}} \text{ inicial}} - \overbrace{29,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M}}^{\eta_{\text{OH}^-} \text{ adicionado} = \eta_{\text{HCl}} \text{ que reage}}}{25,00 \text{ mL} + 29,00 \text{ mL}}$$


$$C_{\text{HCl}} = 1,85 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{HA}} = \frac{25,00 \text{ mL} \times 0,0800 \text{ M}}{54,00 \text{ mL}} = 3,70 \times 10^{-2} \quad \text{Devido a diluição}$$

Supondo:

$$[\text{H}^+] = 1,85 \times 10^{-3}$$

$$[\text{A}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ (a partir da expressão de } K_a)$$

 Simplificação $\left(\begin{array}{l} [\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} \\ [\text{A}^-] \ll C_{\text{HCl}} \end{array} \right)$ não é válida!!!

Logo, a expressão: $([\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{A}^-])$ deve ser resolvida

Adição de 29,00 mL da base:

Resolver equação:

$$[H^+] = C_{HCl} + [A^-] = 1,85 \times 10^{-3} + [A^-]$$

Balço de massa:

$$[HA] + [A^-] = C_{HA} = 3,70 \times 10^{-2}$$

Equação de K_a :

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

note que as contribuições do HCl para a $[H^+]$

(HCl = $1,85 \times 10^{-3}$ M) e a do ácido fraco ($3,03 \times 10^{-3} - 1,85 \times 10^{-3}$ M) são de magnitude comparável.

$$[H^+]^2 - 1,75 \times 10^{-3} [H^+] - 3,885 \times 10^{-6} = 0$$

$$[H^+] = 3,03 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2,52$$

1°. PE

- Quando a quantidade de base adicionada é equivalente à quantidade de ácido HCl originalmente presente, a solução é idêntica àquela preparada com **ácido fraco** e **cloreto de potássio**.
- O cloreto de potássio não tem efeito sobre o pH (negligenciando a influência da força iônica).
- **Portanto, a curva de titulação a partir do 1° PE é idêntica a de uma solução diluída de HA.**

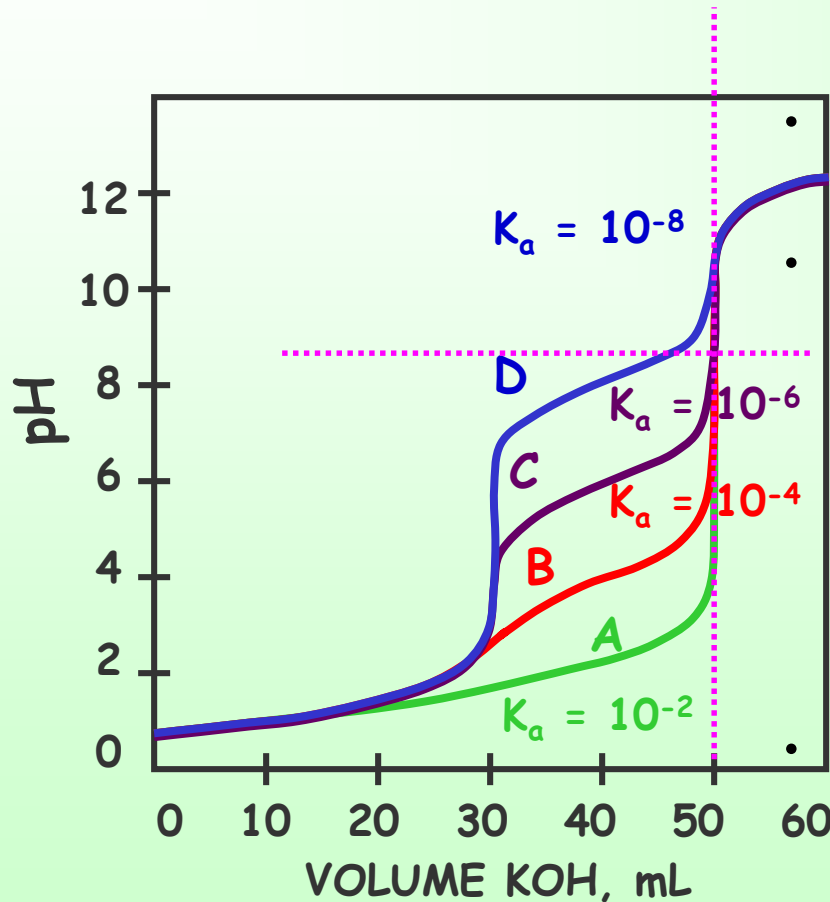
CURVAS DE TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE + ÁCIDO FRACO com KOH 0,1000 M

25,00 mL

HCl 0,1200 M

HA 0,0800M(ac. fraco)

A primeira inflexão corresponde ao ac. forte



- A forma da curva depende da força do ácido fraco (valor do K_a).
- A variação de pH nas imediações do 1º. PE é pequena ou inexistente quando HA tem um K_a relativamente alto (curvas **A** e **B**). Nestes casos, somente o **número total de mols** dos 2 ácidos, forte e fraco, pode ser obtido (curva A: H_2SO_4).
- Quando o ácido fraco tem um K_a muito pequeno, somente o **ácido forte** pode ser determinado.

CURVAS DE TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE + ÁCIDO FRACO

$10^{-8} < K_a < 10^{-4}$ \longrightarrow DOIS pontos de inflexão (**FORTE E FRACO**)

$K_a < 10^{-8}$ \longrightarrow inflexão apenas devido ao **ÁCIDO FORTE**

$K_a > 10^{-4}$ \longrightarrow **TOTAL** (forte + fraco), apenas um ponto de inflexão
(exemplo do H_2SO_4)

Titulações de base forte + base fraca

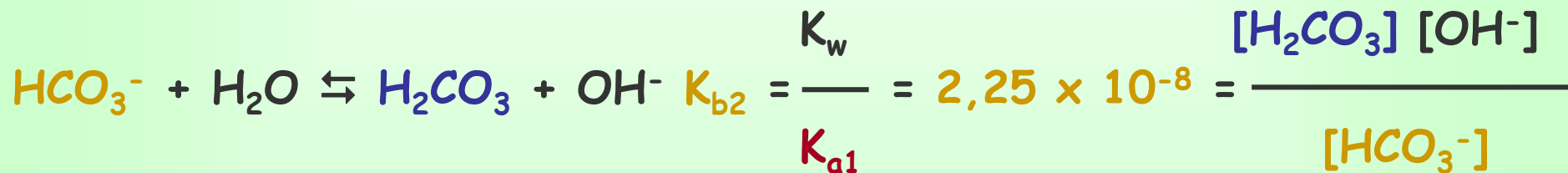
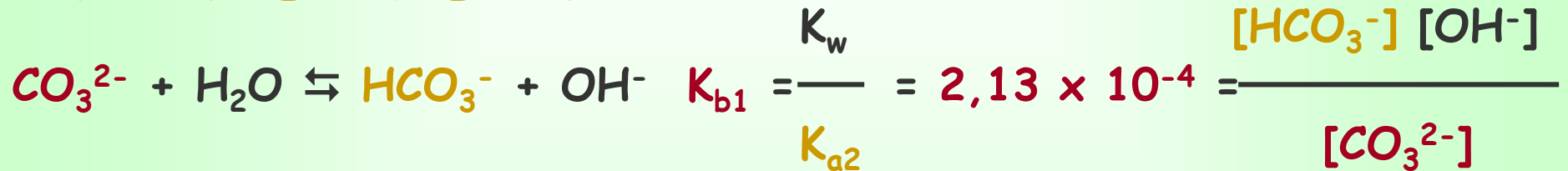
- curvas deduzidas de maneira análoga às de misturas de ácidos fortes e fracos

BASES POLIFUNCIONAIS

(ex.: carbonato)

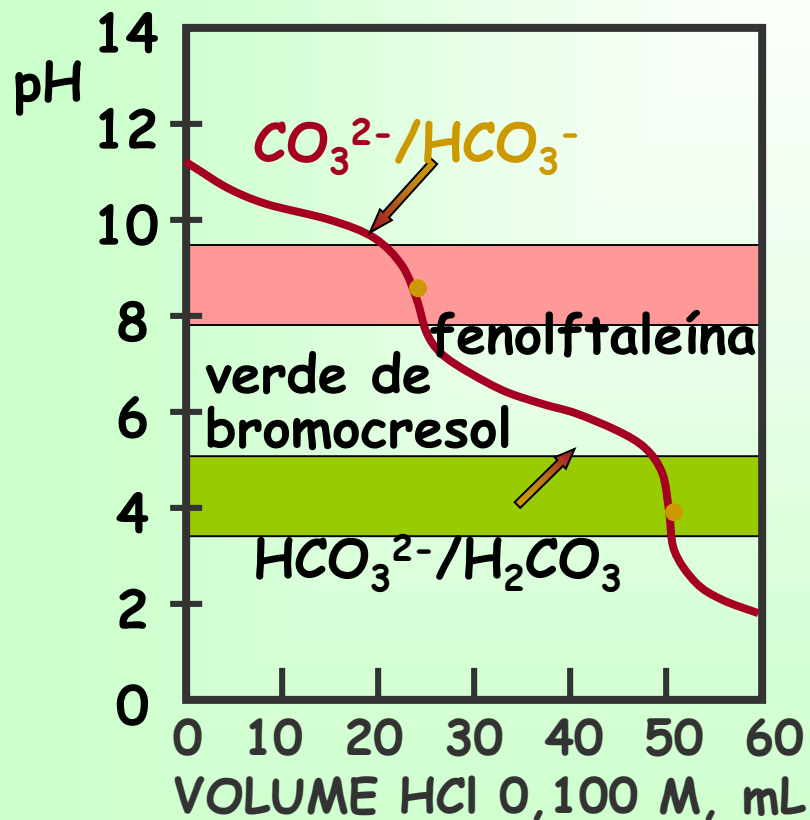
Como seria a curva de titulação de CO_3^{2-} com HCL ?

CONSTANTES SUCESSIVAS:

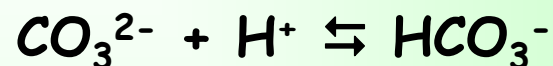


Exercício: Calcule o pH de uma solução 0,1 M de HCO_3^-

Curva de titulação de CO_3^{2-} com HCl



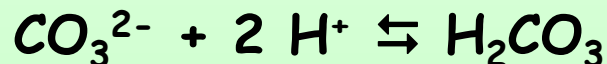
indicador de viragem básica
(fenolftaleína):



No 1o. p.e a solução contém HCO_3^-

- cor muda, mas CO_3^{2-} consumiu apenas 1 mol de H^+

indicador de viragem ácida (verde de bromocresol):



No 2o. p.e a solução contém H_2CO_3