

# Química Analítica

## Aula 6

Reações ácido-base  
Titulações

Prof. Jan Schripsema  
(jan@uenf.br)



# Reações Ácido – Base - reagentes e produtos

**Vinagre com Bicarbonato de Sódio**

<https://www.youtube.com/watch?v=obfF7fjZVZU>

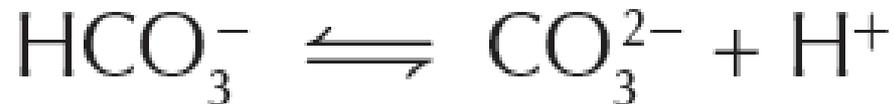


# Resolução de problemas de equilíbrio químico

- A reação principal é a ionização do ácido carbônico para produzir íons bicarbonato e íons hidrogênio,



- Existem outras reações capazes de produzir  $\text{H}^+$ .



## Resolução de problemas de equilíbrio químico

- As expressões de equilíbrio para as três reações nas equações anteriores, são respectivamente, quando escritas em termos de constantes de equilíbrio baseadas na concentração.

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx 4,5 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 4,7 \times 10^{-11}$$

$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{1} \approx 1,0 \times 10^{-14}$$



# Resolução de problemas de equilíbrio químico

- **Outras ferramentas.** Uso do equilíbrio de massa para solucionar um problema de equilíbrio simples.

Reação	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{HCO}_3^-$	+	$\text{H}^+$
Concentrações iniciais:	0,0050 M		0 M		0 M
Alteração em concentrações:	-x		x		x
Concentrações de equilíbrio:	0,0050 - x		x		x



# Resolução de problemas de equilíbrio químico

- Tudo o que precisamos é tomar os termos de concentração da tabela anterior e colocá-los na expressão de equilíbrio para a reação.

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$4,5 \times 10^{-7} \text{ M} = \frac{(x)(x)}{(0,00500 \text{ M} - x)}$$

- Em seguida, podemos reorganizar essa equação



# Resolução de problemas de equilíbrio químico

- Essa relação está escrita agora como uma **equação quadrática**, na qual o termo de ordem mais alta para 'x' é  $x^2$ .
- A equação quadrática específica que acabamos de mostrar é escrita na forma geral

$$0 = Ax^2 + Bx + C$$



# Resolução de problemas de equilíbrio químico

- É útil reorganizar uma equação quadrática dessa forma, porque os valores de A, B e C podem ser usados para resolver  $x$  por meio da **fórmula quadrática**,

$$x = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

- Se um sistema de reação for muito complexo para ser resolvido diretamente com a fórmula quadrática, outro método deverá ser aplicado.



# Resolução de problemas de equilíbrio químico

- Por exemplo, suponha que não ignoramos a produção de  $H^+$  a partir da água ou da dissociação de bicarbonato
- O resultado é a seguinte relação entre  $[H^+]$  e outros fatores conhecidos ( $K_1$ ,  $K_2$  e  $C_{Carbonato}$ ) que descrevem esse sistema.

$$[H^+] = C_{Carbonato} \cdot \frac{K_1[H^+] + 2K_1K_2}{([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)} + \frac{1,0 \times 10^{-14} M^2}{[H^+]}$$



# Resolução de problemas de equilíbrio químico

- A equação quadrática não pode ser usada porque não conseguiremos obter essa expressão na forma necessária a essa abordagem de trabalho.
- Uma alternativa é usar a ‘função solver’ encontrada em muitas calculadoras modernas. Ou então recorrer a uma técnica conhecida como **aproximações sucessivas**.
- Embora essa abordagem possa durar vários ciclos até que cheguemos a uma resposta final, ela tem a vantagem de lidar com equações complexas que não podem ser resolvidas por outros métodos.



# Titulações

- Muitos dos primeiros produtos químicos fabricados durante a Revolução Industrial foram ácidos e bases.
- Vários ácidos e bases são produzidos pela indústria em grande escala, conforme figura a seguir.
- Um tipo de método de análise importante que surgiu como parte desse processo foi a *titulação ácido-base*.
- Essa técnica ainda costuma ser aplicada para medir a pureza e a concentração de ácidos e bases.



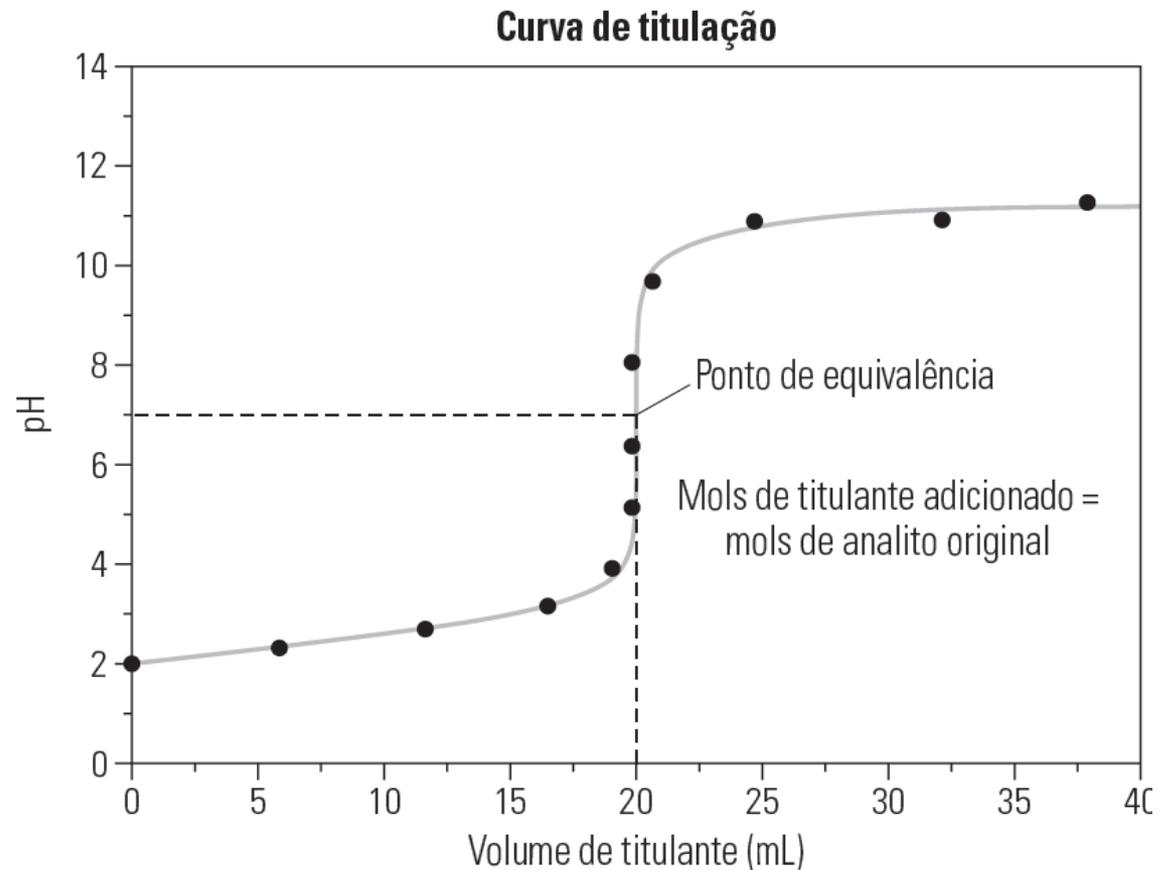
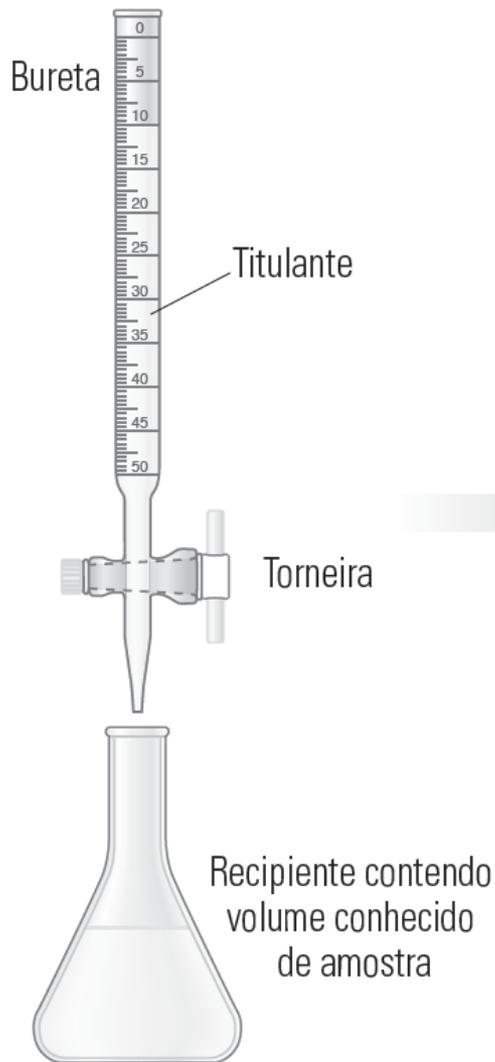
# O que é uma titulação ácido-base?

A **titulação**, ou '*análise titrimétrica*', é um procedimento no qual a quantidade de analito em uma amostra é determinada adicionando-se uma quantidade conhecida de um reagente que reage completamente com o analito de uma forma bem definida.

O reagente combinado com o analito nesse método é conhecido como o **titulante**.

Uma forma comum de realizar uma titulação é mostrada na figura a seguir.





## #QUÍMICA - TITULAÇÃO PARTE 1

<https://www.youtube.com/watch?v=yQAWCxvrEak&t=42s>



# O que é uma titulação ácido-base?

A **titulação ácido-base** é um tipo especial de titulação em que a reação de um ácido com uma base é usada para medir um analito.

O gráfico da resposta medida versus a quantidade de titulante adicionado durante uma titulação é chamado de **curva de titulação**.

O ponto dessa curva onde uma quantidade exatamente suficiente de titulante foi adicionada para reagir com todo o analito é conhecido como **ponto de equivalência**.



# O que é uma titulação ácido-base?

Existem várias maneiras de acompanhar o progresso de uma titulação.

A estimativa experimental do ponto de equivalência é chamada de **ponto final**, e a diferença na quantidade de titulante necessária para chegar à equivalência real *versus* o ponto final é chamada de erro de *titulação*. O valor absoluto do erro é dado pela equação: Erro de titulação =  $V_{T, \text{Pt final}} - V_E$



# O que é uma titulação ácido-base?

Quando se adotam medições de volume em uma titulação, o método resultante é muitas vezes chamado de *titulação volumétrica*.

Também é possível realizar uma titulação medindo-se a massa de titulante adicionado a uma amostra.

Esta segunda abordagem é conhecida como *titulação gravimétrica*, ou 'titulação por peso'.



# Como as titulações ácido-base são usadas em química analítica?

- **Aplicações de titulações.** A aplicação mais comum de uma titulação é determinar a quantidade de analito em uma amostra.

No ponto de equivalência da titulação de um ácido monoprótico com uma base monoprótica:  $n_{\text{Analito}} = n_{\text{Titulante}}$

ou  $C_{\text{Analito}} V_{\text{Analito}} = C_{\text{Titulante}} V_{\text{Titulante}}$



# Como as titulações ácido-base são usadas em química analítica?

A segunda aplicação correlacionada para titulações é determinar a pureza de uma amostra.

Nesse caso, conhecemos a massa molar do analito, mas não sua massa real na amostra.

Se 25,57 mL de uma solução de NaOH 0,08653 M forem necessários para atingir o ponto de equivalência da amostra, a massa de ácido benzoico na amostra poderá ser determinada a partir da relação a seguir.



# Como as titulações ácido-base são usadas em química analítica?

$$n_{\text{Analito}} = C_{\text{Analito}} V_{\text{Analito}} = C_{\text{Titulante}} V_{\text{Titulante}}$$
$$= (0,08653 \text{ mol/L NaOH})(0,02557 \text{ L NaOH})$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol ácido benzoico}}{1 \text{ mol NaOH}}$$

$$= 0,002213 \text{ mol ácido benzoico}$$

$$\text{massa de ácido benzoico} = (0,002213 \text{ mol ácido benzoico})$$
$$(122,12 \text{ g/mol ácido benzoico})$$
$$= 0,2702 \text{ g ácido benzoico}$$

## **#QUÍMICA - TITULAÇÃO PARTE 2**

<https://www.youtube.com/watch?v=j49e44oHqG0&t=32s>



# Como as titulações ácido-base são usadas em química analítica?

Uma terceira forma geral em que uma titulação pode ser usada é na determinação de algumas propriedades fundamentais do analito, como sua massa molar.

Se assumirmos que analito e titulante reagem na proporção de 1:1, os mols de titulante necessários para atingir o ponto de equivalência de uma solução desse analito podem ser combinados com a massa conhecida do analito e a concentração do titulante para obter a massa molar do analito.



# Como as titulações ácido-base são usadas em química analítica?

No ponto de equivalência:

$$n_{\text{Analito}} = n_{\text{Titulante}}$$

$$m_{\text{Analito}} / MM_{\text{Analito}} = M_{\text{Titulante}} V_{\text{Titulante}}$$

$$\therefore MM_{\text{Analito}} = m_{\text{Analito}} / (M_{\text{Titulante}} V_{\text{Titulante}})$$



# Como as titulações ácido-base são usadas em química analítica?

- **Tipos gerais de titulação.** Existem várias maneiras de se conduzir uma titulação ácido-base ou qualquer outro tipo de titulação.
- A **titulação direta** é o tipo mais simples, mas ela realmente requer um ponto final nítido, de fácil detecção.
- **Titulação de retorno.** Um excedente da quantidade conhecida de um reagente é adicionado a uma amostra para reagir com o analito.



# Como as titulações ácido-base são usadas em química analítica?

- A quantidade de reagente que resta desse processo é, então, determinada por titulação.
- A titulação de retorno faz parte de uma importante técnica analítica conhecida como **método de Kjeldahl**, usada para medir o teor de nitrogênio em amostras orgânicas.

**Resolução de exercício de determinação de proteína bruta por Kjeldahl**

<https://www.youtube.com/watch?v=4K0dY5XAkpw>



# Realização de uma titulação ácido-base

## Preparação de soluções de titulante e de amostra

- **Padronização de titulantes.** A determinação da concentração do titulante é conhecida como *padronização*, e fornece uma solução com uma concentração conhecida exatamente, à qual nos referimos como **solução-padrão**.
- A concentração de HCl ou de NaOH pode ser padronizada pela titulação deles com outra substância química com reconhecido nível de alta pureza.
- O ácido ou a base usada para determinar a concentração de NaOH ou de HCl nessa situação é um 'padrão primário'.



# Realização de uma titulação ácido-base

## Preparação de soluções de titulante e de amostra

Há várias propriedades que devem estar presentes para que uma substância química possa servir como um padrão primário:

1. ela deve ser capaz de passar pelo tipo desejado de reação;
2. a reação desse composto deve ser rápida e não ter produtos paralelos;
3. a substância deve estar prontamente disponível em uma forma altamente pura;
4. ela não deve absorver quantidades consideráveis de água ou de dióxido de carbono.



# Realização de uma titulação ácido-base

## Preparação de soluções de titulante e de amostra

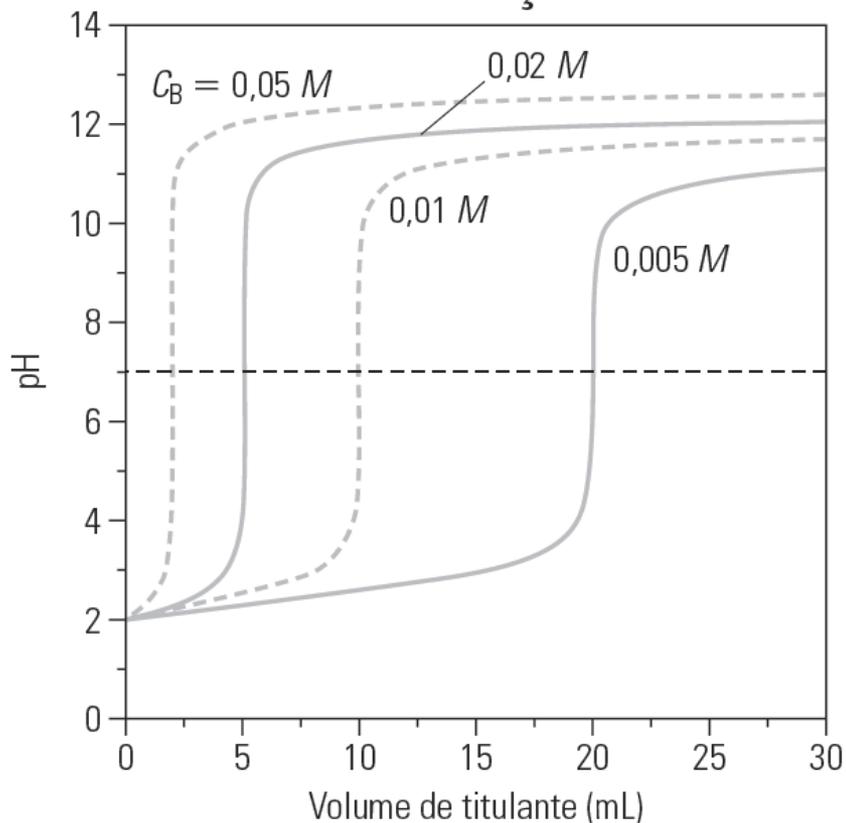
- **Efeitos de titulante e concentração da amostra.** O efeito geral de alterar a concentração de uma amostra ou o titulante em uma titulação ácido-base é mostrado na figura imediatamente a seguir.
- A concentração do analito tem um efeito semelhante quando se titula uma solução contendo um ácido fraco ou uma base fraca, mas a força relativa do ácido fraco ou da base fraca também deve passar a ser considerada. Veja figura posterior.



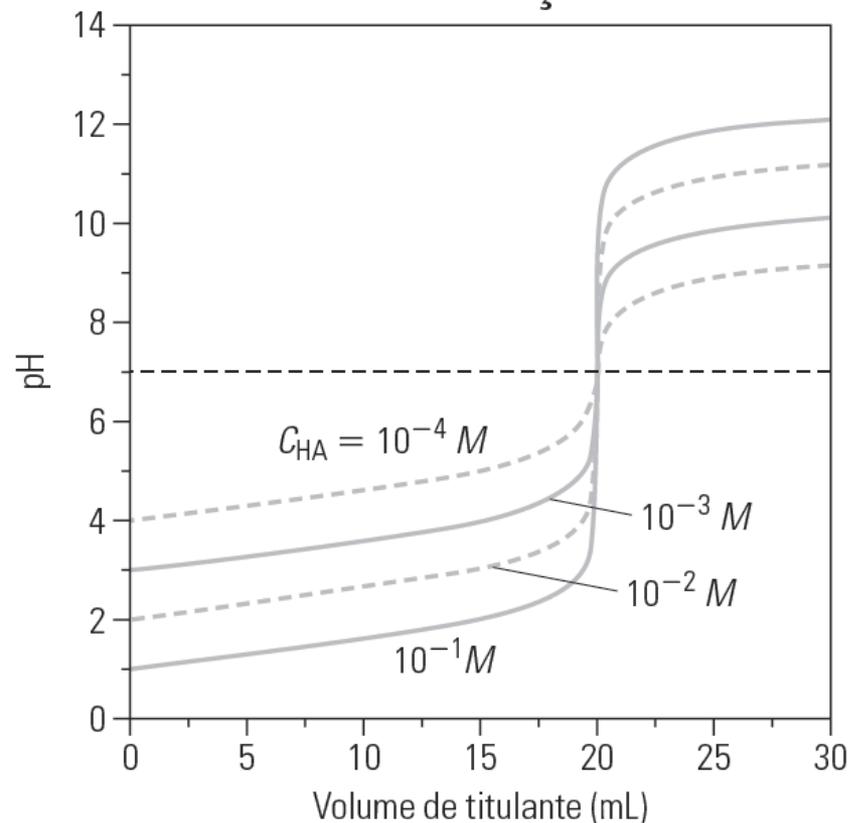
# Realização de uma titulação ácido-base

## Preparação de soluções de titulante e de amostra

### Efeito da concentração de titulante



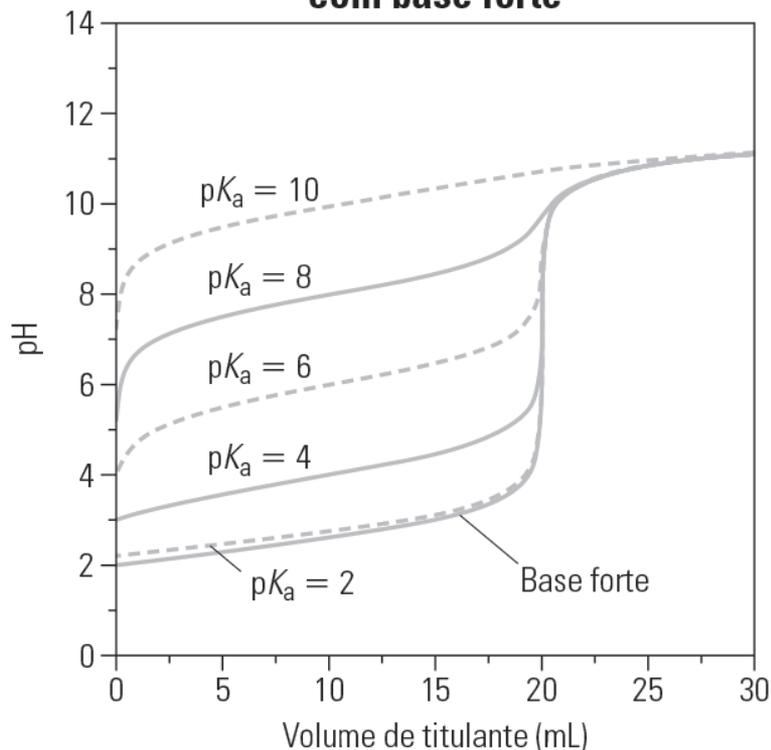
### Efeito da concentração de analito



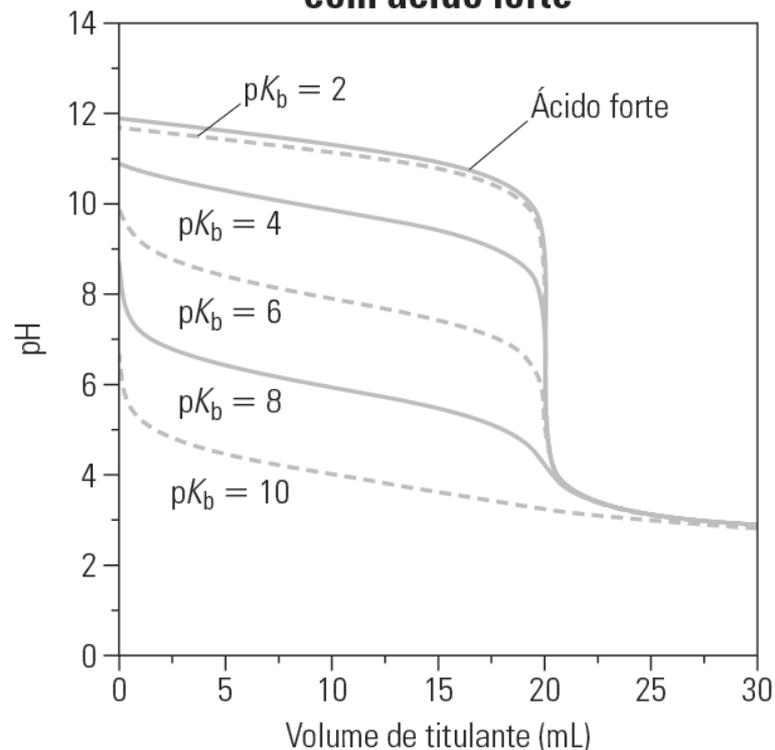
# Realização de uma titulação ácido-base

## Preparação de soluções de titulante e de amostra

Efeito de  $pK_a$  em titulação de ácido fraco monoprotico com base forte



Efeito de  $pK_b$  em titulação de base monoprotica com ácido forte



# Realização de uma titulação ácido-base

## Realizando uma titulação

Durante uma titulação volumétrica, duas leituras são necessárias para cada adição de titulante:

- A primeira é feita antes que o volume desejado de titulante seja adicionado,
- a segunda depois da adição.

A diferença entre essas duas leituras de volume fornecerá o volume de titulante efetivamente dispensado.



# Realização de uma titulação ácido-base

## Realizando uma titulação

Ao ler um volume em uma bureta, é sempre importante estimar a distância relativa onde cada volume está entre suas marcas mais próximas.

Ao conduzir uma titulação, leia atentamente o volume inicial e o registre, bem como todos os volumes posteriores de titulante à medida que forem adicionados à amostra.

Ao chegar de fato perto do ponto final, adicione o titulante gota a gota, ou até em gotas parciais, para atingir o ponto final com mais exatidão.



# Realização de uma titulação ácido-base

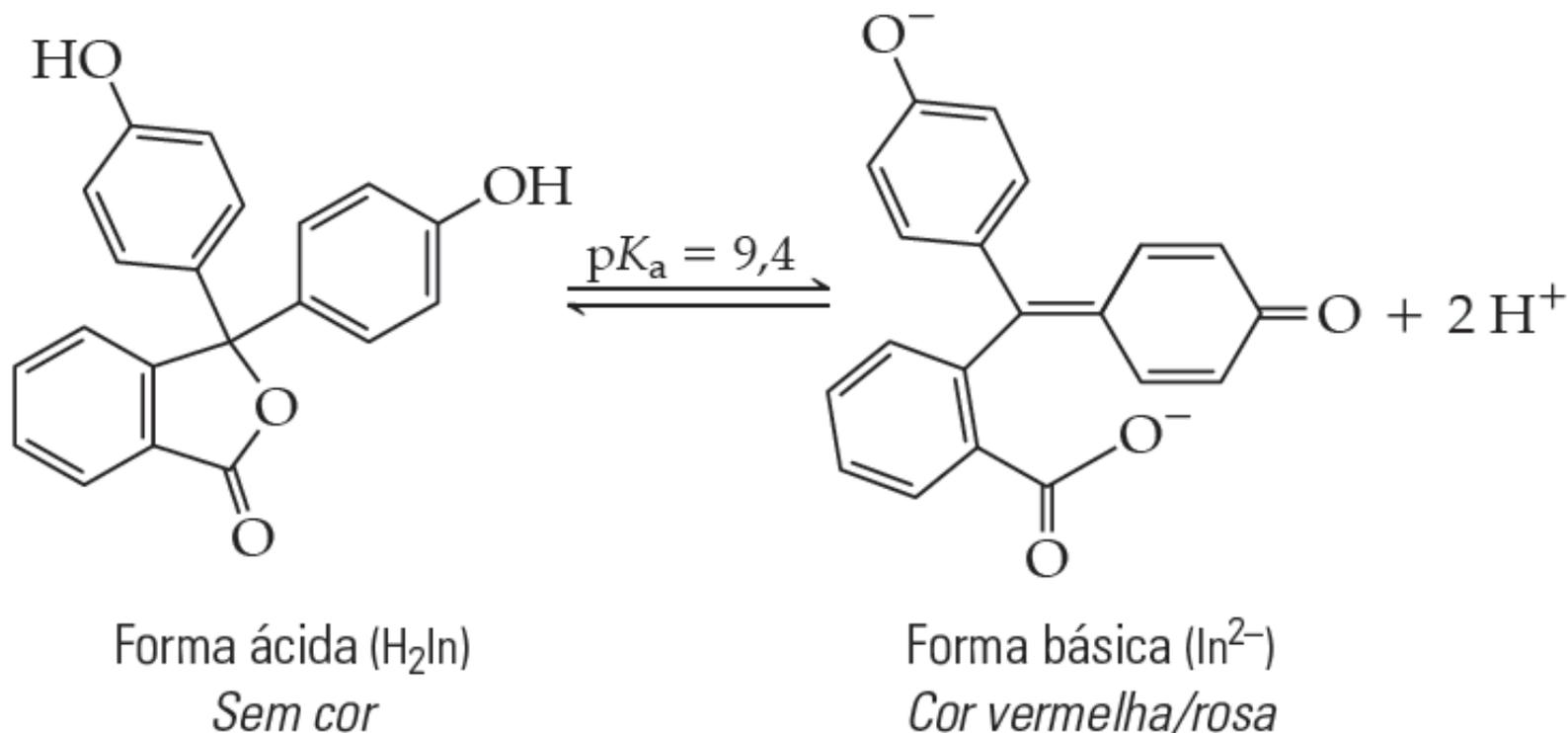
## Determinação do ponto final

- **Medições de pH e indicadores ácido-base.** Uma abordagem comum é acompanhar o curso de uma titulação com a medição do pH da mistura titulante/amostra enquanto mais titulante é adicionado.
- Outra forma de acompanhar o curso de uma titulação ácido-base é usando um **indicador ácido-base** - substância química que muda de cor em uma faixa conhecida de pH.
- Como resultado, a cor desse indicador vai se alterar de acordo com o pH, conforme exemplo na figura a seguir.



# Realização de uma titulação ácido-base

## Determinação do ponto final



# Realização de uma titulação ácido-base

## Determinação do ponto final

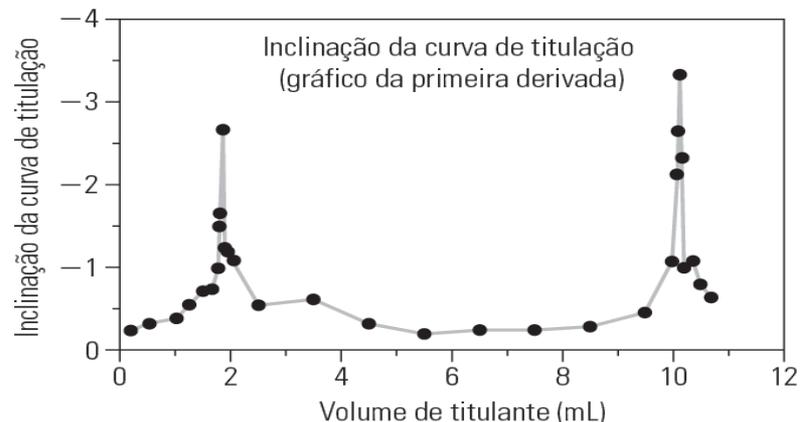
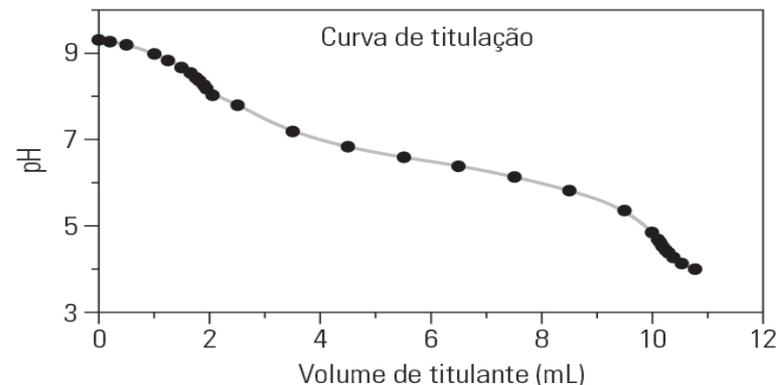
- **Métodos gráficos.** Este tipo de gráfico recorre às medições de pH *versus* volume que são obtidas durante uma titulação ácido-base normal.
- Um exemplo desse tipo de gráfico é mostrado na figura a seguir para uma situação em que se determina a 'alcalinidade' da amostra de água pela análise de seu teor de íons carbonato e bicarbonato.
- Os pontos finais são representados por dois picos agudos que aparecem no gráfico da inclinação.



# Realização de uma titulação ácido-base

**Volume de titulante (mL)**      **pH medido**      **Inclinação da curva de titulação**

0,00	9,35	—
0,20	9,30	-0,25
0,50	9,20	-0,33
1,00	9,00	-0,40
1,25	8,86	-0,56
1,50	8,68	-0,72
1,66	8,56	-0,75
1,76	8,46	-1,00
1,80	8,40	-1,50
1,83	8,35	-1,67
1,86	8,27	-2,67
1,90	8,22	-1,25
1,95	8,16	-1,20
2,05	8,05	-1,10
2,50	7,80	-0,56
3,50	7,17	-0,63
4,50	6,84	-0,33
5,50	6,63	-0,21
6,50	6,38	-0,25
7,50	6,14	-0,24
8,50	5,85	-0,29
9,50	5,39	-0,46
10,00	4,85	-1,08
10,08	4,68	-2,13
10,11	4,60	-2,67
10,14	4,50	-3,33
10,17	4,43	-2,33
10,20	4,40	-1,00
10,25	4,35	-1,00
10,35	4,24	-1,10
10,50	4,12	-0,80
10,70	3,99	-0,65



# Realização de uma titulação ácido-base

## Determinação do ponto final

- Um segundo tipo de gráfico que também pode ser usado para localizar e fornecer uma estimativa exata do ponto de equivalência é um **gráfico de Gran**.
- Esse gráfico é construído traçando-se uma função especial de pH *versus* o volume de titulante para fornecer uma resposta linear à curva de titulação.
- Gráfico de Gran para um ácido fraco titulado com uma base forte:



# Realização de uma titulação ácido-base

## Determinação do ponto final

$$V_B \cdot 10^{-\text{pH}} = K_a^o \cdot \frac{(\gamma_{\text{HA}})}{(\gamma_{\text{A}^-})} \cdot (V_E - V_B)$$

- Gráfico de Gran para uma base fraca titulada com um ácido forte:

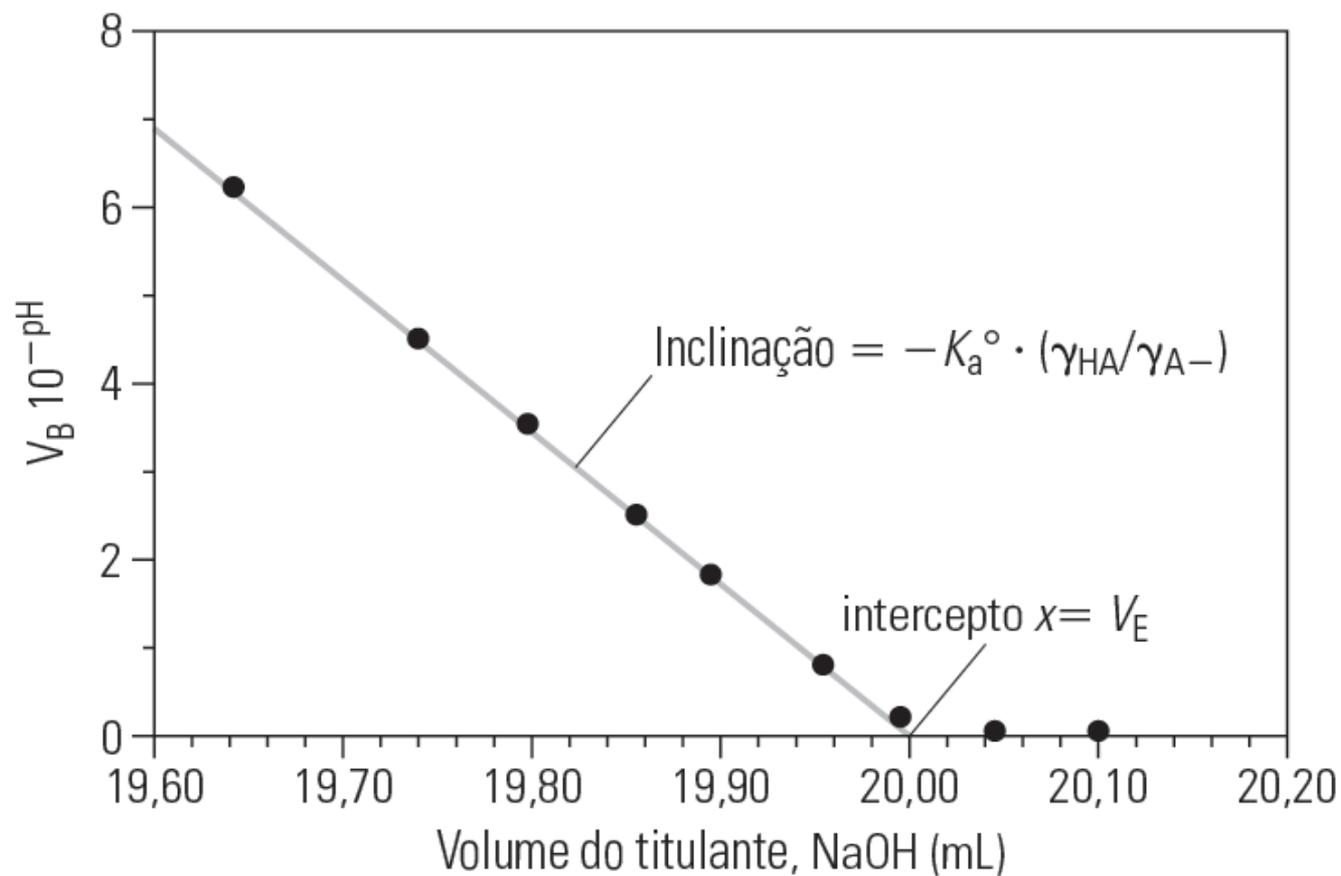
$$V_A \cdot 10^{\text{pH}} = \frac{(\gamma_B)}{K_a^o (\gamma_{\text{BH}^+})} \cdot (V_E - V_A)$$

- Um exemplo de gráfico de Gran para um ácido fraco é dado na figura a seguir.



# Realização de uma titulação ácido-base

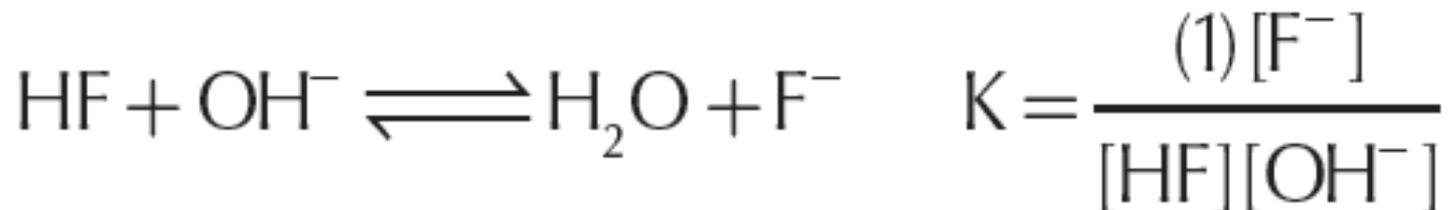
## Determinação do ponto final



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Descrição das titulações ácido-base

Examinaremos a reação do ácido fraco HF com a base forte de NaOH, conforme representado pelas seguintes reação líquida e constante de equilíbrio,



Para obter o valor da constante de equilíbrio, podemos multiplicar os termos superior e inferior da equação acima por  $[\text{H}^+]$  e rearranjar nossos termos.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Descrição das titulações ácido-base

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}][\text{OH}^-][\text{H}^+]} \\ &= \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \cdot \frac{1}{[\text{OH}^-][\text{H}^+]} \\ &= K_{a,\text{HF}/K_w} \end{aligned}$$

A constante de equilíbrio que calculamos para a titulação de HF com NaOH é relativamente grande, porém muito menor do que o valor de  $1,0 \times 10^{14}$  que estaria presente na titulação de um ácido forte com uma base forte em água.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fortes

- **Titulação de um ácido forte.** A curva de titulação pode ser dividida em quatro regiões distintas com base na quantidade de titulante que foi adicionado à amostra:
  1. a amostra original,
  2. o meio da titulação em que somente parte do analito foi titulada,
  3. o ponto de equivalência e
  4. a área além do ponto de equivalência em que há excesso de titulante.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fortes

- Amostra original (0 por cento de titulação):  $[H^+] = C_{HA}$

- Meio da titulação (1-99 por cento concluída):  $[H^+] = \frac{C_{HA} V_{HA} - C_B V_B}{V_{HA} + V_B}$

- Ponto de equivalência (100 por cento de titulação):

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10 \times 10^{-7} M$$

ou  $pH \approx -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fortes

- Após o ponto de equivalência (titulante em excesso):

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_B V_B - C_{\text{HA}} V_{\text{HA}}}{V_{\text{HA}} + V_B}$$

- Podemos ver que é bastante fácil estimar o resultado de uma titulação de ácido forte se conhecemos o volume da amostra, sabemos qual é a concentração do titulante e temos um valor aproximado da concentração esperada da amostra.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fortes

- **Titulação de uma base forte.** O pH em diferentes regiões da curva pode ser estimado a partir de uma abordagem semelhante à usada na titulação de um ácido forte com uma base forte.
- Amostra original (0 por cento de titulação):  $[\text{OH}^-] = C_B$
- Meio da titulação (1-99 por cento de titulação):

$$[\text{OH}^-] = \frac{(C_B V_B - C_{\text{HA}} V_{\text{HA}})}{(V_{\text{HA}} + V_B)}$$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fortes

- Ponto de equivalência (100 por cento de titulação):

$$[H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M \quad \text{ou} \quad \text{pH} \approx -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$$

- Após ponto de equivalência (>101 por cento de titulação):

$$[H^+] = \frac{(C_{HA} V_{HA} - C_B V_B)}{(V_{HA} + V_B)}$$



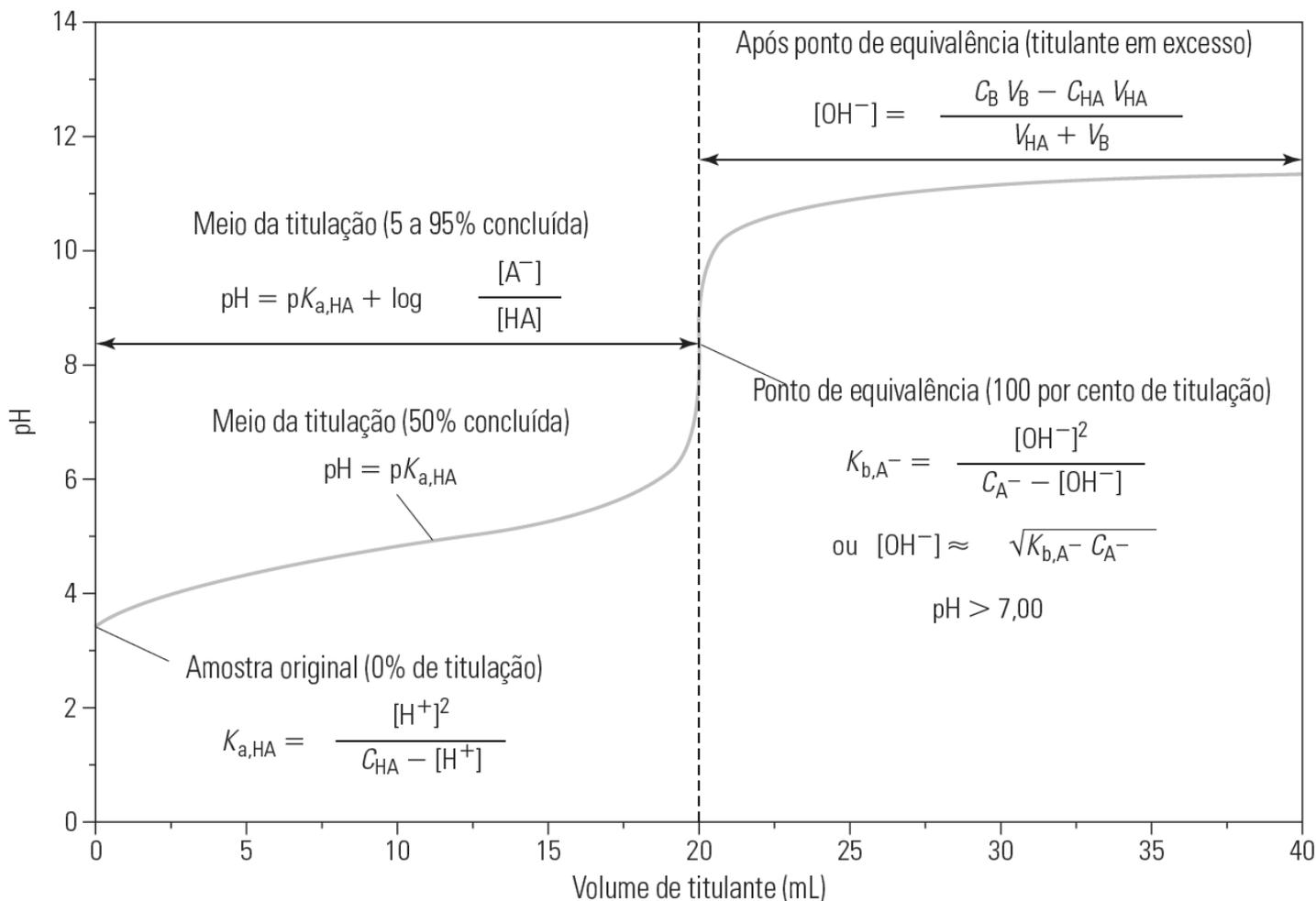
# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- **Titulação de um ácido fraco monoprotico.** A titulação de um ácido fraco pela adição de uma base forte resulta em uma curva de titulação como a da figura a seguir.
- Esse exemplo se refere à titulação de ácido acético, com o NaOH atuando como titulante.
- Esse tipo de cálculo nos fornece o pH inicial de uma amostra de ácido fraco antes de iniciarmos sua titulação.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base



**Atividade  
laboratorial:  
Titulação  
ácido-base**

<https://www.youtube.com/watch?v=14A4BO79KpY>



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- Amostra original (0 por cento de titulação):  $K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}$   
ou  $0 = [H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_{HA}$
- Meio da titulação (5 a 95 por cento de titulação):

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right) \text{ ou}$$
$$pH \approx pK_a + \log \left( \frac{C_B V_B}{C_{HA} V_{HA} - C_B V_B} \right)$$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- Ponto de equivalência (100 por cento de titulação):

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{A^-} - [\text{OH}^-]}$$

$$\text{ou } 0 = [\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C_{A^-}$$

- Após ponto de equivalência (> 101 por cento de titulação):

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_B V_B - C_{HA} V_{HA}}{V_{HA} + V_B}$$



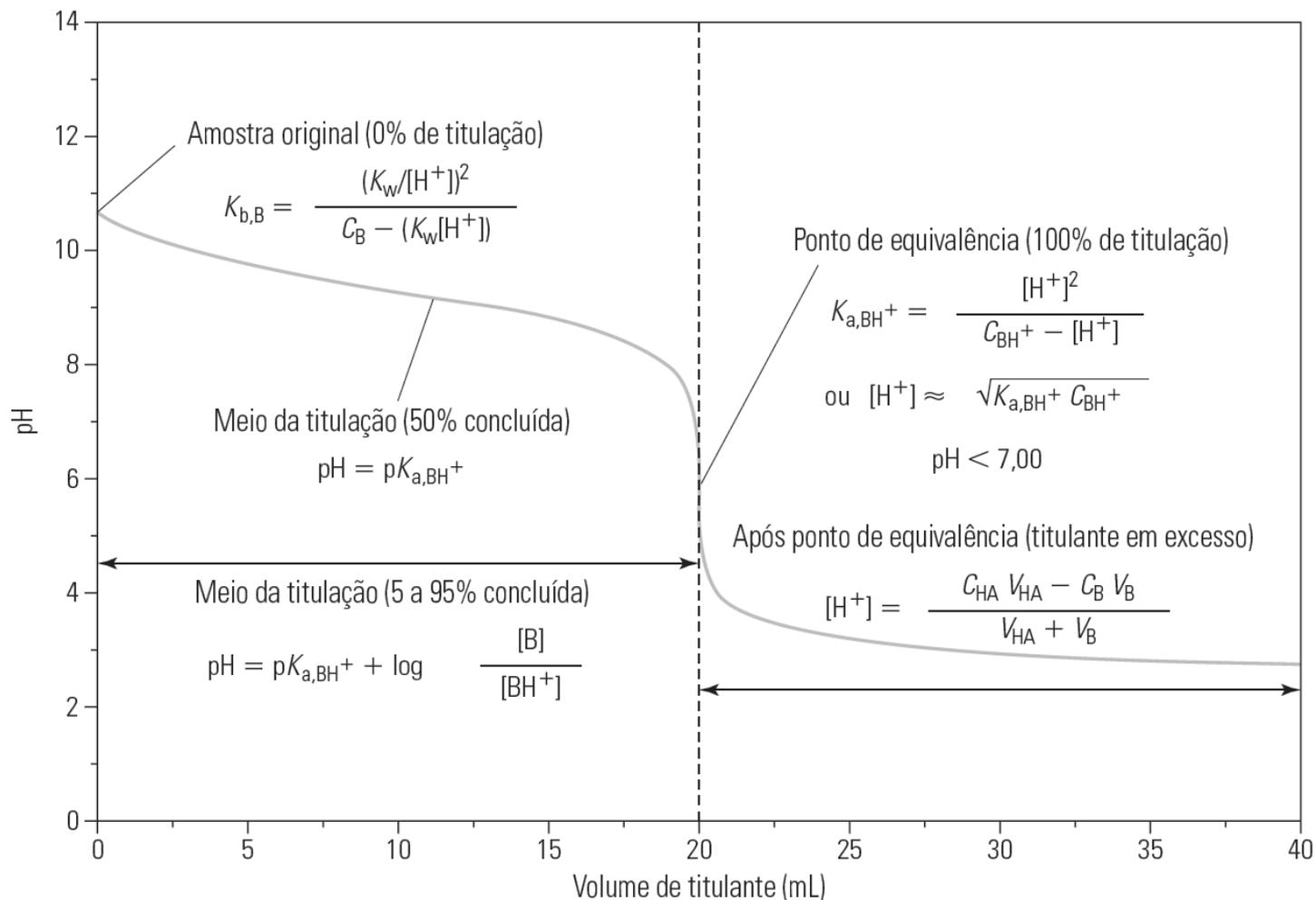
# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- **Titulação de uma base fraca monoprotica.** Um exemplo dessa titulação é dado na figura a seguir, em que uma solução aquosa contendo a base fraca da amônia é titulada com uma solução de HCl.
- Para estimar o pH da amostra ou da mistura amostra/titulante em cada uma dessas regiões, recorreremos a um processo que se assemelha à abordagem descrita por um ácido fraco titulado com uma base forte.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- Amostra original (0 por cento de titulação)

$$K_b = \frac{(K_w / [H^+])^2}{C_B - (K_w / [H^+])} \quad \text{OU}$$

$$0 = K_b C_B [H^+]^2 - K_b K_w [H^+] - K_w^2$$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- Meio da titulação (5 a 95 por cento de titulação):

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{BH}^+} + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right) \quad \text{ou}$$

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{a,\text{BH}^+} + \log\left(\frac{C_{\text{B}} V_{\text{B}} - C_{\text{HA}} V_{\text{HA}}}{C_{\text{HA}} V_{\text{HA}}}\right)$$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- Ponto de equivalência (100 por cento de titulação):

$$K_{a,BH^+} = \frac{[H^+]^2}{C_{BH^+} - [H^+]} \quad \text{OU}$$

$$0 = [H^+]^2 + K_{a,BH^+} [H^+] - K_a C_{BH^+}$$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Curvas de titulação para ácidos e bases fracos

- Ponto de equivalência (100 por cento de titulação):

$$K_{a,BH^+} = \frac{[H^+]^2}{C_{BH^+} - [H^+]} \quad \text{ou}$$

$$0 = [H^+]^2 + K_{a,BH^+} [H^+] - K_a C_{BH^+}$$

- Após ponto de equivalência (titulação > 101 por cento):

$$[H^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Um exame mais minucioso de titulações ácido-base

- **Sistemas polipróticos.** É possível detectar cada um dos pontos de equivalência em um analito poliprótico se o analito apresenta uma concentração razoável e se os valores de  $pK_a$  para o analito diferem em 4,0 ou mais unidades.
- Se os valores de  $pK_a$  forem próximos, será difícil detectar as transições correspondentes na curva de titulação.



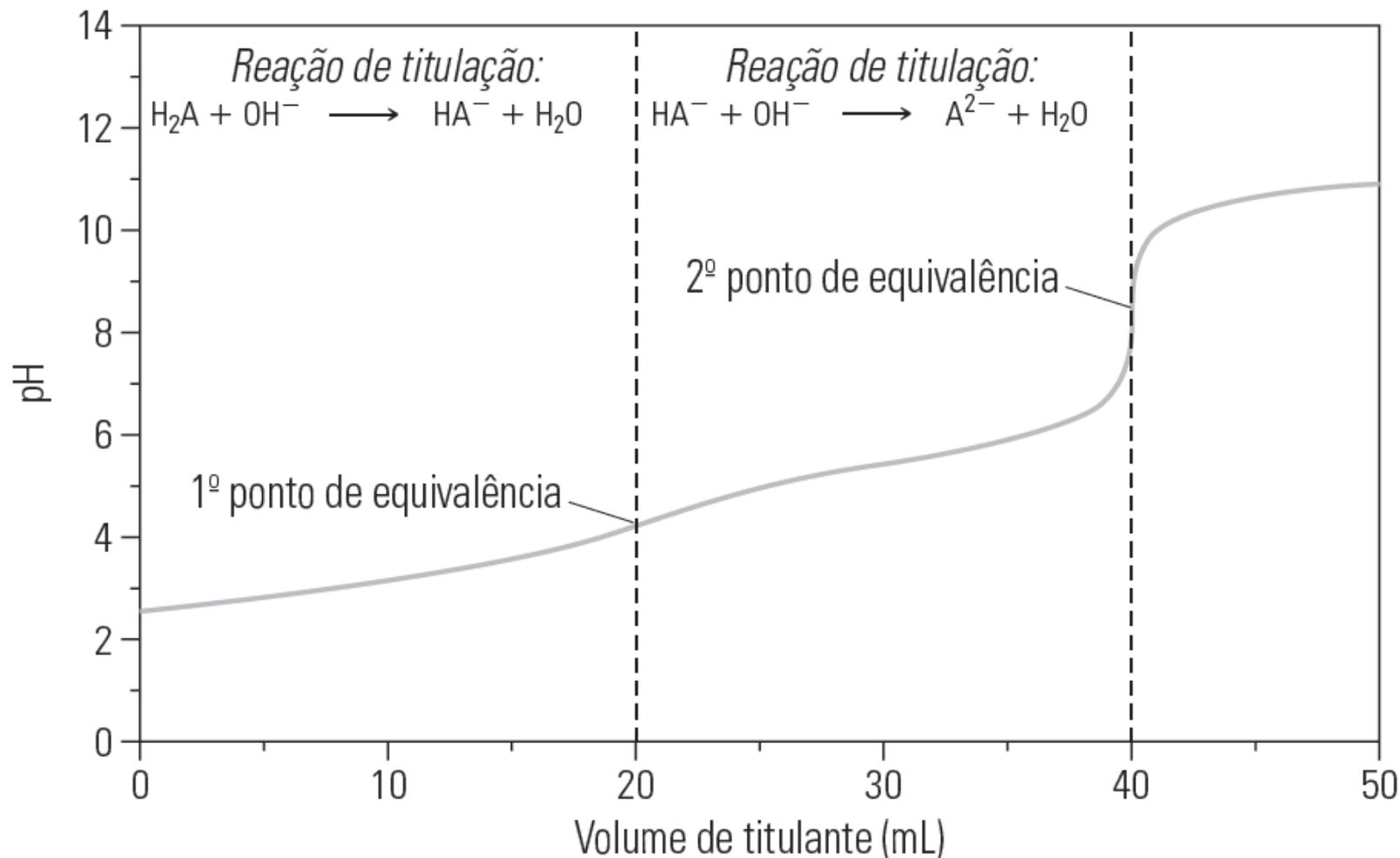
# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Um exame mais minucioso de titulações ácido-base

- Se dois ou mais pontos distintos de equivalência são verificados em um analito poliprótico (com formas  $H_2A$ ,  $HA^-$  etc.), em geral a resposta antes de cada ponto de equivalência acompanha a curva esperada para cada forma individual do analito.
- Há uma diferença nesse sistema que também devemos considerar. Trata-se do fato de que temos, no primeiro ponto de equivalência, um produto da primeira titulação que pode atuar tanto como um ácido ou como uma base.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Um exame mais minucioso de titulações ácido-base

- Em um ponto de equivalência intermediário para um sistema poliprótico:

$$\text{pH} \approx \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

- Pode-se aplicar a mesma abordagem para estimar o pH em um ponto de equivalência intermediário de qualquer outra titulação que envolva um analito poliprótico.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Um exame mais minucioso de titulações ácido-base

- **Amostras mistas.** O mesmo método que adotamos para um ácido poliprótico é aplicável à titulação de uma base poliprótica ou até uma mistura de um ou mais ácidos ou bases.
- Uso da fração de titulação. A **fração de titulação ( $F$ )** é definida aqui como a razão entre os mols de titulante que foram adicionados a um dado ponto da titulação em relação aos mols do analito originalmente presentes na amostra.



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Um exame mais minucioso de titulações ácido-base

- Titulação de um ácido com uma base:

$$F = \frac{\text{Mols de base adicionados}}{\text{Mols de ácido originais}} = \frac{C_B V_B}{C_A V_A}$$

- Titulação de uma base com um ácido:

$$F = \frac{\text{Mols de ácido adicionados}}{\text{Mols de base original}} = \frac{C_A V_A}{C_B V_B}$$



# Previsão e otimização de titulações ácido-base

## Um exame mais minucioso de titulações ácido-base

- A razão por que as definições anteriores para  $F$  são úteis é que elas podem ser combinadas com equações de equilíbrio de carga e equilíbrio de massa para que se obtenha uma expressão geral que descreva uma titulação.
- Outra maneira valiosa de se utilizar as equações de fração de titulação é prevendo a forma geral de uma curva de titulação. Esta aplicação é mais facilmente executada por meio de uma planilha.



# Literatura

Fonte dos Slides:

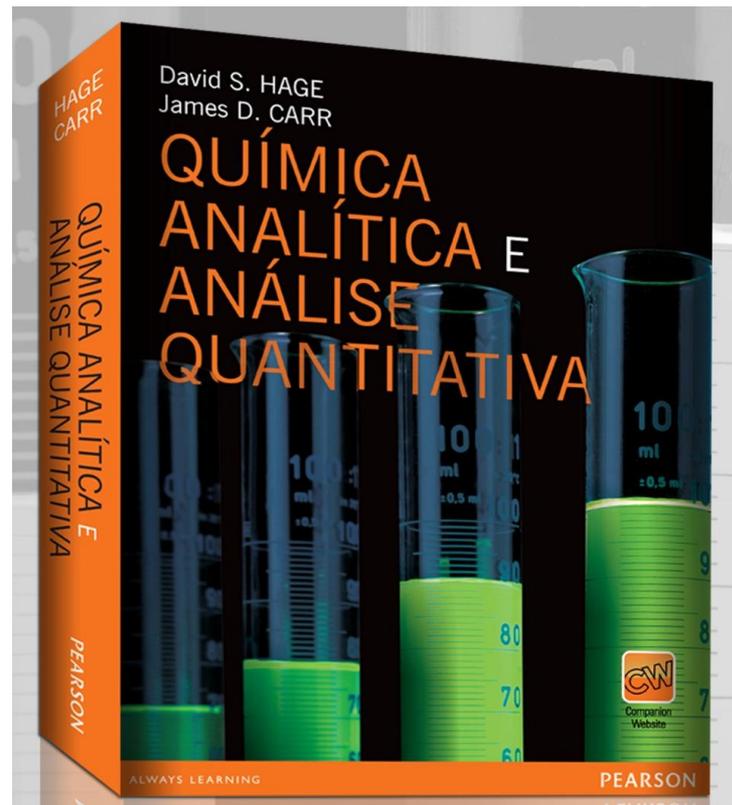
Química Analítica e Análise Quantitativa  
Hage/Carr - Pearson/Prentice Hall

Outra literatura:

Análise Química Quantitativa Vogel -  
Jeffery/Bassett/Mendham/Denney  
LTC Editora

Química - A Ciência Central, 9ª Edição - Pearson/Prentice Hall

Química Geral - Vol. 1 - Brady/Humiston – 2ª Edição – LTC Editora



# Prova

**Fazer em casa. Escrever a mão e enviar fotografia da prova antes da próxima aula. Indicar como os cálculos são feitos (algarismos significativos / incerteza absoluta).**

1. O ácido benzoico extraído de 106,3 g de molho de tomate foi titulado com 14,76 mL de solução 0,05250 mol/L de NaOH. Determine a porcentagem em termos de benzoato de sódio (144,10 g/mol).
2. Uma amostra de 50,0 mL de um vinho branco requer 21,48 mL de uma solução 0,03776 mol/L de NaOH para alcançar o ponto final com fenolftaleína. Determine a acidez do vinho em termos de % m/v de ácido tartárico ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – MM = 150,09 g/mol).
3. Considere a titulação de 10,0 mL de uma solução de ácido acetilsalicílico (AAS) 0,200 mol L<sup>-1</sup> com NaOH 0,200 mol L<sup>-1</sup>. Calcule o pH da solução após a adição dos seguintes volumes de titulante: DADOS:  $K_a\text{AAS} = 3,16 \times 10^{-4}$ .
  - a) 0,0 mL
  - b) 5,0 mL
  - c) 9,9 mL
  - d) 10,0 mL
  - e) 10,01 mL
  - f) 15,0 mL



## Videos desta aula:

### **Vinagre com Bicarbonato de Sódio**

<https://www.youtube.com/watch?v=obfF7fjZVZU>

### **#QUÍMICA - TITULAÇÃO PARTE 1**

<https://www.youtube.com/watch?v=yQAWCxvrEak&t=42s>

### **#QUÍMICA - TITULAÇÃO PARTE 2**

<https://www.youtube.com/watch?v=j49e44oHqG0&t=32s>

### **Resolução de exercício de determinação de proteína bruta por Kjeldahl**

<https://www.youtube.com/watch?v=4K0dY5XAkpw>

### **Atividade laboratorial: Titulação ácido-base**

<https://www.youtube.com/watch?v=14A4BO79KpY>

