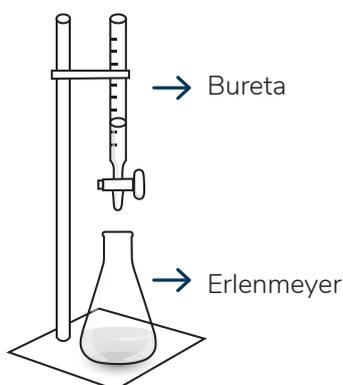




# TITULAÇÃO

A **Titulação é uma técnica de análise** que tem como objetivo determinar a quantidade de uma espécie em uma amostra. Fundamentalmente, é um processo que envolve a **mistura de soluções que reagem entre si**. É uma análise feita a partir da adição gota a gota de uma solução de **concentração conhecida (titulante) em uma solução de concentração desconhecida (titulado)**, solução que contém o soluto que é a amostra). O titulante reage com a amostra a cada gota adicionada no titulado, e permanece reagindo até que a amostra seja completamente consumida e chegue no que chamamos de **ponto de equivalência da titulação**.

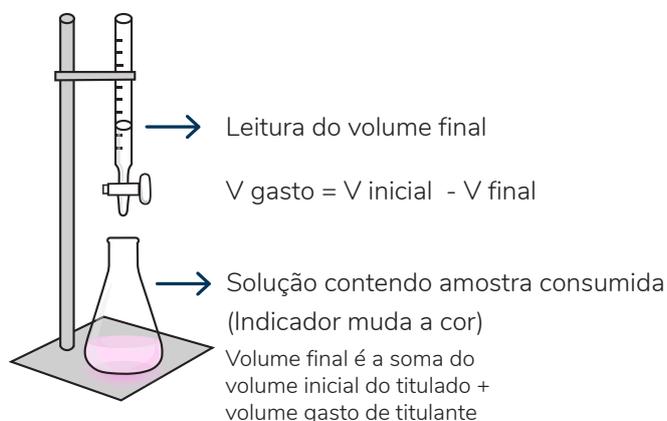
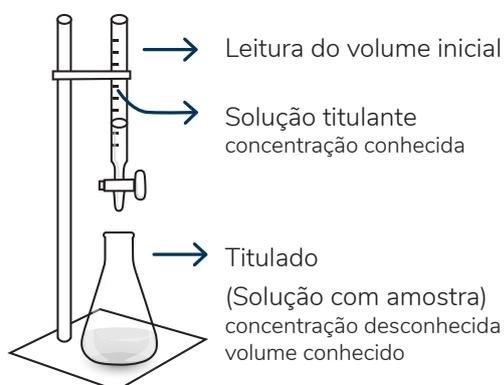


As vidrarias normalmente utilizadas para uma titulação são **Bureta** e **Erlenmeyer**:

**Bureta** - Comporta e possibilita o controle da adição de volume do titulante. Ela é graduada, então é possível observar o volume gasto ao longo da reação.

**Erlenmeyer** - Vidraria de boca estreita, usada para acondicionar a solução de concentração desconhecida.

A bureta permite que o analista controle com uma das mãos o fluxo de saída do titulante. Isso é feito através de uma torneira localizada na parte inferior da vidraria. A outra mão deve segurar e agitar o frasco Erlenmeyer que contém o titulado, para que assim a solução fique bem homogeneizada.



O **volume gasto para o consumo total da amostra é conhecido como ponto de equivalência**. O ponto de equivalência ocorre quando as concentrações do titulante e do titulado estão nas proporções estequiométricas da reação.



$$n^{\circ} \text{ de mols do soluto do titulante} = n^{\circ} \text{ de mols da amostra}$$

Para visualização do **ponto final de uma reação química**, um **indicador** é utilizado. Ele é responsável por sinalizar o **ponto final** da titulação, geralmente através de uma mudança de coloração. O **volume gasto** até a **mudança de coloração do indicador** é conhecido como **ponto final** ou **ponto de viragem**.



O valor do **volume do ponto de viragem** costuma ser **ligeiramente maior** do que o valor de **volume do ponto de equivalência**. Isso ocorre pois **um pequeno excesso de titulante** é necessário para que o indicador faça seu “efeito”, que é reagir com essas gotas a mais de titulante e sinalizar o fim da análise. Porém **assumimos para cálculos que o ponto de viragem é igual ao ponto de equivalência**. Esse valor deve ser obtido através da leitura do volume inicial e final do titulante.

#### Em uma análise de titulação devemos conhecer :

- ▶ A **concentração** da solução de **titulante**;
- ▶ O **volume gasto de titulante**;
- ▶ O **volume inicial da solução do titulado**;
- ▶ A **reação química balanceada do processo**;

**Atenção:** uma questão sobre titulação pode tanto pedir a concentração da amostra titulada quanto alguma das informações acima. Leia sempre com atenção o que é pedido.

#### A importância de se saber a equação química balanceada do processo

Em titulação lidamos com uma mistura onde ocorre uma **reação**. Podemos representar essa reação como:



Se faz necessário então saber as **relações estequiométricas da reação em estudo (a e b)**. Com a equação química balanceada saberemos quantos números de mols de titulante ( $n_b$ ) precisamos para consumir com a amostra ( $n_a$ ).



Sabendo que a titulação se baseia em chegar em um ponto de **equivalência molar**, podemos fazer a seguinte relação matemática:

$$b \cdot n_a = a \cdot n_b$$

Onde,

$n_a$ : nº mol de soluto da amostra

$n_b$ : nº mol de soluto do titulante

$b$  = coeficiente estequiométrico do reagente titulante

$a$  = coeficiente estequiométrico do reagente amostra

Sabendo que (nº de mol = conc. molar x volume),

$$b \cdot M_a \cdot V_a = a \cdot M_b \cdot V_b$$

Onde,

$M_a$ : concentração molar do titulado

$V_a$ : volume do titulado

$M_b$ : concentração molar do titulante

$V_b$ : volume gasto de titulante

Caso a **proporção estequiométrica da reação** seja de **1:1**, a equação se simplifica para:

$$n_a = n_b$$

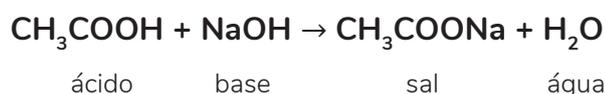
$$M_a \cdot V_a = M_b \cdot V_b$$

**Lembre-se:** o número de mol também pode ser definido como  $n = \frac{\text{massa}}{\text{Massa Molar}}$

## CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES EMPREGADAS EM TITULAÇÃO

### Neutralização

Consiste da **determinação da concentração e ácidos ou bases** através de uma **reação de neutralização**. Por exemplo, se deseja-se analisar a concentração de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) em uma solução, devemos titulá-la com um titulante básico. Podemos então utilizar uma solução de NaOH (hidróxido de sódio) de concentração conhecida. A reação química balanceada seria a seguinte:





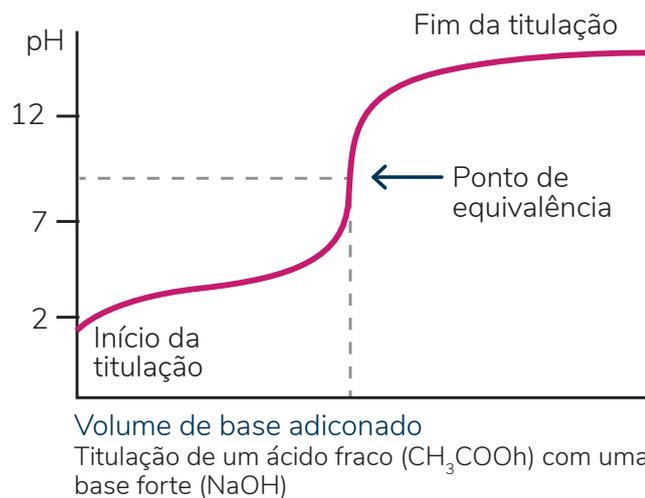
**Lembrete para montar a reação:** o produto de reações de neutralização será sempre o sal correspondente do ácido e da base + água.



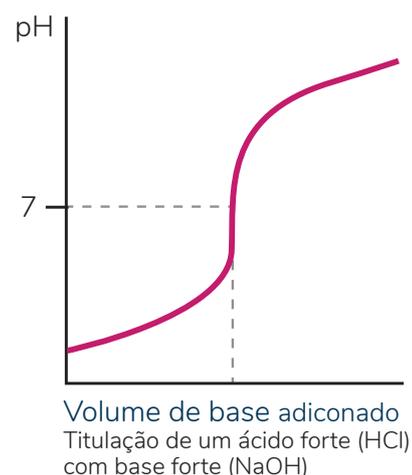
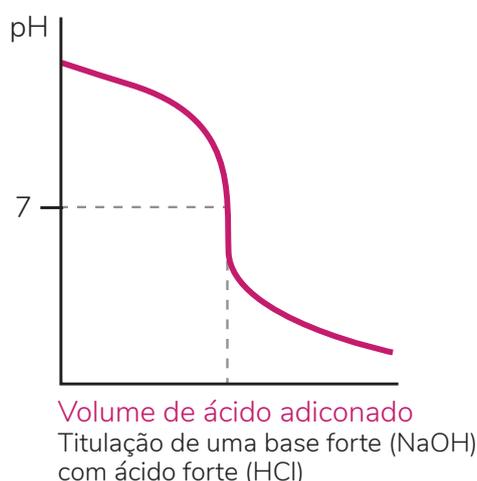
Os **indicadores ácido-base** são compostos que **mudam de coloração quando há a mudança do pH**, indicando assim o ponto final da titulação. Exemplo: **Fenolftaleína**, é rosa em meio básico e incolor em meio ácido.

É possível acompanhar o pH da reação com um instrumento chamado pHmetro. (imagens das curvas)

Caso a **cada alíquota** adicionada de titulante fosse anotado o **pH** da solução, ao fim da titulação pode-se ter uma curva de **pH em função do volume**. As curvas envolvendo a titulação de um ácido (titulado) com uma base (titulante) sempre irão apresentar o ponto inicial em pH baixo (região ácida), e de acordo que a titulação prossegue o pH irá aumentar. Existe o momento em que há uma inclinação acentuada da curva, que caracterizamos como a região do **ponto de equivalência**, que é o ponto exato onde ocorre o consumo da amostra. Ou seja, é preferível fazer cálculos com a informação de volume exata de um gráfico, pois o gráfico fornece o volume do ponto de equivalência.



O comportamento das curvas de titulação de ácidos fracos e de bases fracas comparado com as curvas de titulação de ácidos fortes e bases fortes muda ligeiramente em algumas regiões, porém o **perfil da curva** continua sendo o mesmo.



A curva de titulação de uma base com ácido irá apresentar o ponto inicial em pH alto (região básica), e de acordo que a titulação prossegue o pH irá diminuir.

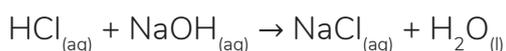
**EXERCÍCIO RESOLVIDO****Exercício 1:**

Uma solução que contém 0,36 g de ácido clorídrico (HCl) é titulada com uma solução de NaOH 0,50 mol/L. Quantos mL da solução básica são necessários para neutralizar completamente o ácido? (Dados de massas molares: HCl = 36,5 g/mol e NaOH = 40 g/mol).

- a. 12 mL
- b. 15 mL
- c. 20 mL
- d. 25 mL

**Resolução:**

O primeiro passo devemos fazer é montar a equação química balanceada da reação:



A questão informa que o HCl é a amostra que está sendo titulada, e a solução de NaOH 0,50 mol/L é o titulante. A proporção dos coeficientes estequiométricos da reação é 1:1. Devemos então montar a relação matemática de equivalência:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

Pelas informações do enunciado podemos dizer que:

$$n_{\text{HCl}} = \frac{\text{massa de HCl}}{\text{massa molar de HCl}} \quad \text{e que} \quad n_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

ou seja,

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{\text{massa de HCl}}{\text{Massa Molar de HCl}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{0,36 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} = 0,50 \text{ mol/L} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$0,0098 = 0,50 \text{ mol/L} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$V_{\text{NaOH}} \approx 0,020 \text{ L ou } 20 \text{ mL}$$

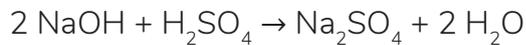
Resposta correta **letra c.**



## EXERCÍCIO RESOLVIDO

**Exercício 2:**

O hidróxido de sódio, NaOH, neutraliza completamente o ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de acordo com a equação:



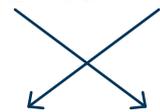
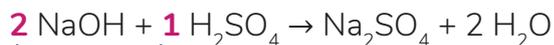
O volume, em litros, de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol/L que reage com 0,5 mol de NaOH é:

- a. 1 L
- b. 0,75 L
- c. 0,50 L
- d. 0,25 L

**Resolução:**

A equação balanceada já nos é fornecida, sendo a proporção estequiométrica 2:1. Devemos ficar atentos a ela!

A proporção de 2:1 de NaOH para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> significa que são necessários de 2 mols de base a cada 1 mol de ácido. Assim, para que haja a equivalência, o n° de mols de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deve ser multiplicado por 2:



$$1. n_{\text{NaOH}} = 2. n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

A questão deseja saber o volume, em litros, de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol/L que reage com 0,5 mol de NaOH.

$$1. n_{\text{NaOH}} = 2. n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 2. (M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4})$$

$$0,5 \text{ mol} = 2. (1,0 \text{ mol/L} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4})$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,25 \text{ L}$$

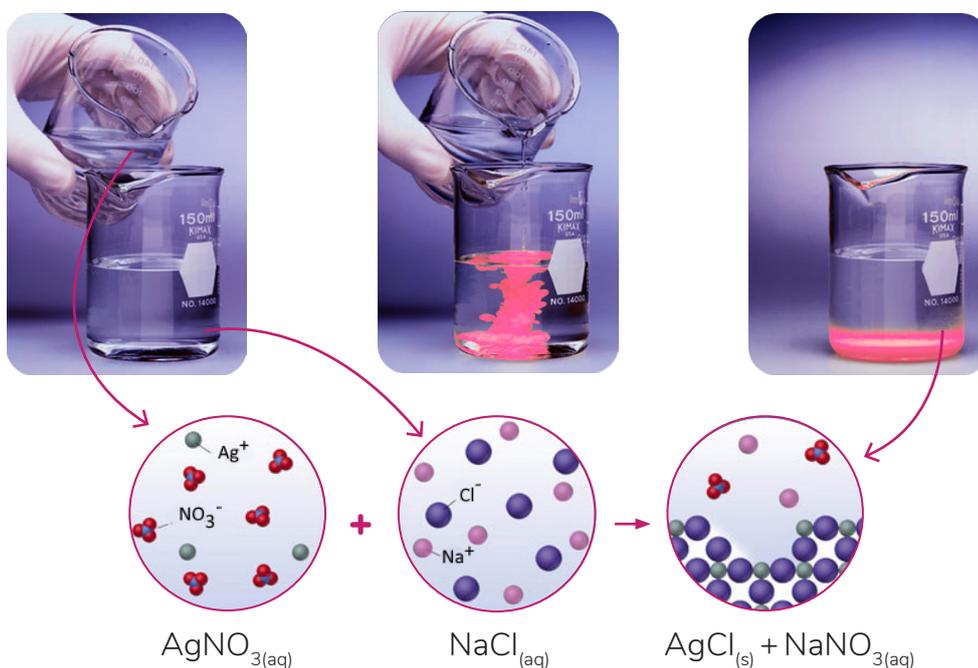
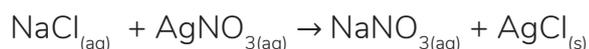
Resposta correta letra **d**.



## Precipitação

A **titulação de precipitação** se baseia na reação do titulante com o titulado a fim de formar um **composto pouco solúvel**. No decorrer da titulação, o composto formado irá precipitar no fundo do recipiente. Um titulante amplamente utilizado nessa técnica é o **nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ )**. O  $\text{AgNO}_3$  é principalmente utilizado para detecção de **haletos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )**.

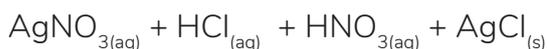
Um exemplo de reação é dado abaixo, onde o nitrato de prata pode ser utilizado para determinar o teor de íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) em uma amostra de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ).



### EXERCÍCIO RESOLVIDO

#### Exercício 3:

O cloreto de prata,  $\text{AgNO}_3$ , reage completamente com uma solução de  $\text{HCl}$  formando um precipitado:



A técnica de titulação por precipitação foi utilizada para determinar a concentração de uma solução de  $\text{HCl}$ . Considerando que o volume da solução de  $\text{HCl}$  titulada é de 50 mL e que o volume gasto em uma titulação de  $\text{AgNO}_3$  (0,50 mol/L) para reação completa foi de 20 mL, responda qual a concentração, em mol/L, de  $\text{HCl}$  na solução.



- a. 0,20 mol/L
- b. 0,30 mol/L
- c. 0,50 mol/L
- d. 0,75 mol /L

**Resolução:**

A proporção estequiométrica é de 1:1. Assim, já podemos montar a relação de equivalência:

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{HCl}}$$

É pedido a concentração em mol/L de HCl. As informações fornecidas são:

$$M_{\text{AgNO}_3} = 0,50 \text{ mol/L}, V_{\text{AgNO}_3} = 20 \text{ mL e } V_{\text{HCl}} = 50 \text{ mL}$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{HCl}}$$

$$M_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$0,50 \text{ mol/L} \cdot 20 \text{ mL} = M_{\text{HCl}} \cdot 50 \text{ mL}$$

$$0,50 \text{ mol/L} \cdot 0,4 = M_{\text{HCl}}$$

$$M_{\text{HCl}} = 0,20 \text{ mol/L}$$

Resposta correta **letra a**.

### Oxidação-redução

Essa técnica de análise envolve a **mudança de estado de oxidação** das espécies envolvidas em solução. É a titulação de um **agente oxidante** com um **reductor** ou vice-versa. Um exemplo é uma técnica clássica de titulação que emprega o íon  $\text{Ce}^{4+}$  como agente oxidante. Podemos ver a reação abaixo como exemplo, que emprega o íon  $\text{Ce}^{4+}$  para determinar o teor de  $\text{Fe}^{2+}$  em uma amostra.



Um titulante amplamente utilizado é o **permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ )**, um agente fortemente oxidante. Seu poder oxidativo está atrelado ao alto nox do do íon  $\text{Mn}^{7+}$  presente neste reagente. Assim, o íon  $\text{Mn}^{7+}$  em solução tende a oxidar outras espécies para formação de íon  $\text{Mn}^{2+}$ . A análise com  $\text{KMnO}_4$  é muito utilizada para determinação de ferro em meio ácido.

**E não se esqueça:** em reações de oxirredução devemos fazer também o balanceamento das cargas.