

# Química Analítica IV

1º semestre 2012

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

## INTRODUÇÃO A VOLUMETRIA

# VOLUMETRIA

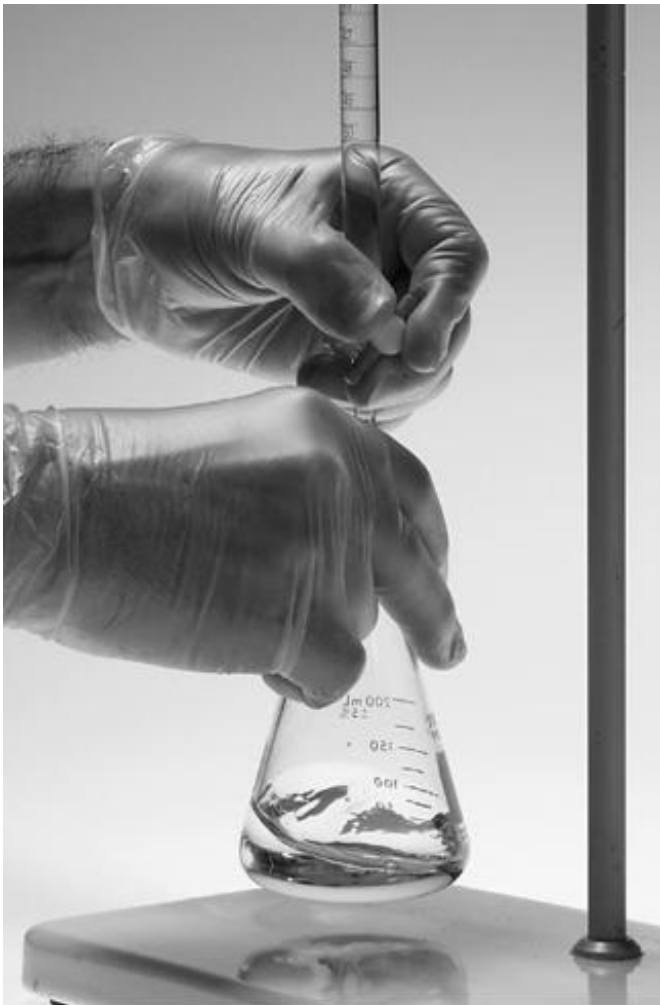
“É um método baseado na determinação do volume de uma solução de concentração conhecida, necessário para reagir quantitativamente com um soluto.”

“Análise química quantitativa na qual o volume de um reagente necessário para reagir com um constituinte em análise é medido.”

Analito é o constituinte em análise.

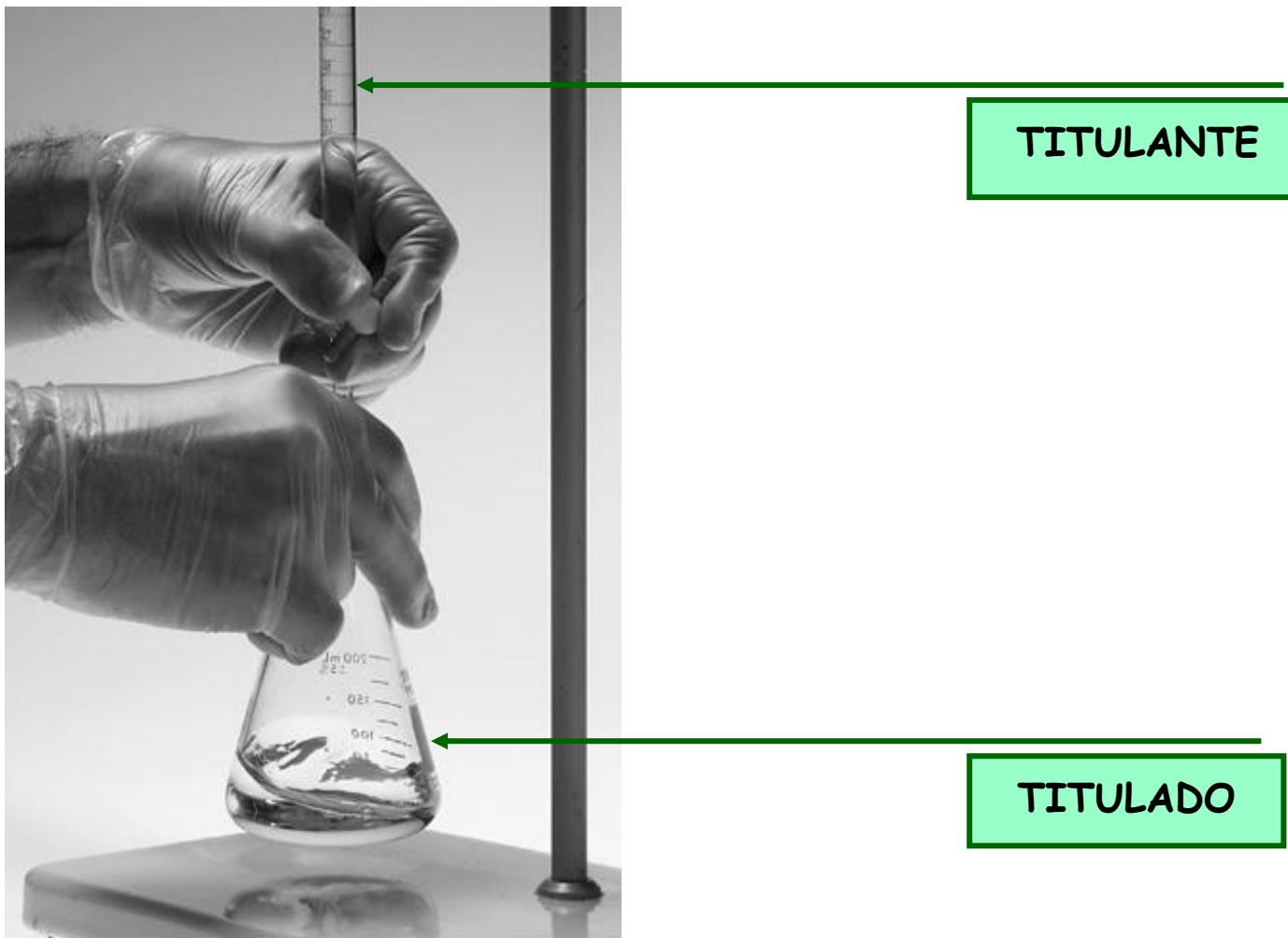
# TITULAÇÃO

Processo no qual uma solução padrão ou solução de referência é adicionada a uma solução que contém um soluto, que se deseja analisar, até que se complete a reação.



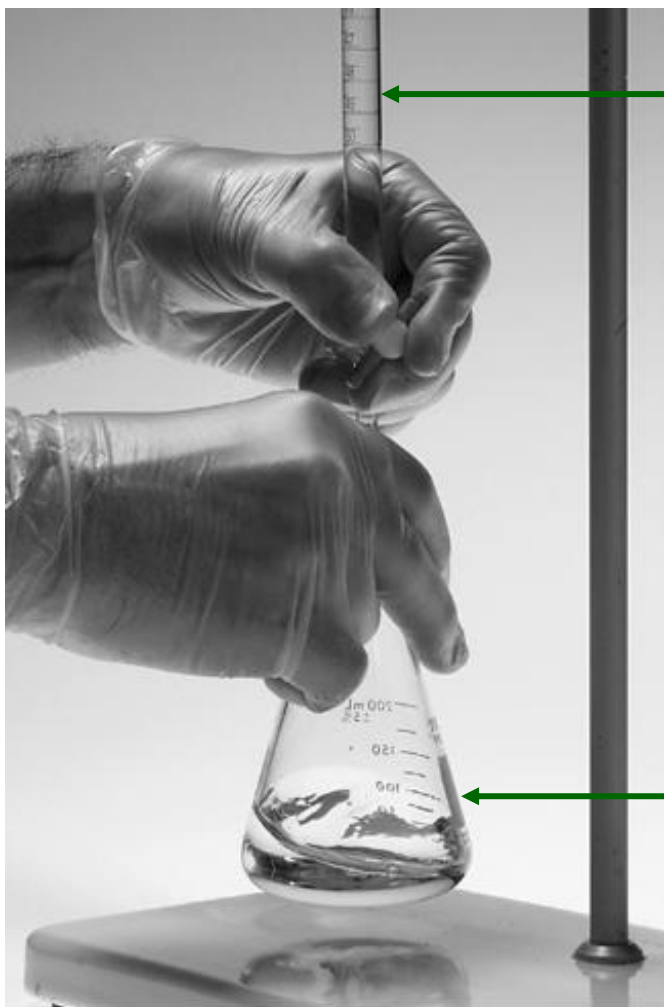
# TITULAÇÃO

Processo no qual uma solução padrão ou solução de referência é adicionada a uma solução que contém um soluto, que se deseja analisar, até que se complete a reação.



# TITULAÇÃO

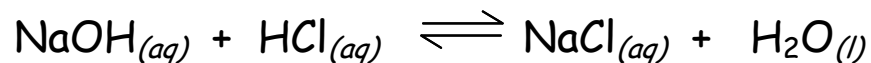
Processo no qual uma solução padrão ou solução de referência é adicionada a uma solução que contém um soluto, que se deseja analisar, até que se complete a reação.



TITULANTE

Em uma **TITULAÇÃO** incrementos da solução reagente chamada de **TITULANTE** são adicionados ao constituinte chamado **TITULADO** até a completa.

TITULADO



# **Requisitos para uma reação química ser usada como base de um método volumétrico**

1. A reação entre o constituinte e o reagente titulante deve ser uma reação capaz de ser descrita por uma única reação bem definida.

# Requisitos para uma reação química ser usada como base de um método volumétrico

1. A reação entre o constituinte e o reagente titulante deve ser uma reação capaz de ser descrita por uma única reação bem definida.
2. A reação deve ser rápida.

# Requisitos para uma reação química ser usada como base de um método volumétrico

1. A reação entre o constituinte e o reagente titulante deve ser uma reação capaz de ser descrita por uma única reação bem definida.
2. A reação deve ser rápida.
3. O sistema deve oferecer um meio satisfatório para a sinalização do ponto final.



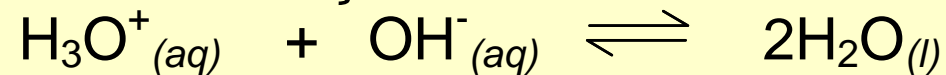
# Requisitos para uma reação química ser usada como base de um método volumétrico

1. A reação entre o constituinte e o reagente titulante deve ser uma reação capaz de ser descrita por uma única reação bem definida.
2. A reação deve ser rápida.
3. O sistema deve oferecer um meio satisfatório para a sinalização do ponto final.
4. A reação deve processar-se de forma completa no ponto de equivalência.

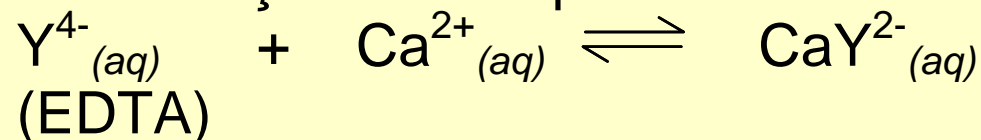
**Alta constante de equilíbrio  
&  
Rápida**

# Classificação das reações empregadas em titulações

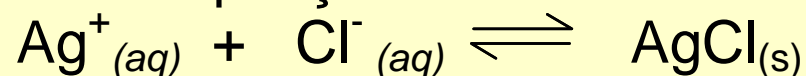
➤ Neutralização:



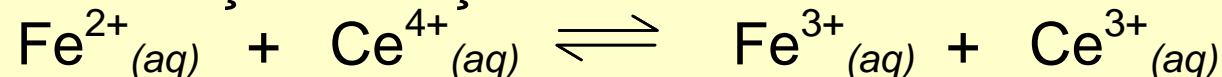
➤ Formação de complexos:



➤ Precipitação:



➤ Oxidação-redução:



# SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises volumétricas. É a solução que será usada para comparação das concentrações.

# SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises volumétricas. É a solução que será usada para comparação das concentrações.

PADRÃO PRIMÁRIO

PADRÃO SECUNDÁRIO

# SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises volumétricas. É a solução que será usada para comparação das concentrações.

## PADRÃO PRIMÁRIO



É composto com alto grau de pureza que serve como referência na titulação.

## PADRÃO SECUNDÁRIO



É um composto cuja pureza pode ser estabelecida por análise química e que serve como referência na titulação.

## PADRÃO PRIMÁRIO

É um **reagente puro** o suficiente para ser **pesado e usado diretamente**.  
Apresenta um **alto grau de pureza** que serve como referência na titulação.  
A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto.

Quando o reagente titulante ou solução padrão é um padrão primário, ele pode ser preparado diretamente, isto é, o reagente é pesado com a maior precisão possível e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em balão volumétrico.

## PADRÃO PRIMÁRIO

É um **reagente puro** o suficiente para ser **pesado e usado diretamente**.

Apresenta um **alto grau de pureza** que serve como referência na titulação.

A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto.

Quando o reagente titulante ou solução padrão é um padrão primário, ele pode ser preparado diretamente, isto é, o reagente é pesado com a maior precisão possível e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em balão volumétrico.

Requisitos para um padrão primário:

- 1 Alta pureza (99,9% ou superior)
- 2 Fácil obtenção, dessecação e conservação.
- 3 Estabilidade à atmosfera
- 4 Não deve ser higroscópico.
- 5 Deve ser bastante solúvel.
- 6 Baixo custo
- 7 Massa molar grande para minimizar o erro relativo a pesagem do padrão

## PADRÃO PRIMÁRIO

É um reagente puro o suficiente para ser pesado e usado diretamente. Apresenta um alto grau de pureza que serve como referência na titulação. A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto.

Quando o reagente titulante ou solução padrão é um padrão primário, ele pode ser preparado diretamente, isto é, o reagente é pesado com a maior precisão possível e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em balão volumétrico.

### Requisitos para um padrão primário:

1. Alta pureza (99,9% ou superior)
2. Fácil obtenção, dessecação e conservação.
3. Estabilidade à atmosfera
4. Não deve ser higroscópico.
5. Deve ser bastante solúvel.
6. Baixo custo
7. Massa molar grande para minimizar o erro relativo a pesagem do padrão

Oxalato de sódio (99,95 %)

Ácido benzóico (99,985)

Biftalato de potássio (99,99 %)

Dicromato de potássio (99,98 %)



## PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Quando não há disponível um padrão primário.

Usa-se uma solução de um reagente (padrão secundário) com concentração aproximada da desejada para titular uma massa conhecida de um padrão primário.

## PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Quando não há disponível um padrão primário.

Usa-se uma solução de um reagente (padrão secundário) com concentração aproximada da desejada para titular uma massa conhecida de um padrão primário.

**PADRONIZAÇÃO** é a titulação realizada para determinar a concentração do titulante que será utilizado para uma análise.

Após a padronização a solução preparada com o padrão secundário é denominada **SOLUÇÃO PADRÃO**.

## PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Quando não há disponível um padrão primário.

Usa-se uma solução de um reagente (padrão secundário) com concentração aproximada da desejada para titular uma massa conhecida de um padrão primário.

**PADRONIZAÇÃO** é a titulação realizada para determinar a concentração do titulante que será utilizado para uma análise.

Após a padronização a solução preparada com o padrão secundário é denominada **SOLUÇÃO PADRÃO**.

Nitrato de prata

Hidróxido de sódio

EDTA

Permanganato de potássio

# Como saber que uma reação chegou ao final?

## **PONTO DE EQUIVALÊNCIA** ou **PONTO FINAL TEÓRICO**

Corresponde ao ponto da titulação em que é adicionada a quantidade de reagente padrão exatamente equivalente a quantidade de analito.

É calculado com base na estequiometria da reação envolvida na titulação e não pode ser determinado experimentalmente.

# Como saber que uma reação chegou ao final?

## **PONTO DE EQUIVALÊNCIA** ou **PONTO FINAL TEÓRICO**

Corresponde ao ponto da titulação em que é adicionada a quantidade de reagente padrão exatamente equivalente a quantidade de analito.

É calculado com base na estequiometria da reação envolvida na titulação e não pode ser determinado experimentalmente.

## **PONTO FINAL**

Ponto da titulação onde ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência. É indicado pela súbita mudança de alguma propriedade física da solução.

É determinado experimentalmente: **VISÍVEL**.

# ERRO DA TITULAÇÃO

A diferença entre os volumes do ponto de equivalência ( $V_{eq}$ ) e do ponto final ( $V_f$ ) é o ERRO DA TITULAÇÃO ( $E_t$ ).

$$E_t = V_{eq} - V_f$$

# ERRO DA TITULAÇÃO

A diferença entre os volumes do ponto de equivalência ( $V_{eq}$ ) e do ponto final ( $V_{fi}$ ) é o ERRO DA TITULAÇÃO ( $E_t$ ).

$$E_t = V_{eq} - V_{fi}$$

O erro da titulação pode ser estimado através da titulação em **BRANCO**

**Branco** é uma matriz com quantidades imensuráveis ou negligenciáveis do componente de interesse.

# DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

## Indicadores Visuais

Geralmente, causam mudança de cor da solução próximo ao ponto de equivalência.

## Métodos Instrumentais

Respondem a certas propriedades da solução que muda de características durante a titulação. Ex: Medida de pH, condutividade, potencial, corrente, temperatura, absorvância, etc.



# Tipos de Titulação

**Direta**

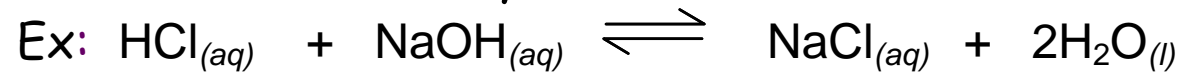
**Indireta**

**Pelo resto ou retorno**

# Tipos de Titulação

## Direta

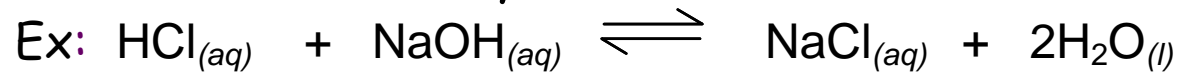
Normalmente a solução padrão é colocada na bureta e adicionada ao titulado no erlenmeyer.



# Tipos de Titulação

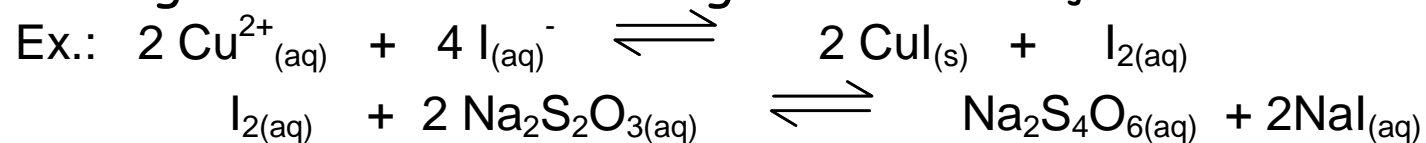
## Direta

Normalmente a solução padrão é colocada na bureta e adicionada ao titulado no erlenmeyer.



## Indireta

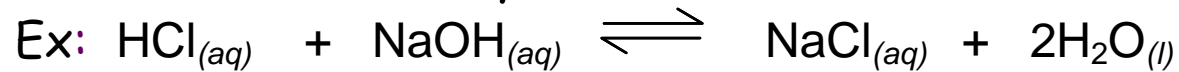
O reagente a ser titulado é gerado na solução.



# Tipos de Titulação

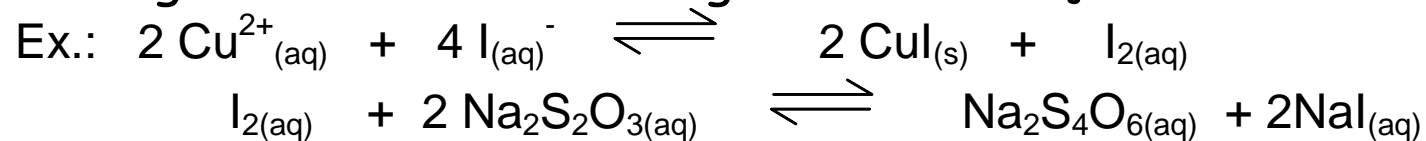
## Direta

Normalmente a solução padrão é colocada na bureta e adicionada ao titulado no erlenmeyer.



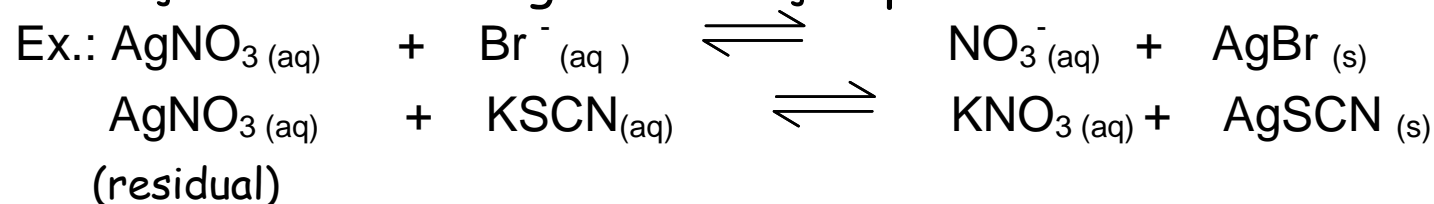
## Indireta

O reagente a ser titulado é gerado na solução.



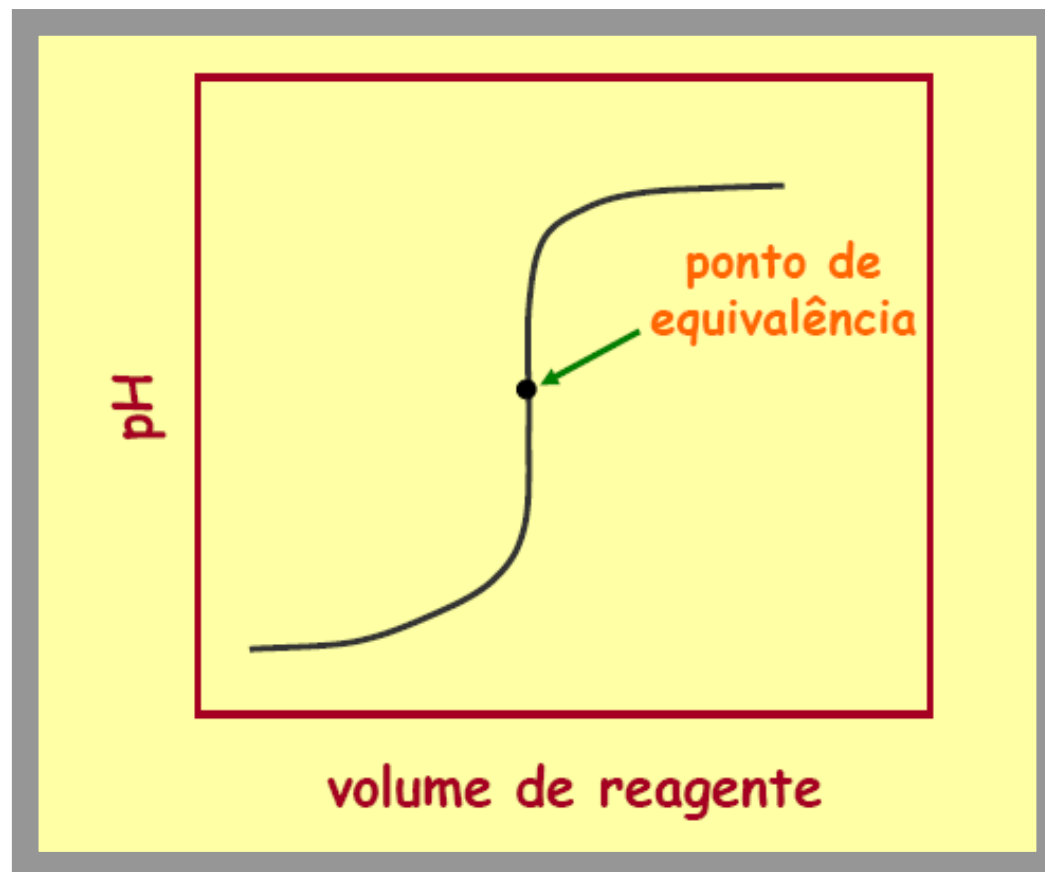
## Pelo resto ou retorno

Um excesso, conhecido, de uma solução padrão é adicionado a solução do analito e a quantidade excedente (residual) é determinada por uma titulação com uma segunda solução padrão.



# Curvas de Titulação

É a representação gráfica do processo de titulação, que mostra a variação logarítmica de uma determinada propriedade, geralmente concentração, em função do volume do titulante adicionado.



Exemplo de uma curva de titulação - volumetria de neutralização