

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química



Disciplina
QUIO94 - Introdução à Análise Química
I semestre 2018

INTRODUÇÃO A TITULAÇÃO

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

Download aulas: <http://www.ufjf.br/nupis/>

MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Os métodos titulométricos são procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito.

Titulometria volumétrica

Envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

Titulometria gravimétrica

Envolve a medida da massa de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

Titulometria coulométrica

O "reagente" é uma corrente elétrica constante de grandeza conhecida que consome o analito. O tempo requerido, e assim a carga total, para completar a reação eletroquímica é medido.

TITULAÇÃO

Procedimento no qual uma solução padrão ou solução de referência é cuidadosamente adicionada a outra solução que contém o analito, até que se complete a reação. A quantidade de solução padrão necessária para completar a reação nos indica a quantidade de analito presente.



TITULANTE

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

TITULADO

©2004 Thomson - Brooks/Cole



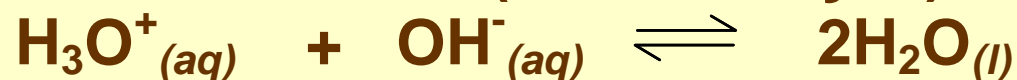
Requisitos para uma reação química ser usada como base de um método volumétrico

1. A reação entre o constituinte (analito) 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.

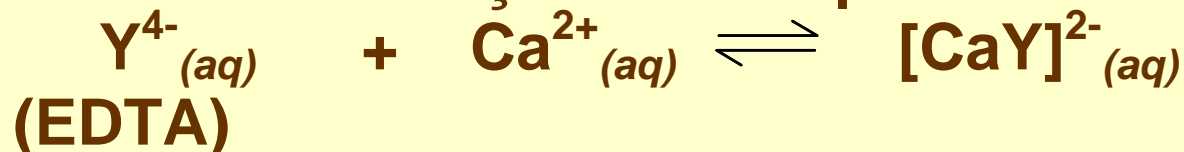
Alta constante de equilíbrio & Rápida

Classificação das reações empregadas em titulações

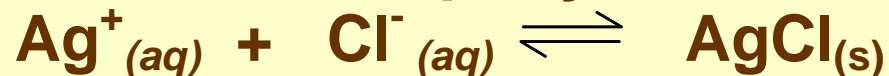
➤ Ácido-base (Neutralização)



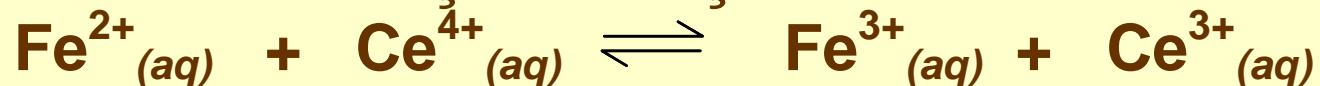
➤ Formação de complexos



➤ Precipitação



➤ Oxidação-redução ou Redox



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 na qual a concentração de um soluto é conhecida com grande confiabilidade.”

A exatidão de um método titulométrico é afetada pela exatidão da concentração da solução padrão utilizada na titulação.

As concentrações das soluções padrão são estabelecidas de duas formas:

PADRÃO PRIMÁRIO

PADRÃO SECUNDÁRIO

SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises por titulação. 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 desde 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**.

BALANÇA ANALÍTICA + 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.

PADRONIZAÇÃO é a titulação realizada para determinar a concentração do titulante que será utilizado para uma análise futura. Na padronização a solução preparada com o padrão secundário tem a sua concentração determinada com precisão

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

Nitrato de prata
EDTA

Hidróxido de sódio
Permananganato de

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).

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

O erro da titulação pode ser estimado através da titulação em **BRANCO** ou **Amostra em Branco**

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

O ideal é que a amostra em branco seja isenta do analito. Esta amostra deve ser titulada da mesma forma que as amostra com o analito. O volume de titulante consumido nesta titulação corresponde a estimativa do erro da titulação.

DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

Indicadores Visuais

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

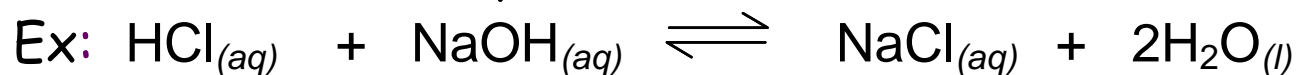
Métodos Instrumentais

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

Tipos de Titulação

1 - Direta

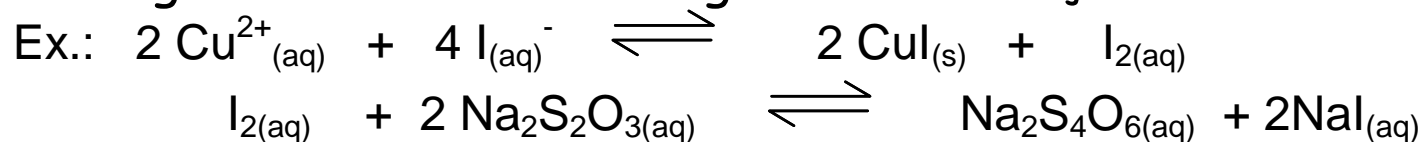
Normalmente a solução padrão é colocada na bureta e adicionada ao titulado no erlenmeyer.



$n^\circ \text{ mol HCl}_{\text{amostra}} = \text{mol } n^\circ \text{ mol NaOH}_{\text{consumido na titulação}}$

2 - Indireta

O reagente a ser titulado é gerado na solução.



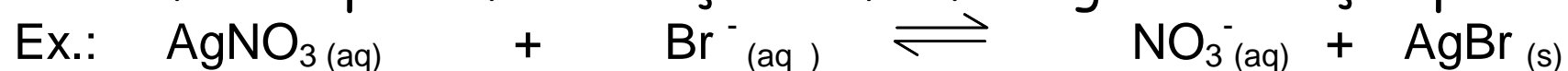
$n^\circ \text{ mol Cu}^{2+}_{\text{amostra}} = 2 n^\circ \text{ mol I}_2 \text{ formado}$

$2 \text{ mol I}_2 \text{ formado} = n^\circ \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ consumido na titulação}$

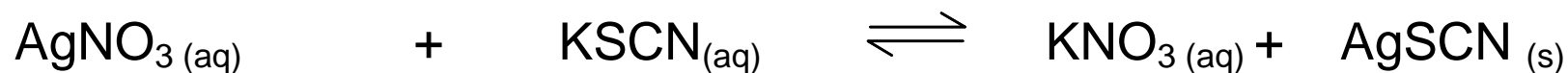
Uma quantidade excedente de iodeto de potássio é adicionada a amostra (titulado) em seguida o iodo formado na reação é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio.

3 - 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.



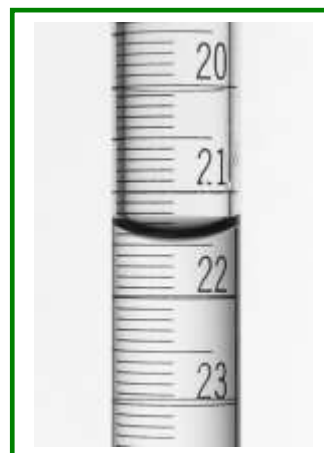
(Solução padrão excesso) (analito)



(Sol. Padrão residual) (Solução padrão secundária)

$$n^\circ \text{ mol Br}^-_{\text{amostra}} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3_{\text{excesso}} - n^\circ \text{ mol AgNO}_3_{\text{residual}}$$

$$n^\circ \text{ mol Br}^-_{\text{amostra}} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3_{\text{excesso}} - n^\circ \text{ mol KSCN}_{\text{consumido na titulação.}}$$



O aparelho consiste em uma bureta, um suporte de bureta com uma base de fundo contrastante pra melhor percepção da mudança de cor.

Evitar Erro de Paralaxe

O ajuste do menisco no zero e a leitura da bureta devem ser realizados no **suporte**, em uma **posição do olho** perpendicular a bureta.

Metade da Menor Divisão da Escala

Estimar a última casa na leitura do volume no ponto final, se o menisco se localiza entre duas marcas da menor divisão da escala da bureta, estima no mínimo a metade da menor divisão.

Titulação de replicas com agitação constante. Próximo ao ponto final deve-se fracionar a gota, pois menos da metade de uma gota de titulante pode causar uma alteração da cor.

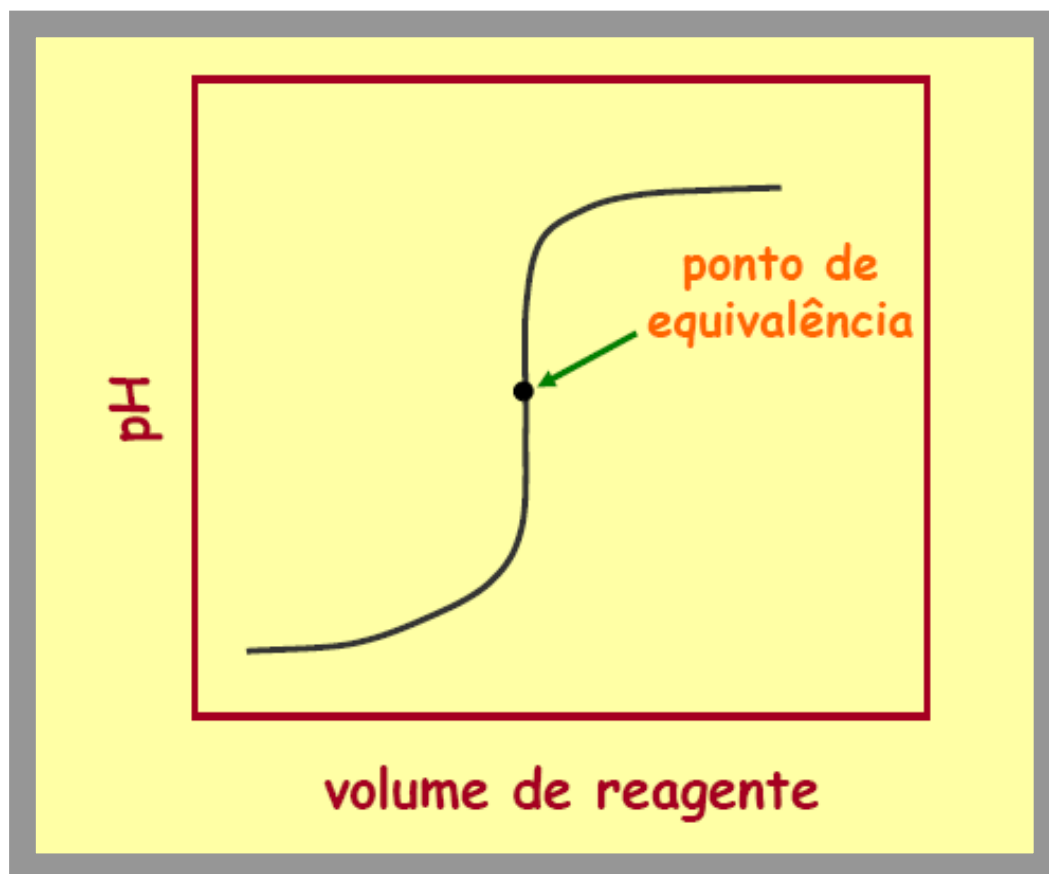
Tomada de alíquota da amostra



Geralmente a amostra é transferida para o Erlenmeyer de boca larga utilizando-se uma pipeta volumétrica.

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 - Titulometria ácido-base