

Química Analítica Básica:

Volumetria de Neutralização - conceitos e curvas de titulação

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br, joao.andrade@eccen.com.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 20 de maio de 2020

Aceito em 23 de junho de 2020

Palavras-chave:

Volumetria
Neutralização
Conceitos
Terminologia
Curvas de Titulação
Funções de Dissociação
Indicadores Visuais
Análise Volumétrica

Resumo

Volumetria é o termo genérico usado para designar o conjunto de procedimentos quantitativos que pode ser usado na determinação da concentração de uma espécie específica contida em uma amostra, por adição de volumes discretos e precisos de uma solução de concentração exatamente conhecida, que deve reagir rápida e quantitativamente com a espécie de interesse existente na solução-problema, comumente chamada de analito. A volumetria de neutralização ou volumetria ácido-base é um método de análise baseado especificamente na reação entre os íons H_3O^+ e OH^- :



cuja extensão é governada pelo produto iônico da água:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

À primeira vista pode-se pensar que a reação entre quantidades equivalentes de um ácido e de uma base resultaria sempre em uma solução neutra. Entretanto, isto pode não ocorrer por causa dos fenômenos de hidrólise e de tamponamento que acompanham as reações entre ácidos fortes e bases fracas ou ácidos fracos e bases fortes. E, se for escolhido o método visual para a detecção do ponto final do procedimento analítico, os efeitos tamponantes gerados no meio reagente ainda podem prejudicar a ação dos indicadores e tornar difícil a visualização do ponto final do processo. Por estas razões, para empregar corretamente a volumetria de neutralização, fica evidente a necessidade de se conhecer muito bem as características e o comportamento dos sistemas ácido-base em solução aquosa envolvidos neste tipo de procedimento analítico, bem como suas curvas de titulação [1-3].



Introdução

A volumetria é uma técnica de análise que foi proposta provavelmente no início de século XVIII. Entretanto, ao contrário da gravimetria, a titulação, inicialmente, não recebeu ampla aceitação como técnica analítica, porque eram usados unicamente indicadores visuais para a detecção do final do procedimento analítico. Como ainda se conhecia relativamente pouco a respeito do sistema reacional, a precisão e a exatidão desses métodos eram muito questionadas. Foi somente no início do século XX, quando o uso de instrumentos melhorou a qualidade dos resultados dos métodos volumétricos, a ponto de os tornarem comparáveis aos dos métodos gravimétricos, é que a titulação se tornou largamente aceita e empregada como técnica analítica. Atualmente a volumetria é considerada um método primário de

análise e muito utilizada para validar outros métodos secundários [2-5].

Com base no tipo de reação envolvida, os métodos volumétricos podem ser classificados em quatro grupos: titulações ácido-base, nas quais um titulante ácido (ou alcalino) reage com um analito alcalino (ou ácido); de precipitação, nas quais o analito e o titulante reagem para formar um precipitado; titulações redox, quando a reação entre titulante e titulado envolve uma reação de oxidação-redução e titulações complexométricas, quando na interação entre titulante e titulado ocorre uma reação de complexação metal-ligante. Apesar das diferenças químicas envolvidas nestes processos, todas as titulações compartilham vários recursos e técnicas comuns entre si.

As técnicas de detecção do ponto final de uma titulação podem ser visuais ou instrumentais. No primeiro grupo,

em cada caso, é necessário ter bom conhecimento a respeito da ação dos indicadores químicos no meio reagente e no segundo grupo, além de conhecer a química envolvida, deve-se também dominar a técnica instrumental escolhida e saber usar corretamente o equipamento empregado para a detecção do ponto final do processo.

Além disso, o emprego de métodos volumétricos também exige diversas outras habilidades técnicas, tais como o preparo e a padronização de soluções e a correta operação dos equipamentos usados nas medidas. Atenção especial deve ser dada ao uso correto dos balões volumétricos, à operação de pipetas e buretas, à secagem e à pesagem de reagentes, às leituras de volumes, à realização de diluições e às transferências quantitativas de líquidos e sólidos. Os conceitos, os procedimentos técnicos e os cuidados laboratoriais já foram discutidos e exemplificados detalhadamente em outras publicações [4, 6-8].

Conceitos, definições e terminologia

Inicialmente, é necessário definir e conceituar muito bem os termos utilizados acima. Em uma análise volumétrica, a quantidade do constituinte de interesse, chamado *titulado*, é determinada por meio de uma reação química entre esta espécie com uma outra substância em solução, de concentração exatamente conhecida, chamada *titulante*.

Geralmente o titulante é uma *solução padrão* ou um *padrão secundário* e o processo pelo qual a solução padrão é introduzida no meio reagente é conhecido como *titulação*. A solução padrão a ser empregada no processo deve ser, preferencialmente, uma substância chamada de *padrão primário*, que tem que apresentar as seguintes características:

1. Ser de fácil obtenção, purificação e secagem
2. Ser fácil de testar e de eliminar eventuais impurezas.
3. Ser estável ao ar sob condições ordinárias, senão por longos períodos, pelo menos durante a pesagem.
4. Possuir grande massa molar [9,10], pois desta forma o erro relativo na sua pesagem será pequeno ou desprezível.

De um modo geral, os titulantes ácidos ou bases mais comuns não são padrões primários e portanto devem ser padronizados antes que possam ser usados em uma análise quantitativa. O procedimento mais usual em uma padronização é titular uma quantidade precisa de um padrão primário, ácido ou básico, contido em um frasco reacional (erlenmeyer), com a solução que se quer padronizar, geralmente contida em uma bureta. Na prática, é muito comum a utilização de hidrogenofalato de potássio (bifalato de potássio) para a padronização de bases (ex.: NaOH) e de carbonato de sódio para a padronização de ácidos (ex.: HCl) [3,6]. A solução padronizada passa a ser um *padrão secundário*.

Tabela 1- Alguns padrões primários comuns em laboratório

Padrão primário	Fórmula química	Massa Molar/g mol ⁻¹
Ácido Oxálico	(COOH) ₂ . 2H ₂ O	126,03
Bifalato de Potássio	KOOC-C ₆ H ₄ -COOH	204,22
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	105,99
TRIS ou THAM(*)	H ₂ N-C(CH ₂ OH) ₃	121,14
Borato de Sódio	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	381,40

(*) O TRIS, *tris* (hidroximetil)aminometano, é também conhecido como THAM.

O ponto onde se dá por encerrado o processo experimental em uma titulação é chamado de *ponto final*, e está diretamente associado ao volume final de titulante adicionado para se considerar finalizada a titulação, também chamado de *volume do ponto final*. Por outro lado, *ponto de equivalência* de uma titulação é uma designação que se dá ao ponto onde, *teoricamente*, a reação se completa totalmente, obedecendo a estequiometria da reação.

É também muito importante considerar que não é qualquer reação que pode ser empregada em uma titulação. Para isso ela deve possuir os seguintes requisitos:

1. Ser extremamente rápida. Após cada adição de titulante a reação deve atingir novamente o

equilíbrio em $t \cong 0$. Caso contrário, o processo de titulação será inconvenientemente lento e a detecção do seu ponto final será difícil e não muito claro.

2. Ser completa no ponto de equivalência do sistema químico. Este critério permite uma localização satisfatória do ponto final do processo.
3. Possuir uma equação química bem definida e que descreva bem o fenômeno. Reações paralelas entre o titulante e o titulado e/ou outras espécies químicas presentes no meio são totalmente indesejáveis e se constituem em grave causa de erro.
4. Permitir o uso de meios satisfatórios para a detecção do ponto final. Qualquer método que se baseie na variação brusca das propriedades físico-químicas do sistema perto do seu ponto de equivalência poderá ser usado para esse fim.

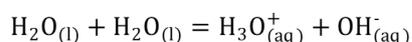
Considerando então que a reação entre titulante e titulado é completa, como saber quando finalizar a determinação? Como já mencionado, existem métodos para o reconhecimento deste ponto, visuais ou instrumentais. O método visual envolve a mudança de cor no meio reacional quando a relação estequiométrica é atingida, porém isto não ocorre naturalmente para a grande maioria das reações entre titulante e titulado. Nestes casos, a detecção visual do ponto final na volumetria de neutralização é feita empregando-se substâncias orgânicas do tipo ácido fraco ou base fraca como composto auxiliar, conhecidos como *indicadores*. Esta substância muda de cor em um intervalo de pH (*intervalo de viragem do indicador*) coincidente com o pH atingido pela mistura reagente quando a estequiometria da reação é atingida.

Isto, teoricamente, permitiria a interrupção da titulação no momento correto e conhecer quantidade de titulante necessária para reagir estequiometricamente com todo o analito contido no frasco de reação (o titulado). Mas, para selecionar um indicador apropriado a ser usado em uma titulação visual ácido-base é necessário que se conheça o pH onde se espera atingir o ponto final da titulação e o intervalo de viragem do indicador, bem como os possíveis os efeitos causados pela diluição mútua que o titulante e o titulado sofrem no decorrer do processo. Sem isso, os erros experimentais podem se tornar impróprios e inviabilizar a medida. Então, como resolver o problema? A única solução é conhecer antecipadamente o comportamento das curvas de titulação.

As curvas de titulação

As curvas de titulação são frequentemente obtidas medindo-se o pH (ou o potencial) da solução titulada, após cada adição do titulante. Elas são preferencialmente construídas com base em dados experimentais porque os cálculos teóricos são mais trabalhosos e, para os casos mais complexos, podem induzir aproximações. Aliás, as aproximações são frequentemente empregadas nos textos didáticos, de todos os níveis [1-3,6].

Para exemplificar e iniciar a discussão a respeito da complexidade encontrada na construção de curvas de titulação teóricas, considere o caso mais simples: a titulação um volume V_a de um ácido forte de concentração C_a mol L^{-1} com um volume V_b de uma base forte de concentração C_b mol L^{-1} . Para ser mais didático, considere especificamente que o ácido forte é o HCl e que a base forte é o NaOH. Note que, rigorosamente, em qualquer ponto da titulação, antes do ponto de equivalência, a única reação química do sistema é



Ou, simplificadamente,



Depois do ponto de equivalência, a diluição é o único fator preponderante no sistema.

De acordo com o enfoque tradicional proposto por Butler [1], esse sistema químico, descrito pela equação química balanceada nas condições de equilíbrio, pode ser matematicamente descrito pela equação da sua constante de equilíbrio

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

pelos balanceamentos de massa (BM)

$$[Cl^-] = \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)}$$

$$[Na^+] = \frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)}$$

e pelo balanceamento de cargas (BC)

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

onde o termo $(V_a + V_b)$ é a correção de volume que se tem que fazer devido à diluição do sistema reacional, provocada a cada adição do titulante. Então, substituindo K_{H_2O} e os balanceamentos de massa no balanceamento de cargas, obtém-se

$$\frac{C_b V_b - C_a V_a}{(V_a + V_b)} = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \cdot [H^+]$$

Esta é a equação geral, exata, da curva de titulação de um ácido forte com uma base forte. Rearranjando, em termos da fração titulada,

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$$

tem-se

$$\phi = 1 + \frac{V_a + V_b}{C_a V_a} \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \cdot [H^+]$$

que é uma equação do segundo grau em $[H^+]$, onde $[H^+]$ está em função de V_b . No ponto de equivalência, tem-se $\phi = 1$, de forma que neste ponto pode-se escrever que

$$C_b V_b = C_a V_a$$

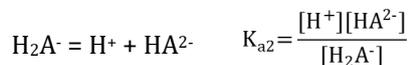
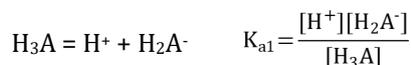
Ora, se para o caso mais simples possível se tem que resolver uma equação quadrática em $[H^+]$, o que esperar para situações mais complexas? De fato, a seguir por esse caminho, verifica-se facilmente que a titulação de um ácido monoprotico fraco com uma base forte gera uma equação cúbica e que, à medida que outros ácidos e bases polifuncionais (poliproticos) ou misturas de ácidos ou de bases são considerados, as equações vão se complicando cada vez mais.

Seguindo por este caminho, das duas uma: ou se propõe ao estudante o uso de software do tipo "equation solver" para a resolução das equações de grau n , ou se aceita fazer aproximações para se obter mais facilmente as curvas de titulação. Para situações mais simples, até que o uso de aproximações pode ser uma saída [2,3], mas para os casos mais complexos este procedimento se tornará um caminho não recomendado.

Felizmente há uma saída. Em uma série de artigos, de Levie [11-15] propõe uma solução, simplesmente trocando as coordenadas do problema. Sua proposta é perguntar qual o volume de titulante a ser adicionado em função do pH e não qual o pH do meio em função do volume de titulante, como propõe Butler [1]. Seguindo este novo procedimento, pode-se resolver as equações usando uma simples calculadora ou, melhor ainda, empregando uma planilha eletrônica. E tudo o que se precisa fazer é considerar o volume do titulante em função da $[H^+]$ (ou do pH).

Para demonstrar a utilidade desta proposta, considere uma situação mais complexa onde um volume V_a de uma solução aquosa de um ácido poliprótico fraco genérico, H_3A , de concentração C_a mol L^{-1} , é titulado com uma solução padronizada de uma base forte MOH, de concentração C_b mol L^{-1} . Os volumes discretos de base adicionados ao ácido durante a titulação serão designados como V_b .

Neste caso, as equações químicas de equilíbrio e suas correspondentes equações matemáticas podem ser escritas, simplificadamente, como:



Durante a titulação, os balanceamentos de massa para o sistema, a qualquer tempo, são dados por

$$[M^+] = \frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)} = Y$$

que resulta em

$$[H_3A^-] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] = \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)} = X$$

Note que o termo $(V_a + V_b)$ é o volume total corrigido após a adição de cada alíquota da base, V_b . Assim, para $V_b = 0$ mL, tem-se no frasco reacional, $[M^+] = 0$ e

$$[H_3A^-] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] = C_a$$

O balanceamento de cargas deve ser escrito como

$$[M^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}]$$

lembrando que os íons $[M^+]$ provêm da adição da solução da base forte MOH.

Por outro lado, a partir da definição de grau de dissociação de uma espécie química em solução aquosa [16,17], se pode definir e calcular os graus de dissociação das espécies fosfato em cada pH da escala e gerar a curva de titulação teórica. Para isso, defina os valores de alfa e use o seguinte raciocínio:

$$\alpha(H_3A) = \alpha_0 = \frac{[H_3A]}{X}$$

$$\alpha(H_2A^-) = \alpha_1 = \frac{[H_2A^-]}{X}$$

$$\alpha(HA^{2-}) = \alpha_2 = \frac{[HA^{2-}]}{X}$$

$$\alpha(A^{3-}) = \alpha_3 = \frac{[A^{3-}]}{X}$$

A partir das equações dos equilíbrios de dissociação, pode-se deixar todas as concentrações iônicas de fosfato em função de $[H_3A]$

$$[H_2A^-] = \frac{K_{a1}[H_3A]}{[H^+]}$$

$$[HA^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[H_3A]}{[H^+]^2}$$

$$[A^{3-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H_3A]}{[H^+]^3}$$

E lembrando que o balanceamento de massa do sistema químico pode ser escrito em função dos parâmetros alfa [17],

$$\sum_{n=0}^3 \alpha_n = 1$$

Então

$$\frac{[H_3A]}{X} + \frac{[H_2A^-]}{X} + \frac{[HA^{2-}]}{X} + \frac{[A^{3-}]}{X} = 1$$

Rearranjando a equação acima para colocá-la em função de H_3A :

$$\frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)} = X = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H_3A]}{[H^+]^3} + \frac{K_{a1}K_{a2}[H_3A]}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}[H_3A]}{[H^+]} + [H_3A]$$

Como já visto anteriormente [17], dividindo-se ambos os lados por $[H_3A]$ e rearranjando obtém-se

$$\alpha(H_3A) = \alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = \frac{[H^+]^3}{D}$$

Repetindo o raciocínio e procedendo-se da mesma forma, explicitando individualmente $[H_2A^-]$, $[HA^{2-}]$ e $[A^{3-}]$, um de cada vez, três outras equações são obtidas

$$\alpha(H_2A^-) = \alpha_1 = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{D}$$

$$\alpha(HA^{2-}) = \alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]}{D}$$

$$\alpha(A^{3-}) = \alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{D}$$

onde $D = [H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}$.

Usando as equações que definem alfa em cada caso, fazendo-se todas as substituições possíveis na equação do balanceamento de cargas e considerando os efeitos da diluição, chega-se a:

$$\frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)} + [H^+] = [OH^-] + \alpha_1 \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)} + 2\alpha_2 \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)} + 3\alpha_3 \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)}$$

válida para qualquer ponto da titulação. Trabalhando-se apropriadamente a equação acima,

$$\frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)} + [H^+] = [OH^-] + \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)} (\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3)$$

$$\frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)} - \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)} (\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3) = [OH^-] - [H^+]$$

$$C_b V_b - C_a V_a (\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3) = (V_a + V_b) ([OH^-] - [H^+])$$

chega-se finalmente na equação proposta por de Levie [11-15]:

$$V_b (C_b - [OH^-] + [H^+]) = V_a (C_a \alpha_1 + 2C_a \alpha_2 + 3C_a \alpha_3) + [OH^-] - [H^+]$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{(C_a \alpha_1 + 2C_a \alpha_2 + 3C_a \alpha_3) + [OH^-] - [H^+]}{(C_b - [OH^-] + [H^+])}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{F_a C_a - \Delta}{C_b + \Delta}$$

onde

$$F_a = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 = \frac{K_{a1}[H^+]^2 + 2K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

e

$$\Delta = [H^+] - \left(\frac{K_{H2O}}{[H^+]} \right)$$

A função F_a é chamada de Função de Dissociação do Ácido. Considerando ainda que, por definição, a fração titulada pode ser escrita como

$$\phi = \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$$

então

$$\phi = \left(\frac{C_a}{C_b} \right) \left(\frac{F_a C_a - \Delta}{C_b + \Delta} \right)$$

Rearranjando a forma de escrever a equação e considerando a situação particular onde $C_a = C_b$, tem-se que

$$\phi = \frac{F_a - \frac{[H^+] - (K_{H2O}/[H^+])}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - (K_{H2O}/[H^+])}{C_b}}$$

onde, no caso da titulação do ácido fraco com uma base forte, $F_b = 1$. Colocando-se todos os doze fatores indicados no quadro apresentado a seguir, em ordem, em uma linha de uma planilha, pode-se calcular Φ ou, se desejar, V_b , em cada pH escolhido.

1-pH	2-H	3-D	4- α_0	5- α_1	6- α_2
7- α_3	8-Fa	9- Δ	10- Δ/C_a	11- Δ/C_b	12- Φ

Observe que o primeiro valor da faixa de pH útil será determinada pelo pH inicial do titulado. Abaixo deste pH serão obtidos valores negativos de Φ (ou de V_b). Em valores de pH muito altos, também poderão obtidos valores incongruentes de Φ , porque o pH da mistura reacional não poderá atingir o pH do titulante. O leitor deve estar atento a estes fatos, antes de construir o gráfico.

Como exemplo, foram realizados os cálculos para a construção de um gráfico para expressar a titulação de 25,00 ml de uma solução de ácido fosfórico de concentração 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH de mesma concentração, mostrado na Figura 1. Note a impossibilidade de se atingir valores de pH ≥ 13 , uma vez que a solução de titulante tem este valor de pH, antes da reação de neutralização e da diluição que sofre no frasco de reação.

Como o ácido fosfórico possui três constantes de dissociação, seriam esperados três pontos de equivalência. Mas, pelo gráfico, notam-se explicitamente apenas dois, um em $\Phi = 1,00$ e outro em $\Phi = 2,00$. Observe também a existência de efeitos de tamponamento nas regiões anteriores aos dois pontos de equivalência, de modo que as variações de pH não são tão pronunciadas como as que são observadas em uma titulação ácido forte-base forte.

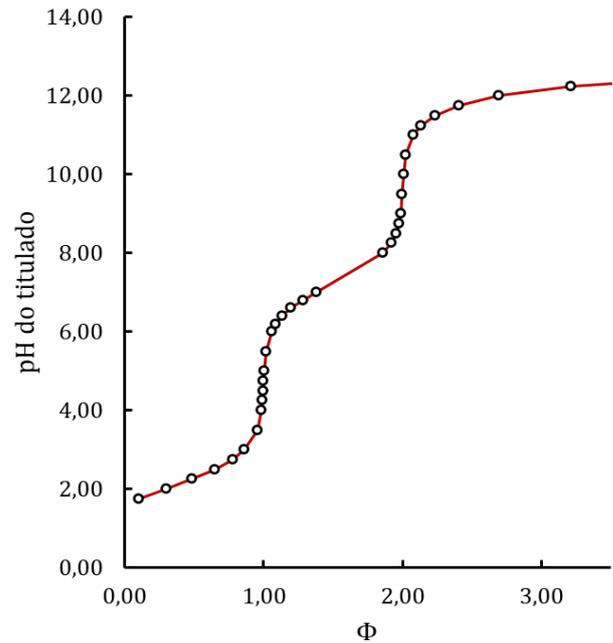
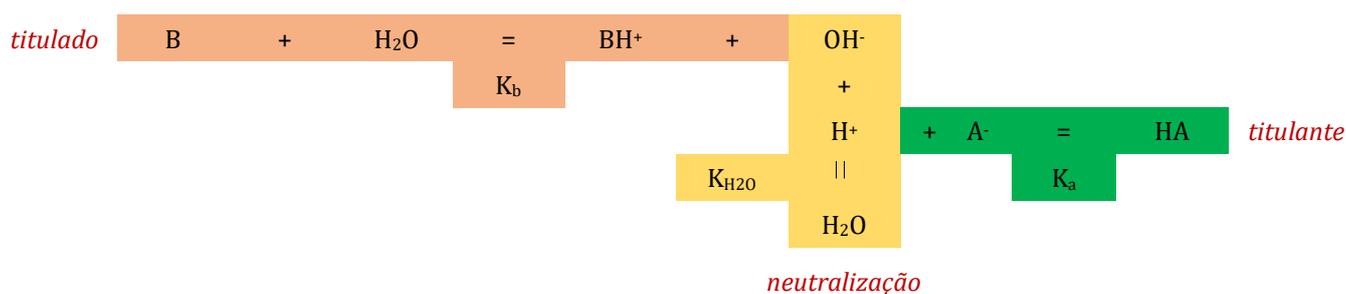


Figura 1. Curva teórica obtida para a titulação de 25,00 ml de uma solução de ácido fosfórico 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH de mesma concentração. As constantes de equilíbrio foram obtidas da Tabela 1 da referência [16]. Os cálculos foram executados usando a faixa de pH entre 1,75 e 12,50.

O primeiro pode ser observado em pH ao redor 4,50 e o

segundo, de maior interesse analítico, ocorre em pH ao redor de 9,50. Seria esperado um terceiro ponto de ao redor de pH ≥ 12 mas como a terceira constante de dissociação do ácido fosfórico (K_{a3}) é muito pequena, comparável à K_{H_2O} , este P.E. não possui interesse analítico. Observe este efeito nem dá para ser notado no gráfico mostrado na Figura 1.

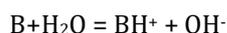
Seguindo o mesmo raciocínio, é possível deduzir as equações para representar as curvas de titulação de neutralização em qualquer situação, desde o caso mais simples de uma titulação ácido forte-base forte, até para os casos mais complexos, envolvendo a titulação de qualquer ácido (ou mistura de ácidos) com qualquer base (ou mistura de bases). Isso pode incluir também os indicadores ácido-base que são essencialmente ácidos orgânicos fracos ou bases orgânicas fracas. Generalizando, para os casos de titulações de ácidos com bases [11-15], pode-se escrever



$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$$

1. Inicialmente, quando $V_a = 0$ mL, tem-se:

a) No frasco de titulação:



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$[B] + [BH^+] = \frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)} = C_b$$

b) Na bureta

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

$$[A^-] + [HA] = \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)} = C_a$$

2. Durante o processo de titulação:

Balanceamentos de Massa:

Titulado:

$$[B] + [BH^+] = \frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)}$$

Titulante:

$$[A^-] + [HA] = \frac{C_a V_a}{(V_a + V_b)}$$

No frasco de reação, a qualquer tempo, pode-se escrever o Balanceamento de Carga:

$$[H^+] + [BH^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Considerando então a situação do titulado e de seu respectivo Balanceamento de Massa:

$$[B] + [BH^+] = \frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)} = X$$

Obtendo-se [B] da equação da constante de dissociação e substituindo,

$$\frac{[BH^+][OH^-]}{K_b} + [BH^+] = \frac{C_b V_b}{(V_a + V_b)} = X$$

Dividindo-se ambos os lados por $[BH^+]$ e rearranjando,

$$\alpha_{(BH^+)} = \frac{K_b}{[OH^-] + K_b} = \frac{K_b [H^+]}{K_{H_2O} + K_b [H^+]}$$

Sabendo-se que

$$\alpha_{(BH^+)} = \frac{[BH^+]}{X}$$

Então:

$$[\text{BH}^+] = \frac{C_b V_b \alpha_{(\text{BH}^+)}}{(V_a + V_b)}$$

Fazendo-se um raciocínio semelhante para a situação do titulado, chega-se a:

$$[\text{A}^-] = \frac{C_a V_a \alpha_{(\text{A}^-)}}{(V_a + V_b)}$$

Substituindo-se as equações de $[\text{BH}^+]$ e $[\text{A}^-]$ na equação do Balanceamento de Carga do sistema:

$$[\text{H}^+] + \frac{C_b V_b \alpha_{(\text{BH}^+)}}{(V_a + V_b)} = \frac{C_a V_a \alpha_{(\text{A}^-)}}{(V_a + V_b)} + [\text{OH}^-]$$

Rearranjando e expandindo:

$$V_a [\text{H}^+] - V_a [\text{OH}^-] - C_a V_a \alpha_{(\text{A}^-)} = V_b [\text{OH}^-] - V_b [\text{H}^+] + C_b V_b \alpha_{(\text{BH}^+)}$$

$$C_a V_a \alpha_{(\text{A}^-)} - C_b V_b \alpha_{(\text{BH}^+)} = V_a [\text{H}^+] - V_a [\text{OH}^-] + V_b [\text{H}^+] - V_b [\text{OH}^-]$$

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{C_b \alpha_{(\text{BH}^+)} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_a \alpha_{(\text{A}^-)} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{F_b C_b + \Delta}{F_a C_a - \Delta}$$

Considerando ainda que, por definição, a fração titulada para a titulação de uma base com um ácido pode ser escrita como

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_b V_b}$$

então

$$\phi = \left(\frac{C_a}{C_b} \right) \left(\frac{F_b C_b + \Delta}{F_a C_a - \Delta} \right)$$

Rearranjando a forma de escrever a equação e considerando a situação particular onde $C_a = C_b$, tem-se que

$$\phi = \frac{F_b - \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_b}}{F_a + \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_a}}$$

onde

$$\Delta = [\text{H}^+] - \left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \right)$$

e

$$F_b = \alpha_{(\text{BH}^+)} \quad \text{e} \quad F_b = \alpha_{(\text{A}^-)}$$

Apesar de não usual, a título de exercício para a fixação dos conceitos, sugere-se que o leitor use as equações deduzidas acima em uma planilha e obtenha a curva de titulação para o caso da titulação de um volume de 25,00 mL de uma solução de amônia 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de ácido acético de mesma concentração.

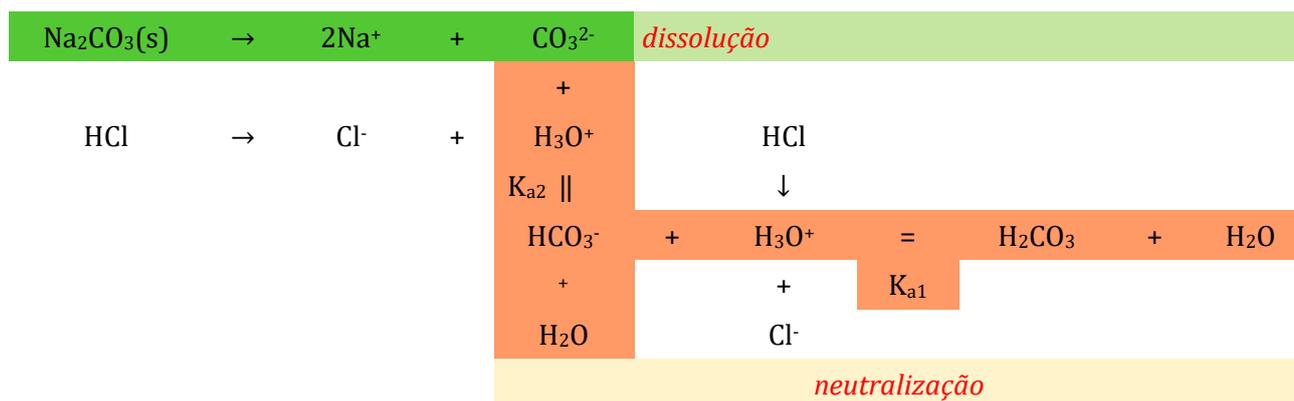
Do exposto, generalizando, para titulações de bases com ácidos, as deduções mostrarão que os numeradores e denominadores das equações se apresentarão invertidos, se comparados os das equações deduzidas para as titulações de bases com ácido [11-15], ou seja:

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{\sum F_b C_b + \Delta}{\sum F_a C_a - \Delta}$$

Sais com características alcalinas também podem ser titulados com um ácido e sais com características ácidas podem ser titulados com uma base. Em qualquer situação, o formalismo é o mesmo visto nos exemplos anteriores.

Um procedimento muito comum em laboratório é a padronização de uma solução de ácido clorídrico usando carbonato de sódio como padrão primário [3,6]. Isto será usado para ilustrar a situação onde um sal é titulado com um ácido.

Para facilitar o entendimento, considere a titulação de um volume V_s de uma solução padrão do sal Na_2CO_3 de concentração C_s mol L⁻¹ com uma solução do ácido HCl de concentração C_a mol L⁻¹, conforme o esquema abaixo:



Escrevendo mais simplificadamente, em qualquer circunstância, o sistema carbonato/bicarbonato/ácido carbônico aquoso apresentará os seguintes equilíbrios:



Assim, em qualquer ponto da titulação, os balanceamentos de massa podem ser escritos como:

$$[\text{Na}^+] = \frac{2C_s V_s}{(V_a + V_s)} = 2X$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a}{(V_a + V_s)} = Y$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_s V_s}{(V_a + V_s)} = X$$

Pela definição de grau de dissociação:

$$\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) = \alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{X}$$

$$\alpha(\text{HCO}_3^-) = \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{X}$$

$$\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{X}$$

onde o balanceamento de massa também pode ser escrito como em função dos parâmetros alfa,

$$\sum_{n=0}^2 \alpha_n = 1$$

Utilizando o raciocínio discutido anteriormente e explicitando $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, o balanceamento de massa das espécies carbonato pode ser escrito como:

$$\frac{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}} [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{\text{a1}} [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} + [\text{H}_2\text{CO}_3] = X$$

Dividindo-se ambos os lados por $[\text{H}_2\text{CO}_3]$:

$$\frac{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{\text{a1}}}{[\text{H}^+]} + 1 = \frac{X}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{1}{\alpha_0}$$

Disso resulta que

$$\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) = \alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{D}$$

Deixando $[\text{HCO}_3^-]$ em evidência se obtém:

$$\alpha([\text{HCO}_3^-]) = \alpha_1 = \frac{K_{\text{a1}}[\text{H}^+]}{D}$$

e, da mesma forma, explicitando $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \alpha_2 = \frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}{D}$$

onde $D = [\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}$.

Durante a titulação, em qualquer ponto, o balanceamento de cargas do sistema é

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Levando-se em conta os balanceamentos de massa e fazendo-se as substituições pertinentes pode-se escrever:

$$[\text{H}^+] + \frac{2C_s V_s}{(V_a + V_s)} = \alpha_1 \frac{C_s V_s}{(V_a + V_s)} + 2\alpha_2 \frac{C_s V_s}{(V_a + V_s)} + [\text{OH}^-] + \frac{C_a V_a}{(V_a + V_s)}$$

Rearranjando

$$\frac{(V_a + V_s)[\text{H}^+] + 2C_s V_s}{(V_a + V_s)} = \frac{\alpha_1 C_s V_s + 2\alpha_2 C_s V_s + (V_a + V_s)[\text{OH}^-] + C_a V_a}{(V_a + V_s)}$$

Eliminando os denominadores, rearranjando e reagrupando, obtém-se

$$V_a([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - C_a) = V_s([\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - 2C_s + \alpha_1 C_s + 2\alpha_2 C_s)$$

$$\frac{V_a}{V_s} = \frac{C_s(\alpha_1 + 2\alpha_2 - 2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - C_a}$$

Multiplicando o numerador e o denominador por (-1)

$$\frac{V_a}{V_s} = \frac{C_s(2 - \alpha_1 - 2\alpha_2) - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]} = \frac{F_s C_s + \Delta}{C_a - \Delta} = \frac{F_s + \frac{\Delta}{C_s}}{1 - \frac{\Delta}{C_a}}$$

onde

$$F_s = (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2)$$

Para deixar a função de dissociação do sal carbonato de sódio no mesmo formato descrito por de Levie [11-15] e mostrado na Tabela 2, basta considerar o balanceamento de massa das espécies carbonato, descrito como

$$\sum_{n=0}^2 \alpha_n = 1$$

Logo:

$$F_s = (2 - \alpha_1 - 2\alpha_0) = (2 - \alpha_1 - 2(1 - \alpha_1 - \alpha_2)) = (\alpha_1 - 2\alpha_2)$$

$$\phi = \left(\frac{C_a}{C_s}\right) \left(\frac{F_s C_s + \Delta}{C_a - \Delta}\right)$$

ou seja:

$$F_s = 2\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) + \alpha(\text{HCO}_3^-)$$

como indicado na Tabela 2 abaixo.

Considerando ainda que, por definição, a fração titulada para a titulação de um sal de características alcalinas com um ácido forte pode ser escrita como

$$\phi = \frac{C_a V_a}{C_s V_s}$$

Então, para este caso:

Rearranjando a forma de escrever a equação e considerando a situação particular onde $C_a = C_s$, tem-se que

$$\phi = \frac{F_s - \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_s}}{1 + \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_a}}$$

onde

$$\Delta = [\text{H}^+] \cdot \left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}\right)$$

Tabela 2. Equações das Funções de Dissociação para alguns ácidos, bases e sais frequentemente usados em titulações de neutralização. Outros exemplos podem ser encontrados na literatura [12].

Ácido, Base ou Sal	Fa ou Fb
Ácido Clorídrico	$F_a = \alpha(\text{Cl}^-) = 1$
Hidróxido de Sódio	$F_b = \alpha(\text{Na}^+) = 1$
Ácido Acético (HAc)	$F_a = \alpha(\text{Ac}^-) = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$
Amônia (NH ₃)	$F_b = \alpha(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$
Ácido Oxálico (H ₂ Ox)	$F_a = \alpha(\text{HOx}^-) + \alpha(\text{Ox}^{2-}) = \frac{[\text{H}^+]K_{a1} + 2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$
Íon Carbonato, (CO ₃ ²⁻)	$F_s = 2\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) + \alpha(\text{HCO}_3^-) = \frac{2[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$
Íon Fosfato (PO ₄ ³⁻)	$F_s = 3\alpha(\text{H}_3\text{PO}_4) + 2\alpha(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \alpha(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{3[\text{H}^+]^3 + 2[\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+]K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+]K_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$

Como exercício, o leitor pode deduzir as equações das Funções de Dissociação (F) mostradas na Tabela 2 e construir os respectivos gráficos das curvas teóricas de titulação, a partir dos cálculos executados com uma planilha eletrônica.

Para ilustrar, serão mostradas algumas curvas de titulação teóricas, obtidas aplicando-se as equações deduzidas à uma planilha.

Exemplo 1. Titulação de um ácido forte (HCl) com uma base forte (NaOH). Ver Figura 2.

Equação:
$$\phi = \frac{1 - \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_a}}{1 + \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_b}}$$

Exemplo 2. Titulação de um ácido monoprótico fraco (ácido acético) com uma base forte (NaOH). Ver Figura 3.

Equação:
$$\phi = \frac{F_a - \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_a}}{1 + \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_b}}$$

Onde
$$F_a = \alpha(\text{Ac}^-) = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

Note que a variação do pH é menos acentuada antes do ponto de equivalência por causa do efeito tampão (ácido acético/íon acetato) que ocorre nesta região.

Exemplo 3. Titulação de um ácido diprótico fraco (ácido oxálico) com uma base forte (NaOH). Ver Figura 4.

$$\text{Equação: } \phi = \frac{F_a - \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_a}}{1 + \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_b}}$$

$$\text{Onde } F_a = \alpha(\text{HOx}^-) + \alpha(\text{Ox}^{2-}) = \frac{[\text{H}^+]K_{a1} + 2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

Observe duas regiões de tamponamento bem visíveis na região de pH entre 2 e 5, onde se também se observa o primeiro ponto de equivalência teórico ($\Phi=1,00$). O segundo ponto de equivalência teórico ($\Phi=2,00$) ocorre em pH alcalino e está localizado em $8,00 < \text{pH} < 10,00$, uma vez que a sua segunda constante de dissociação é bem similar à do ácido acético, da ordem de 10^{-5} .

Exemplo 4. Titulação de um sal de características alcalinas (Na_2CO_3) com um ácido forte (HCl). Procedimento empregado para a padronização de uma solução de HCl, onde o sal carbonato de sódio é usado como padrão primário. Usando a equação já deduzida anteriormente, Ver Figura 5.

$$\text{Equação: } \phi = \frac{F_s - \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_s}}{1 + \frac{[\text{H}^+] - (K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+])}{C_a}}$$

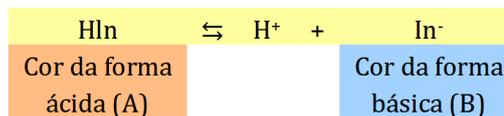
$$\text{Onde } F_b = \alpha(\text{HCO}_3^-) + 2\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}^+]K_{a1} + 2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

Neste caso verificam-se claramente a presença de dois pontos de equivalência teóricos ($\Phi=1,00$ e $\Phi=2,00$). Observe que o primeiro ponto de equivalência teórico ocorre entre duas regiões fortemente tamponadas, o que dificulta a observação visual do primeiro ponto final. De fato, apenas o segundo ponto final tem interesse analítico quando a técnica visual é empregada. Ele observado ao redor de $\text{pH} \sim 3,50$.

Os fundamentos para o uso dos indicadores visuais

Uma das maneiras usadas para se detectar o ponto final de titulações baseia-se no uso da variação de cor de algumas substâncias chamadas indicadores. No caso particular das titulações ácido-base, os indicadores são ácidos ou bases orgânicas fracos que apresentam colorações diferentes, dependendo da forma que se encontram em solução (forma ácida ou forma básica).

O conceito de ácido e base aqui utilizado é o de Brønsted [18]. Designa-se como HIn a forma ácida e como In⁻ a forma básica de um indicador. Em uma solução aquosa tem-se então o seguinte equilíbrio:



cuja constante de dissociação é dada pela equação:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Como K_{In} é uma constante, observa-se que a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica depende basicamente do valor da concentração hidrogeniônica, pois

$$\frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{\text{Forma com a cor básica (B)}}{\text{Forma com a cor ácida (A)}}$$

Suponha que a cor da forma ácida seja vermelha e a cor da forma básica, amarela. Na prática, quando a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica for 10 (ou maior que 10), verifica-se que a cor ácida predomina em solução, como se todo o indicador estivesse na forma ácida. Assim, no limite, quando

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10$$

Então

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{In}}} = 10$$

e, portanto, $\text{pH} = \text{pK} - 1$

Por outro lado, quando a relação entre as concentrações da forma básica e forma ácida for igual a 10 (ou maior que 10), observa-se a predominância da cor básica, como se todo o indicador estivesse nesta forma, de forma que:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 10$$

$$\frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+]} = 10$$

logo, como consequência, $\text{pH} = \text{pK} + 1$.

Resumindo: quando $\text{pH} \leq \text{pK} - 1$, a cor predominante em solução será a da forma ácida do indicador e quando $\text{pH} \geq \text{pK} + 1$, a cor observada será a da forma básica. No intervalo entre esses valores, observam-se cores intermediárias. Por esta razão o intervalo de pH que vai de ($\text{pK} - 1$) a ($\text{pK} + 1$) é chamado de intervalo de viragem do indicador e é representado por:

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

Na realidade, os limites do intervalo de pH de viragem dos indicadores não são descritos com rigor pela equação $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$, pois dependem do indicador e do próprio observador. Entretanto, os limites indicados por ela são considerados uma boa aproximação do que

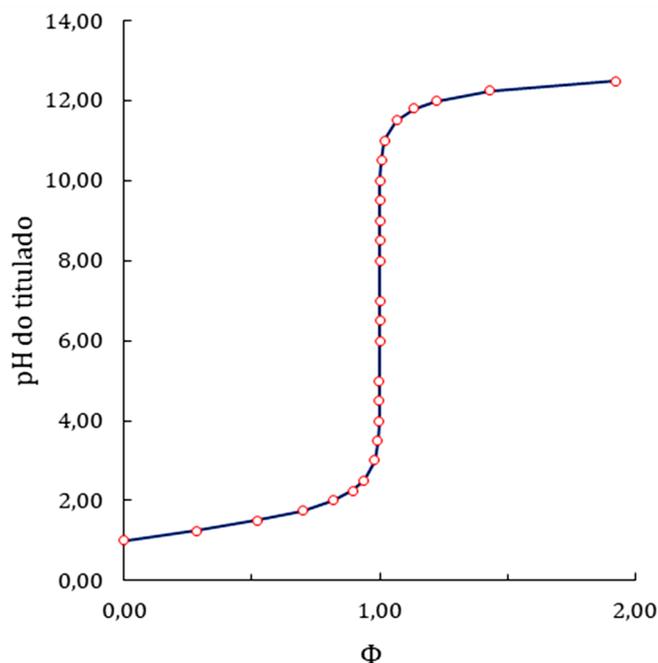


Figura 2. Curva teórica obtida para a titulação de 25,00 ml de uma solução de ácido clorídrico 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH de mesma concentração. Os cálculos foram executados usando a faixa de pH entre 1,00 e 12,50. O ponto de equivalência teórico ocorre em pH 7,00.

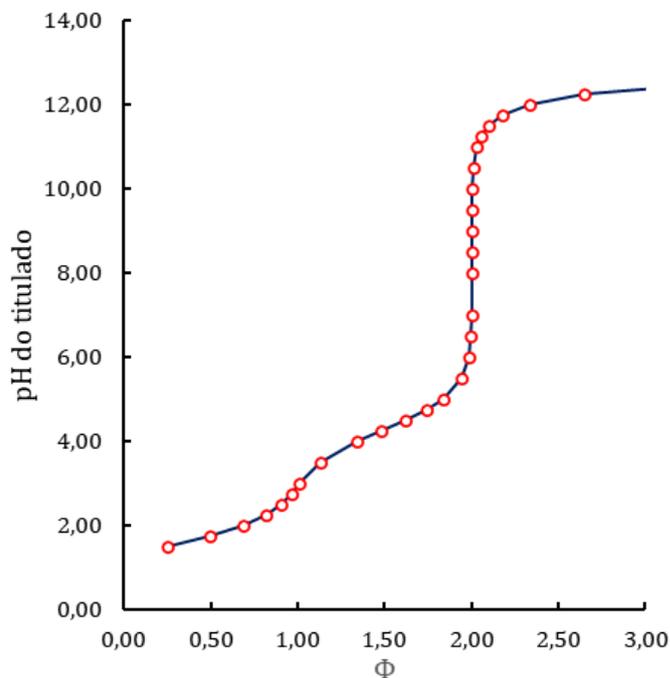


Figura 4. Curva teórica obtida para a titulação de 25,00 ml de uma solução de ácido oxálico 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH de mesma concentração. As constantes de equilíbrio foram obtidas da Tabela 1 da referência [16]. Os cálculos foram executados usando a faixa de pH entre 1,50 e 12,50

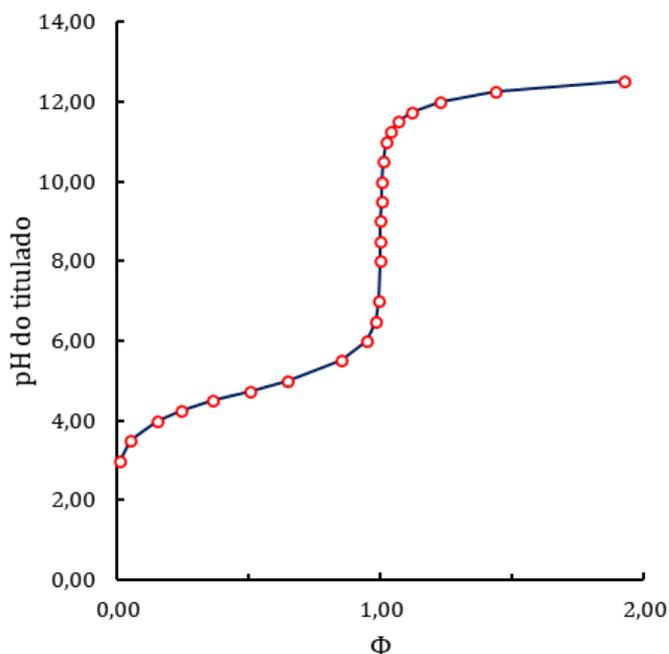


Figura 3. Curva teórica obtida para a titulação de 25,00 ml de uma solução de ácido acético 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH de mesma concentração. As constantes de equilíbrio foram obtidas da Tabela 1 da referência [16]. Os cálculos foram executados usando a faixa de pH entre 3,00 e 12,50. O ponto de equivalência teórico ocorre em pH alcalino e está localizado em 8,00 < pH < 10,00.

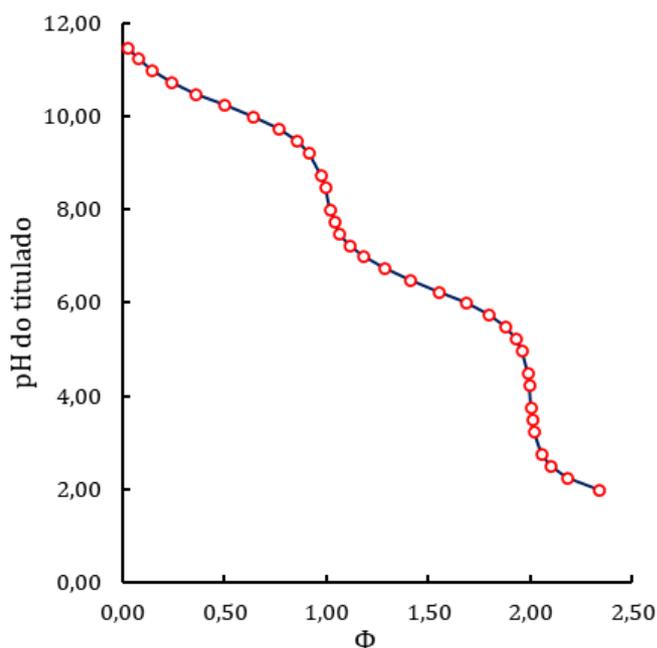


Figura 5. Curva teórica obtida para a titulação de 25,00 ml de uma solução de carbonato de sódio 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de HCl de mesma concentração. As constantes de equilíbrio foram obtidas da Tabela 1 da referência [16]. Os cálculos foram executados usando a faixa de pH entre 2,00 e 11,50.

realmente ocorre. Os valores de pK e os intervalos de pH de viragem para alguns indicadores ácido-base são mostrados Tabela 3, abaixo.

Tabela 3 – A identificação visual do ponto final de uma titulação: a faixa de viragem de alguns indicadores ácido-base e suas características principais [19,20].

Indicador	Transição de Cor	Faixa de Viragem / pH	pK _{In}
Alaranjado de Metila	vermelho-amarelo	3,1 - 4,4	3,5
Azul de Bromofenol	amarelo-azul	3,0 - 4,6	3,8
Verde de Bromocresol	amarelo-azul	3,8 - 5,4	4,7
Vermelho de Metila	vermelho-amarelo	4,4 - 6,2	5,0
Azul de Bromotimol	amarelo-azul	6,0 - 7,6	7,1
Vermelho de Cresol	vermelho-amarelo	1,2 - 2,8	-x-
	amarelo-vermelho	7,2 - 8,8	8,1
Fenolftaleína	incolor-rosa	8,0 - 10,0	9,3
Timolftaleína	incolor-azul	9,4 - 10,6	9,9

Informações adicionais sobre alguns indicadores ácido-base

Transição da Fenolftaleína

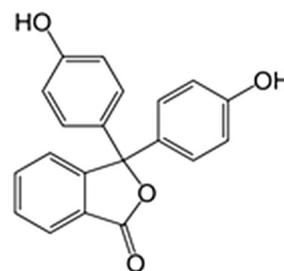
Δ pH: 8,0 a 10,0

Incolor-Rosa

(pH = 8,0)-(pH = 10,0)



Na foto, a tonalidade da cor rosa a ser observada no ponto final é a apontada pela seta.

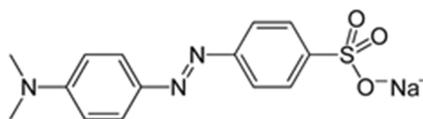


Transição do Alaranjado de Metila

Δ pH: 3,1 a 4,4

Vermelho-Amarelo

(pH = 3,1)- (pH = 4,4)

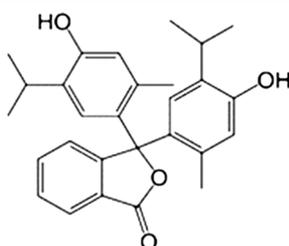


Transição da Timolftaleína

Δ pH: 9,4 a 10,6

Incolor-Azul

(pH = 9,4)- (pH = 10,6)

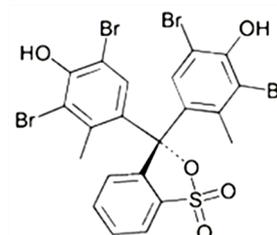


Transição do Verde de Bromocresol

Δ pH: 3,8 a 5,4

amarelo-Azul

(pH = 3,8)- (pH = 5,4)



A escolha do indicador

Uma das causas de erro no uso dos indicadores é o fato da viragem ser gradual e se dar em um certo intervalo de pH. Quanto mais a curva de titulação se afastar da perpendicularidade ao redor do ponto de equivalência, mais gradual será a mudança de cor do indicador. Nestes casos, mesmo que se use o indicador adequado, aparece um erro indeterminado devido a dificuldade em se decidir quando exatamente a viragem ocorre.

Outra causa de erro é o fato da mudança de cor do indicador ocorrer em um pH diferente do pH do ponto de equivalência, fazendo com que o volume do titulante no ponto final seja diferente do volume do titulante no ponto de equivalência da titulação. Isso resulta no chamado erro de titulação, que é um erro determinado e pode ser calculado pela equação.

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

em que V_{PF} representa o volume do titulante no ponto final e V_{PE} o volume do titulante no ponto de equivalência da titulação.

Na prática procura-se escolher um indicador que cause o menor erro de titulação possível, mas não é preciso fazer com que o ponto final coincida exatamente com o ponto de equivalência. No caso da titulação de um ácido forte com uma base forte esta coincidência existiria se o ponto final da titulação ocorresse em pH 7,0. Quando se observa num mesmo gráfico a curva de titulação e o intervalo de viragem de um dado indicador, é possível decidir se o mesmo é ou não adequado para esta titulação.

Para fins de ilustração, na Figura 6, observe o intervalo de pH de viragem do alaranjado de metila e da fenolftaleína em uma curva de titulação de 50,00 mL de HCl 0,1000 mol L⁻¹ com NaOH 0,1000 mol L⁻¹ e compare com uma curva de titulação de 50,00 mL de ácido acético com NaOH com concentrações idênticas.

Note que para a titulação envolvendo ácido forte base forte é possível utilizar como indicador, tanto a fenolftaleína como o alaranjado de metila. Mas o indicador preferido é a fenolftaleína porque induz um menor erro de titulação. Por outro lado, na titulação do ácido acético, somente a fenolftaleína deve ser utilizada como indicador. A presença do efeito tamponante antes do Ponto de Equivalência não permite o uso do alaranjado de metila, porque o erro de titulação seria proibitivo.

Na teoria tudo parece muito simples, mas na prática muitos outros detalhes devem ser considerados, exigindo do experimentador uma variedade de outros conhecimentos, sem os quais os seus objetivos não serão atingidos. Para complementação, sugere-se leitura de outros textos didáticos, tais como os mencionados nas referências [2-3,5-6].

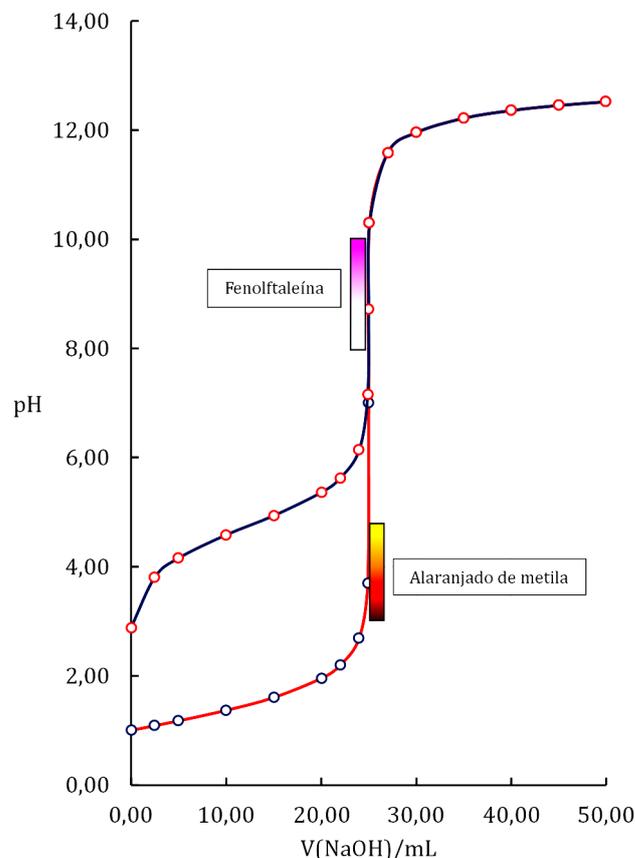


Figura 6. Curvas experimentais obtidas para a titulação de 50,00 mL de HCl 0,1000 mol L⁻¹ com NaOH 0,1000 mol L⁻¹ e de 50,00 mL de ácido acético com NaOH de mesma concentração.

Referências

- [1] - **Butler JN.** Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., 1964.
- [2] - **Harvey D.** Titrimetric Methods of Analysis, IN: Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill, p.273-367, 2000.
- [3] - **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.
- [4] - **Andrade JC de, César J.** Análise Volumétrica: Técnica Básica de Uso Multidisciplinar, IN: Ensino à distância: Material Instrucional de Química Geral Experimental para a Universidade Aberta do Brasil, 2009, p.87. ISBN 978-85-85783-20-4. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/omp/index.php/ebooks/catalog/book/978-85-85783-20-4>
- [5] - **Terra J, Rossi, AV.** Sobre o Desenvolvimento da Análise Volumétrica e Algumas Aplicações Atuais, Quim. Nova, 2005, 28: 166-171.
- [6] - **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC. Editora Guanabara Koogan, 5ª ed. 1992, 711 pp.

- [7] - **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: Procedimentos Básicos em Laboratórios de Análise. Revista Chemkeys [Online], 2011, n.7, 21 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9831>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i7.9831
- [8] - **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: Os Instrumentos Básicos de Laboratório. Revista Chemkeys [Online], 2011, n.11, 14 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9832>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i7.9832
- [9] - **Andrade JC de, Custódio R**. Quantidade de Matéria e Concentração. Revista. Chemkeys [Online], 2000, n.3, 03 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9648>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i3.9648
- [10] - **César J, Andrade JC de**. Determinação da Massa Molar de um Metal, Revista Chemkeys [Online], 2006, n.4, 28 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9617>
doi: 1020396/chemkeys.v0i4.9617
- [11]- **de Levie R**. Explicit Expressions of the General Form of the Titration Curve in Terms of Concentration, J. Chem. Educ., 1993; 70: 209-217.
- [12]- **de Levie R**. Titration vs. Tradition, Chem. Educator, 1996, 1: 1-18.
- [13]- **de Levie R**. Linear Graphs for Understanding Acid-Base Titrations, Chem. Educator 2001, 6: 210-216.
- [14]- **de Levie R**. The Formalism of Titration Theory, Chem. Educator 2001, 6: 272-276
- [15]- **de Levie R, Frison G, Calatroni A**. Solving pH Problems on a Spreadsheet, Chem. Educator 2003, 8: 298-302
- [16]- **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: O Comportamento Ácido-Base em Solução Aquosa, Revista Chemkeys [Online], v.1, e019001, 2019, 09 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9847>
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9847
- [17]- **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: Representações Gráficas dos Equilíbrios Iônicos. Revista Chemkeys [Online], v.1, e019002, 2019, 10 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/10014>
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.10014
- [18]- **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: Os Conceitos ácido-base e a escala de pH. Revista Chemkeys [Online], 2010, n.1, 6pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9642>.
doi: 10.20396/chemkeys.v0i1.9642
- [19]- As faixa de viragem de indicadores de pH. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Indicador_de_pH

Outras referências didáticas

da Silva EO. Explorando as bases matemáticas da volumetria, Química Nova na Escola, 2001, 13: 13-17.

Pardue HL, Odeh IN, Tesfai TM. Unified Approximations: A New Approach for Monoprotic Weak Acid-Base Equilibria, J. Chem. Educ., 2004, 81: 1367-1375.

de Souza DC, Couto AB, Neves EA. The Effect of Structure on the Behavior of Polyprotic Weak Acids in Alkali-metric Titrations, Chem. Educator 2005, 10: 200-203.

Tutoriais – titulação

<https://www.usetute.com.au/titrstand.html>. Acessado em 18 de maio de 2020.