

## EQUILÍBRIO ÁCIDO - BASE

### METAS

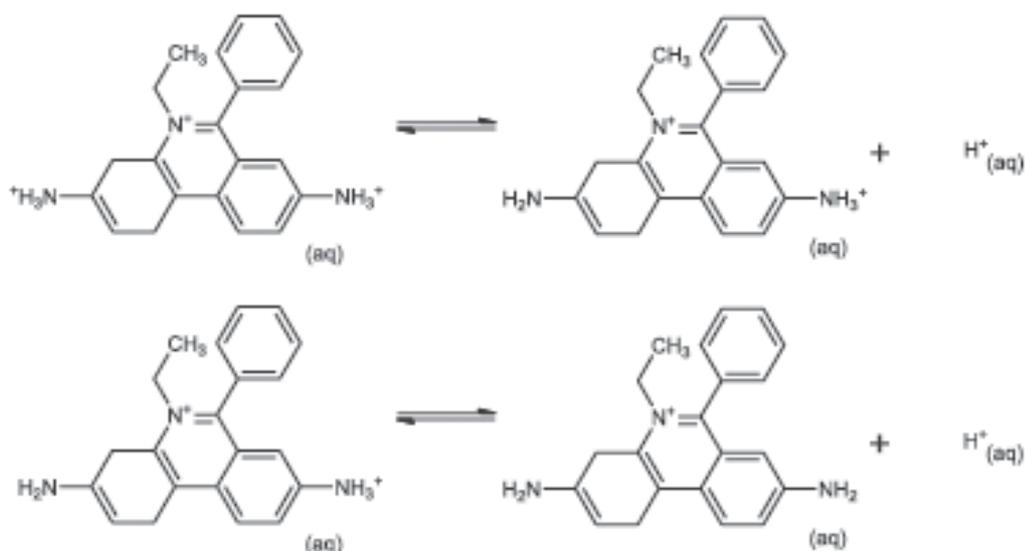
Apresentar as teorias ácido-base;  
apresentar o processo de auto-ionização da água;  
apresentar o cálculo para determinação do pH;  
apresentar o equilíbrio ácido-base poliprótico.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
entender as teorias ácido-base;  
compreender a auto-ionização da água e a escala de pH;  
identificar ácidos e bases de acordo com a sua força;  
determinar o pH de ácidos e bases;  
entender a formação da solução tampão e calcular seu pH.

### PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de equilíbrio químico.



**Figura 1.** Equilíbrios ácido-base de Bronsted-Lowry do sistema Etídeo (CAS 1239-45-8)

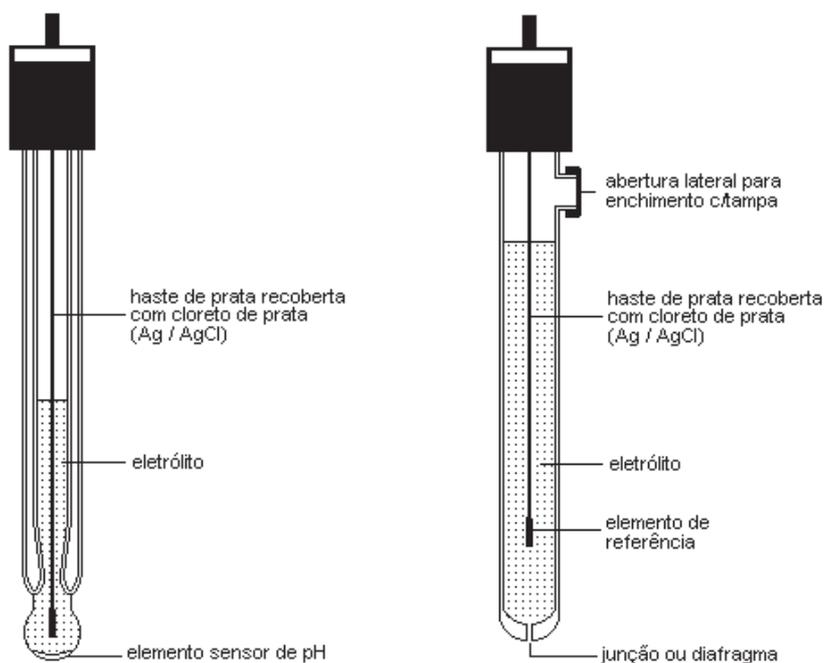
A figura apresenta os equilíbrios ácido-base de Bronsted do brometo de etídeo (EtBr). Este composto é derivado da fenantridina e é bastante utilizado em laboratórios de biologia molecular para corar ácidos nucleicos (Fonte: <http://www.scielo.br>).

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado o conceito de equilíbrio químico, descrito a constante de equilíbrio e postulada a lei de ações das massas. Ainda foram definidos equilíbrio químico do ponto de vista cinético e termodinâmico e descritos o princípio de L<sup>e</sup> Châtelier e os fatores que afetam o equilíbrio químico. Por fim, foram definidos eletrólitos, atividade e coeficiente de atividade.

Ácidos e bases são importantes em inúmeros processos químicos que ocorrem ao nosso redor, desde industriais até biológicos e, desde reações no laboratório até aquelas em nosso ambiente. Nesta aula examinaremos os ácidos e as bases monoproticos e poliproticos, observando como eles são identificados e caracterizados do ponto de vista de vários estudiosos. Além disso, seu comportamento será considerado em termos de equilíbrios químicos nos quais eles participam. Em todas as reações ácido-base em meio aquoso sempre existirá o par ácido-base conjugado e a auto-ionização da água,  $K_w$ . Uma solução formada pelo ácido e sua base conjugada é a solução tampão que possui propriedades biológicas e ambientais importantes. A força dos ácidos e das bases expressa pelas constantes de ionização também é estudada bem como a maneira de expressar a concentração dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  na solução.

Ao final da aula você deverá ser capaz de identificar ácidos e bases, expressar a concentração dos íons presentes em solução através do pH, entender a química do sistema tampão e calcular seu pH.



Estudantes em aula prática de determinação do pH de diversas substâncias (Fonte: <http://quimicomania.blogspot.com>).

“pH” é um termo que expressa a intensidade da acidez ou alcalinidade de um meio. Do ponto de vista analítico, o pH é um dos parâmetros mais importantes na determinação da maioria das espécies químicas de interesse tanto da análise de águas potáveis como na análise de águas residuárias. A determinação do pH é feita eletrometricamente, com a utilização de um potenciômetro e eletrodos. À esquerda, eletrodo de vidro; à direita, eletrodo de referência, utilizado nas determinações potenciométricas de pH e potencial de oxi-redução (Fonte: <http://www.dec.ufcg.edu.br>).

## TEORIAS ÁCIDO-BASE

As teorias ácido-base são um conjunto de conhecimentos organizados que procuram explicar e interpretar os fenômenos ou acontecimentos que os envolvem. Foram surgindo como uma generalização da precedente, não se contrapondo frontalmente, o que é interessante. Cada uma abarca um universo próprio de reações químicas que vai se ampliando, procurando abranger cada vez mais os fenômenos conhecidos, e cada teoria antiga vai se tornando um caso particular da nova. As principais são:

a) Teoria de Arrhenius: na década de 1880, o químico sueco Svante Arrhenius, como parte da sua teoria da dissociação eletrolítica, ligou o comportamento ácido com a presença de íons  $H^+$  e o comportamento básico com a presença de íons  $OH^-$ . Segundo Arrhenius, ácidos e bases são substâncias que, quando em solução aquosa, aumentam a concentração de íons  $H^+$  e  $OH^-$ , respectivamente. Apesar de restrita a soluções aquosas, essa teoria foi muito importante, pois além de dar conta de um grande número de fenômenos já conhecidos, provocou o desenvolvimento de várias linhas de pesquisa, inclusive contribuindo para estabelecer as bases científicas da química analítica tais como aplicação da lei de ação das massas a equilíbrios iônicos, a equação de Nernst, que relaciona a força eletromotriz das pilhas com a concentração dos íons (Nernst, 1888-1889); o efeito tampão (Fernbach, 1900); o primeiro estudo quantitativo de um indicador (Friedenthal, 1904); o conceito de pH (Sørensen, 1909) etc.

b) Teoria dos sistemas solventes: começou a ser desenvolvida em 1905 por E.C. Franklyn, principalmente para a amônia ( $NH_3$ ) líquida, por generalização da teoria de Arrhenius. Essa teoria considera que todo solvente sofre uma **auto-ionização**, gerando um cátion (ácido) e uma base (ânion).



Ácido é tudo que faz aumentar a concentração do cátion característico do solvente e base é o que aumenta a concentração do ânion característico.

c) Teoria protônica (Bronsted-Lowry): em 1923, o químico dinamarquês Johannes Bronsted e o químico inglês Thomas Lowry propuseram uma definição mais geral de ácidos e bases. O conceito deles é baseado no fato de que as reações ácido-base envolvem transferência de íons  $H^+$  de uma substância para outra. Segundo essa teoria, ácido é um doador de prótons e base, um receptor de prótons. Em outras palavras, uma substância pode funcionar como um ácido apenas se outra substância se comportar simultaneamente como uma base. Algumas substâncias podem agir como ácido em certa reação e como base em outras, como a água por exemplo. Essas substâncias são chamadas de anfóteras.

d) Teoria de Lux: proposta por H. Lux em 1939 é, em sua forma, semelhante à teoria protônica, considerando o ânion óxido ( $O^{2-}$ ) a entidade transferida. Ácido é um receptor de  $O^{2-}$  e base, um doador. Essa teoria mostrou-se bastante útil para tratar de reações envolvendo líquidos iônicos (sais e óxidos fundidos) que ocorrem na metalurgia, na fabricação de vidro e cerâmica, nos sistemas geoquímicos etc.

e) Teoria de Usanovich: em 1939, o químico soviético M. Usanovich apresentou uma teoria que pretendia generalizar todas as teorias existentes. Definia ácido como a espécie que reage com a base para formar sais, doando cátions ou aceitando ânions ou elétrons, e base como a espécie que reage com o ácido para formar sais, doando ânions ou elétrons ou combinando-se com cátions. Apesar de constar por algum tempo em vários textos, e ser eventualmente mencionada, praticamente não gerou nenhuma linha de pesquisa.

f) Teoria ionotrópica: é uma generalização das teorias protônica, dos sistemas solventes e de Lux proposta por I. Lindqvist e V. Gutmann em 1954. Essa teoria praticamente não gerou nenhuma nova linha de pesquisa (problemas, previsões etc.). Seus próprios autores fizeram posteriormente contribuições valiosas para o desenvolvimento da teoria eletrônica.

g) Teoria eletrônica de Lewis: como consequência de sua teoria do par eletrônico para explicar as ligações químicas, G.N. Lewis propôs uma teoria ácido-base em 1923 que enfatiza o par de elétrons compartilhado. Considerava que ácido (A) é toda espécie química capaz de receber um par eletrônico e que base (B) é aquela capaz de doar um par eletrônico. A vantagem da teoria de Lewis é que ela permite tratar maior variedade de reações, incluindo aquelas que não envolvem transferência de próton, como reações ácido-base.

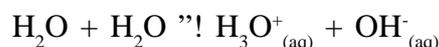


O íon  $H^+$ , que é simplesmente um próton sem nenhum elétron de valência, liga-se fortemente à água formando o íon hidrônio,  $H_3O^+$ . Por essa razão ele é normalmente usado para expressar a forma predominante de  $H^+$  nos livros didáticos. Durante essa aula usaremos as duas formas para representar o cátion de forma que possamos nos familiarizar com os mesmos.

## AUTO-IONIZAÇÃO DA ÁGUA

Uma das mais importantes propriedades químicas da água é a sua habilidade em agir tanto como ácido de Bronsted quanto como base de

Bronsted. Independentemente dos equilíbrios existentes em solução aquosa, resultantes dos solutos dissolvidos, sempre ocorre um equilíbrio químico envolvendo as moléculas do próprio solvente, a água. Chamamos esse processo de auto-ionização da água.



Como a auto-ionização é um processo em equilíbrio, podemos escrever a seguinte expressão da constante de equilíbrio:

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

Esta constante de equilíbrio tem o símbolo  $K_w$  e é conhecida como a **constante de ionização da água**. A 25°C, o  $K_w$  é igual a  $1,0 \times 10^{-14}$ . Então:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

A importância do produto iônico da água reside no fato de que seu valor pode ser considerado como constante, não só em água pura como também em soluções aquosas diluídas. Isto significa que a concentração dos íons da água não pode variar independentemente. Se uma aumenta a outra deve diminuir, pois  $K_w$  tem que permanecer constante.

Simplificando:

Em soluções Neutras  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

Em soluções Ácidas  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  ou  $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$  e  $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$

Em soluções Básicas  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  ou  $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ M}$  e  $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M}$

## ESCALA DE PH

As concentrações de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  nas soluções aquosas podem variar entre limites muito largos, como por exemplo, de 1 a  $10^{-14} \text{ mol/L}$ . Para evitar o uso incômodo de numerosas decimais, **Sørensen** (1909) introduziu a escala de pH (o “p” usado em pH, pOH,  $\text{p}K_w$  etc originou-se da palavra alemã potenz, a qual significa força no sentido do expoente) que é definido como:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

De modo similar tem-se para a concentração de  $\text{OH}^-$ :

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Sabendo que  $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$  e aplicando o logaritmo, temos:

$$-\log K_w = -\log [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

Como a 25°C  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ , temos:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

A figura 1 ilustra a escala de pH e pOH. Note que estas são opostas. Ainda nesta figura estão marcados o pH e pOH de algumas soluções encontrada no nosso dia a dia.

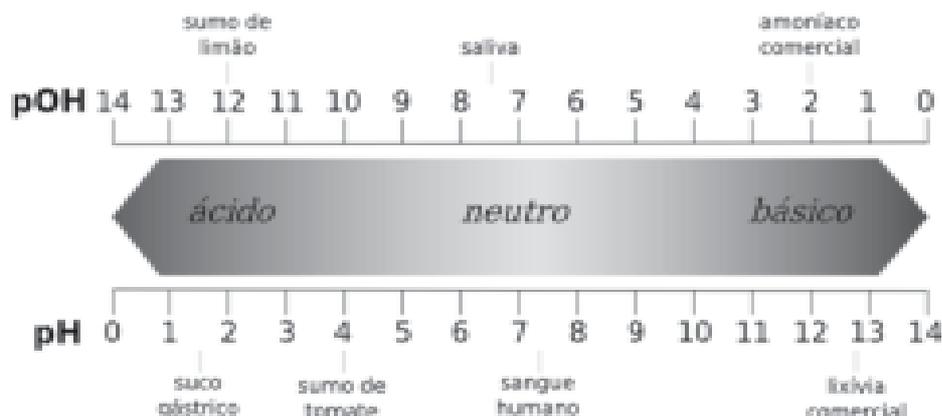


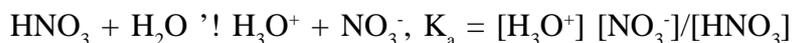
Figura 1. Escala de pH e pOH.

## FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

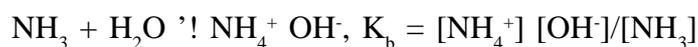
Sabemos que as propriedades dos ácidos e das bases são decorrentes da presença dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , respectivamente, em suas soluções. Quanto maior a eficiência com que um ácido produz  $\text{H}_3\text{O}^+$ , e uma base produz  $\text{OH}^-$ , maior será sua força. Os ácidos e as bases fortes são eletrólitos fortes, existindo em solução aquosa inteiramente como íons. Essa eficiência em produzir íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  será numericamente traduzida por uma constante de equilíbrio, a constante de dissociação. A força de um ácido, sua capacidade em doar prótons e produzir íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , é quantificada pela constante de equilíbrio de dissociação, simbolizada por  $K_a$ .

Para os ácidos fortes como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , a tendência em doar prótons é tão elevada que o equilíbrio se encontra quase que totalmente deslocado no sentido dos produtos, o de formação de íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A reação inversa é de magnitude desprezível e como em termos práticos a reação ocorre

num único sentido, pode-se dizer que não existe equilíbrio, ou então que ocorre equilíbrio com constante  $K_a$  infinita.

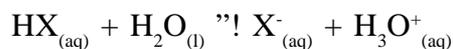


A mesma abordagem é aplicada ao se tratar de bases fortes e fracas, porém a constante será de dissociação básica,  $K_b$ .

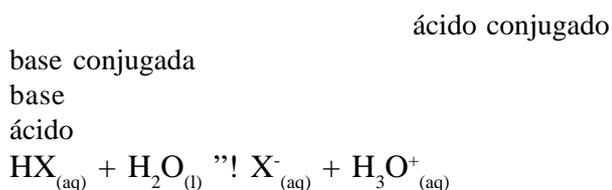


## 5. Ácidos e bases conjugadas

De acordo com a teoria de Bronsted-Lowry, em qualquer equilíbrio ácido-base, as reações direta e inversa envolvem transferência de próton. Considere o equilíbrio:



Na reação direta, o ácido HX doa um próton para a base  $\text{H}_2\text{O}$  para formar os íons  $\text{X}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  e na reação inversa o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  doa um próton para o íon  $\text{X}^-$ , logo  $\text{H}_3\text{O}^+$  é o ácido e  $\text{X}^-$  é a base. Um ácido e uma base como HX e  $\text{X}^-$ , que diferem apenas na presença ou ausência de um próton, são chamados par ácido-base conjugado. Cada ácido tem uma base conjugada e toda base tem um ácido conjugado.



## RELAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE UM ÁCIDO E A DE SUA BASE CONJUGADA

Podemos exprimir matematicamente esta dependência por meio da constante de ionização da água  $K_w$ .

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Onde  $K_a$  é a constante de ionização de um ácido fraco e  $K_b$  a constante de ionização da sua base conjugada. Quando o valor de  $K_a$  diminui, o valor de  $K_b$  deve aumentar, pois o produto das duas é constante (numa certa temperatura). Elas podem ser representadas pela notação  $pK_a$  e  $pK_b$ , que significam  $-\log K_a$  e  $-\log K_b$ , respectivamente.

## DETERMINAÇÃO DO pH

O pH de uma solução pode ser determinado, aproximadamente, mediante o uso de um indicador, uma substância cuja cor se altera dentro de uma faixa conhecida de pH. Método mais preciso de medir o pH é o pHmetro.

## CÁLCULO DO PH

O pH de soluções de ácidos e bases fortes pode ser calculado diretamente a partir das próprias concentrações analíticas do ácido forte,  $C_a$ , ou da base forte,  $C_b$  porque um ácido forte produz efetivamente todo  $H_3O^+$  que sua concentração molar prediz, e o mesmo ocorre com a base forte. O cálculo direto para solução muito diluída de ácido ou base partir das próprias concentrações analíticas pode levar a resultados errados no pH. Quando a solução de ácido ou base forte estiver no intervalo  $10^{-6}$ - $10^{-8}$ , a cálculo do pH deve ser feito considerando a contribuição de  $H_3O^+$  ou  $OH^-$  da auto-ionização da água.

Tabela 1: Cálculos de pH para ácidos e bases fortes

Concentração (mol/L)	pH
Alta ( $\geq 10^{-4}$ )	Basta calcular pela $[H^+]$ ou $[OH^-]$ do ácido ou da base
Baixa ( $\leq 10^{-8}$ )	pH=7,00
$\approx 10^{-6}$ - $10^{-8}$	Computar a ionização da água

A maioria das substâncias ácidas é fraca e, conseqüentemente, ioniza-se apenas parcialmente em soluções aquosas. A concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  em uma solução de ácido fraco de concentração analítica  $\text{Ca}$  é obtida pela resolução da equação simplificada:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{Ca } K_a)^{1/2}$$

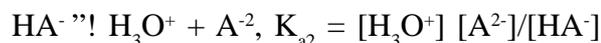
De maneira análoga, a concentração de  $\text{OH}^-$  pode ser calculada por:

$$[\text{OH}^-] = (\text{Ca } K_b)^{1/2}$$

## ÁCIDOS POLIPRÓTICOS E BASES POLIÁCIDAS

Muitos ácidos têm mais de um hidrogênio ionizável. São os ácidos polipróticos, substâncias ou íons capazes de doar dois ou mais prótons. As bases poliácidas são substâncias ou íons capazes de receber dois ou mais prótons. A ionização desses ácidos e bases ocorre em etapas e assim sendo eles possuem duas ou mais constantes de ionização.

### PARA UM ÁCIDO DIPRÓTICO



A constante de dissociação dá a extensão da ionização e quanto maior o valor de  $K_1$  em relação a  $K_2$  menor será a extensão da segunda ionização.

### PARA UM ÁCIDO TRIPRÓTICO



Normalmente os valores das constantes de ionização sucessivas caem abruptamente; o que pode ser explicado pelo efeito do íon comum  $\text{H}_3\text{O}^+$ , isto é o  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberado na 1ª ionização inibe as demais ionizações. Como por exemplo, temos as constantes de ionização do ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1} = 5,9 \times 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$  e  $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$ . Nestas condições pode-se considerar:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{O}^+](\text{I}) + [\text{H}_3\text{O}^+](\text{II}) + [\text{H}_3\text{O}^+](\text{III})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}} \approx [\text{H}_3\text{O}^+](\text{I})$$

Dessa maneira, os ácidos polipróticos podem ser considerados monopróticos no cálculo do pH de suas soluções aquosas. O mesmo ocorre com as bases poliácidas, isto é, no cálculo do pOH de suas soluções aquosas são consideradas monoácidas.

## SOLUÇÃO TAMPÃO

Uma solução tampão é uma solução que resiste às mudanças de pH quando pequenas quantidades de um ácido e base forte são adicionadas ou se a solução é diluída. Essa resistência é resultado do equilíbrio entre as espécies participantes do tampão. Uma solução tampão consiste de uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada ou de uma base fraca e seu ácido conjugado, em concentrações ou razões pré-determinadas. É justamente porque o tampão contém tanto espécies ácidas para neutralizar os íons  $\text{OH}^-$  quanto espécies básicas para neutralizar os íons  $\text{H}^+$ , que ele resiste às variações de pH. Entretanto, as espécies ácidas e básicas que constituem o tampão não devem consumir umas as outras pela reação de neutralização.

Os tampões têm um papel importante em processos químicos e bioquímicos nos quais é essencial para manutenção do pH. Nos processos biológicos o pH do sangue deve estar entre 7,37 e 7,45 para evitar acidose (baixo pH) e alcalose (alto pH); nos processos biogeoquímicos o pH da água muitas vezes determina seu comportamento químico; na indústria de alimentos ácidos e bases controlam acidez e alcalinidade de vários produtos alimentícios (aditivos).

Para que possamos entender o mecanismo de ação dessas soluções, vamos considerar o sistema tampão ácido acético/acetato de sódio. O ácido acético tem  $K_a = 1,74 \times 10^{-5}$ , o que significa dizer que ioniza-se muito pouco.



A adição de um sal de acetato à solução fará com que a ionização do ácido acético seja ainda menor, devido ao efeito do íon comum (acetato), que deslocará o equilíbrio de dissociação do ácido acético no sentido de formação do mesmo, e não da ionização.

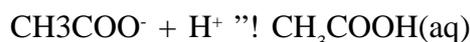


Na solução tampão, a principal contribuição para a concentração de íons acetato, a base conjugada do ácido acético, é proveniente do sal. Portanto, a ionização do ácido acético é negligenciável frente ao excesso de sal. Por isso, é possível reescrever a expressão da constante de equí-

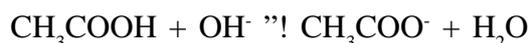
brío para o ácido acético, substituindo-se o termo  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  (que representa a base conjugada do ácido) por  $[\text{Sal}]$ :

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{Sal}]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Se um ácido for adicionado a um tampão, ocorrerá uma elevação da concentração dos íons  $\text{H}^+$  no meio (uma perturbação ao equilíbrio). De acordo com o princípio de Le Chatelier, essa perturbação será neutralizada pela base conjugada do tampão, restabelecendo o estado de equilíbrio, e o pH da solução irá variar pouco, conforme a reação:



Se uma base for adicionada a um tampão, ocorrerá uma elevação da concentração dos íons  $\text{OH}^-$  no meio, que será neutralizada pelo ácido acético do tampão, restabelecendo o estado de equilíbrio, e o pH da solução irá variar pouco, conforme a reação:



## EQUAÇÃO DE HENDERSON-HASSELBACH

A equação central para tampões é a **equação Henderson-Hasselbach**, apenas uma forma rearranjada da expressão de equilíbrio de  $K_a$ .



Rearranjando, temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

Aplicando o logaritmo negativo, temos:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

Pela definição de pH, temos:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

ou

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{C}_b]/[\text{C}_a]$$

De forma análoga temos para base fraca e seu sal:

$$pOH = pK_b + \log [C_a]/[C_b]$$

Esta equação mostra que o pH de uma solução de um ácido fraco e sua base conjugada é controlado, em primeiro lugar, pela força do ácido (conforme o valor de  $pK_a$ ). O controle “fino” do pH é então dado pelas quantidades relativas da base conjugada e do ácido.

Quando as concentrações da base conjugada e do ácido forem iguais na solução, a razão [base conjugada]/[ácido] é igual a 1. O log de 1 é 0 e então  $pH = pK_a$ . Se na solução houver mais base conjugada do que ácido, o pH será maior do que  $pK_a$ .

## CAPACIDADE TAMPÃO

A quantidade de ácido ou base que pode ser adicionada sem causar um grande aumento de pH é governada pela capacidade tampante da solução. Esta capacidade se mede pela quantidade de ácido ou base forte requerida para variar o pH em uma quantidade específica: quanto maior esta quantidade, melhor será o tampão. A capacidade tampão será máxima quando o pH for igual a  $pK_a$ , ou seja,  $[A^-] = [HA]$ .

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log [A^-]/[HA] \\ pH &= pK_a + \log 1 \\ pH &= pK_a \end{aligned}$$

Quanto maior as quantidades do par ácido-base conjugado, a razão de suas concentrações, e, conseqüentemente, o pH maior a resistência do tampão às mudanças. Soluções tampão em que a relação  $C_a/C_b$  é maior que 10/1 ou menor que 1/10 apresentam baixa capacidade tampão. Assim, o intervalo de pH em que uma solução tampão é considerada suficientemente efetiva é:

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= K_a \cdot 10/1 & pH &= pK_a - 1 \\ [H_3O^+] &= K_a \cdot 1/10 & pH &= pK_a + 1 \end{aligned}$$

A eficiência de uma solução tampão está condicionada a um intervalo de duas unidades de pH, cujos valores são:  $pK_a \pm 1$ .

## CONCLUSÃO

Nesta aula, discutimos as principais teorias que explicam o comportamento ácido-base, o fenômeno de auto-ionização da água e o cálculo de pH para ácidos e bases fortes diluídos ou não, bem como para ácidos e bases fracas. O equilíbrio ácido-base poliprótico também é apresentado, sua ionização e o cálculo de pH. Um tampão é uma solução que resiste a variações de pH quando a ela são adicionados pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes. Sua capacidade tamponante máxima é quando o pH é igual ao  $pK_a$ .

## RESUMO

As propriedades dos ácidos e das bases, segundo Arrhenius, devem-se aos íons  $H^+$  e  $OH^-$  presentes nas soluções, respectivamente. A força de ácidos e bases está intimamente ligada a presença dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  em solução. Quando ácidos e bases existem em solução aquosa inteiramente como íons são chamados eletrólitos fortes e seu pH e pOH são calculados diretamente quando a concentração é razoavelmente alta ( $e^{>} 10^{-6}$  M). Os ácidos e bases polipróticos podem ser considerados como monopróticos no cálculo do pH de suas soluções aquosas, pois os valores das constantes de ionização sucessivas caem abruptamente e a maior contribuição é dada pela 1<sup>o</sup> ionização. Uma solução tampão é capaz de resistir às mudanças de pH graças ao equilíbrio entre as espécies participantes do tampão. Quanto maior a resistência maior será a capacidade tamponante da solução. O pH de uma solução tampão é governado pela equação de Henderson-Hasselbalch.



## ATIVIDADES

Ex1: Qual a concentração de  $OH^-$  numa solução de HCl  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como o HCl é um ácido forte, ou seja, este é completamente ionizado a concentração de  $H^+$  será  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

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

$$[1,0 \times 10^{-3}] [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = 1,0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$



## ATIVIDADES

Ex2: Calcule o pOH de uma solução de NaOH  $5,0 \times 10^{-2}$  mol/L.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como o NaOH é uma base forte, ou seja, esta é completamente ionizado a concentração de  $\text{OH}^-$  será  $5,0 \times 10^{-2}$  mol/L.

$$[\text{OH}^-] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log [5,0 \times 10^{-2}] = 2 - \log 5,0 = 2 - 0,70 = 1,30$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14,00 - 1,30$$

$$\text{pH} = 12,70$$



## ATIVIDADES

Ex3: O pH de uma solução é 4,67. Calcule a concentração de  $\text{H}^+$  nessa solução.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$4,67 = -\log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,67} = 10^{-4} \times 10^{0,33}$$

$$[\text{H}^+] = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



## ATIVIDADES

Ex4: Calcule o pH e pOH de uma solução de HCl  $1,0 \times 10^{-7}$  mol/L.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

As reações envolvidas são:



Em soluções muito diluídas é preciso considerar a auto-ionização da água.

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

$$[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O diss.}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O diss.}} = x$$

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O diss.}} = C_{\text{HCl}} + x$$

Substituindo na equação acima temos,

$$(C_{\text{HCl}} + x) (x) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$(1,0 \times 10^{-7} + x) (x) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$1,0 \times 10^{-7} x + x^2 = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + 1,0 \times 10^{-7} x - 1,0 \times 10^{-14} = 0$$

Resolvendo a equação de 2º grau temos,

$$x = 6,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Como:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O diss.}} = C_{\text{HCl}} + x$$

Então,

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} + 6,2 \times 10^{-8} = 1,62 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Como  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ :

$$\text{pH} = -\log 1,62 \times 10^{-7} = 7 - 0,21 = 6,79$$

$$\text{pOH} = 14,00 - 6,79 = 7,21$$

A auto-ionização da água deve ser considerada nas soluções diluídas de ácidos ou bases com concentrações iguais ou menores que  $10^{-6}$  mol/L.



## ATIVIDADES

Ex5: Calcule o pOH de uma solução de ácido acético 0,10 mol/L.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A ionização do HOAc é:

	HOAc	=	H <sup>+</sup>	+	OAc <sup>-</sup>
No início	0,10		0		0
Na reação	- x		+ x		+ x
No equilíbrio	0,10 - x		x		x

Como:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

Então,

$$\frac{(x)(x)}{(0,10 - x)} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} (0,10 - x) 1,75 \times 10^{-5} &= x^2 \\ 1,75 \times 10^{-6} x + 1,75 \times 10^{-5} x &= x^2 \\ x^2 - 1,75 \times 10^{-5} x - 1,75 \times 10^{-6} &= 0 \end{aligned}$$

Resolvendo a equação de 2º grau temos,

$$x = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{H}^+]$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ \text{pH} &= -\log [1,26 \times 10^{-3}] = 3 - 0,10 = 2,90 \\ \text{pOH} &= 14,00 - 2,90 = 11,10 \end{aligned}$$

Uma forma simplificada de resolver esse problema é fazendo uma aproximação desprezando x do denominador. Isto só pode ser feito se o erro for menor que 5%, ou seja, se a [H<sup>+</sup>] for menor do que 5% da concentração do ácido acético inicial (0,10 mol/L).

Considerando que  $x \ll 0,10$ , temos:

$$x^2 = \frac{1,75 \times 10^{-5}}{0,10}$$

$$x = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Como,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ \text{pH} &= -\log [1,32 \times 10^{-3}] = 3 - 0,12 = 2,88 \\ \text{pOH} &= 14,00 - 2,88 = 11,12 \end{aligned}$$

Cálculo do erro:

$$\%E = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HAc}}} \times 100 = \frac{1,32 \times 10^{-3}}{0,10} \times 100$$

$$\%E = 1,32\%$$

## PRÓXIMA AULA

Aula 05: Princípios da análise volumétrica e titulometria ácido-base



## AUTO-AVALIAÇÃO

- Calcule o pH e o pOH de uma solução de:
  - NaOH  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L
  - HCl  $6,0 \times 10^{-5}$  mol/L
  - HBr  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/L
  - KOH  $3,0 \times 10^{-2}$  mol/L
  - HClO<sub>4</sub>  $3,0 \times 10^{-2}$  mol/L
  - HNO<sub>3</sub>  $8,4 \times 10^{-5}$  mol/L
- Calcule o pH e o pOH de uma solução de ácido acético  $0,25$  mol/L.
- Calcule o pH e o pOH de uma solução de HCl  $6,0 \times 10^{-8}$  mol/L.
- Calcule a concentração de H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> quando:
 

a) pH = 5,5	e) pH = 4,5
b) pOH = 12,8	f) pOH = 1
c) pH = 7,0	g) pH = 0
d) pOH = 14	h) pOH = 10,3



5. Calcule o pH de uma solução tampão preparada pela dissolução de 20g de ácido acético 10,25 g de acetato de sódio. Dados: as massas atômicas em g/mol dos elementos H = 1, C = 12, O = 16, Na = 23.  $K_a = 1,75 \times 10^{-6}$
6. Determine o pH de uma solução anterior quando adicionamos 10 mL de HCl 0,15 mol/L.
7. Calcule o pH da solução tampão de 0,50 mol de amônia e 0,35 mol de cloreto de amônio.  $pK_a = 9,24$ .

### REFERÊNCIAS

- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 5 ed. EUA, 1994.
- HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 5 ed. Rio de Janeiro, 2001.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**, v. 1 e 2, Ed. 3 ed. Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro, 1985.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.

## PRINCÍPIOS DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA E TITULOMETRIA ÁCIDO-BASE

### METAS

Apresentar o conceito de análise volumétrica e as variáveis envolvidas no processo de titulação;  
apresentar a química envolvida nas titulações de neutralização;  
apresentar os cálculos envolvidos na construção da curva de titulação;  
apresentar como escolher o indicador ideal para cada titulação.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
reconhecer um processo de titulação e seus tipos;  
compreender a diferença entre ponto final e ponto de equivalência;  
escolher corretamente o indicador;  
identificar um padrão primário e secundário;  
construir as curvas de titulação para cada tipo de titulação volumétrica;  
escolher corretamente o indicador ideal para cada tipo de titulação volumétrica.

### PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de equilíbrio ácido-base.



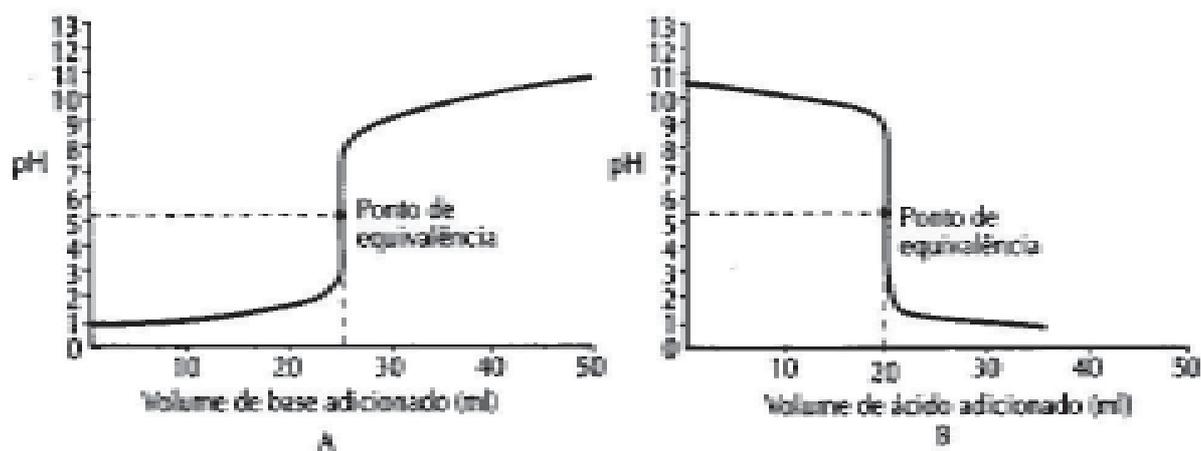
Realização de análise volumétrica (Fonte: <http://www.mundoeducacao.com.br>)

## INTRODUÇÃO

Na última aula foram relatadas as mais importantes teorias ácido-base e apresentado o equilíbrio ácido-base em solução aquosa. Além disso, foram descritos os cálculos para a determinação do pH em sistemas aquoso monopróticos e polipróticos e, em sistemas tampões.

Ao longo desta aula, faremos uma introdução aos princípios da análise volumétrica, procedimento em que se mede um volume de um reagente, utilizado para reagir com um analito em um processo chamado titulação, baseado em vários tipos de reações. Além disso, discutiremos os princípios gerais que se aplicam a qualquer procedimento volumétrico, conceitos de ponto final, ponto de equivalência, detecção do ponto final através de indicadores, erro de titulação, padrão primário e secundário.

Em seguida discutiremos vários tipos de titulações ácido-base, que são amplamente utilizadas no contexto das análises químicas. Essas titulações são baseadas nas reações de neutralização entre um ácido e uma base. A primeira vista pode-se pensar que a reação entre quantidades equivalentes de um ácido e de uma base resultaria sempre em uma solução neutra. No entanto, isto nem sempre é verdade, por causa dos fenômenos de hidrólise que acompanham as reações entre ácidos fortes e bases fracas ou ácidos fracos e bases fortes como veremos nesta aula. Aprenderemos também como prever as formas das curvas de titulação e como o ponto final pode ser determinado com o uso de indicadores. Para tanto, as características dos sistemas ácido-base devem ser bem conhecidos e estar sob controle durante a realização de uma análise por neutralização.



Curvas de titulação ácido forte/base fraca. A – Titulante: base fraca; B – Titulante: ácido forte (Fonte: <http://prots.ccems.pt>).

## PRINCÍPIOS DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA

A análise volumétrica refere-se a todo procedimento baseado na reação entre soluções como o próprio nome já diz. É uma das técnicas analíticas mais úteis e exatas, razoavelmente rápida e, pode ser automatizada. O método é baseado no processo de **titulação**, no qual a substância teste (analito) reage completamente com um reagente adicionado (geralmente de uma bureta) como uma solução de concentração conhecida (solução padrão) chamada de titulante. A partir da quantidade que foi utilizada de titulante, podemos calcular a quantidade do analito que está presente. A Figura 1 ilustra um processo de titulação manual.

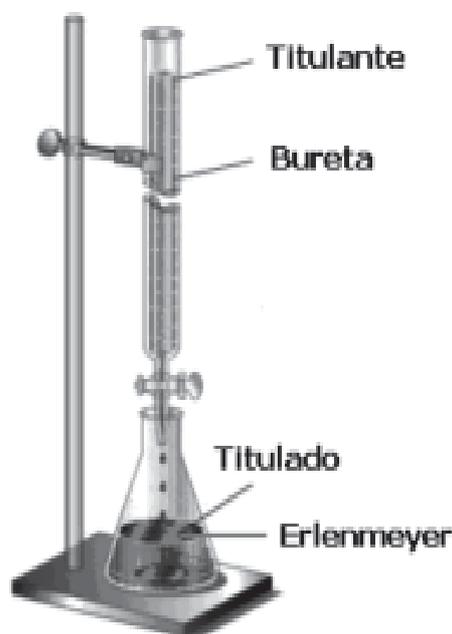


Figura 1. Processo comum de titulação manual.

Os principais requisitos para uma reação de titulação são que ela deve ser estequiométrica, possua uma grande constante de equilíbrio, que ocorra rapidamente, ser específica e que não ocorram reações secundárias. Isto é, cada adição de titulante deve ser consumida rapidamente e completamente pelo analito até que este acabe. As titulações mais comuns são baseadas em reações ácido-base (volumetria de neutralização), precipitação (volumetria de precipitação), complexação (volumetria de complexação) e oxidação (volumetria de óxido-redução).

a) Volumetria de neutralização: método de análise baseado na reação de neutralização entre os íons  $H^+$  e  $OH^-$ . A titulação de bases livres ou formadas da hidrólise de sais de ácidos fracos com um ácido padrão é

chamada de *acidimetria*. Por outro lado, a titulação de ácidos livres ou formados da hidrólise de sais de bases fracas com uma base padrão é chamada de *alcalimetria*.

b) Volumetria de precipitação: O titulante forma um produto pouco solúvel com o analito.

c) Volumetria de complexação: O titulante é um agente complexante e forma um complexo solúvel em água com o analito.

d) Volumetria de óxido-redução: Envolvem uma mudança de estado de oxidação ou transferência de elétrons. É a titulação de um agente oxidante com um redutor ou vice-versa.

Quando a quantidade de titulante adicionado é a quantidade exata necessária para uma reação estequiométrica com o analito (titulado), a titulação atingiu o ponto de equivalência (PE). O ponto de equivalência é o resultado ideal em uma titulação, mas o que medimos é o ponto final (PF). Normalmente o PF não é igual ao PE, pois o PF é indicado por uma variação significativa em alguma propriedade da solução quando a reação se completa.

### DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Os métodos para determinar quando o analito foi consumido incluem: a) uma súbita mudança na diferença de potencial ou na corrente elétrica entre um par de eletrodos; b) monitoração da absorção de luz e c) observação da mudança de cor de um indicador. Esta última é a mais comum forma de identificar o PF de uma titulação. Um indicador é um composto orgânico de caráter ácido ou básico fraco com uma propriedade física (normalmente a cor) que muda abruptamente quando próximo ao ponto de equivalência. Neste caso, quanto melhor forem os olhos do operador mais o PF, que é medido experimentalmente se aproxima do PE. A Figura 2 ilustra uma escala de pH para variação da cor de alguns indicadores utilizados nas titulações.

A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é o que chamamos de erro da titulação. Normalmente o erro da titulação pode ser estimado por uma titulação em branco, ou seja, a execução do mesmo procedimento sem a presença do analito. Essa operação permite saber quanto do titulante é necessário para visualizar a viragem do indicador; este volume é geralmente muito pequeno.

	Faixa de pH para a variação de cor							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Violeta de metila	Amarelo		Violeta					
Azul de timol	Vermelho		Amarelo	Amarelo		Azul		
Alaranjado de metila		Vermelho		Amarelo				
Vermelho de metila			Vermelho		Amarelo			
Azul de bromotimol				Amarelo		Azul		
Fenolftaleína					Incolor		Rosa	
Amarelo de alizarina R						Amarelo		Vermelho

Figura 2. Escala de pH para variação da cor de alguns indicadores mais comuns.

Muitas das soluções utilizadas no processo de titulação como titulantes não estão disponíveis como padrões primários. Um padrão primário deve ser 100% puro ( $\pm 0,01$  ou  $\pm 0,02$ ), o suficiente para ser pesado e usado diretamente, estável quando seco por aquecimento ou por vácuo, obtido com facilidade e não se decompõe quando é estocado de modo normal. São exemplos de padrões primários: carbonato de sódio –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (para padronização de HCl), bftalato de potássio –  $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  (para padronização de NaOH), nitrato de prata –  $\text{AgNO}_3$ , dicromato de potássio –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , cloreto de sódio – NaCl. Nestas circunstâncias, usa-se uma solução contendo aproximadamente a concentração desejada para titular um padrão primário. Estas soluções são padrões secundários e o processo é chamado de padronização (determinação da concentração real).

Em uma titulação direta, o titulante é adicionado ao analito até que a reação esteja completa. Porém, algumas vezes é mais conveniente realizar uma titulação de retorno, na qual um excesso conhecido de um reagente padrão é adicionado ao analito. Então um segundo reagente padrão é usado para titular o excesso do primeiro reagente. Titulações de retorno são usadas quando o ponto final das titulações diretas não é muito claro, ou quando um excesso do primeiro reagente é necessário para a reação se completar. É o que acontece nas titulações de óxido-redução que veremos com mais detalhes nas próximas aulas.

## CÁLCULOS UTILIZADOS EM ANÁLISE VOLUMÉTRICA

A análise dimensional (Relembre o conceito estudado no curso de Fundamentos Química) é recomendada na obtenção de unidades corretas. Muitas das expressões que serão apresentadas são obtidas utilizando análise dimensional e em relação ao mol (quantidade de substância que contém o mesmo número de unidades elementares que o número de átomos existentes em 12 g de carbono-12).

### a) Relações Algébricas

Se  $\text{mol} = \text{g}/\text{MM}$  ( $\text{g}/\text{mol}$ ) então  $\text{mmol} = \text{mg}/\text{MM}$  ( $\text{mg}/\text{mmol}$ ). Dessa forma a concentração é dada por  $M = \text{mol}/L$  ou  $M = \text{mmol}/\text{mL}$ . A concentração multiplicada pelo volume é igual à quantidade de matéria ( $\text{mol}/L \times L = \text{mol}$ ).

### b) Cálculos de concentração e diluição

Considere a reação hipotética  $aA + bB \rightarrow cC$ . No ponto em que a reação está completa, as quantidades de matéria dos reagentes são iguais. Então podemos escrever:

$$\begin{aligned} (b) \times \text{mmol}_A &= (a) \times \text{mmol}_B \\ (b) \times M_A \times V_A &= (a) \times M_B \times V_B \\ \text{mmol}_A \times \text{mL}_A &= (a/b) \times \text{mmol}_B \times \text{mL}_B \end{aligned}$$

Lembre-se: a e b são os coeficientes estequiométricos da reação.

Da mesma forma temos que  $\text{mg}_A = (\text{mmol}_B/\text{mL}) \times (\text{mL}) \times (\text{mg}_B/\text{mmol}_B) \times (a/b)$ .

Em se tratando de diluição também usamos a relação  $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ .

Em titulação de retorno temos:  $\text{mmol}_{\text{reagiu}} = \text{mmol}_{\text{adicionado}} - \text{mmol}_{\text{titulado}}$ .

## TITULAÇÕES ÁCIDO-BASE

As titulações ácido-base ou volumetria de neutralização são assim chamadas porque constituem um método de análise baseado na reação de neutralização entre os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ .



Com soluções padrões ácidas podem ser tituladas substâncias de caráter alcalino (alcalimetria). Da mesma forma, com soluções padrões alcalinas são tituladas substâncias de caráter ácido (acidimetria). Baseados nas curvas de titulação, construídas plotando o pH da solução como função do volume de titulante (é sempre um ácido forte ou uma base forte de concentração conhecida) adicionado, pode-se facilmente explicar como o

ponto final dessas titulações podem ser detectados. Para cada tipo de titulação estudada nessa aula, o objetivo é construir um gráfico que mostre como o pH varia com a adição do titulante. Se isto for possível, podemos entender o que está acontecendo durante a titulação experimental. Em qualquer titulação, existem três regiões da curva que apresentam cálculos diferentes: antes do ponto de equivalência (PE), no ponto de equivalência e depois do ponto de equivalência.

## TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE – BASE FORTE

Neste caso, admite-se que a reação entre o ácido e a base é completa e titulante e analito estão completamente ionizados. A solução resultante é uma mistura do ácido ou da base em excesso e do sal formado, dependendo da localização dos pontos considerados (antes ou depois do PE). Considere a titulação de 100 mL de ácido clorídrico HCl 0,100 mol/L com hidróxido de sódio NaOH 0,100 mol/L.

A primeira etapa consiste em *escrever a equação química* entre o titulante e o analito.



Os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  se combinam para formar  $\text{H}_2\text{O}$ , e os outros íons ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ) permanecem inalterados então o resultado da neutralização é a conversão do NaOH em uma solução neutra de NaCl.

Como as reações acontecem de equivalente para equivalente podemos *calcular o volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência*. Neste ponto a titulação está completa.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$\underbrace{(0,1 \text{ mol/L}) \times V_{\text{eq}}}_{\text{mmols de NaOH no PE}} = \underbrace{(0,1 \text{ mol/L}) \times (100 \text{ mL})}_{\text{mmols de HCl no PE}}$$

$$V_{\text{eq}} = 100 \text{ mL}$$

Para essa titulação temos as seguintes situações.

### Situação 1. Antes da adição do titulante:

Antes da titulação ser iniciada ( $V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$ ) temos apenas HCl (um ácido forte) completamente ionizado; então o pH é definido simplesmente pela equação logarítmica.

Como

$$[\text{H}^+] = M_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Então:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ \text{pH} &= -\log 0,1 \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= 1,00 \end{aligned}$$

**Situação 2.** Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 99,0 mL temos uma solução contendo excesso de ácido ou base (neste caso, ácido) e o sal formado. O problema então se resume em calcular a concentração de HCl restante na solução, uma vez que o NaCl não tem efeito sobre o pH.

$$\begin{aligned} \text{mmol HCl inicial} &= 0,100 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} = 10,0 \\ \text{mmol NaOH adicionado} &= 0,100 \text{ mol/L} \times 99 \text{ mL} = 9,9 \\ \text{mmol HCl restante} &= 10,0 - 9,9 = 0,1 \end{aligned}$$

Então

$$[\text{H}^+] = 0,1/199 \text{ (vol total)} = 0,0005025$$

Logo,

$$\text{pH} = -\log 0,0005025 = \mathbf{3,30}$$

**Situação 3.** O ponto de equivalência:

No PE, foi adicionado uma quantidade de NaOH suficiente para reagir com todo o HCl. Dessa forma, na solução resultante temos o sal e a água. Como o sal é neutro e todo o ácido reagiu com toda a base, o pH é estabelecido pela dissociação da água.



Como

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Logo

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+]^2 \text{ e a } [\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \\ \text{pH} &= 7,0 \end{aligned}$$

No ponto de equivalência de uma titulação ácido forte x base forte o pH é sempre igual a 7,0.

**Situação 4.** Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com adição de 110 mL temos uma solução contendo excesso da base e o sal formado. O problema resume-se em calcular a concentração de NaOH em excesso na solução resultante.

$$\begin{aligned}\text{mmol HCl inicial} &= 0,100 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} = 10,0 \\ \text{mmol NaOH adicionado} &= 0,100 \text{ mol/L} \times 110 \text{ mL} = 11,0 \\ \text{mmol NaOH excesso} &= 11,0 - 10,0 = 1,0\end{aligned}$$

Então

$$[\text{OH}^-] = 1,0/210 \text{ (vol total)} = 0,00476$$

Logo

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log 0,00476 = 2,32 \\ \text{pH} &= 11,68\end{aligned}$$

A curva de titulação completa mostrada na Figura 3 apresenta uma acentuada variação de pH com a adição de pequenos volumes próximo ao ponto de equivalência. Este é o ponto de inflexão. A curva de titulação de uma base por um ácido é calculada de maneira similar e a sua forma é parecida, porém a curva começa em pH básico e termina em pH ácido.

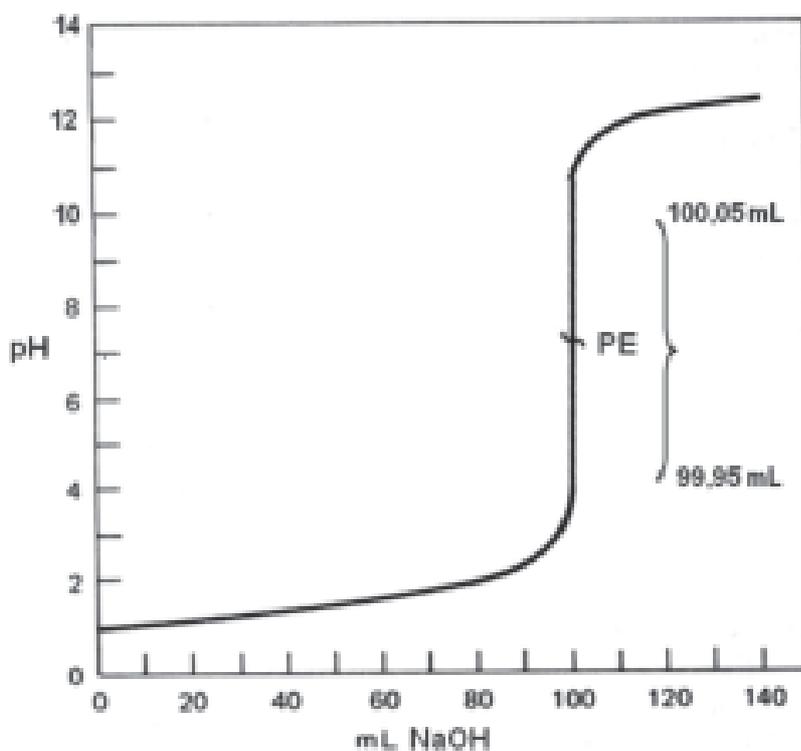
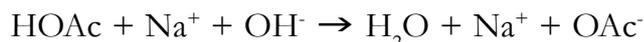


Figura 3. Curva de titulação calculada para 100 mL de HCl 0,1 mol/L versus NaOH 0,1 mol/L.

## TITULAÇÃO ÁCIDO FRACO – BASE FORTE

A titulação de um ácido fraco com uma base forte nos permite utilizar todo o conhecimento acerca da química ácido-base. Neste caso, como temos um ácido fraco, sua ionização não é completa. Considere a titulação de 100 mL de ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (simplificado por HOAc) 0,100 mol/L com hidróxido de sódio NaOH 0,100 mol/L.

A equação química entre titulante e analito.



O HOAc, que se ioniza pouco, dependendo da concentração, é neutralizado à água e uma quantidade equivalente do sal, acetato de sódio (NaOAc) Calcular volume de equivalência.

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ V_{\text{eq}} &= 100 \text{ mL} \end{aligned}$$

Para essa titulação termos as seguintes situações.

**Situação 1.** Antes da adição do titulante:

Antes da titulação ser iniciada ( $V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$ ) temos uma solução de ácido fraco com  $K_a$  igual a  $1,80 \times 10^{-5}$ . O pH é calculado como descrito na aula anterior para ácidos fracos, segundo a reação:



Como,

$$[\text{H}^+] = [\text{OAc}^-]$$

Então,

$$\begin{aligned} K_a &= [\text{H}^+]/[\text{HOAc}] \\ 1,80 \times 10^{-5} &= [\text{H}^+]/0,100 \\ [\text{H}^+] &= 1,34 \times 10^{-3} \\ \text{pH} &= 2,87 \end{aligned}$$

**Situação 2.** Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 99,0 mL o problema se resume em calcular o pH de uma solução tampão. A partir da primeira adição de NaOH até imediatamente antes do PE há uma mistura de HOAc, que não reagiu, mais o  $\text{OAc}^-$  produzido. Essa mistura é um **sistema tampão** cujo pH também pode ser calculado com a equação de Henderson-Hasselbalch.

Como,

$$K_a = [\text{OAc}^-] [\text{H}^+] / [\text{HOAc}]$$

$$[\text{H}^+] \neq [\text{OAc}^-]$$

Então,

$$[\text{H}^+] = K_a [\text{HOAc}] / [\text{OAc}^-]$$

$$\begin{aligned} \text{mmol HOAc inicial} &= 0,100 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} = 10,0 \\ \text{mmol NaOH adicionado} &= 0,100 \text{ mol/L} \times 99 \text{ mL} = 9,9 \\ \text{mmol HOAc restante} &= 10,0 - 9,9 = 0,1 \end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_a [\text{HOAc}] / [\text{OAc}^-] \\ [\text{H}^+] &= 1,80 \times 10^{-5} (0,1/199) / (9,9/199) \\ [\text{H}^+] &= 1,82 \times 10^{-7} \\ \text{pH} &= 6,74 \end{aligned}$$

O ponto em que o volume de titulante é  $1/2V_{\text{eq}}$  (neste caso, quando volume adicionado for 50 mL) é um ponto em que  $\text{pH} = \text{p}K_a$  do ácido (desprezando os coeficientes de atividade). Se temos uma curva de titulação experimental, o valor aproximado de  $\text{p}K_a$  pode ser obtido pela leitura do pH, quando  $V_{\text{adicionado}} = 1/2V_{\text{eq}}$ . Nesse ponto ocorre a capacidade máxima de tamponamento, isto é, a solução resiste mais a variações do pH.

### Situação 3. O ponto de equivalência:

No PE, a quantidade de NaOH é exatamente a suficiente para consumir todo o HOAc. A solução resultante contém apenas  $\text{OAc}^-$  e o cálculo resume-se em determinar o pH de uma base fraca em meio aquoso. Neste ponto ela se hidrolisa e por isso é usada a constante de hidrólise,  $K_h$ .



$$K_h = K_w / K_a = 5,71 \times 10^{-10}$$

$$K_h = [\text{HOAc}] [\text{OH}^-] / [\text{OAc}^-]$$

Se,

$$[\text{HOAc}] = [\text{OH}^-]$$

Então,

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^2 &= K_h [\text{OAc}^-] \\ [\text{OH}^-]^2 &= 5,71 \times 10^{-10} (10,0/200) \\ [\text{OH}^-] &= 5,34 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ \text{pH} &= 8,72 \end{aligned}$$

É importante notar que o pH no PE será sempre maior que 7,0 para uma titulação de um ácido fraco por uma base forte, pois o ácido é convertido em sua base conjugada no PE.

**Situação 4.** Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com a adição de 101,0 mL estamos adicionando NaOH à solução de  $\text{OAc}^-$ . Como o NaOH é uma base muito mais forte que o  $\text{OAc}^-$ , é razoável dizer que o pH é estabelecido pela concentração do  $\text{OH}^-$  em excesso na solução.

$$\begin{aligned} \text{mmol OH}^- \text{ adicionado em excesso} &= 1,0 \times 0,1 = 0,1 \\ [\text{OH}^-] &= 0,1/201 = 4,97 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Logo,

$$\text{pOH} = 3,30$$

Então,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ \text{pH} &= 10,70 \end{aligned}$$

A curva de titulação é mostrada na Figura 4. Note que quando as concentrações do analito e do titulante diminuem ou o ácido fica mais fraco ( $\text{pK}_a$  aumenta), a inflexão próxima do PE diminui, até que o PE fique muito baixo para ser detectado.

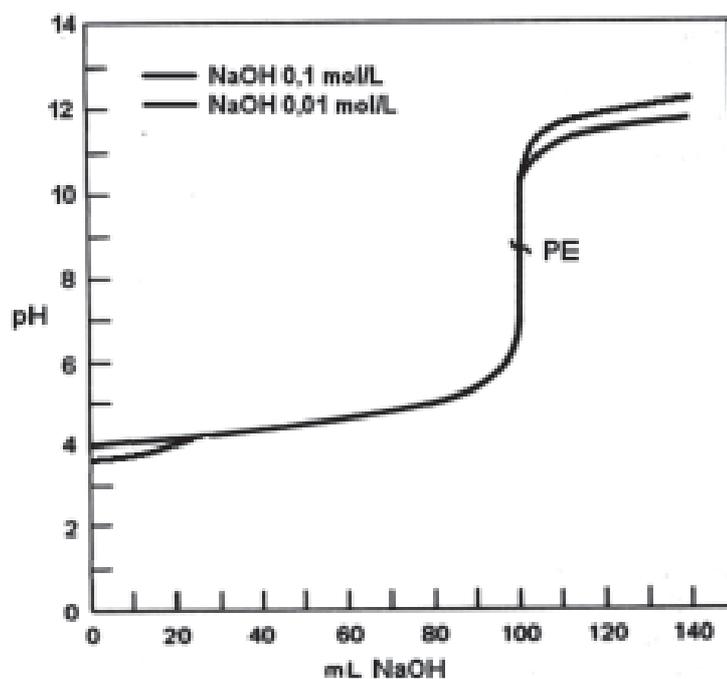
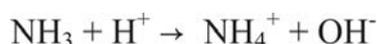


Figura 4. Curva de titulação calculada para 100 mL de HOAc 0,1 mol/L versus NaOH 0,1 mol/L.

**TITULAÇÃO BASE FRACA – ÁCIDO FORTE**

A titulação de uma base fraca com um ácido forte é exatamente o inverso da titulação de um ácido fraco com uma base forte. Considere a titulação de amônia  $\text{NH}_3$  com  $\text{HCl}$ .



Com a reação escrita, calcular o volume de equivalência.

Para essa titulação termos as seguintes situações.

**Situação 1.** Antes da adição do ácido:

Antes de adicionar o ácido, a solução contém apenas a base fraca  $\text{NH}_3$ , em água. O pH fica estabelecido pelo  $K_b$ .

$$\begin{aligned}K_b &= [\text{OH}^-]^2 / [\text{NH}_3] \\ [\text{OH}^-] &= (K_b [\text{NH}_3])^{1/2} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH}\end{aligned}$$

**Situação 2.** Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, temos uma região tampão. Então o pH pode ser calculado por:

$$K_b = [\text{OH}^-] [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3]$$

Como,

$$[\text{OH}^-] \neq [\text{NH}_4^+]$$

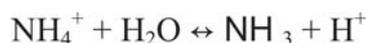
Então,

$$[\text{OH}^-] = K_b [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$$

Assim como na titulação de ácido fraco com base forte, quando o volume de titulante é  $1/2V_{\text{eq}}$  o valor do  $\text{pH} = \text{p}K_a$  do ácido (desprezando os coeficientes de atividade). Nesse ponto ocorre a capacidade máxima de tamponamento, isto é, a solução resiste mais a variações do pH.

**Situação 3.** O ponto de equivalência:

No PE, usa-se a constante de hidrólise.



$$K_h = K_w/K_b$$

$$K_h = [\text{NH}_3] [\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{H}^+] = (K_h [\text{NH}_4^+])^{1/2}$$

Neste caso, o pH será sempre menor que 7,0, pois a base é convertida em seu ácido conjugado.

**Situação 4.** Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, o ácido forte em excesso é responsável pelo valor de pH e desprezamos a contribuição do ácido fraco,  $\text{NH}_4^+$ .

### TITULAÇÃO DE ÁCIDO FRACO – BASE FRACA OU VICE-VERSA

Esses casos não oferecem interesse visto que eles dão uma variação de pH relativamente pequena em torno do PE e assim a localização do PF se torna extremamente difícil. É por esse motivo que usamos ácido ou base forte como titulantes.

### TITULAÇÃO DE SISTEMAS DIPRÓTICOS E MISTURA DE ÁCIDOS OU BASES

Os princípios desenvolvidos para as titulações de ácidos e bases monoproticas, são imediatamente estendidos para a titulação de ácidos e bases poliproticas. Os ácidos poliproticos contêm mais de um átomo de hidrogênio substituível por molécula. Quando se titula um ácido poliprotico surgem as perguntas:

- a) será possível titular apenas um, ou os dois átomos de hidrogênio substituíveis?
- b) será possível titulá-los separadamente?
- c) que indicador será usado em cada caso?

De um modo geral, para que se possa titular o primeiro hidrogênio ionizável separadamente do segundo, a relação  $K_{a1}/K_{a2}$  deve-se situar, pelo menos, ao redor de  $10^4$ . Quando essa relação é menor que  $10^4$ , a pequena variação de pH nas proximidades do primeiro PE faz com que

somente o segundo PE tenha importância analítica. Além disso, para ser titulado o hidrogênio ionizável com exatidão razoável, o  $K_a$  deve estar entre  $10^{-7} - 10^{-8}$ . O  $H_3PO_4$ , por exemplo, é titulado como diprótico, pois a última constante é muito pequena ( $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$ ) e não dá salto na curva de titulação.

Considere a titulação de um ácido diprótico  $H_2A$  com a base forte NaOH. Quando um ácido  $H_2A$  é dissolvido em água existirão três espécies em solução:  $H_2A$ ,  $HA^-$  e  $A^{2-}$ . A curva de titulação (Figura 5) mostra as equações utilizadas no cálculo do pH no decorrer das referidas titulações.

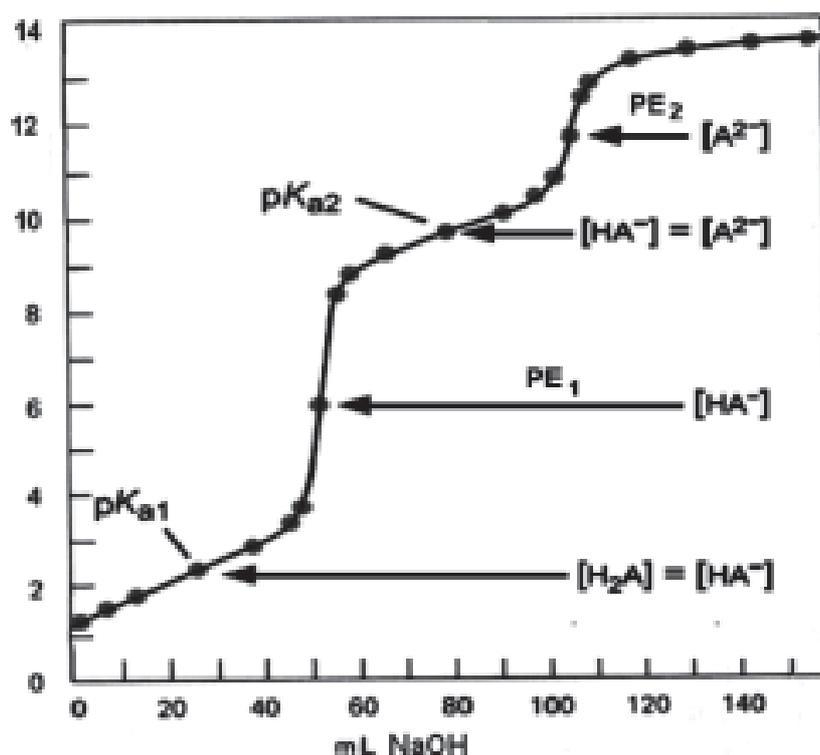


Figura 5. Curva de titulação calculada para ácidos polipróticos.

### Situação 1. Antes da adição da base

No início da titulação ( $V_{NaOH} = 0$  mL) tem-se solução de  $H_2A$  ( $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$ ) com  $K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$ . Como  $[H^+] = [HA^-]$  então  $[H^+] = \sqrt{K_{a1} [H_2A]}$ .

### Situação 2. Entre o início da titulação e o primeiro ponto de equivalência:

Depois que começa a titulação, uma região tampão  $H_2A/HA^-$  é estabelecida e a  $[H^+] \approx [HA^-]$ . O pH é dado pela equação  $pH = pK_{a1} + \log \left( \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \right)$ .

**Situação 3.** O primeiro ponto de equivalência:

No 1º PE existe uma solução de HA<sup>-</sup> (anfótero) e a  $[H^+] \approx (K_{a1} K_{a2})^{1/2}$ .

**Situação 4.** Depois do Primeiro Ponto de Equivalência:

Depois do 1º PE uma nova região tampão se forma HA<sup>-</sup>/A<sup>2-</sup> (HA<sup>-</sup> ⇌ H<sup>+</sup> + A<sup>2-</sup>). O pH é dado pela equação  $pH = pK_{a2} + \log ([A^{2-}]/[HA^-])$ .

**Situação 5.** O segundo ponto de equivalência:

No 2º PE o pH é dado pela hidrólise do A<sup>2-</sup> (A<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ HA<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>). O pH é básico e [OH<sup>-</sup>] = [HA<sup>-</sup>] dado pela equação  $[OH^-] = ((K_w/K_{a2}) [A^{2-}])^{1/2}$ .



## ATIVIDADES

Ex1: O carbonato de sódio, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é uma base diprótica forte derivada de um ácido fraco (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que é utilizada como padrão primário para padronização de ácidos fortes. Se hidroliza em duas etapas:

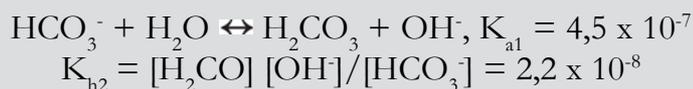
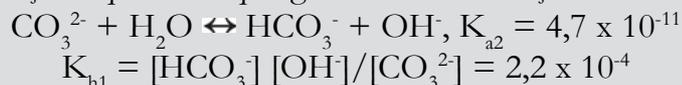
$$\begin{matrix} K_{a1} \\ K_{a2} \end{matrix}$$



Considere a titulação de 50 mL de uma solução Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,100 mol/L com HCl 0,100 mol/L.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

a) As equações químicas que governam a titulação são:



**Situação 1.** Antes da adição do ácido

Antes de iniciar a titulação o pH é determinado pela hidrólise da base de Bronsted  $\text{CO}_3^{2-}$ .

$$\begin{aligned}K_{h1} &= [\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-] / [\text{CO}_3^{2-}] \\2,2 \times 10^{-4} &= [\text{OH}^-]^2 / 0,1 \\[\text{OH}^-] &= 4,6 \times 10^{-3} \\p\text{OH} &= 2,4 \\p\text{H} &= 11,6\end{aligned}$$

**Situação 2.** Entre o início da titulação e o primeiro ponto de equivalência:

Antes do 1º PE, depois que a titulação é iniciada ( $V_{\text{HCl}} = 25,0 \text{ mL}$ ), parte do  $\text{CO}_3^{2-}$  é convertido para  $\text{HCO}_3^-$  e a região tampão  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  é estabelecida.

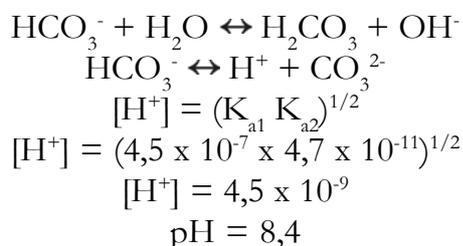
$$\begin{aligned}[\text{CO}_3^{2-}] &= (50,0 \times 0,1) - (25,0 \times 0,1) / 50 + 25 = 0,0333 \\[\text{HCO}_3^-] &= (25,0 \times 0,1) / 50 + 25 = 0,0333\end{aligned}$$

Nesse ponto temos a capacidade tampão máxima, pois as concentrações das duas espécies são iguais e o pH não depende da concentração.

$$\begin{aligned}K_{h1} &= [\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-] / [\text{CO}_3^{2-}] \\2,1 \times 10^{-4} &= 0,0333 [\text{OH}^-] / 0,0333 \\[\text{OH}^-] &= 2,1 \times 10^{-4} \\p\text{OH} &= 3,7 \\p\text{H} &= 10,3\end{aligned}$$

**Situação 3.** O primeiro ponto de equivalência:

No 1º PE, o salto da inflexão deveria ser maior, mas não é porque o  $\text{HCO}_3^-$  (anfótero) tanto sofre hidrólise como se ioniza.

**Situação 4.** Depois do Primeiro Ponto de Equivalência:

Depois do 1º PE ( $V_{\text{HCl}} = 75,0 \text{ mL}$ ), o  $\text{HCO}_3^-$  é parcialmente convertido para  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e uma segunda região tampão é estabelecida ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ).

$$\begin{aligned}
 [\text{HCO}_3^-] &= (50,0 \times 0,1) - (25,0 \times 0,1)/50 + 75 = 0,020 \\
 [\text{H}_2\text{CO}_3] &= (25,0 \times 0,1)/50 + 75 = 0,020 \\
 K_{h2} &= [\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{OH}^-]/[\text{HCO}_3^-] \\
 2,1 \times 10^{-8} &= 0,020 [\text{OH}^-]/0,020 \\
 [\text{OH}^-] &= 2,1 \times 10^{-8} \\
 \text{pOH} &= 7,6 \\
 \text{pH} &= 6,4
 \end{aligned}$$

**Situação 5.** O segundo ponto de equivalência:

No 2º PE o pH praticamente só depende do equilíbrio:

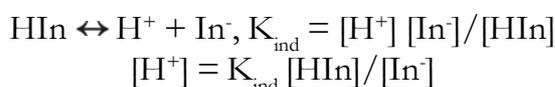
$$\begin{aligned}
 \text{H}_2\text{CO}_3 &\leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \\
 [\text{H}_2\text{CO}_3] &= (50 \times 0,1)/(50 + 100) = 0,0333 \\
 K_{a1} &= [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \\
 4,5 \times 10^{-7} &= [\text{H}^+]^2/0,0333 \\
 [\text{H}^+] &= 8,17 \times 10^{-8} \\
 \text{pH} &= \mathbf{3,9}
 \end{aligned}$$

Uma mistura de ácidos (ou bases) pode ser titulada se existir uma diferença apreciável nas suas forças ( $10^4$ ). Se um dos ácidos for forte, um ponto final separado será observado para o ácido fraco se o  $K_a$  está  $10^{-5}$  ou menor; neste caso, o ácido forte será titulado primeiro.

Se os dois ácidos são fortes serão titulados juntos e não haverá distinção entre eles; apenas um PE deverá ocorrer correspondente a titulação de ambos os ácidos. O mesmo vale para ácidos fracos quando não existe uma diferença significativa entre suas constantes.

## DETECÇÃO DO PONTO FINAL: INDICADORES

Normalmente, fazemos uma titulação para determinar a quantidade do analito presente na amostra. Para tanto, precisa-se determinar quando o PE é alcançado, entretanto o que medimos é o ponto onde a reação está visualmente completa, chamado PF. A medida é feita tal que o PF coincida com ou esteja muito próximo do PE. Uma das maneiras mais utilizadas para detectar o PF de titulações baseia-se no uso da variação de cor de algumas substâncias chamadas indicadores. Um indicador ácido-base é por si só um ácido ou uma base (fracos) que apresentam colorações diferentes, dependendo da forma que se encontram em solução (ácida ou básica).



Aplicando o logarítmo

$$-\log [H^+] = -\log (K_{\text{ind}} [HIn]/[In^-])$$

Escrevendo a equação de Henderson-Hasselbalch temos:

$$pH = pK_{\text{ind}} + \log [In^-]/[HIn]$$

Com indicadores em que ambas as formas são coloridas, geralmente apenas uma cor é observada se a razão das concentrações das duas formas for 10:1; apenas a cor da forma mais concentrada é vista. Se apenas a forma não-ionizada for vista, então  $[In^-]/[HIn] = 1/10$ . Logo:

$$pH = pK_a + \log 1/10 = pK_a - 1$$

Por outro lado, quando apenas a cor da forma ionizada é vista,  $[In^-]/[HIn] = 10/1$ . Então:

$$pH = pK_a + \log 10/1 = pK_a + 1$$

Resumindo, quando o pH do meio for igual ou menor que  $pK - 1$  a cor predominante em solução será a da forma não-ionizada e quando pH e  $pK + 1$  a cor observada será a da forma ionizada. No intervalo entre esses valores, observam-se cores intermediárias. O intervalo de pH que vai de  $(pK - 1)$  a  $(pK + 1)$  é chamado de viragem do indicador e é representado por:

$$pH = pK \pm 1$$

Na realidade, os limites do intervalo de pH de viragem dos indicadores não são descritos com rigor por essa equação, pois dependem do indicador e do próprio observador. Essa limitação deve-se ao fato de que algumas mudanças de cores são mais fáceis de serem vistas do que outras.

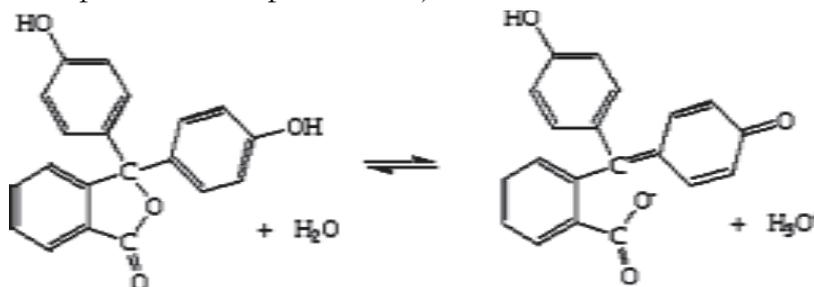
Os indicadores são formados por três grupos principais de acordo com a estrutura.

a) Ftaleínas. Exemplo: Fenolftaleína

A fenolftaleína é frequentemente usada como indicador nas titulações ácido-base.

b) Sulfoftaleínas. Exemplo: Vermelho de fenol

c) Azo compostos. Exemplo: Alaranjado de metila



A Figura 6 apresenta as estruturas da fenolftaleína nas formas ácida e alcalina.

O indicador ideal para cada titulação é escolhido de acordo com a faixa de transição. A Figura 2 da aula anterior ilustra as cores e as faixas de transição de alguns indicadores usados comumente. A transição é mais fácil de ser vista se apenas uma forma do indicador é colorida. Quanto mais perto do PE à mudança de cor ocorrer, mais exata será a determinação do PF. A diferença entre o PF observado pela mudança de cor e o PE verdadeiro é chamada de erro da titulação. Outro tipo de erro relativo ao indicador é a quantidade utilizada do mesmo. Como os indicadores são ácidos ou bases, eles reagem tanto com o analito como com o titulante. Por esse motivo, nunca utilizamos mais do que algumas gotas de solução diluída do indicador supondo que o número de moles adicionado é desprezível em relação ao número de moles do analito.

### CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os princípios da análise volumétrica e seus conceitos mais importantes necessários ao entendimento no estudo das titulometrias. Os cálculos utilizados em análise volumétrica são geralmente muito semelhantes e governados pela quantidade de matéria.

Além disso, aprendemos a calcular as variações de pH com a adição gradual de titulante nas titulações ácido forte/base forte, ácido fraco/base forte, base fraca/ácido forte para construir a curva de titulação. A curva de titulação é uma ferramenta bastante útil para entender o que ocorre no curso da titulação e escolher o indicador ideal.

### RESUMO

Na análise volumétrica é medido o volume do reagente (titulante) necessário para uma reação estequiométrica com o analito. Essa análise é baseada no processo de titulação, no qual a partir da quantidade que foi utilizada de titulante, podemos calcular a quantidade do analito que está presente. O ponto estequiométrico da reação é chamado de ponto de equivalência e o que medimos pela mudança abrupta de uma propriedade física (geralmente a cor) é o ponto final da titulação. A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é o erro da titulação. Este erro pode ser estimado subtraindo o resultado de uma titulação em branco. A validade de um resultado analítico depende do conhecimento da quantidade de um padrão primário. Muitas das titulações são diretas, mas existem casos em que uma titulação de retorno é requerida para determinar a concentração do analito. As titulações ácido-base constituem um método



de análise baseado na reação de neutralização entre os íons  $H^+$  e  $OH^-$ . Construindo um gráfico pH versus volume do titulante é possível entender o que está acontecendo durante a titulação experimental. Na titulação de ácido forte/base forte, o pH é determinado pela concentração do excesso de  $H^+$  ou  $OH^-$  que não reagiu e o pH é sempre igual a 7,0 no PE. Nas titulações de ácido fraco/base forte e base fraca/ácido forte o pH é diferente de 7,0 no PE devido aos fenômenos de hidrólise. Nessas titulações usamos todo o conhecimento sobre equilíbrio e sistema tampão para calcular o pH nas diversas regiões da curva de titulação. A detecção do PF é realizada normalmente pelo uso de indicadores ácido-base. A escolha do indicador é feita de acordo com a sua faixa de transição. Preferencialmente a mudança de cor deverá acontecer inteiramente dentro da região onde se observa a inflexão da curva de titulação. A diferença entre o PF e o PE é o erro da titulação.

## ATIVIDADES

1. Uma solução de hidróxido de sódio é padronizada pela titulação de 0,8592 g do padrão primário biftalato de potássio ( $C_6H_4(COOH)COOK$ ) até o ponto final da fenolftaleína, sendo requerido 32,67 mL. Qual a molaridade da solução básica?
2. Qual o pH no PE quando 50 mL de uma solução de MES (ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico) 0,0200 mol/L é titulada com uma solução de NaOH 0,100 mol/L? Dado  $K_a = 5,4 \times 10^{-7}$ .
3. HCl e  $H_3PO_4$  são titulados com NaOH 0,100 M. O 1° PF (vermelho de metila) ocorre a 35,0 mL e o 2° PF (azul de bromotímol) ocorre num total de 50,0 mL (15 mL depois do 1° PF). Calcule os milimoles de HCl e  $H_3PO_4$  presentes na solução.



## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Essa é uma questão que não é necessário montar a curva de titulação completa, apenas calcula a concentração do padrão secundário, NaOH. Se no PE, as quantidades de matéria são iguais e a reação tem estequiometria 1:1 então:

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

$$m/MM = M_2 \times V_2$$

$$0,8592 \text{ g}/204 \text{ g/mol} = M_{\text{NaOH}} \times 0,03267 \text{ L}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0,13 \text{ mol/L}$$

2. Calcula o  $V_{eq}$  por  $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ . O  $V_{eq}$  é igual a 10,0 mL. A constante de hidrólise calculada por  $K_w/K_a$  é igual a  $1,8 \times 10^{-8}$ . O pH no PE é dado por  $[OH^-] = (K_h [HOCH_2CO_2^-])^{1/2}$ . Aplicando os valores na equação temos que a  $[OH^-]$  é igual  $1,73 \times 10^{-5}$  mol/L e o pH é igual a 9,24.

3. Até o 1° PE os dois ácidos são titulados juntos porque são fortes. Como o HCl tem apenas um  $H^+$ , o volume necessário para atingir o 2° PE é para o 2°  $H^+$  do  $H_3PO_4$ . Dessa forma, o volume necessário para titular apenas 1  $H^+$  do  $H_3PO_4$  é igual a 15 mL, então:  

$$\text{mmol } H_3PO_4 = M_{NaOH} \times mL_{NaOH} = 0,100 \times 15,0 = 1,5 \text{ mmol}$$

O volume necessário para titular o HCl é  $35 - 15 = 20$  mL. Então:  

$$\text{mmol HCl} = M_{NaOH} \times mL_{NaOH} = 0,100 \times 20,0 = 2,0 \text{ mmol}$$

Dica: Trace a curva de titulação para entender melhor o que está acontecendo nessa titulação.



## PRÓXIMA AULA

AULA 06: Equilíbrio de precipitação



## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Quantos mililitros de uma solução de KI 0,100 mol/L são necessários para reagir com 40,0 mL de uma solução de  $Hg_2(NO_3)_2$  0,0400 mol/L?
2. Faça a distinção entre exatidão e precisão.
3. Descreva com detalhes o processo de titulação.
4. Calcule as curvas de titulação para as seguintes situações:
  - a) 50,0 mL de HCl 0,01 mol/L com NaOH 0,03 mol/L.
  - b) 50 mL de  $NH_3$  0,1 mol/L com HCl 0,1 mol/L.
  - c) 50 mL de ácido acético 0,1 mol/L com NaOH 0,05 mol/L.
5. Uma amostra de 0,492 g de  $KH_2PO_4$  requer para sua titulação um volume de 25,6 mL de solução de NaOH 0,112 M ( $H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$ ). Qual a percentagem de pureza do  $KH_2PO_4$ ?
6. Uma solução de ácido clorídrico é padronizada pela titulação de 0,2329 g do padrão primário, carbonato de sódio, até o ponto final do vermelho de metila. A solução de carbonato é aquecida até a ebulição, próximo ao

ponto final, para remover o dióxido de carbono. Se 42,87 mL do ácido é requerido para titulação, qual a sua molaridade?

7. NaOH e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  são titulados juntos até o ponto final da fenolftaleína ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ). Uma mistura de NaOH e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  é titulada com 26,2 mL de HCl 0,250M até o ponto final da fenolftaleína e requer mais 15,2 mL para alcançar o ponto final do alaranjado de metila. Quantos miligramas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e NaOH contém na amostra?

## REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O.E.S; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Ed. Unicamp, 3 ed. Campinas, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 5 ed. EUA, 1994.
- HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 5 ed. Rio de Janeiro, 2001.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. v. 1 e 2. Ed. Livros técnicos e científicos, 3 ed. Rio de Janeiro, 1985.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. Ed. Thomson. São Paulo, 2007.



## EQUILÍBRIO DE SAIS POUCO SOLÚVEIS

### METAS

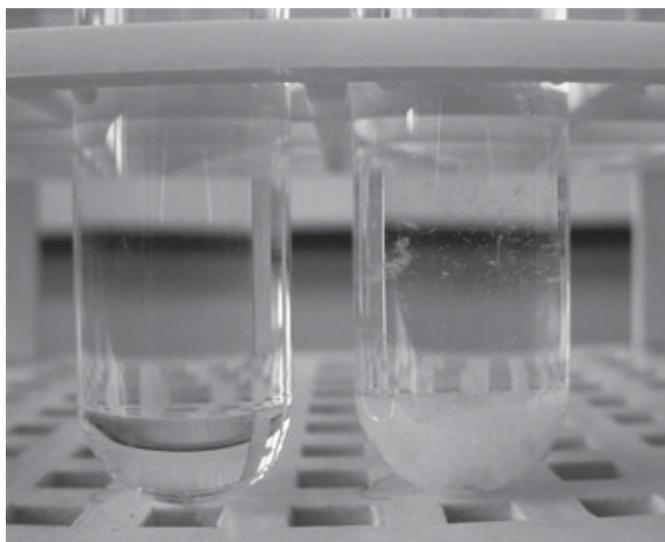
Apresentar a definição de solubilidade e produto de solubilidade;  
apresentar os fatores que afetam a solubilidade de um sal;  
apresentar as interações ácido-base no equilíbrio de solubilidade;  
apresentar as interações de complexação no equilíbrio de solubilidade;  
apresentar a precipitação fracionada e a separação mediante o  $H_2S$ .

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
definir e distinguir solubilidade e produto de solubilidade;  
definir produto iônico e identificar o tipo de solução;  
deconhecer os fatores que afetam a solubilidade de um sal;  
reconhecer as interações de outros equilíbrios na solubilidade e no produto de solubilidade;  
descrever uma precipitação fracionada;  
reconhecer a separação de íons metálicos empregando o  $H_2S$ .

### PRÉ-REQUISITOS

Saber a definição de concentração e unidades de concentração.  
Saber equilíbrio químico.



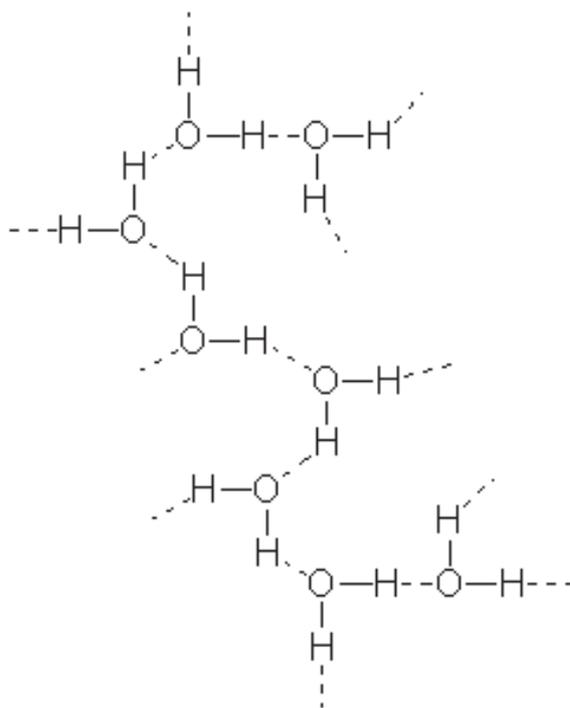
Estudo da solubilidade de um sal (Fonte: <http://educa.fc.up.pt>).

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado um pouco acerca do conceito de análise volumétrica e as variáveis envolvidas no processo de titulação. Além disso, foram apresentadas as titulações de neutralização ácido forte-base forte, ácido fraco-base forte, base fraca-ácido forte e polipróticos. Por fim, foram apresentados os cálculos envolvidos na construção das curvas de titulação e como escolher o indicador ideal para cada titulação.

Nesta aula será definido o conceito solubilidade e produto de solubilidade, definido produto iônico e identificado o tipo de solução. Ainda serão apresentados os fatores que afetam a solubilidade de um sal e as interações de outros equilíbrios na solubilidade e no produto de solubilidade. Por fim serão descritos uma precipitação fracionada e a separação mediante o gás sulfídrico.

Ao final desta aula, você deverá saber conceituar e distinguir solubilidade e produto de solubilidade. Definir produto iônico e identificar se a solução é insaturada, saturada e supersaturada. Você será capaz de calcular a solubilidade de sais pouco solúveis quando são adicionados íons distintos ou um íon comum. Verificar as interações de outros equilíbrios (ácido-base e complexação) na solubilidade e no produto de solubilidade. Serão ainda descritas uma precipitação fracionada com intuito de isolar cada íon num precipitado e a separação de íons metálicos mediante o emprego de gás sulfídrico em meio ácido.



O gás sulfídrico ( $H_2S$ ) é um gás incolor, mais pesado que o ar, altamente tóxico e inflamável. Possui cheiro de ovo podre em baixas concentrações e inibe o olfato em concentrações elevadas (Fonte: <http://inorgan221.iq.unesp.br>).

## SAIS POUCO SOLÚVEL

O equilíbrio de solubilidade é um exemplo de equilíbrio heterogêneo, que está relacionado com a dissolução e precipitação de substâncias pouco solúveis. Solubilidade é a propriedade de uma substância se dissolver em outra. Esta é medida pela quantidade de soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente produzindo uma solução saturada. Quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular têm-se um precipitado. Um precipitado é uma substância que se separa da solução na forma de uma fase sólida. Este pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação. Esta separação depende da solubilidade das espécies a ser separadas uma vez que o controle da solubilidade permite o controle da precipitação e, portanto, a separação das espécies químicas. A solubilidade depende da temperatura e pode ser expressa em mol/dm<sup>3</sup>, solubilidade molar ou g/L.

## PRODUTO DE SOLUBILIDADE (Kps)

Quando substâncias têm solubilidade limitada e essa solubilidade é excedida, os íons da porção dissolvida existem em equilíbrio com o material sólido.

Consideremos o equilíbrio de solubilidade do sal cloreto de prata, AgCl, representado pela seguinte equação química:



Note que o sentido direto da reação expressa a dissolução do sal e o sentido inverso traduz a sua precipitação. Para uma situação de temperatura constante, a constante de equilíbrio do sistema considerado é dada por:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{\text{sólido}}]}$$

Quando há dissolução de cloreto de prata em água, para cada mol de AgCl dissolvido forma-se um mol de íons Ag<sup>+</sup> e um mol de íons Cl<sup>-</sup>. A solubilidade do AgCl pode ser determinada, portanto, se for conhecida a concentração do íon prata ou a do íon cloreto. A expressão associada ao equilíbrio, isto é, o produto das duas concentrações, mede a solubilidade do composto sólido e é uma constante. Esta constante é o produto de solubilidade, simbolizado por Kps.

Por definição,  $[AgCl_{sólido}]$  equivale à unidade, então,  $K \times [AgCl_{sólido}]$  é uma constante que é representado por:

$$K_{ps} = K \times [AgCl_{sólido}]$$

logo,

$$K_{ps} = [Ag^+] [Cl^-]$$

Generalizando para um eletrólito  $M_m N_n$ , temos



Por definição a constante de solubilidade será:

$$K_{ps} = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n$$

Esta expressão significa que numa solução saturada de um eletrólito pouco solúvel, o produto das concentrações dos seus íons constituintes é constante a uma dada temperatura, estando cada concentração elevada a uma potência igual aos respectivos números de íons de cada espécie produzida pela dissociação de uma molécula do eletrólito. Na expressão do produto de solubilidade as concentrações dos íons vem expressas em moles por litro, de modo que o  $K_{ps}$  tem unidade de concentração molar.

## PRODUTO DE SOLUBILIDADE (KPS) E SOLUBILIDADE (S)

A concentração molar de um composto pouco solúvel na sua solução saturada é conhecida como solubilidade molar (S). O produto de solubilidade de um composto pouco solúvel pode ser calculado a partir de sua solubilidade molar e vice-versa.

Sendo assim, para a reação:



Temos que:

$$K_{ps} = [Ag^+] [Cl^-],$$

A solubilidade molar será:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S,$$

Logo,

$$K_{ps} = [Ag^+] [Cl^-] = S \times S = S^2$$

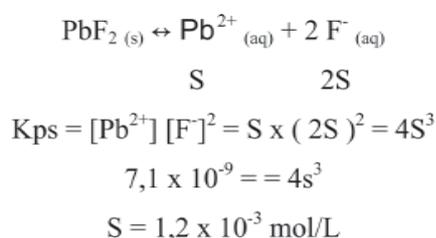
Assim,

$$S = K_{ps}^{1/2}$$

Note que, a relação entre a solubilidade e a constante de produto de solubilidade de um sal depende da estequiometria do mesmo.

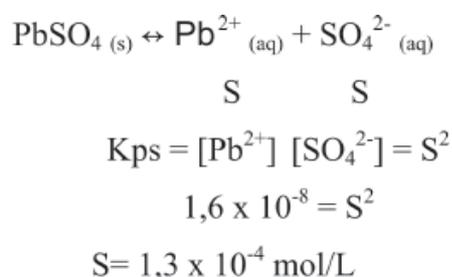
Ex1: Qual a solubilidade do  $PbF_2$ .  $K_{ps} = 7,1 \times 10^{-9}$ ?

### Resposta comentada



Ex2: Calcule a solubilidade molar do  $PbSO_4$ .  $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-8}$ .

### Resposta comentada



## PRODUTO IÔNICO (Q)

Para tomar conhecimento se um dado sistema atingiu ou não o equilíbrio de solubilidade, recorreremos ao produto iônico (Q). Uma solução pode apresentar as seguintes relações quantitativas entre o produto iônico e a constante de produto de solubilidade:

- (a)  $Q < K_{ps}$ . Solução insaturada: significa que, para o mesmo volume de solução, e à mesma temperatura, se consegue dissolver mais soluto, sal.
- (b)  $Q = K_{ps}$ . Solução saturada: significa que, se atingiu o equilíbrio de solubilidade, em que, neste ponto, a velocidade com que o sal se transforma em íons é a mesma com que os íons se transformam em sal, isto é, precipitam.

(c)  $Q > K_{ps}$ . Solução supersaturada: significa ter uma quantidade do soluto (íons) superior a solubilidade a uma dada temperatura. Solução instável e mínima perturbação faz excesso dos íons precipitarem, tornando uma solução saturada.

### FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE DE UM SAL

Os fatores que afetam direta ou indiretamente os equilíbrios iônicos heterogêneos afetam também a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis. Os fatores que afetam diretamente são aqueles que na magnitude da constante de solubilidade, como a temperatura, a natureza do solvente, o tamanho da partícula e a força iônica.

### EFEITO DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura sobre a solubilidade dos sólidos depende do efeito térmico observado no processo de dissolução. A dissolução da maioria dos sólidos ocorre com a absorção do calor. De modo geral, pode-se dizer que a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura, a não ser em casos especiais (como o  $\text{CaSO}_4$ ) onde ocorre o oposto. A taxa do aumento da solubilidade com a elevação da temperatura é variável, desprezível em alguns casos e considerável em outros. Este fato, em alguns casos, pode servir como base de separação. Por exemplo, a separação dos íons chumbo dos íons, prata e mercúrio (I) pode ser realizada pela precipitação dos três íons como cloretos, tratando-se em seguida a mistura com água quente. O cloreto de chumbo será dissolvido, enquanto os cloretos de prata e de mercúrio (I) permanecem praticamente insolúveis.

### EFEITO DA NATUREZA DO SOLVENTE

A dissolução de um composto iônico em água é, essencialmente, um processo de separação de íons preexistentes no soluto. Isto ocorre porque há um enfraquecimento das atrações eletrostáticas que mantém os íons opostos juntos facilitando a sua separação.

A solubilidade e a constante de solubilidade de um sal fracamente solúvel em água podem ser reduzidas pela adição de um solvente orgânico miscível (por exemplo, álcool).

## EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

O tamanho das partículas do sólido pouco solúvel em equilíbrio com o soluto dissolvido afeta a solubilidade e a constante de solubilidade. Em geral, a solubilidade aumenta quando o tamanho das partículas diminui. Sendo assim, existe uma relação inversa entre a solubilidade e o tamanho das partículas.

## EFEITO DE ÍONS DISTINTOS OU DA FORÇA IÔNICA

A solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis é, geralmente, maior em soluções que contêm eletrólitos inertes do que em água. São considerados inertes os eletrólitos de íons distintos com relação aos do eletrólito pouco solúvel em questão.

Vários eletrólitos fortes quando presentes em uma solução aumentam a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis. Isto porque ocorre o aumento na força iônica da solução, ocasionando uma diminuição do coeficiente de atividade. Para melhor entender este efeito, devemos considerar a equação termodinâmica do equilíbrio de solubilidade, que mostra que a constante de equilíbrio da reação depende das atividades dos íons da substância pouco solúvel.

$$K_{ps}^{\circ} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = [Ag^+] [Cl^-] f_{Ag^+} f_{Cl^-}$$

$$K_{ps}^{\circ} = K_{ps} f_{Ag^+} f_{Cl^-}$$

$$K_{ps} = K_{ps}^{\circ} / f_{Ag^+} f_{Cl^-}$$

## ATIVIDADES

Ex3: Calcule a solubilidade do cloreto de prata em  $NaNO_3$  0,10 mol/L ( $f_{Ag^+} = 0,75$  e  $f_{Cl^-} = 0,76$ ).



## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

$$K_{ps} = K_{ps}^{\circ} / f_{Ag^+} f_{Cl^-}$$

$$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10} / 0,75 \cdot 0,76 = 1,0 \times 10^{-10}$$

Assim a solubilidade do cloreto de prata em  $NaNO_3$  0,10 mol/L é  $1,0 \times 10^{-10}$  mol/L. Esse valor é maior que sua solubilidade em água ( $1,8 \times 10^{-10}$  mol/L).

## EFEITO DO ÍON COMUM

A solubilidade de um eletrólito pouco solúvel diminui consideravelmente se um dos íons comuns estiver presente em excesso, isto é, sua solubilidade será menor do que em água pura. O efeito do íon comum é prevista pelo princípio de L<sup>e</sup> Châtelier. Entretanto, pode ser tratado a luz do princípio de solubilidade.



### ATIVIDADES

Ex 4: Calcule a solubilidade do cloreto de prata em NaCl 0,10 mol/L.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

Representando a solubilidade molar de AgCl por x, temos:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$$

Como o íon cloreto provem do AgCl e do NaCl, as respectivas contribuições são 0,1 e 2x mol/L.

$$[\text{Cl}^-] = (0,1 + x) \text{ mol/L}$$

De acordo com a expressão do produto de solubilidade, pode escrever-se:

$$x(0,1 + x) = 1,8 \times 10^{-10}$$

A obtenção de uma solução exata para x envolverá uma equação de segundo grau. Podemos simplificar o problema fazendo:  $(0,1 + x) \approx 0,1$ . Já que x é pequeno quando comparado a 0,1. Logo:

$$0,1 x = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$x = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Assim a solubilidade do cloreto de prata em NaCl 0,10 mol/L é  $1,8 \times 10^{-8}$  mol/L. Esse valor é menor que sua solubilidade em água ( $1,8 \times 10^{-10}$  mol/L).

Considerando agora a simplificação, a suposição de que

$$(0,1 + x) \approx 0,1$$

$$(0,1 + 1,8 \times 10^{-8}) \approx 0,1$$

Pode ser considerado um resultado válido.

## INTERAÇÕES ÁCIDO-BASE NO EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

Sempre que diminua a concentração de um ou dos dois íons provenientes do sal, o equilíbrio de solubilidade desloca-se no sentido da dissolução do sal, aumentando assim a sua solubilidade. Um dos processos de diminuir a concentração dos íons consiste em adicionar à solução outro reagente que reaja com o íon em questão.

Esse fato pode ser observado pelas equações abaixo onde os prótons competem com os íons  $M^+$  pelos íons  $A^-$ :



A solubilidade é dada por:

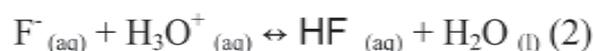
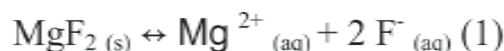
$$S = (K_{ps} (1 + [H_3O^+]/K_a))^{1/2}$$

onde  $[H_3O^+]$  é a concentração de íons  $H_3O^+$  e  $K_a$  a constante ácida.

Para um ácido diprótico temos:

$$S = (K_{ps} (1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2}))^{1/2}$$

Assim, para o caso do fluoreto de magnésio,  $MgF_2$ , sal básico, a adição de um ácido, equação (2), provoca a diminuição da concentração de íon fluoreto, fazendo com que o equilíbrio de solubilidade do sal, equação (1), se desloque no sentido direto, aumentando assim a solubilidade.





## ATIVIDADES

Ex5: Calcular a solubilidade molar do  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  em (a) água; (b) solução de pH 3,00. Dados:  $K_{ps} = 2,3 \times 10^{-3}$  e  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ .

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

(a) Em água, a solubilidade é dada por:

$$S = (K_{ps})^{1/2}$$

Substituindo os valores temos:

$$S = (2,3 \times 10^{-3})^{1/2}$$

$$S = 4,80 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(b) Em solução de pH 3,00, a solubilidade é dada por:

$$S = (K_{ps} (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a))^{1/2}$$

$$S = (2,3 \times 10^{-3} (1 + [10^{-3}] / 1,8 \times 10^{-5}))^{1/2}$$

$$S = 3,65 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Assim a solubilidade do  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  em solução de pH 3,00 é  $3,65 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ . Esse valor é menor que sua solubilidade em água ( $4,80 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ).



## ATIVIDADES

Ex6: Calcular a solubilidade do  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  em (a) água; (b) solução de pH 4,00. Dados:  $K_{ps} = 2,3 \times 10^{-9}$ ,  $K_{a1} = 5,6 \times 10^{-2}$  e  $K_{a2} = 5,1 \times 10^{-5}$

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

(a) Em água, a solubilidade é dada por:

$$S = (K_{ps})^{1/2}$$

Substituindo os valores temos:

$$S = (2,3 \times 10^{-9})^{1/2}$$

$$S = 4,79 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(b) Em solução de pH 4,00, a solubilidade é dada por:

$$S = (K_{ps} (1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2}))^{1/2}$$

$$S = (2,3 \times 10^{-9} (1 + [10^{-4}]/5,6 \times 10^{-2} + [10^{-4}]^2/5,6 \times 10^{-2} \times 5,1 \times 10^{-5}))^{1/2}$$

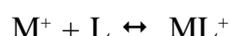
$$S = 4,80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Assim a solubilidade do  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  em solução de pH 4,00 é  $4,80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Esse valor é menor que sua solubilidade em água ( $4,79 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ).

## INTERAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

A solubilidade dos sais aumenta sempre que à solução saturada se adiciona um reagente que reaja com um dos íons. Neste caso particular, o reagente adicionado vai originar com um dos íons um complexo solúvel e estável, diminuindo assim a concentração do referido íon.

Esse fato pode ser observado pelas equações abaixo onde os ligantes (L) competem com os íons  $A^-$  pelos íons  $M^+$ , formando os complexos  $ML^+$ :

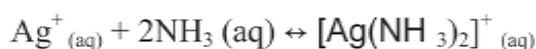


A solubilidade é dada por:

$$S = (K_{ps}/\beta_0)^{1/2}$$

$$1/\beta_0 = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + K_1K_2K_3[L]^3 + \dots$$

Solubilização de um precipitado de cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ , por adição de uma solução aquosa de amônia,  $\text{NH}_3$ . As equações químicas que traduzem as reações são as seguintes:



Ao ocorrer a formação do íon complexo estável, íon diamminoprata, a reação é muito extensa, existe uma diminuição da concentração do cátion prata, por que a primeira reação vai se deslocar no sentido direto, para contrariar a perturbação introduzida ao sistema, inicialmente em equilíbrio, provocando, assim, um aumento da solubilidade do cloreto de prata.



## ATIVIDADES

Ex7: Calcule a solubilidade molar do AgCl em uma solução de amônia 0,10 mol/L. Dados:  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$ ;  $K_1 = 10^{3,2}$  e  $K_2 = 10^{3,8}$ .

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para calcular  $1/\beta_0$  temos:

$$1/\beta_0 = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2$$

Substituindo os valores temos:

$$1/\beta_0 = 1 + 10^{3,2} [10^{-2}] + 10^{3,2} \times 10^{3,8} [10^{-2}]^2 = 10^{-3,0}$$

Portanto, o calculo de s pode ser feita por:

$$S = (K_{ps}/\beta_0)^{1/2}$$

Substituindo os valores temos:

$$S = (1,8 \times 10^{-10}/10^{-3,0})^{1/2} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

## PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

A precipitação fracionada consiste em um método em isolar cada íon num precipitado. O método de análise consiste em adicionar vagarosamente o agente de precipitação, formando e separando cada precipitado individual. Ainda que este método não seja usado na análise qualitativa de íons individuais, é empregado para separar grupos de íons. De fato este método é a base da separação dos cátions em grupos, e os íons de cada grupo são então separados e analisados individualmente.

Para explicar o mecanismo da precipitação fracionada, consideremos o caso de dois cátions presentes na mesma solução. Para separá-los, é feita a adição gradual de um ânion que forma um sal pouco solúvel com cada um. Como a concentração do ânion aumenta pela sua adição, o valor do produto iônico, para um dos sais excede, eventualmente o valor do seu produto de solubilidade,  $K_{ps}$ , e o sal começa a precipitar e continua precipitando até que 99,9 % da quantidade original do cátion esteja na forma do precipitado. Se neste ponto o outro cátion na solução não começou a precipitar, então os dois cátions foram separados por precipitação.

SEPARAÇÃO MEDIANTE O H<sub>2</sub>S

A separação mediante o H<sub>2</sub>S consiste em precipitar cátions como sulfetos em análise qualitativa, empregado o gás sulfídrico controlando o pH do meio. A precipitação acontece quando  $Q > K_{ps}$  para o sulfeto metálico correspondente.

A reação de dissociação do H<sub>2</sub>S:



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \times 10^{-21}$$

À temperatura ambiente (25° C) e pressão atmosférica normal, uma solução aquosa saturada de H<sub>2</sub>S é aproximadamente 0,1 mol/L. Sendo o H<sub>2</sub>S um ácido muito fraco, podemos considerar sua dissociação desprezível e fazer  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L}$ . Substituindo na equação acima, tem-se:

$$[\text{H}^+]_{\text{ss}}^2[\text{S}^{2-}]_{\text{ss}} = 1,1 \times 10^{-22}$$

## ATIVIDADES

Ex8: Uma solução contém 0,0010 mol/L de Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Queremos precipitar o Cd<sup>2+</sup> quantitativamente na forma de CdS (até 1,0 x 10<sup>-6</sup> mol/L) e não precipitar o Zn<sup>2+</sup> na forma de ZnS. Se for mantida uma solução saturada de H<sub>2</sub>S, qual será o intervalo de pH para obter essa separação?



## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para separação do Cd<sup>2+</sup>, temos:



$$K = \frac{[\text{Cd}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{CdS}]} = 1,0 \times 10^{-28}$$

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,0 \times 10^{-28} / 1,0 \times 10^{-6} = 1,0 \times 10^{-22} \text{ mol/L} = [\text{S}^{2-}]$$

Para separação do Zn<sup>2+</sup>, temos:



$$K = \frac{[\text{Zn}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{ZnS}]} = 1,6 \times 10^{-23}$$

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,6 \times 10^{-23} / 0,0010 = 1,6 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

Sendo assim o intervalo da  $[S^{2-}]$  para obter a separação é  $1,0 \times 10^{-22} < [S^{2-}] < 1,6 \times 10^{-20}$

Para  $[S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-22}$  mol/L

$$[H^+]_{ss}^2 [S^{2-}]_{ss} = 1,1 \times 10^{-22}$$

$$[H^+]_{ss}^2 = 1,1 \times 10^{-22} / 1,0 \times 10^{-22}$$

$$[H^+] = 1,1 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} \cong 0$$

Para  $[S^{2-}] = 1,6 \times 10^{-20}$  mol/L

$$[H^+]_{ss}^2 [S^{2-}]_{ss} = 1,1 \times 10^{-22}$$

$$[H^+]_{ss}^2 = 1,6 \times 10^{-20} / 1,0 \times 10^{-22}$$

$$[H^+] = 0,083 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} \cong 1,1$$

Sendo assim o intervalo de pH para obter a separação é  $0 < \text{pH} < 1,1$ .

## CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentada a definição de equilíbrio de sais pouco solúveis, descritos solubilidade, produto de solubilidade e a relação existente entre as duas grandezas. As soluções insaturadas, saturadas e supersaturadas foram identificadas segundo o produto iônico. Vários fatores afetam direta ou indiretamente a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis. A solubilidade dos sólidos depende da temperatura, da natureza do solvente, do tamanho da partícula e da força iônica.

A solubilidade de um sal pode diminuir ou aumentar consideravelmente se um dos íons comuns ou se um íon inerte estiver presente, respectivamente. A solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis aumenta com a adição de um reagente (como ácido-base e complexação) no equilíbrio de solubilidade. Na precipitação fracionada cada íon é isolado num precipitado. Na separação mediante  $H_2S$ , os cátions metálicos presentes num precipitado é isolado controlando o pH do meio.



## RESUMO

O equilíbrio de precipitação está relacionado com a dissolução e precipitação de substâncias pouco solúveis. A concentração molar de um composto pouco solúvel na sua solução saturada é conhecida como solubilidade molar (S). O produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) de um composto pouco solúvel pode ser calculado a partir de sua solubilidade molar e vice-versa. A relação entre a solubilidade e a constante de produto de solubilidade de um sal depende da estequiometria do mesmo. As soluções onde a quantidade do sal é menor que ponto de saturação são chamadas de insaturadas, quando é igual ao ponto de saturação chama-se saturada e uma solução é denominada supersaturada quanto a quantidade do sal é maior que ponto de saturação. A solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis é, geralmente, maior em soluções que contém eletrólitos inertes do que em água. Quando estiverem presentes em excesso íons comuns, a solubilidade diminui, sendo assim, é menor do que em água pura. As interações ácido base e de complexação no equilíbrio de solubilidade aumentam a solubilidade dos sais. Isto ocorre sempre que à solução saturada se adiciona um reagente que reaja com um dos íons. A precipitação fracionada consiste em adicionar vagarosamente o agente de precipitação, formando e separando cada precipitado individual. A separação empregando gás sulfídrico consiste em precipitar cátions como sulfetos em pH controlando.

## PRÓXIMA AULA

AULA 07: Titulação de precipitação



## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Calcule a solubilidade de:
  - a) AgCl, sendo  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$
  - b) AgBr, sendo  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$
  - c) AgI, sendo  $K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}$
2. Encontre a solubilidade (em gramas por litro) de  $\text{CaSO}_4$  em água e em (b) solução de  $\text{CaCl}_2$  0,50 mol/L.  $K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$
3. Expresse a solubilidade do  $\text{AgIO}_3$  em solução de  $\text{KIO}_3$  10,0mmol/L e em água pura.  $K_{ps} = 3,1 \times 10^{-8}$
4. Se uma solução contendo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  0,10 mol/L é tratada com  $\text{Ag}^+$ , em que ordem os ânions irão precipitar?



5. Calcular a solubilidade em g/L do  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  em (a) água pura e em (b) solução de pH 3,00.

Dados:  $K_{ps} = 2,3 \times 10^{-9}$ ,  $K_{a1} = 5,6 \times 10^{-2}$  e  $K_{a2} = 5,1 \times 10^{-5}$

6. Qual a solubilidade em g/L e em mol/L do  $\text{AgCl}$  em uma solução de amônia 0,020 mol/L.

Dados:  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$ ;  $K_1 = 10^{3,2}$  e  $K_2 = 10^{3,8}$ .

## REFERÊNCIAS COMPLETAS

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. Ed. John Wiley & Sons, Inc. EUA, 1994.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2001.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. v. 1 e 2. 3 ed. Ed. Livros técnicos e científicos. Rio de Janeiro, 1985.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. Ed. Thomson. São Paulo, 2007.

## TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

### METAS

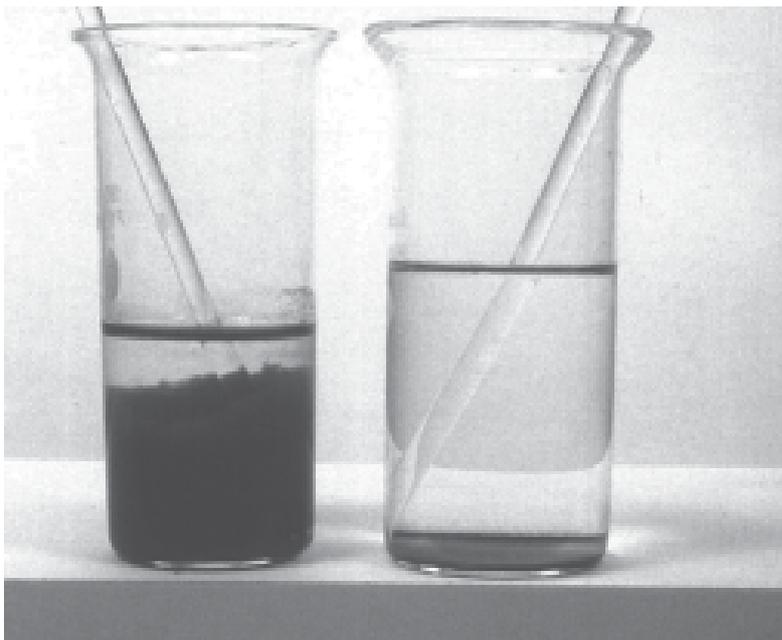
Apresentar o princípio da titulação de precipitação;  
apresentar a argentimetria;  
apresentar uma típica titulação de precipitação;  
apresentar uma típica curva de titulação de precipitação;  
apresentar os indicadores do ponto de equivalência.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
conceituar a titulação de precipitação;  
descrever uma titulação de precipitação empregando nitrato de prata como titulante;  
construir a Curva de Titulação ao longo da titulação de precipitação;  
escolher o indicador mais apropriado para titulação de precipitação.

### PRÉ-REQUISITOS

Compreender equilíbrio de sais pouco solúveis.



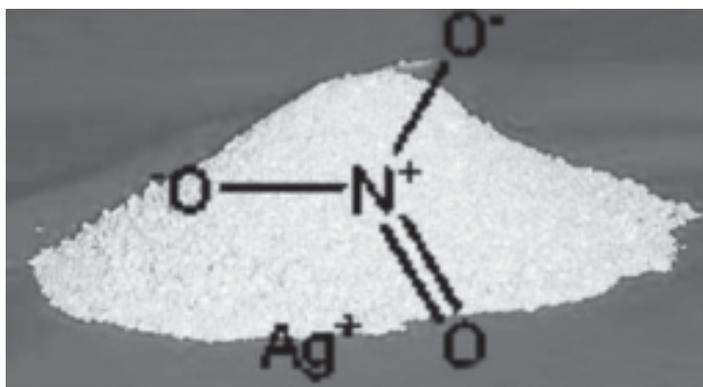
(Fonte: <http://www.grupoescolar.com>)

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado o conceito de solubilidade e produto de solubilidade, definido produto iônico e identificado o tipo de solução. Ainda foram apresentados os fatores que afetam a solubilidade de um sal e as interações de outros equilíbrios na solubilidade e no produto de solubilidade. Por fim foram descritos uma precipitação fracionada e a separação mediante gás sulfídrico.

Nesta aula será definido o princípio da titulação de precipitação. Serão ainda apresentados a curva de titulação de precipitação e os indicadores empregados na visualização do ponto final. Por fim, serão descritos a argentimetria, com suas mais típicas aplicações.

Ao final desta aula, você deverá saber o princípio da titulação de precipitação. Você será capaz de calcular a concentração das espécies envolvidas no curso de uma titulação de precipitação e construir a curva de titulação. Por fim, compreender as titulações argentimétricas, que consiste na formação de sais de prata (haletos, cianeto, tiocianato) pouco solúveis empregando nitrato de prata como titulante. Neste tipo de titulação são empregados três tipos de indicadores: íon cromato (Método de Mohr), adsorção (Método de Fajans) e ferro (III) (Método de Volhard).



Nitrato de prata (Fonte: <http://img.alibaba.com>).

## TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

A titulometria de precipitação baseia-se em reações com formação de compostos pouco solúveis. A reação de precipitação deve seguir as seguintes condições: (a) a reação deve ser de estequiometria conhecida, (b) deve processar-se praticamente de forma quantitativa no ponto de equivalência, (c) completar-se em um tempo relativamente curto e (d) oferecer condições para uma conveniente sinalização do ponto final.

Estas condições somente são alcançadas em poucas reações, devido a falta de meios adequados para localizar o ponto de equivalência (PE), por outro lado, em algumas reações este ponto pode ser identificado pela simples visualização do momento em que deixa de ocorrer precipitação. Em alguns casos apela-se para o uso de indicadores. Os indicadores podem ser específicos e de absorção. Os indicadores de absorção encontram um campo mais geral de aplicação. As possibilidades de aplicações da reação de precipitação na análise titulométrica são ampliadas quando são utilizados métodos físicos de medição, como a potenciometria, condutimetria, amperometria ou ainda o fotométrico, para a localização do ponto final.

O tempo para a reação se processar, condições para uma conveniente sinalização do ponto final são condições limitantes dessa titulometria. Entretanto muitas vezes, é possível acelerar convenientemente a velocidade de precipitação pela adição, criteriosa, de etanol e acetona.

É importante salientar que, os fatores importantes na caracterização dessa titulometria é a constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) e a concentração sob a qual se efetua a titulação, em seguida a eficiência da reação, que definirá a visibilidade do ponto final da titulação.

O método Argentimétrico é o método titulométrico de precipitação mais importante. Este é baseado na formação de sais de prata (haletos, cianeto, tiocianato) pouco solúveis empregando nitrato de prata como titulante.

## CURVAS DE TITULAÇÃO

As curvas de titulação de precipitação são análogas as descritas para ácidos e bases fortes, a diferença é que a constante do produto iônico da água é substituída pela  $K_{ps}$ . As curvas baseiam-se no uso de  $pM = -\log M^{n+}$  ou  $pX = -\log X^{n-}$  em função do volume do titulante ( $AgNO_3$ ). Onde X é, geralmente,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$  e  $SCN^-$ .

## TITULAÇÃO ARGENTIMÉTRICAS

Para ilustrar uma titulação argentimétrica consideramos a titulação de 100,0mL de cloreto de sódio 0,100 mol/L com nitrato de prata 0,100mol/L.

A expressão do produto de solubilidade do cloreto de prata é:



Por tanto,

$$pK_{ps} = p\text{Ag} + p\text{Cl} = 9,74$$

Para essa titulação temos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição de  $\text{Ag}^+$ :

Antes do início da adição de  $\text{Ag}^+$ , temos apenas a solução contendo íons  $\text{Cl}^-$  no erlenmeyer. Sendo assim, no começo da titulação, antes de qualquer adição do titulante, podemos calcular o  $p\text{Cl}$  e o  $p\text{Ag}$  é indeterminado. Então:

$$p\text{Cl} = -\log[\text{Cl}^-] = -\log [0,100]$$

$$p\text{Cl} = 1$$

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Com adição da  $\text{Ag}^+$ , parte do íon  $\text{Cl}^-$  é removido e o  $p\text{Cl}$  é determinado pela concentração remanescente. A  $[\text{Ag}^+]$  é dada pela expressão do  $K_{ps}$ . A contribuição do íon  $\text{Cl}^-$  da dissociação do precipitado é negligenciado, exceto próximo do PE.

Considerando a adição de 20,00mL da solução titulante, a concentração molar dos íons cloreto é dada por:

$$[\text{Cl}^-] = ((100,0 - 20,0) \times 0,100) / 120,0 = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Substituindo esse valor na expressão do produto de solubilidade, temos:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = (1,8 \times 10^{-10}) / (6,67 \times 10^{-2}) = 2,70 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Então:

$$pCl = -\log[Cl] = -\log [6,67 \times 10^{-2}]$$

$$pCl = 1,17$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log [2,70 \times 10^{-9}]$$

$$pAg = 8,57$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

Alcançado o ponto de equivalência com adição de 100,0 mL da solução titulante. No PE temos solução saturada do sal e o pCl ou pAg são dados pela expressão do  $K_{ps}$ .

Logo:

$$K_{ps} = [Ag^+] [Cl] = 1,8 \times 10^{-10}$$

E,

$$[Ag^+] = [Cl]$$

Assim,

$$K_{ps} = [Ag^+] [Ag^+] = (1,8 \times 10^{-10})^{1/2}$$

$$[Ag^+] = 1,35 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Então:

$$pAg = pCl = 4,87$$

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do ponto de equivalência a solução contém excesso de íons  $Ag^+$ . A concentração total de íon  $Ag^+$  na solução é igual à concentração devido ao excesso mais a concentração devido à solubilidade do cloreto de prata. A concentração da solubilidade pode ser ignorada, salvo a região próxima ao ponto de equivalência.

Considerando a adição de 104,0 mL da solução titulante, a concentração molar dos íons prata é dada por:

$$[Ag^+] = ((104,0 - 100,0) \times 0,100) / 204,0 = 1,96 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Substituindo esse valor na expressão do produto de solubilidade, temos:

$$K_{ps} = [Ag^+] [Cl] = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$[Cl] = (1,8 \times 10^{-10}) / (1,96 \times 10^{-3}) = 9,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Então:

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log [1,96 \times 10^{-3}]$$

$$pAg = 2,71$$

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log [9,2 \times 10^{-8}]$$

$$pCl = 7,03$$

A Figura 1 dá a variação de pCl no curso da titulação para solução cloreto 0,100 mol/L titulada com  $AgNO_3$  0,100 mol/L. Em torno do ponto de equivalência, verifica-se uma brusca variação do valor do pCl.

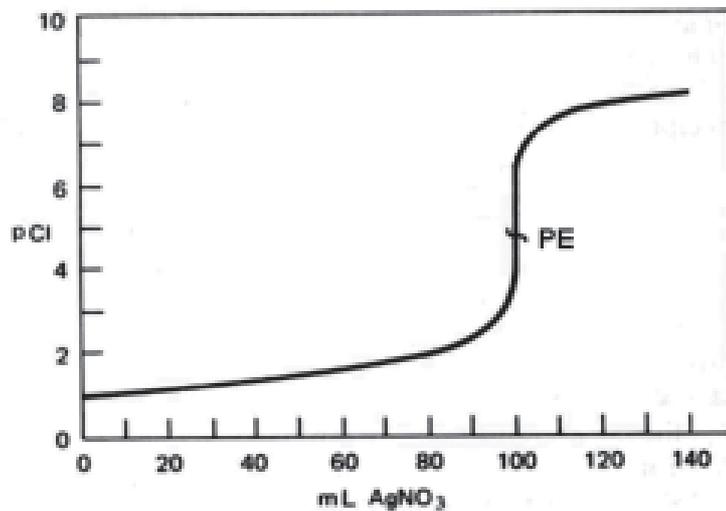


Figura 1. Curva de titulação para solução cloreto 0,100 mol/L titulada com  $AgNO_3$  0,100 mol/L.

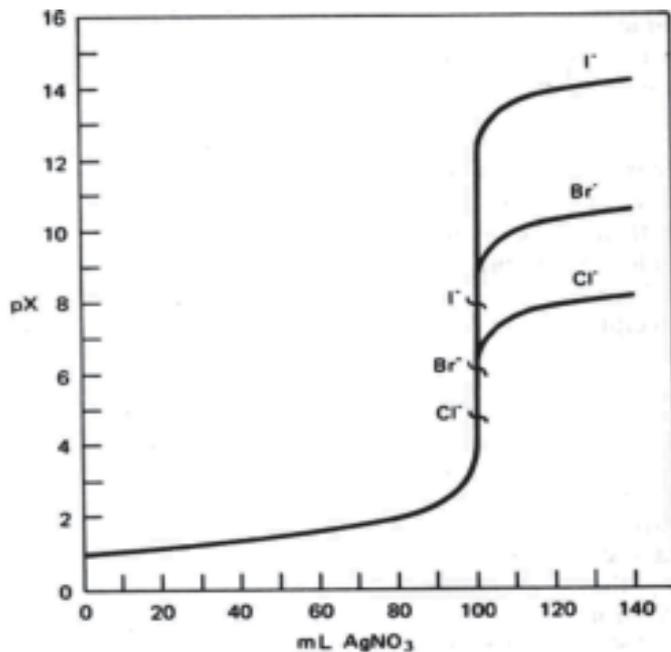


Figura 2. Curvas de titulação para soluções de iodeto, brometo e cloreto 0,100 mol/L tituladas com  $AgNO_3$  0,100 mol/L.

A Figura 2 compara as curvas obtidas quando soluções 0,100 mol/L em iodeto, brometo e cloreto são tituladas com  $AgNO_3$  0,100 mol/L. as referidas curvas mostram a relação existente entre a magnitude da variação de pAg em torno do ponto de equivalência com o produto de solubilidade do precipitado formado na reação. O salto é tanto maior quanto menor o produto de solubilidade, isto é, quanto mais completa a reação.

Resumindo, a variação da função  $p$  na proximidade do PE depende da concentração dos reagentes envolvidos na titulação, bem como do grau com que se completa a reação. Os saltos mais pronunciados são verificados para as soluções mais concentradas e para as reações mais completas.

## DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Três indicadores são importantes em titulações argentimétricas: (a) o íon cromato - empregado no Método de Mohr, (b) adsorção - empregado no Método de Fajans e (c) ferro (III) empregado no Método de Volhard.

## MÉTODO DE MOHR

O método de Mohr é aplicável a determinação de cloreto e brometo. A solução contendo o haleto é titulado com nitrato de prata em presença de cromato de potássio como indicador. Os haletos (neste caso  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ) são precipitados como sais de prata: o cloreto de prata é branco e o brometo de prata é branco amarelado. O ponto final é assinalado pela formação do precipitado vermelho de cromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). Então o método baseia-se na precipitação fracionada onde primeiro precipitam o haleto de prata e depois o cromato de prata.

Para cloreto temos:



No ponto de equivalência:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_{ps})^{1/2} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Para o cloreto de prata poder precipitar exatamente nesse ponto, a sua concentração teria que ser:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{ps} / [\text{Ag}^+]^2 = (1,1 \times 10^{-12} / 1,35 \times 10^{-5}) = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Na prática usa-se uma concentração mais baixa  $\approx 0,002 \text{ mol/L}$ . Então, o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  começara a precipitar quando,

$$[\text{Ag}^+] = (K_{ps} / [\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = (1,1 \times 10^{-12} / 2 \times 10^{-3})^{1/2} = 2,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Um excesso de nitrato de prata deve ser adicionado para produzir suficiente cromato de potássio para ser visto o ponto final. A correção deste erro é feita titulando o branco. O branco consiste em uma solução

contendo  $\text{CaCO}_3$  isento de íons  $\text{Cl}^-$ . É importante salientar que, a solução de  $\text{AgNO}_3$  deve ser padronizada com  $\text{NaCl}$  usando as mesmas condições de análise.

O Método de Mohr não é satisfatória aplicável para a determinação de  $\text{I}^-$  e  $\text{SCN}^-$ , apesar dos baixos  $K_{ps}$ , por conta da elevada adsorção dos íons  $\text{CrO}_4^{2-}$  e porque o iodeto e tiocianato de prata não floculam no final. Este fato resulta numa mudança de coloração insatisfatória.

Uma séria limitação do Método de Mohr é a faixa de pH relativamente estreita para sua aplicação, pH 7-10.

O problema de pH ácido é devido a segunda constante ácida do íon cromato ser baixa ( $3,2 \times 10^{-7}$ ), segundo a reação:



Em pH abaixo de 7,0 a  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  baixa tanto que o seu  $K_{ps}$  não é atingido e o indicador deixa de funcionar. Em pH acima de 10,0 pode ocorrer a precipitação do hidróxido de prata. Diante do exposto, a titulação de precipitação empregando o método de Mohr é executada em pH neutro.

## MÉTODO DE FAJANS

O Método de Fajans envolve a titulação de cloreto usando indicadores de adsorção. O indicador é adsorvido na superfície do precipitado. Essa adsorção ocorre próximo do PE e resulta não somente na mudança de cor, mas também na transferência de cor da solução para o sólido. Sendo assim, ocorre o processo de adsorção e não a precipitação do indicador, pois o  $K_{ps}$  não é excedido. Essa adsorção é reversível e deve ser efetuada rapidamente. As substâncias empregadas ou são corantes ácidos, como os da série da fluoresceína, que são utilizados sob a forma de sais de sódio, ou corantes básicos, como os da série da rodamina, que são aplicados sob a forma de sais halogenados.

A escolha do indicador de adsorção adequado segue as seguintes condições: (a) o precipitado deve se separar tanto quanto possível na condição coloidal, (b) a solução não deve ser muito diluída, porque a quantidade de precipitado formada será pequena e a mudança de cor não será nítida, (c) o íon indicador deve ter carga oposta à do íon do agente precipitante, (d) o íon indicador não deve ser adsorvido antes que o composto em questão esteja completamente precipitado, mas deve ficar fortemente adsorvido imediatamente após o ponto de equivalência e, (e) o íon indicador não deve ser adsorvido fortemente demais ao precipitado.

São limitações do Método de Fajans com indicadores de adsorção: (a) pH muito ácido já que o indicador se dissocia muito pouco para ser

adsorvido, (b) indicador não pode ser fortemente adsorvido em dado pH, pois desloca o ânion do precipitado (ex: Cl) da primeira camada antes de atingir o PE e, (c) o grau de adsorção do indicador decresce com o aumento da acidez.

Na Tabela 1 estão apresentados os mais usados indicadores de adsorção bem como sua aplicação e o meio reacional.

Tabela 1. Indicadores de adsorção mais usados.

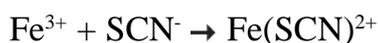
Indicador	Titulação	Solução
Fluoresceína	Cl <sup>-</sup> com Ag <sup>+</sup>	pH 7-8
Diclorofluoresceína	Cl <sup>-</sup> com Ag <sup>+</sup>	pH 4
Eosina	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> com Ag <sup>+</sup>	pH 2

## MÉTODO DE VOLHARD

O método de Volhard envolve a titulação de íon prata em meio ácido com uma solução padrão de tiocianato:



O indicador é usado o íon ferro (III) (método indireto), que produz uma coloração vermelha com o primeiro excesso de tiocianato:

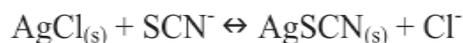


A titulação de precipitação empregando o Método de Volhard é feita em meio ácido para prevenir a precipitação de óxido hidratado de Fe (III). Uma vantagem desse meio é que sais que interfeririam na titulação, como arsenato, fosfato, sulfato, sulfeto, carbonato, oxalato, não interferem porque a reação se processa em meio fortemente ácido e esses sais de prata são solúveis em meio ácido. Os íons de cobre, cádmio, zinco, manganês, cobalto e níquel também não interferem. A não ser os íons corados em concentração alta, pois dificulta a visualização do ponto final.

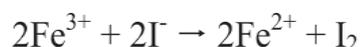
A principal aplicação do Método de Volhard é a determinação indireta de haletos. Um excesso medido de solução padrão de nitrato de prata é adicionado à solução ácida de haleto. Em seguida, a prata residual é titulada com uma solução padrão auxiliar de tiocianato. As reações envolvidas são:



Uma limitação do Método de Volhard: é que este não aplicável à determinação de cloreto já que o cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata:



Para essa determinação faz-se necessário filtrar para a retirada do precipitado de AgCl. Esse método é recomendável para ânions menos solúveis que o cloreto (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>). Na determinação de iodeto, o íon ferro (III) somente deve ser adicionado após a precipitação do AgI para evitar a oxidação do I<sup>-</sup> pelo Fe (III):



A mudança de coloração ocorre antes do PE em virtude da adsorção do Ag<sup>+</sup> pelo precipitado. A titulação precisa ser feita com muita agitação da mistura.

### SOLUÇÕES PADRÕES UTILIZADAS NA ARGENTIMETRIA

As titulações argitimétricas diretas fazem uso de solução padrão de nitrato de prata (Mohr e Fajans). Nas argitimétricas indiretas fazem uso da solução padrão mencionada e solução auxiliar de tiocianato de potássio (Volhard).

O reagente AgNO<sub>3</sub> pode ser obtido como padrão primário, só precisando fazer pesagem direta. Suas soluções devem ser protegidas do contato com matéria orgânica e da ação da luz solar, para evitar redução química e fotodecomposição. Pode-se também padronizar as soluções de AgNO<sub>3</sub> contra cloreto de sódio padrão primário.

A solução de tiocianato de potássio é preparado e padronizado com solução de nitrato de prata em meio ácido, empregando Fe (III) como indicador.

## CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentado o princípio de titulação de precipitação e as condições para que esta ocorra. Na visualização do ponto de equivalência da titulação são usados indicadores. Os indicadores podem ser específicos e de absorção.

A sinalização do ponto de equivalência é feita por mudança de cor (como formação do precipitado vermelho de cromato de prata) e/ou adsorção do indicador na superfície do precipitado (adsorção da fluoresceína no cloreto de prata).

O método titulométrico de precipitação mais importante é o método Argentimétrico o qual emprega nitrato de prata como titulante na determinação haletos, cianeto, tiocianato, etc.

## RESUMO

Na titulometria de precipitação o titulante forma um produto pouco solúvel com o analito. A reação de precipitação deve ter de estequiometria conhecida, ser quantitativa no ponto de equivalência em um tempo curto e oferecer condições para uma conveniente sinalização do ponto final. A constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) e a concentração sob a qual se efetua a titulação são fatores importantes na caracterização dessa titulometria. As curvas de titulação de precipitação baseiam-se na variação de  $pX$  em função do volume do titulante ( $AgNO_3$ ). Onde  $X$  é, geralmente,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$  e  $SCN^-$ . Em torno do ponto de equivalência, verifica-se uma brusca variação do valor do  $pX$ . Este salto é tanto maior quanto menor o produto de solubilidade, isto é, quanto mais completa a reação. As titulações argentimétricas empregam indicadores específicos (Mohr e Volhard.) e de adsorção (Fajans) e nitrato de prata como titulante. O método de Mohr utiliza indicador específico (cromato de potássio) e é aplicável a determinação de cloreto e brometo com nitrato de prata. O ponto final é assinalado pela formação do precipitado vermelho de cromato de prata ( $Ag_2CrO_4$ ). O Método de Fajans consiste na titulação de cloreto usando indicadores de adsorção. Neste método ocorre o processo de adsorção e não a precipitação do indicador, pois o  $K_{ps}$  não é excedido. A adsorção é reversível e deve ser efetuada rapidamente. O método de Volhard envolve a titulação de íon prata em meio ácido com uma solução padrão de tiocianato. O indicador usado é o íon ferro (III), que produz uma coloração vermelha com o primeiro excesso de tiocianato.





## PRÓXIMA AULA

AULA 07: Equilíbrio e titulação de complexação



## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Traçar a curva de titulação para uma alíquota de 50,00 mL de NaCl 0,05000 mol/L com  $\text{AgNO}_3$  0,1000 mol/L. Quando são adicionados os seguintes volumes de  $\text{AgNO}_3$ :

- a) 0,00 mL
- b) 10,0 mL
- c) 25,0 mL
- d) 30,0 mL

## REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2. . Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.

# EQUILÍBRIO E TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

## METAS

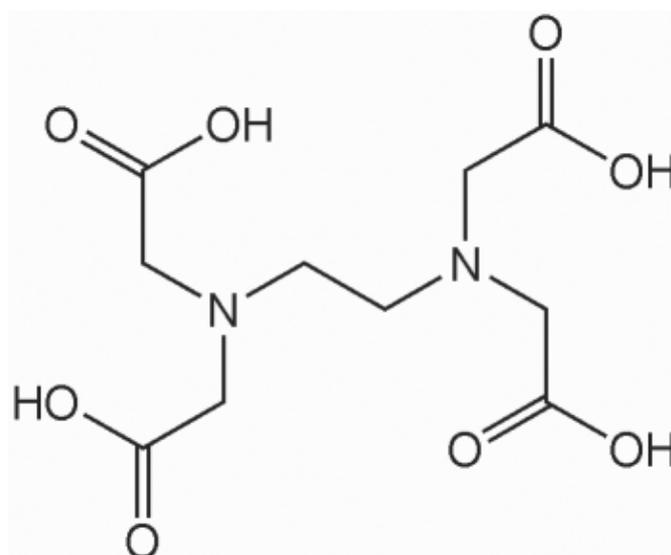
Apresentar os princípios da titulação de complexação;  
apresentar uma típica titulação de complexação;  
calcular a curva de titulação;  
apresentar indicadores metalocrômicos.

## OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
entender a formação de íon complexo;  
reconhecer a espécie ativa do EDTA;  
calcular a curva de detecção;  
escolher o indicador ideal.

## PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de equilíbrio químico.  
Conhecer os princípios de análise volumétrica.



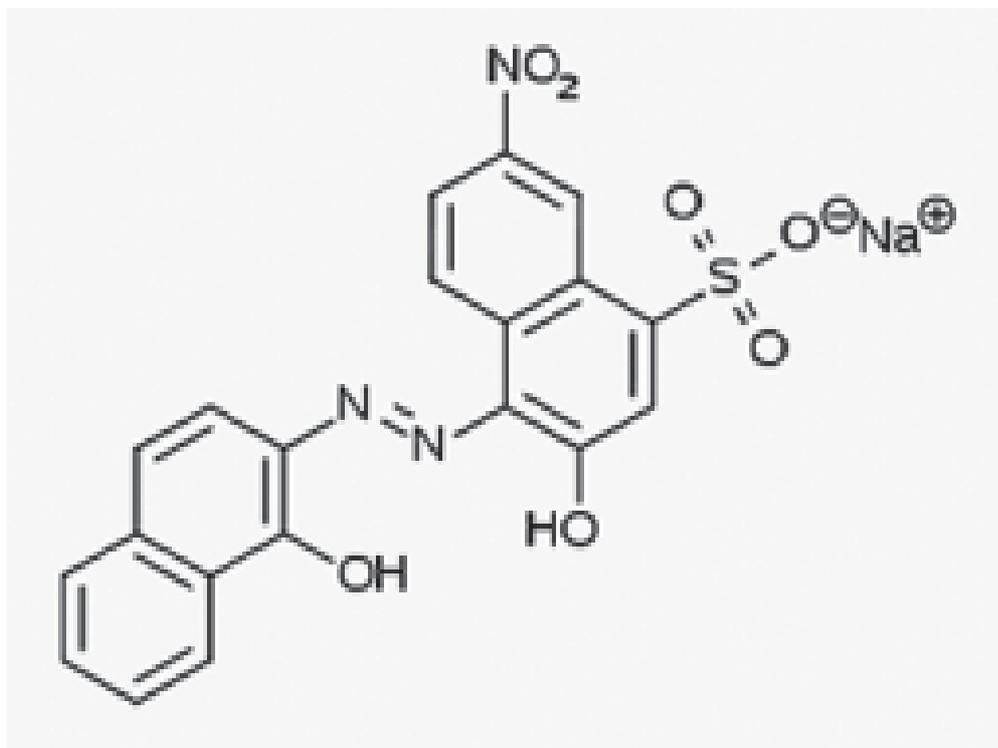
Molécula de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) (Fonte: <http://pt.wikipedia.org>).

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado acerca do princípio da titulação de precipitação. Foram ainda apresentados a curva de titulação de precipitação e os indicadores empregados na visualização do ponto final. Por fim, foram descritos a argentimetria, com suas mais típicas aplicações.

Muitos íons metálicos formam complexos estáveis com vários ligantes (agentes complexantes). A titulação de íons metálicos em que o titulante é um agente complexante é chamada de titulação complexométrica, bastante útil para determinar um grande número de metais. O EDTA é o agente complexante mais utilizado nas análises quantitativas devido ao elevado número de grupos complexantes. Sua forma ligante ( $Y^{4-}$ ) é encontrada somente em pH acima de 10. A seletividade pode ser alcançada pelo uso apropriado de agentes mascarantes e pelo controle do pH através de um tampão conveniente.

Nessa aula, discutiremos íons metálicos, seu equilíbrio e a influência do pH nesse equilíbrio além disso, veremos como construir a curva de titulação complexométrica, os metais que podem ser titulados em determinados pH e a detecção do ponto final pelo uso de indicadores metalocromáticos tal como o negro de eriocromo T.



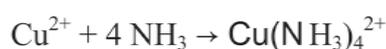
Negro de eriocromo T (ou preto de eriocromo T), indicador complexométrico usado em titulações complexométricas, como na determinação da dureza da água (Fonte: <http://pt.wikipedia.org>).

## TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

A titulação com formação de complexos ou complexometria, compreende as reações que envolvem um íon metálico e um agente ligante multidentado com formação de um complexo suficientemente estável. Esse conjunto formado por um íon metálico e seus grupos associados (ligantes) é chamado de íon complexo.

## Íon metálico + ligante → complexos estáveis

Nessa titulação, os íons metálicos são ácidos de Lewis, ou seja, substâncias capazes de receber pares de elétrons provenientes das bases de Lewis, os ligantes. **Ligantes** (agentes complexantes) são geralmente substâncias neutras ou não iônicas que possuem um par de elétrons livres para ligar-se ao íon metálico. Quando o ligante se liga a um íon metálico através de apenas um átomo é chamado de ligante monodentado como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , por exemplo.



Por outro lado, um ligante multidentado ou quelante é aquele que se liga a um íon metálico através de mais de um átomo ligante. Os complexos quelatos são geralmente mais estáveis que os monodentados. É o **efeito quelato**. Um ligante quelante, com uma estrutura simples é a etilenodiamina, um ligante bidentado, pois ela se liga ao metal através de dois átomos ligantes. O trifosfato de adenosina (sigla inglesa, ATP) é um importante ligante tetradentado.

Nas titulações complexométricas agentes complexantes simples tal como o  $\text{NH}_3$  são raramente usados como agentes titulantes porque esses ligantes não possuem estequiometria definida e por esse motivo dá origem a reações paralelas, o que dificulta encontrar pontos finais bem definidos na titulação. Isso não ocorre quando usamos o ligante multidentado (quelante) porque nesse caso a estabilidade do complexo aumenta.

O EDTA, ácido etilenodiaminotetraacético é, sem sombra de dúvidas, o agente de complexação mais importante em Química Analítica. Devido ao elevado número de grupos complexantes (2 nitrogênios e 4 oxigênios) o EDTA assim como os outros agentes quelantes, reage sempre na proporção de 1:1 com íons metálicos, sem formar nenhum tipo de composto intermediário. A Figura 1 mostra a estrutura do EDTA.

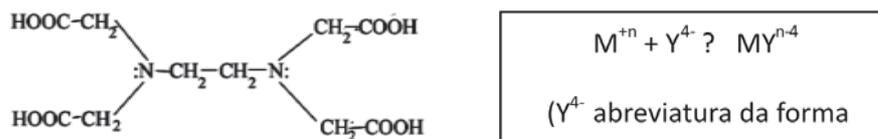
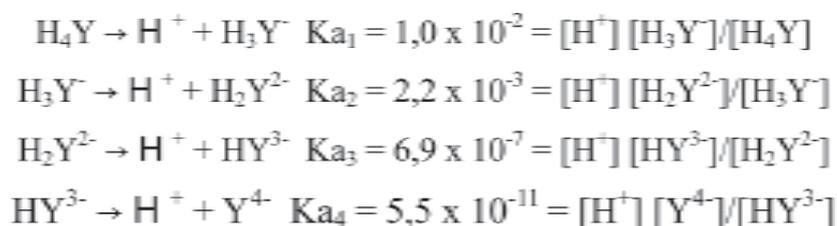


Figura 1. Estrutura do EDTA.

A grande estabilidade desses compostos abriu para o EDTA um vasto campo de aplicações. É utilizado no tratamento de envenenamento por metais, em cereais para facilitar a absorção do Fe, como surfactante na cerveja para estabilizar a espuma, para colorir shampoos e no tratamento de doenças.

O EDTA é um ácido fraco que em solução aquosa dissocia-se produzindo quatro espécies aniônicas:



Os valores de  $K_a$  mostram claramente que os dois primeiros hidrogênios ionizáveis são mais facilmente dissociáveis do que os outros dois. Na complexação de íons metálicos a espécie ativa é o  $Y^{4-}$  cuja concentração depende do pH. A Figura 2 ilustra que somente em pH acima de 10 é que a maior parte do EDTA em solução existe na forma ligante ( $Y^{4-}$ ). Em pH abaixo de 10 onde predominam as outras espécies protonadas  $HY^{3-}$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $H_3Y^-$ , o íon  $H^+$  compete com o íon metálico pelo EDTA. Em pH 4,0 por exemplo, a espécie predominante em solução é  $H_2Y^{2-}$  e sua reação com um metal como o zinco, pode ser descrita pela equação:

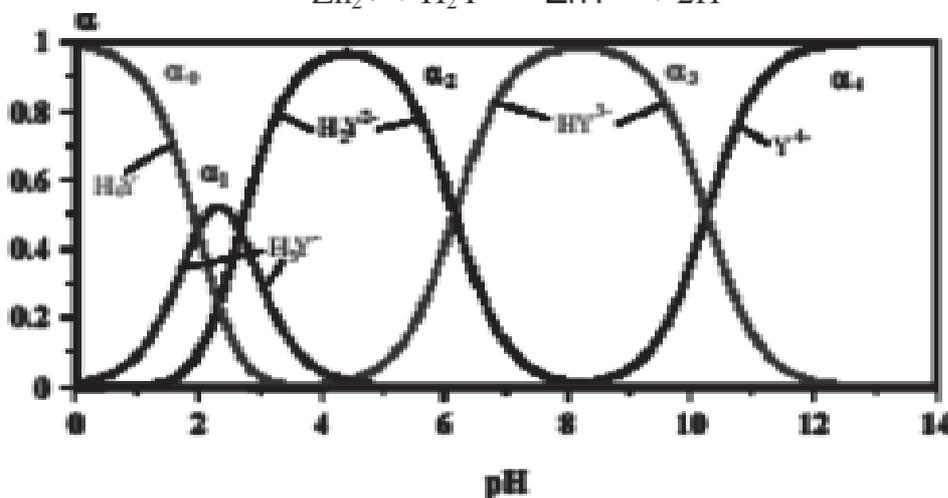
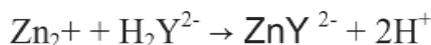


Figura 2. Distribuição das várias espécies derivadas de EDTA em função do pH.

É claro que à medida que o pH diminui, este equilíbrio se desloca no sentido de impedir a formação do quelato  $ZnY^{2-}$ , então existe um valor de pH abaixo do qual a titulação do Zn com EDTA não poderá ser realizada porque a fração de EDTA na forma não será mais a mesma. Dessa forma, em um determinado pH podemos calcular a fração de EDTA disponível. A fração total da espécie que existe como  $Y^{4-}$  a um pH determinado pode ser calculada pela equação abaixo, mas existe valor tabelado para todos os pH, como mostra a Tabela 1.

$$1/\alpha_4 = 1 + [H^+]/K_4 + [H^+]^2/K_3 K_4 + [H^+]^3/K_2 K_3 K_4 + [H^+]^4/K_1 K_2 K_3 K_4$$

Tabela 1. Valores de  $\alpha_{Y^{4-}}$  para o EDTA, a 20°C para diferentes pH.

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1,3 \times 10^{-29}$	8	$5,6 \times 10^{-3}$
1	$1,9 \times 10^{-18}$	9	$5,4 \times 10^{-2}$
2	$3,3 \times 10^{-14}$	10	0,36
3	$2,6 \times 10^{-11}$	11	0,85
4	$3,8 \times 10^{-8}$	12	0,98
5	$3,7 \times 10^{-7}$	13	1,00
6	$2,3 \times 10^{-5}$	14	1,00
7	$5,0 \times 10^{-4}$	-	-

A constante de equilíbrio para a reação de um metal com um ligante é chamada de constante de formação,  $K_f$  ou constante de estabilidade. Quando o metal tem constante de formação elevada ele arrasta o  $Y^{4-}$  e o ajuste do pH pode ser desnecessário. Quanto mais elevado o valor de  $\log K_f$  mais estável é o complexo.

Como na faixa de pH 10-12 existem diferentes valores de  $\alpha_4$  é conveniente expressar a fração de EDTA livre na forma de  $Y^{4-}$  escrevendo:  $[Y^{4-}] = \alpha_4^- [EDTA]$ ; e a constante de formação para a reação  $M^{n+} + Y^{4-} \rightarrow MY^{n-4}$  deverá ser escrita assim:

$$K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}] [Y^{4-}] \quad K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}] \alpha_4 [EDTA]$$

Se o pH for fixado num determinado valor,  $\alpha_4$  será uma constante que pode ser combinada com  $K_f$ .

$$K_f' = \alpha_4 K_f = [MY^{n-4}]/[M^{n+}] [EDTA]$$

A constante  $K_f'$  recebe o nome de constante de formação condicional. O valor de  $K_f'$  expressa a formação da espécie  $MY^{n-4}$  em qualquer valor de pH como se todo o EDTA estivesse em uma única forma ( $Y^{4-}$ ). Podemos então determinar o valor de  $\alpha_4$  e calcular  $K_f'$ , em qualquer valor de pH desejado.

O valor do pH do meio pode ser usado para selecionar que metais serão titulados e que metais não serão titulados pelo EDTA como mostra a Figura 3. Os metais com constantes de formação mais elevadas podem ser titulados em valores de pH mais baixos porque o complexo é forte o suficiente para puxar o  $Y^{4-}$  da solução. Na volumetria com EDTA, a técnica de titulação direta consiste em tamponar convenientemente a solução contendo o cátion desejado e, então, titular com a solução padrão de EDTA. A adição do tampão é necessária para ajustar o pH do meio requerido e impedir a acidificação do meio com a liberação de  $H^+$  no curso da titulação.

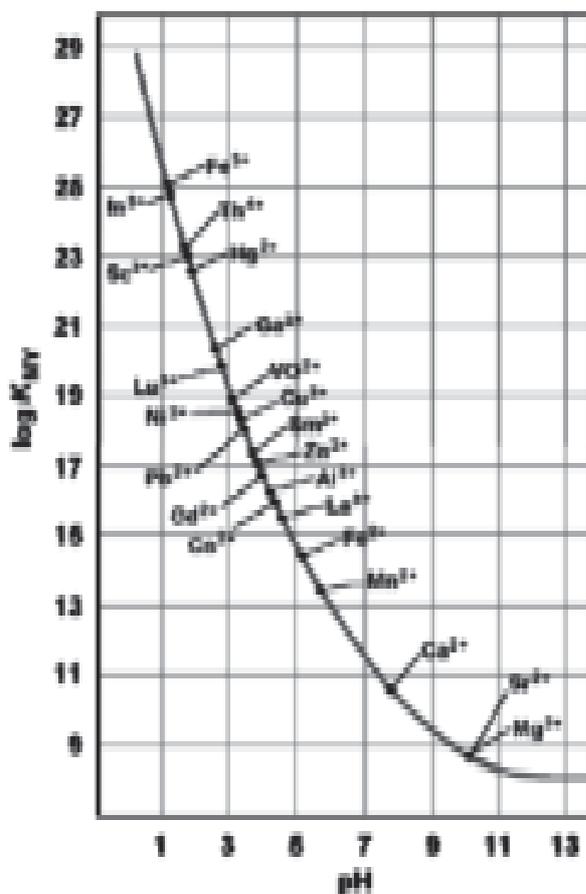


Figura 3. Valores de pH mínimos para a titulação de vários íons metálicos com EDTA.

Além do titulante (EDTA), certas substâncias presentes em solução podem formar complexos com os íons metálicos e, como consequência, competir com a reação básica da titulação. Estes complexantes são algumas vezes adicionados propositalmente para eliminar interferências e, neste caso, são chamados de agentes mascarantes. Durante a titulação de certos íons metálicos com EDTA, pode ser necessário adicionar, além de agentes mascarantes e do tampão, um complexante auxiliar para impedir a precipitação do metal na forma de seu hidróxido.

Geralmente este complexante auxiliar é um dos componentes do próprio tampão, colocado em excesso.

## CURVAS DE TITULAÇÃO COM EDTA

Considere a titulação de 100 mL de solução de  $\text{Ca}^{2+}$  0,100 mol/L com solução de EDTA 0,100 mol/L a  $\text{pH}=10$ . Dado  $K_f = 5,0 \times 10^{10}$ .

Para essa titulação termos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição de EDTA:

A primeira etapa consiste em calcular o valor da constante de formação condicional, visto que o valor de constante dada no exemplo é a constante de formação sem a contribuição do pH. Além disso, deve-se calcular também o volume de equivalência.

$$K_f' = K_f \alpha_4$$

$$K_f' = 1,75 \times 10^{10}$$

$V_{\text{eq}} = 100$  mL (calculado da mesma maneira como para volumetria de neutralização).

Antes da titulação ser iniciada ( $V_{\text{EDTA}} = 0$  mL) temos apenas  $\text{Ca}^{2+}$  na solução. Então o  $\text{pCa}$  é dado pelo logaritmo da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{pCa} = -\log 0,1 = \mathbf{1,0}$$

OBS.: Nas titulações complexométricas determina-se o  $\text{pMETAL}$  e não mais o pH.

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 50 mL uma parte do  $\text{Ca}^{2+}$  reage e se transforma no complexo. A concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  é quase igual à concentração de cálcio que não reagiu com o ligante, pois a dissociação do quelato é pequena. O problema resume-se em calcular a concentração do  $\text{Ca}^{2+}$  restante na solução.

$$\text{mmol Ca}^{2+} \text{ inicial} = 0,100 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} = 10,0$$

$$\text{mmol Ca}^{2+} \text{ reagiu} = 0,100 \text{ mol/L} \times 50 \text{ mL} = 5,0$$

$$\text{mmol Ca}^{2+} \text{ restante} = 10,0 - 5,0 = 5,0$$

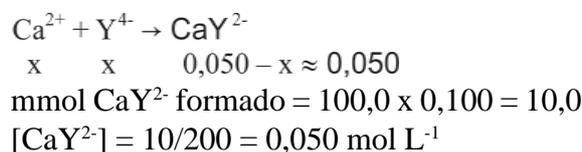
Então,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,0/150 \text{ (vol total)} = 0,033$$

Logo,

$$\mathbf{pCa} = -\log 0,033 = \mathbf{1,48}$$

Situação 3. O ponto de equivalência:



No PE, todo o cálcio reagiu com o ligante e qualquer íon  $\text{Ca}^{2+}$  livre surgirá da dissociação do complexo.

Então,

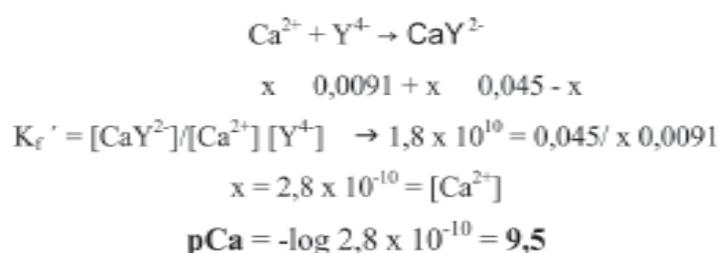
$$\begin{aligned} K_f' &= [\text{CaY}^{2-}][\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}] \rightarrow 1,8 \times 10^{10} = 0,050/x^2 \\ x &= (0,050/1,8 \times 10^{10})^{1/2} \rightarrow x = 1,7 \times 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}] \\ \mathbf{pCa} &= -\log 1,7 \times 10^{-6} = \mathbf{5,8} \end{aligned}$$

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com a adição de 120 mL de EDTA tem-se um excesso de EDTA. Calculamos a concentração de  $\text{CaY}^{2-}$  e EDTA em excesso para em seguida, determinar a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

$$\begin{aligned} [\text{CaY}^{2-}] &= (100,0 \times 0,1)/220 = 0,045 \text{ mol/L} \\ [\text{Y}^{4-}] &= (120 - 100) \times 0,1/220 = 0,0091 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Então,



Note que à medida que adicionamos excesso de EDTA, o  $x = [\text{Ca}^{2+}]$  diminui.

Antes da titulação ser iniciada ( $V_{\text{EDTA}} = 0 \text{ mL}$ ) temos apenas  $\text{Ca}^{2+}$  na solução. Então o pCa é dado pelo logaritmo da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

$$\mathbf{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\mathbf{pCa} = -\log 0,1 = \mathbf{1,0}$$

OBS.: Nas titulações complexométricas determina-se o  $p_{\text{METAL}}$  e não mais o pH.

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 50 mL uma parte do  $\text{Ca}^{2+}$  reage e se transforma no complexo. A concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  é quase igual à concentração de cálcio que não reagiu com o ligante, pois a dissociação do quelato é pequena. O problema resume-se em calcular a concentração do  $\text{Ca}^{2+}$  restante na solução.

$$\text{mmol Ca}^{2+} \text{ inicial} = 0,100 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} = 10,0$$

$$\text{mmol Ca}^{2+} \text{ reagiu} = 0,100 \text{ mol/L} \times 50 \text{ mL} = 5,0$$

$$\text{mmol Ca}^{2+} \text{ restante} = 10,0 - 5,0 = 5,0$$

Então,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,0/150 \text{ (vol total)} = 0,033$$

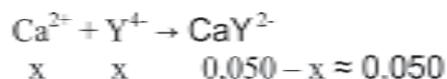
Logo,

$$p\text{Ca} = -\log 0,033 = 1,48$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

$$\text{mmol CaY}^{2-} \text{ formado} = 100,0 \times 0,100 = 10,0$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = 10/200 = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$



No PE, todo o cálcio reagiu com o ligante e qualquer íon  $\text{Ca}^{2+}$  livre surgirá da dissociação do complexo.

Então,

$$K_f' = [\text{CaY}^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}] \rightarrow 1,8 \times 10^{10} = 0,050/x^2$$

$$x = (0,050/1,8 \times 10^{10})^{1/2} \rightarrow x = 1,7 \times 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$p\text{Ca} = -\log 1,7 \times 10^{-6} = 5,8$$

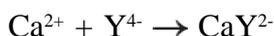
Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com a adição de 120 mL de EDTA tem-se um excesso de EDTA. Calculamos a concentração de  $\text{CaY}^{2-}$  e EDTA em excesso para em seguida, determinar a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

$$[\text{CaY}^{2-}] = (100,0 \times 0,1)/220 = 0,045 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = (120 - 100) \times 0,1/220 = 0,0091 \text{ mol/L}$$

Então,



$$x = 0,0091 + x = 0,045 - x$$

$$K_f' = [\text{CaY}^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}] \rightarrow 1,8 \times 10^{10} = 0,045/x \cdot 0,0091$$

$$x = 2,8 \times 10^{-10} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{pCa} = -\log 2,8 \times 10^{-10} = 9,5$$

Note que à medida que adicionamos excesso de EDTA, o  $x = [\text{Ca}^{2+}]$  diminui.

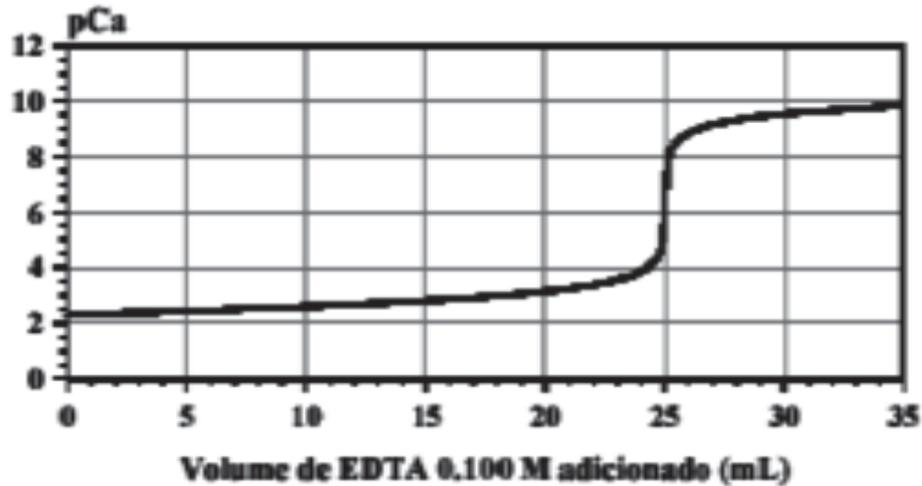


Figura 4. Curva de titulação calculada para 100 mL de  $\text{Ca}^{2+}$  0,1 mol/L versus EDTA 0,1 mol/L.

A maior inflexão é obtida em valores de pH mais alto, pois a constante de estabilidade condicional é maior em soluções de baixa concentração de íons  $\text{H}^+$  (Figura 5).

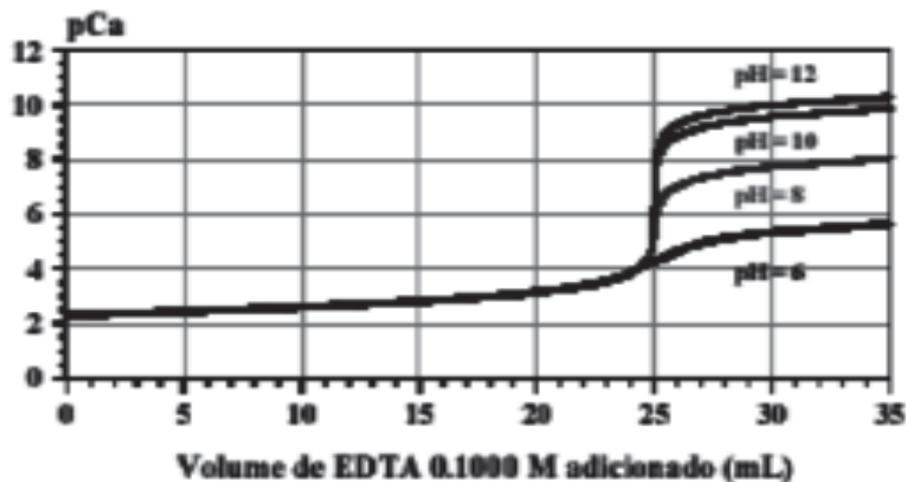


Figura 5. Efeito do pH na titulação de  $\text{Ca}^{2+}$  0,100 mol/L com EDTA 0,1 mol/L.

## DETECÇÃO DO PONTO FINAL: INDICADORES METALOCRÔMICOS

A técnica mais comum para detectar o ponto final em titulações com EDTA é usar um indicador para íons metálicos, os indicadores metalocrômicos. Basicamente, os indicadores metalocrômicos são compostos orgânicos coloridos que formam quelatos com os íons metálicos, de maneira que o quelato tenha uma cor diferente daquela do indicador livre. No processo, o indicador libera o íon metálico, que será complexado pelo EDTA num valor de pM mais próximo possível do PE. Para que um indicador funcione de maneira eficiente, ele deve se ligar ao metal mais fracamente que o EDTA. Se o metal não se dissocia livremente de um indicador dizemos que o metal bloqueia o indicador.

Um exemplo típico de análise quantitativa é a titulação do  $Mg^{2+}$  com EDTA, usando-se como indicador negro de eriocromo T (ério T). O ério T forma com os íons metálicos, complexos estáveis de estequiometria 1:1.

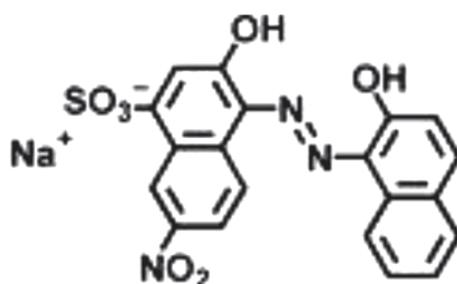


Figura 6. Estrutura do negro de eriocromo T (ério T).

Na formação do quelato metálico, o ério T liga-se ao metal pelos dois átomos de oxigênio dos grupos fenólicos que perdem os hidrogênios e pelo grupo azo. A molécula do ério T é geralmente representada também de modo abreviado como um ácido triprótico,  $H_3In$ . O íon  $H_2In^-$  é vermelho ( $pH < 6$ ),  $HIn^{2-}$  é azul ( $pH$  entre 6 e 12) e  $In^{3-}$  é amarelo alaranjado ( $pH > 12$ ).

## CONCLUSÃO

Nessa aula, discutimos a formação de complexos estáveis por um íon metálico e um ligante (agente complexante). Seu equilíbrio é influenciado pelo pH da solução e por esse motivo, esta deve ser convenientemente tamponada a um determinado pH. Quando o pH é fixado num determinado valor sua constante recebe o nome de constante de formação. O valor do pH do meio pode ser usado para selecionar que metais serão titulados pelo EDTA. A curva de titulação é calculada de maneira semelhante quando nas titulações ácido-base com três regiões distintas.



## RESUMO

Em uma titulação complexométrica, o analito e o titulante reagem entre si para formar um íon complexo. Os ligantes quelantes (multidentados) formam complexos mais estáveis que os ligantes monodentados. Ácidos aminocarboxílicos sintéticos, como o EDTA, possuem um valor elevado para as constantes de ligação metálica e são muito úteis em Química Analítica. As constantes de formação para o EDTA são expressas em termos de  $[Y^{4-}]$ , embora existam seis formas protonadas de EDTA. Como a fração de EDTA livre na forma de  $Y^{4-}$  depende do pH, definimos, convenientemente, uma constante de formação condicional,  $K_f'$ . Quanto maior a constante de formação, mais acentuada a curva de titulação com EDTA. Algumas vezes é necessário adicionar à solução titulada agentes mascarantes para eliminar interferências ou ainda, pode ser necessário adicionar, um complexante auxiliar para impedir a precipitação do metal na forma de seu hidróxido. Para a determinação do ponto final de uma titulação complexométrica, usamos, normalmente, um indicador colorido para íons metálicos.



## ATIVIDADES

- 50,0 mL de uma solução contendo  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  requer 40,54 mL de uma solução de EDTA 0,01934M para a titulação de ambos os metais. Uma segunda alíquota de 50,0 mL da solução é tratada com KCN para mascarar o  $Cd^{2+}$  e depois a solução é titulada com 22,47 mL de EDTA. Calcule as molaridades dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .
- Considerando a titulação do  $Zn^{2+}$  com EDTA, a reação é mais completa em pH mais baixo? Justifique sua resposta.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

- Sabemos que o volume necessário para titular juntos os dois metais é 40,54 mL e que para titular apenas um deles ( $Pb^{2+}$ ) é 22,47 mL. Então podemos concluir que para titular o  $Cd^{2+}$  precisamos exatamente da diferença entre o volume necessário para titular ambos e o necessário para apenas um. Arrumando os dados:
  - Para a titulação de uma solução 50 mL de  $Pb^{2+}$  foi necessário 22,47 mL de EDTA 0,01934 mol/L. Agora é só calcular a concentração do íon  $Pb^{2+}$  na solução como já estamos acostumados, assim:

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Pb}^{2+}}$$

$$0,01934 \text{ mol/L} \times 22,47 \text{ mL} = M_{\text{Pb}^{2+}} \times 50 \text{ mL}$$

$$M_{\text{Pb}^{2+}} = 86,91 \text{ mol/L}$$

b) Se foram usados 22,47 mL para titular o  $\text{Pb}^{2+}$  dos 40,57 mL para ambos, temos que para titular o  $\text{Cd}^{2+}$  foram necessários  $40,57 - 22,47 = 18,07$  mL. Calculando a concentração do  $\text{Cd}^{2+}$ .

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Cd}^{2+}}$$

$$0,01934 \text{ mol/L} \times 18,07 \text{ mL} = M_{\text{Cd}^{2+}} \times 50 \text{ mL}$$

$$M_{\text{Pb}^{2+}} = 69,98 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

2. Apesar de muitos metais poderem ser titulados em pH mais baixos porque possuem constantes elevadas, a reação de complexação com EDTA é mais completa a pH acima de 10, no qual a maior parte dele está na forma livre  $\text{Y}^{4-}$ , sua espécie ativa.

## PRÓXIMA AULA

AULA 07: Titulação de oxidação e redução



## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Para titulação de 100,0 mL de solução de  $\text{Ca}^{2+}$  0,100 mol/L com solução de EDTA 0,100 mol/L, tamponada em pH 7,0, calcule o valor de  $\text{pCa}^{2+}$  nos seguintes volumes de EDTA (mL): 0,0; 60,0; 80,0; 90,0; 99,9; 100,0; 100,1; 110,0; 150 e represente a curva de titulação completa comparando-a com a curva de titulação a pH 10.
2. Uma amostra de 0,3677g de  $\text{CaCO}_3$  puro é dissolvida em ácido clorídrico e a solução é diluída a 250,0 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 25,0 mL da solução requer na titulação 30,26 mL de uma solução de EDTA. Calcule: a) a molaridade da solução de EDTA; b) o n° de gramas de  $\text{Na}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MM = 372,2) necessários para preparar 50,0 mL da solução.
3. Uma mostra de 200,0 mL de água requer 17,94 mL da solução de EDTA do problema anterior para titulação. Calcule a dureza da água em ppm de  $\text{CaCO}_3$ . Considere 1 ppm = 1mg/L
4. Explique o princípio dos indicadores metalocrômicos. Justifique citando pelo menos um deles numa titulação.



## REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O.E.S; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2001.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2. Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.

# EQUILÍBRIO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

## METAS

Apresentar a definição de oxidação e redução;  
apresentar a definição e classificação de célula eletroquímica;  
apresentar a equação de Nernst;  
apresentar outros equilíbrios que afetam o equilíbrio redox.

## OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
conceituar oxidação, redução, agente oxidante e redutor;  
definir e classificar as células eletroquímicas;  
definir eletrodo e potencial de eletrodo;  
apresentar a equação de Nernst;  
descrever a constante de equilíbrio;  
identificar outros equilíbrios que afetam o equilíbrio redox.

## PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos equilíbrio químico;  
saber balancear equação redox;  
saber os fundamentos de eletroquímica.

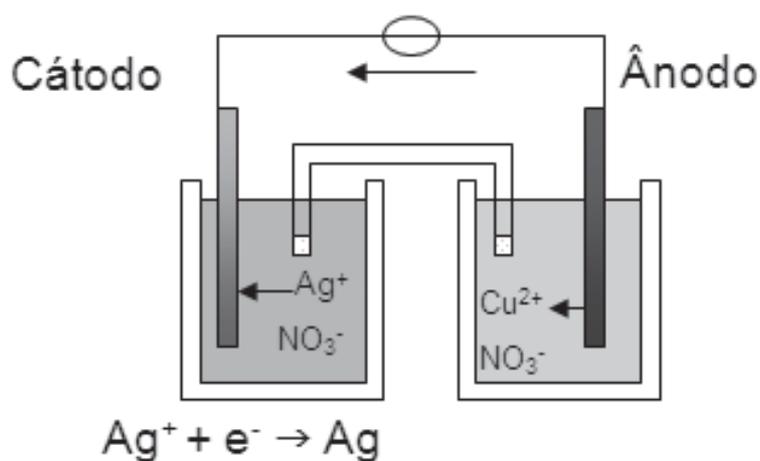


Diagrama representando uma reação redox. A redução ocorre no cátodo (carregado positivamente) e a oxidação, no ânodo (carregado negativamente).

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior foram relatados os princípios da titulação de complexação e apresentada uma típica titulação de formação de complexos. Além disso, foram apresentados a curva de titulação e os indicadores empregados na visualização do ponto final (indicadores metalocrômicos).

Nesta aula será definido o conceito de oxidação e redução, definido e classificado célula eletroquímica. Ainda serão apresentadas as definições de número de oxidação, eletrodo, potencial de eletrodo, potencial padrão, eletrodo padrão de hidrogênio e potencial padrão. Por fim, serão descritos a equação de Nernst, a constante de equilíbrio e apresentados outros equilíbrios que afetam o equilíbrio redox.

Ao final desta aula, você deverá saber conceituar oxidação, redução, agente oxidante e redutor e distinguir entre célula galvânica e eletrolítica. Você será capaz de calcular o potencial padrão de uma pilha eletroquímica, descrever e calcular a constante de equilíbrio usando a equação de Nernst em problemas com valores de concentração e verificar que outros equilíbrios podem afetar o equilíbrio redox.

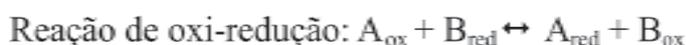


(Fonte: <http://www.labmais.com.br>)

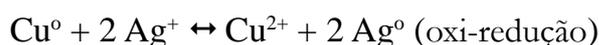
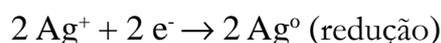
## REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

As reações de oxidação e redução envolvem transferências de elétrons de uma espécie molecular ou iônica para outra. Os dois processos ocorrem simultaneamente e não podem coexistir independentemente. A redução ocorre quando uma espécie ganha elétrons enquanto a oxidação ocorre quando uma espécie perde elétrons.

Como a redução e oxidação ocorrem concomitantemente, duas meias reações se combinam para dar uma oxi-redução (dupla redox). Para o caso geral, a oxi-redução é dada como:



Assim, uma reação de oxi-redução envolve a reação de um redutor ( $B_{\text{red}}$ ) com um oxidante ( $A_{\text{ox}}$ ). O redutor ou agente redutor é o reagente que perde elétrons e então é oxidado. O oxidante ou agente oxidante ganha elétrons e então é reduzido.



Como conseqüência da transferência de elétrons, ocorre à alteração do estado de oxidação das espécies participantes da reação de oxidação-redução e então dizemos que ocorre alteração no número de oxidação das espécies. Existem algumas regras para estabelecer o número de oxidação de espécies carregadas ou não, algumas são:

- Em todo composto a soma algébrica do número de oxidação é zero;
- Nos íons, cátions e ânions, a soma algébrica do número de oxidação é igual à carga elétrica do íon;
- O número de oxidação do oxigênio gasoso, e de toda substância simples, é zero;
- O número de oxidação do hidrogênio é +1 (com exceção dos hidretos metálicos);
- Na molécula de água e na maioria dos compostos o número de oxidação do oxigênio é -2, com exceção dos peróxidos, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## CÉLULA ELETROQUÍMICA

Uma reação de oxidação-redução pode ser conduzida de uma forma em que a tendência de reação possa ser quantificada. Isso é feito em uma célula eletroquímica, onde as semi-reações ocorrem em recipientes separados, as semi-células.

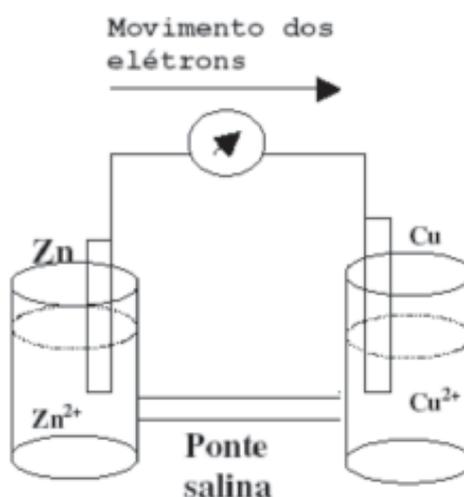


Figura 1. Célula galvânica típica com ponte salina.

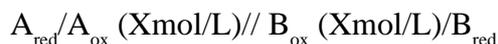
Quando lâminas de cobre e zinco metálico ficam em contato com as soluções de seus respectivos íons, e essas lâminas, chamadas eletrodos, são ligadas através de um fio condutor temos uma célula eletroquímica. Os elétrons fluem do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre poderemos ligar os eletrodos aos terminais de um motor elétrico e produzir trabalho. No nosso esquema temos inserido no circuito elétrico um voltímetro que nos dará a medida do potencial elétrico entre os eletrodos.

O fluxo de elétrons de uma semi-célula a outra provocaria uma região com falta e outra com excesso de cargas negativas. A ponte salina, constituída por um sal como KCl ou KNO<sub>3</sub>, permite a movimentação de íons entre as semi-células e garante a eletroneutralidade do sistema.

Os eletrodos recebem nomes especiais: aquele onde ocorre a oxidação é denominado de ânodo e onde ocorre a redução é o catodo. No nosso exemplo o eletrodo de zinco é o ânodo e o de cobre o catodo. Esse sistema é denominado célula galvânica e nela ocorre uma reação de oxidação redução espontânea que pode produzir trabalho útil, como fornecer energia para uma calculadora eletrônica.

Se fornecermos energia elétrica por meio de uma fonte externa aos eletrodos, forçaremos a reação inversa:  $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$  e daí teríamos o processo denominado de eletrólise e, neste caso teríamos uma célula eletrolítica.

Por conversão (IUPAC) a célula é escrita da seguinte forma:



onde / indica o limite entre as fases ou interface a qual o potencial se desenvolve e // representa a ponte salina.

Considerando a célula galvânica: se as concentrações de  $Zn^{2+}$  e de  $Cu^{2+}$  nos copos fossem 1,0 mol/L leríamos no voltímetro 1,10 Volts e essa voltagem iria variar conforme a concentração dos íons em solução. Esse valor é o potencial da célula que é uma medida da capacidade do reagente (no estado sólido ou líquido) em ser reduzido ou oxidado.

Trabalhando em condições padrão, com soluções na concentração 1 mol/L, o potencial será denominado de potencial padrão da célula, simbolizada por  $E_{\text{cel}}^{\circ}$ . O valor de  $E_{\text{cel}}^{\circ}$  pode ser considerado como a soma algébrica dos potenciais padrão de cada semi-reação, os potenciais de eletrodo:  $E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$

## ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO

Os Potenciais de eletrodo são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) também conhecido como o eletrodo normal de hidrogênio (NHE). Este consiste de um fio de platina imerso em uma solução iônica de hidrogênio de atividade unitária onde se borbulha gás hidrogênio a pressão de 1 atm. O SHE é representado como:  $Pt^{\circ}(s)/H_2(f = 1 \text{ atm, gas}), H^+ (a = 1, \text{ aquosa})$ . Neste contexto, a meia reação que ocorre é  $2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$  cujo o potencial é 0,000 V.

Na Tabela 1 estão apresentados os Potenciais de eletrodo padrão para alguns elementos. Para propósitos comparativos todas as meias reações são escritas como redução. A diferença de potencial entre o SHE e qualquer meia reação de redução (para a qual todos os íons em solução existem com atividade unitária) é denominada de potencial de eletrodo padrão,  $E^{\circ}$ . Isto também pode ser denominado de potencial de redução padrão devido à convenção adotada universalmente em escrever meias reações como processo de redução.

A seguinte convenção de sinal é adotada:

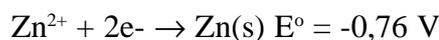
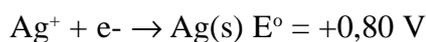
- a) Um  $E^\circ$  positivo indica que a forma oxidada é um melhor agente oxidante que o  $H^+$ ;
- b) Um  $E^\circ$  negativo indica que a forma oxidada é um pior agente oxidante que o  $H^+$ .

**Tabela 1.** Potencial de eletrodo padrão para alguns elementos.

Meia reação de redução	$E^\circ$ , Volts
$Na^+ + e^- \rightarrow Na(s)$	-2,710
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,760
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,440
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0,400
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,126
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,000
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(g)$	0,222
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(g)$	0,268
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0,337
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(s)$	0,535
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0,771
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$	0,779
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1,230
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(g)$	1,360

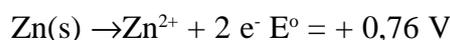
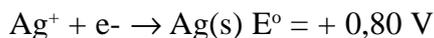
## CÁLCULO DO POTENCIAL PADRÃO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para uma célula eletroquímica constituída por eletrodos de prata e de zinco mergulhados nas soluções de seus íons, ambas na concentração de 1 mol/L as semi-reações envolvidas, são:

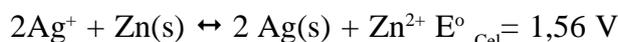
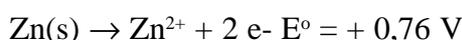


Para a reação global acontecer uma dessas semi-reações tem que ser invertida e quando calculamos  $E^\circ_{\text{cel}}$  para a reação completa, através da

soma algébrica dos potenciais padrão individual, temos que obter um valor positivo e para isso temos que inverter a semi-reação do zinco:



Vemos então que quem atua como doador de elétrons é o zinco; o zinco é, portanto oxidado, sendo também o agente redutor. Para escrever corretamente a reação completa temos que ajustar o número de elétrons doados e recebidos:



Perceba que essa é a única possibilidade de se obter  $E^\circ_{\text{cel}} > 0$  e que ao multiplicar a semi-reação da prata por 2 não foi alterado seu valor de  $E^\circ$ ; ele jamais seria multiplicado por 2 também.

## EQUAÇÃO DE NERNST

O potencial padrão de um eletrodo ( $E^\circ$ ) é o potencial que é estabelecido quando todos os constituintes existem em seus estados padrões (isto é, atividade unitária para todas as espécies dissolvidas). O potencial do eletrodo será, portanto diferente quando os constituintes da oxiredução (redox) não estão em seus estados padrões.

Nernst foi o primeiro pesquisador a estabelecer uma teoria para explicar o aparecimento da diferença de potencial nos eletrodos. Através de raciocínios termodinâmicos, ele deduziu uma equação que permite calcular a diferença de potencial existente entre um metal e uma solução aquosa de um de seus sais, isto é, o potencial  $E$  do eletrodo. Sendo assim, chegou a equação de Nernst que é usada para calcular o potencial de eletrodo para atividades diferentes das condições padrões das espécies redox.

Para isso vamos considerar a meia reação geral:



A equação de Nernst é:

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln a\text{A}_{\text{red}} / a\text{A}_{\text{ox}}$$

Onde: E = potencial (em volts) de eletrodo contra SHE;  
 $E^0$  = potencial padrão do eletrodo (obtido em tabela)  
 R = constante universal dos gases (8,3145 Joules/ (K mol));  
 T = temperatura absoluta em Kelvin;  
 n = número de elétrons envolvidos na estequiometria da reação;  
 F = constante de Faraday (96.485,309 Coulombs);  
 A = atividade das espécies consideradas.

A 25°C, substituindo as várias constantes numéricas e transformando o logaritmo neperiano em decimal resulta na seguinte equação:

$$E = E^0 - (0,0592/nF) \log aA_{\text{red}} / aA_{\text{ox}}$$

Em unidades de concentração ela se torna:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [A_{\text{red}}] / [aA_{\text{ox}}]$$

A equação de Nernst pode ser utilizada para calcular tanto o potencial de eletrodos individuais como a diferença de potencial em uma célula (ou pilha). Em geral, é mais conveniente aplicar a equação de Nernst para um eletrodo de cada vez.

## CÁLCULO DO POTENCIAL DE UMA CÉLULA

Sejam as reações abaixo



O potencial de uma pilha contendo íons cobre (II) 0,02mol/L e íons Zn (II) 0,1mol/L pode ser calculado pela equação:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [A_{\text{red}}] / [aA_{\text{ox}}]$$

Para cobre a semi-reação é:

$$E = 0,337 - 0,0592/2 \log [\text{Cu}]/[\text{Cu}^{2+}]$$

Substituindo os valores:

$$E = 0,337 - 0,0592/2 \log [1]/[0,02]$$

$$E = 0,260\text{V}$$

Para zinco a semi-reação é:

$$E = -0,760 - 0,0592/2 \log [\text{Zn}]/[\text{Zn}^{2+}]$$

Substituindo os valores:

$$E = -0,760 - 0,0592/2 \log [1]/[0,1]$$

$$E = -0,790\text{V}$$

O potencial da célula é calculado pela equação:

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

$$E = 0,260 - (-0,790) = 1,05\text{V}$$

Assim a reação que ocorre



## ATIVIDADES

Ex1. Calcule o potencial do eletrodo de platina mergulhado quando numa solução de 5,0 mL de  $\text{Ce}^{4+}$  0,10 mol/L é adicionado a 5,0 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  0,30 mol/L.



### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O equilíbrio envolvido é:



Fazendo os cálculos em cada espécie, temos:

$$n_{\text{Ce}^{4+}} = 5 \text{ mL} \times 0,10 = 0,50 \text{ mmol Ce}^{4+}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \text{ mL} \times 0,30 = 1,50 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

Assim:

$$n_{\text{Ce}^{3+}} = 0,50 \text{ mmol Ce}^{4+}$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = 0,50 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

Qualquer semi-reação pode ser usada para o cálculo. Para o ferro:



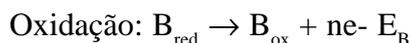
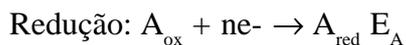
$$E = 0,771 - 0,0592 \log [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$$

$$E = 0,771 - 0,0592 \log (1,0\text{mmol}/10\text{mL}/0,50\text{mmol}/10\text{mL})$$

$$E = 0,753 \text{ V}$$

## CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Considerando as equações abaixo:



A constante dessa reação pode ser expressa como:

$$K_{\text{eq}} = [A_{\text{red}}] + [B_{\text{ox}}] / [A_{\text{ox}}] + [B_{\text{red}}]$$

Quando esse sistema encontra-se em equilíbrio, os dois potenciais de eletrodo  $E_A^\circ$  e  $E_B^\circ$  são iguais:  $E_A^\circ = E_B^\circ$

Substituindo na equação de Nernst temos:

$$E_A^\circ - 0,0592/n \log [A_{\text{red}}] / [A_{\text{ox}}] = E_B^\circ - 0,0592/n \log [B_{\text{red}}] / [B_{\text{ox}}]$$

Que pode ser rearranjada para:

$$E_B^\circ - E_A^\circ = 0,0592/n \log [A_{\text{ox}}] [B_{\text{red}}] / [A_{\text{red}}] [B_{\text{ox}}]$$

$$E_B^\circ - E_A^\circ = 0,0592/n \log K_{\text{eq}}$$

Finalmente:

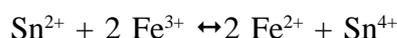
$$\log K_{\text{eq}} = n(E_B^\circ - E_A^\circ) / 0,0592$$

Uma célula eletroquímica pode iniciar sua operação com quaisquer valores de concentração de reagentes e na medida em que a reação se processa a tendência é atingir o ponto de equilíbrio. Quando o equilíbrio é atingido o quociente da equação de Nernst corresponde à constante de equilíbrio da reação e o potencial da célula torna-se zero. Desse modo temos:

$$\log K = (E^0 n/0,592)$$

### ATIVIDADES

Ex2: Seja a reação



ocorre quantitativamente para a direita. Calcule a constante de equilíbrio, K, para a reação.

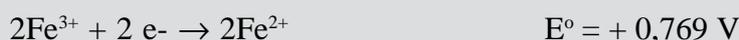
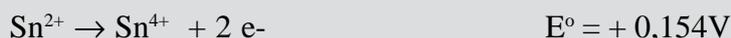


### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A equação da constante de equilíbrio:

$$K = ([\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}] / ([\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]])$$

As semi-reações:



Aplicando a equação de Nernst na forma de concentração em ambos os eletrodos:

$$E_{\text{Sn}}^0 = 0,154 - 0,0592/2 \log [\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}]$$

$$E_{\text{Fe}}^0 = 0,769 - 0,0592/2 \log [\text{Fe}^{2+}]^2/[\text{Fe}^{3+}]^2$$

Uma vez que a reação atingiu o equilíbrio, podemos escrever:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0$$

$$E_{\text{catodo}} = E_{\text{anodo}}$$

$$0,154 - 0,0592/2 \log [\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}] = 0,769 - 0,0592/2 \log [\text{Fe}^{2+}]^2/[\text{Fe}^{3+}]^2$$

$$0,154 - 0,769 = 0,0592/2 (\log [\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}] - \log [\text{Fe}^{2+}]^2/[\text{Fe}^{3+}]^2)$$

$$0,615 = 0,0592/2 (\log [\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}] / [\text{Fe}^{2+}]^2/[\text{Fe}^{3+}]^2)$$

$$0,615 = 0,0592/2 \log K$$

$$1,230 = 0,0592 \log K$$

$$K = 6,31 \times 10^{20}$$

O valor extremamente elevado desta constante de equilíbrio indica que a reação ocorre quantitativamente como descrita, isto é, o  $\text{Sn}^{2+}$  reduz o  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ .

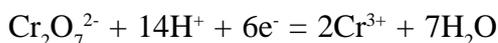
## EFEITO DE OUTROS EQUILÍBRIOS

O equilíbrio que existe dentro de uma meia célula não necessita ser eletroquímico. Todos os tipos de equilíbrio afetarão o potencial do eletrodo. O valor do potencial estável o qual prevalece no equilíbrio pode ser obtido por cálculo usando a equação de Nernst para qualquer par ou dupla presente na solução em certo momento. Esses fenômenos podem ser levados em consideração apenas se sua existência for conhecida e as constantes de equilíbrios apropriadas estejam disponíveis.

Os efeitos no potencial do eletrodo podem ser da solubilidade. Quando as constantes de equilíbrio para o equilíbrio de solubilidade podem ser usadas para calcular o potencial de um eletrodo, ou mesmo um potencial de eletrodo padrão, do equilíbrio ácido-base, onde o íon hidrogênio, ou qualquer íon que esteja conectado ao íon hidrogênio através de um equilíbrio de ionização ácido-base apareça em uma reação eletroquímica, esta reação será afetada pelo pH da solução na qual ele ocorre. Qualquer variação no pH será controlada através da equação de Nernst da reação para variar o potencial do eletrodo, ou mesmo do equilíbrio de complexação onde as constantes de estabilidade ou de formação de complexos são disponíveis para o cálculo do potencial do eletrodo.

## ATIVIDADES

Ex3: Seja a reação



Em  $\text{pH}=2,0$ , qual o potencial dessa semi-reação em solução  $10^{-3}\text{mol/L}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $10^{-2}\text{mol/L}$  em  $\text{Cr}^{3+}$ ?



**COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES**

A equação será:

$$E = E^{\circ} - 0,059/n \log [\text{Cr}^{3+}]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}$$

Substituindo os valores dados, temos:

$$E = 1,33 - 0,059/6 \log (10^{-2})^2 / (10^{-3})(10^{-2})^{14}$$

Assim:

$$E = 1,06 \text{ V}$$

**POTENCIAIS FORMAIS**

Os potenciais formais são aqueles deduzidos empiricamente e compensam os efeitos de atividades e dos equilíbrios competitivos. Um potencial formal é o potencial de eletrodo quando a razão das concentrações analíticas dos reagentes e produtos de uma semi-reação for exatamente 1 e as concentrações molares de quaisquer outros solutos forem especificados.

Ex:  $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}(s)$   $E^{\circ'} = 0,792\text{V}$  em  $\text{HClO}_4$  1 mol/L note que  $E^{\circ}$  seria 0,799

A substituição dos potenciais padrões de eletrodo por potenciais formais na equação de Nernst gera uma maior concordância entre os resultados calculados e experimentais – desde que, certamente, a concentração de eletrólito da solução se aproxime daquela na qual o potencial formal seja aplicável. Se aplicarmos o potencial formal a sistemas que diferem substancialmente no tipo e na concentração do eletrólito pode resultar em erros que serão maiores que aqueles associados com o emprego dos potenciais padrão de eletrodos.

**CONCLUSÃO**

Nessa sessão foi apresentada a definição de equilíbrio de oxidação e redução e classificado célula eletroquímica em galvânica e eletrolítica. A célula galvânica ocorre numa reação redox espontânea, enquanto a eletrolítica é não espontânea.

Quando os potenciais do eletrodo não estão em seus estados padrões a equação de Nernst é usada para calcular o potencial de eletrodo das espécies redox. Todos os tipos de equilíbrio afetam o potencial do eletrodo. Qualquer variação no pH (ácido-base) ou no equilíbrio de solubilidade (precipitação) ou na formação de complexos (complexação) pode levar a variação do potencial do eletrodo. As constantes de equilíbrio ( $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_{ps}$  e  $K_c$ ) são disponíveis para o cálculo desse potencial.



## RESUMO

O equilíbrio de oxidação e redução (redox) envolve transferência de elétrons. Na redução a espécie ganha elétrons e na oxidação a espécie perde elétrons. Os dois processos ocorrem simultaneamente e não podem coexistir independentemente. A reação de oxidação e redução envolve a reação de um agente redutor com um agente oxidante. O agente redutor é o reagente que perde elétrons e então é oxidado. O agente oxidante é o reagente que ganha elétrons e então é reduzido. A célula eletroquímica pode ser galvânica e eletrolítica. A célula galvânica ocorre uma reação redox espontânea e a célula eletrolítica ocorre uma reação não espontânea (eletrólise). As reações ocorrem em recipientes separados, chamados eletrodos. O eletrodo onde ocorre a oxidação é denominado de ânodo e onde ocorre a redução é o catodo. O potencial da célula é uma medida da capacidade do reagente (no estado sólido ou líquido) em ser reduzido ou oxidado. Quando as condições são padrão (soluções com concentração 1 mol/L), o potencial será denominado de potencial padrão da célula,  $E^{\circ}_{\text{cel}}$ . Os Potenciais de eletrodo são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Quando o  $E^{\circ}$  é positivo a forma oxidada é um melhor agente oxidante que o  $H^{+}$  e quando o  $E^{\circ}$  é negativo a forma oxidada é um pior agente oxidante que o  $H^{+}$ . A equação de Nernst é usada para calcular o potencial de eletrodo para atividades diferentes das condições padrões das espécies redox. Esta pode ser empregada para calcular tanto o potencial de eletrodos individuais como a diferença de potencial em uma célula. Todos os tipos de equilíbrio afetam o potencial do eletrodo. Neste contexto, são disponíveis as constantes de equilíbrio para o cálculo desse potencial na equação de Nernst. Os efeitos no potencial podem ser da solubilidade, quando as constantes de produto de solubilidade são usadas, do equilíbrio ácido-base, envolvendo, por exemplo, o  $H^{+}$ , ou mesmo do equilíbrio de complexação, quando são usadas as constantes de estabilidade dos complexos formados.



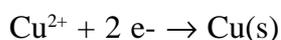
## PRÓXIMA AULA

AULA 10: Titulação de oxidação e redução

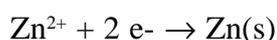


## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Sejam as reações abaixo



$$E^{\circ} = + 0,337 \text{ V}$$

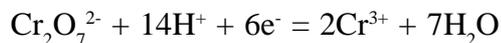


$$E^{\circ} = + 0,760 \text{ V}$$

Calcule o potencial de uma pilha contendo 0,1 mol/L de íons cobre (II) e 0,02 mol/L de íons zinco (II).

2. Calcule a constante de equilíbrio,  $K$ , para a reação da questão anterior.

3. Seja a reação abaixo



Em  $\text{pH}=4,0$ , qual o potencial dessa semi-reação para uma solução  $10^{-5}$  mol/L de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $10^{-3}$  mol/L em  $\text{Cr}^{3+}$ ?

4. Calcule o potencial do eletrodo de platina mergulhado quando numa solução de 10,0 mL de  $\text{Ce}^{4+}$  0,15 mol/L é adicionado a 10,0 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  0,25 mol/L usando a semi-reação do ferro.

5. Calcule o potencial da solução da questão anterior usando dessa vez a semi-reação do cério.

## REFERÊNCIAS

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. Ed. EUA: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2. Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.



## TITULAÇÃO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

### METAS

Apresentar o princípio da titulação de oxidação e redução;  
apresentar os indicadores do ponto de equivalência;  
apresentar uma típica titulação redox;  
apresentar a iodimetria, iodometria, permanganimetria, dicromatimetria e cerimetria.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
conceituar a titulação de oxidação e redução e apresentar os principais agentes oxidantes e redutores;  
escolher o indicador mais apropriado para titulação redox;  
construir a Curva de Titulação ao longo da titulação redox; e  
descrever as titulações envolvendo iodo, permanganato, dicromato e cério (IV) como titulante.

### PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de equilíbrio de oxidação e redução.



Titulador ácido-base (Fonte: <http://www.ufpa.br>).

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado o conceito de oxidação e redução, definido e classificado célula eletroquímica e apresentadas as definições de número de oxidação, eletrodo, potencial de eletrodo, potencial padrão, eletrodo padrão de hidrogênio e potencial padrão. Por fim, foram descritos a equação de Nernst, a constante de equilíbrio e apresentados outros equilíbrios que afetam o equilíbrio redox

Nesta aula será definido o princípio da titulação de oxidação e redução (redox) e apresentado alguns agentes oxidantes e redutores empregados no preparo de soluções padrões. Serão ainda apresentados a curva de titulação redox e os indicadores empregados na visualização do ponto final. Por fim, serão descritos a iodimetria, iodometria, permanganometria, dicromatimetria e cerimetria, com suas mais típicas aplicações.

Ao final desta aula, você deverá saber o princípio da titulação de oxidação e redução e conhecer os mais importantes agentes oxidantes e redutores. Você será capaz de calcular a concentração das espécies envolvidas no curso de uma titulação redox e compreender a titulações envolvendo iodo e agentes oxidantes como permanganato, dicromato e cério (IV) como titulante.



(Fonte: <http://www.profcupido.hpg.ig.com.br>)

## TEORIA DA TITULAÇÃO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

A titulação de oxidação-redução (redox) baseia-se nas reações de oxidação e redução. É empregada na determinação de espécies capazes de exibir em dois ou mais estados de valência. Isto porque conforme o estado de valência que se encontram, são passíveis de oxidação ou redução. Estes métodos fazem uso de soluções padrões de agentes oxidantes (métodos oxidimétricos) ou de agentes redutores (redutimétricos). Na Tabela 1 estão apresentados alguns agentes oxidantes e redutores usados na preparação de soluções padrões da titulação de oxidação e redução.

A reação na volumetria de oxidação e redução deve ser quantitativa (o padrão só deve reagir com a amostra e vice-versa) e deve ser rápida (as que forem muito lentas podem ser aceleradas por calor ou em presença de catalisador).

O ponto final (PF) da titulação de oxidação e redução é identificado com auxílio de indicadores. Desta forma, é muito importante uma escolha adequada do indicador. Na detecção do PF são empregados, conforme a reação, auto-indicadores, indicadores específicos (ex, amido) e indicadores de oxidação e redução. A curva dando a variação do potencial com o volume do reagente adicionado durante a titulação é conhecida como curva de titulação. Nesta o potencial da reação é monitorada ao longo da reação.

Reagentes	Sistema de oxidação e redução	E° (V)
<b>1.Oxidantes:</b>		
KMnO <sub>4</sub>	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,56
I <sub>2</sub>	$I_2 + e^- = 2I^-$	0,54
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
KIO <sub>3</sub>	$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- = ICl_2^- + 3H_2O$	1,23
KBrO <sub>3</sub>	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	
Ce (IV)	$Ce^{IV} + e^- = Ce^{3+}$	1,44
NaClO	$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	0,89
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	$V(OH)_3 + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + 2H_2O$	1,00
Mn(III)	$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	1,51
<b>2.Redutores:</b>		
Ti(III)	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H_2O$	0,10
SnCl <sub>2</sub>	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,15
V(II)	$V^{3+} + e^- = V^{2+}$	-0,255
Cr(II)	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,41
Fe(II)	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	$C_2H_4(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = C_2H_4O + 2H_2O$	0,699
H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub>	$H_2AsO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_2AsO_2 + H_2O$	0,56
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$S_2O_3^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0,08

Tabela 1. Alguns agentes oxidantes e redutores usados na preparação de soluções padrões.

## CURVAS DE TITULAÇÃO

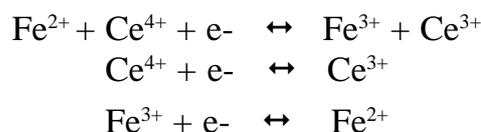
A curva de titulação de oxidação e redução representa a variação do potencial do sistema em função do volume do titulante. As curvas têm a mesma forma geral das demais curvas de titulação. Isso se deve ao fato do potencial variar com o logaritmo de um termo de concentrações na equação de Nernst.

O potencial do sistema no ponto de equivalência (PE) pode ser calculado a partir dos potenciais padrões,  $E^0$ , dos sistemas envolvidos, aplicando a equação de Nernst. Uma reação redox é considerada completa, quando o PE a razão entre as concentrações da forma oxidada e da forma reduzida for  $>10^3$ .

O indicador ideal é aquele que possui o valor de  $E^0$  intermediário entre o valor de  $E^0$  da amostra e o  $E^0$  da solução padrão. Além disso, deve possuir na forma oxidada cor diferente da forma reduzida. Os processos de oxidação e redução devem ser reversíveis. A primeira reação deve ocorrer entre a amostra e o reagente titulante, após o término da reação (PE) a reação entre o titulante e o indicador é necessária. É importante saber que para fazer uma determinação por oxi-redução é necessário que a diferença entre os  $E_0$  dos sistemas envolvidos seja igual ou superior a 0,35V.

### TITULAÇÃO DE FERRO (II) COM CÉRIO (IV)

A reação baseia-se na oxidação do ferro e redução do cério. A reação global e os sistemas envolvidos são:



Na titulação uma solução ácida de ferro (II) é titulada com uma solução de cério (IV) em meio ácido, para evitar a hidrólise de reagentes e produtos. É importante saber que  $[\text{H}^+]$  afeta os valores de  $E_{\text{ox/red}}$  mais este não participa diretamente na reação.

Seja a titulação de 100,0mL de  $\text{Fe}^{2+}$  0,100mol/L com  $\text{Ce}^{4+}$  0,10 mol/L em meio 0,5mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Sabe-se que os potenciais a 25°C para os pares  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,46\text{V}$  e  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,70\text{V}$ , temos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição de  $Ce^{4+}$ :

Antes do início da adição de  $Ce^{4+}$ , temos  $Fe^{2+}$  e uma pequena quantidade de  $Fe^{3+}$  no erlenmeyer produzida pela oxidação. Sendo assim, no começo da titulação, antes de qualquer adição do titulante, não podemos calcular o potencial (E) porque a concentração de  $Fe^{3+}$  é desconhecida.

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Iniciada a titulação, passam a co-existir na solução os dois sistemas de oxidação e redução envolvidos, cujos potenciais podem ser calculados em qualquer ponto da titulação pelas equações abaixo:

$$E = 1,46 - 0,0592 \log [Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$$

$$E = 0,70 - 0,0592 \log [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$$

Considerando a adição de 20,00mL da solução titulante, as concentrações molares das espécies são:

$$[Ce^{4+}] = x$$

$$[Ce^{3+}] = (20 \times 0,100 / 120) - x \cong 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Fe^{3+}] = (20 \times 0,100 / 120) - x \cong 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Fe^{2+}] = ((100-20) \times 0,100 / 120) + x \cong 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

A concentração de  $Ce^{4+}$  é muito pequena e pode ser ignorada e por isso o potencial do sistema pode ser calculado considerando o par ferro (III)-ferro (II). Então:

$$E = 0,70 - 0,0592 \log 1,67 \times 10^{-2} / 6,67 \times 10^{-2}$$

$$E = 0,66V$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

Alcançado o ponto de equivalência com adição de 100,0 mL da solução titulante. No PE igualamos as duas semi-reações, achamos as concentrações das espécies e depois o E através de uma das semi-reações. Pode-se usar a expressão:

$$E = \frac{n_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} \cdot E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + n_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \cdot E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{n_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + n_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}$$

onde  $n_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$  e  $n_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  correspondem ao número de elétrons envolvidos na reação do cério e ferro, respectivamente. Assim,

$$E = (1,44 + 0,70) / 2 = 1,08\text{V}$$

A equação de Nernst permite calcular as concentrações das espécies  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  presentes no ponto de equivalência.

$$E = 0,70 - 0,0592 \log [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$$

Fazendo a substituição, acha-se:

$$1,08 = 0,70 - 0,0592 \log [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$$

$$\log [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = -0,38 / 0,0592 = -6,42$$

$$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 3,8 \times 10^{-7}$$

Como no PE a maior parte do ferro (II) encontra-se oxidado como ferro (III), a sua concentração será:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,050 - [\text{Fe}^{2+}] \cong 0,050 \text{ mol/L}$$

Portanto,

$$[\text{Fe}^{2+}] = 3,8 \times 10^{-7} \times 0,050 = 1,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

De modo similar, temos:

$$[\text{Ce}^{4+}] \cong 1,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] \cong 5,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência.

Depois do ponto de equivalência a solução contém excesso de cério (IV), quantidades equivalentes de ferro (III) e cério (III) e, ainda, ferro (II) em concentração desconhecida e pequena. Podemos então calcular o E através da semi-reação da espécie em excesso.

Considerando a adição de 101,0mL da solução titulante, as concentrações molares das espécies são:

$$[\text{Fe}^{2+}] = y$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = (100 \times 0,100 / 201) - y \cong 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = (100 \times 0,100 / 201) - y \cong 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = ((101-100) \times 0,100 / 201) + y \cong 4,98 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

A concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  é muito pequena e pode ser ignorada e por isso o potencial do sistema pode ser calculado considerando o par cério (IV)-cério (III). Então:

$$E = 1,46 - 0,0592 \log \frac{4,98 \times 10^{-2}}{4,98 \times 10^{-4}}$$

$$E = 1,34\text{V}$$

A Figura 1 dá a variação do potencial (E) no curso da titulação para solução ferro (III) 0,100 mol/L titulada com cério (IV) 0,100 mol/L. Em torno do ponto de equivalência, verifica-se uma brusca variação do valor do E.

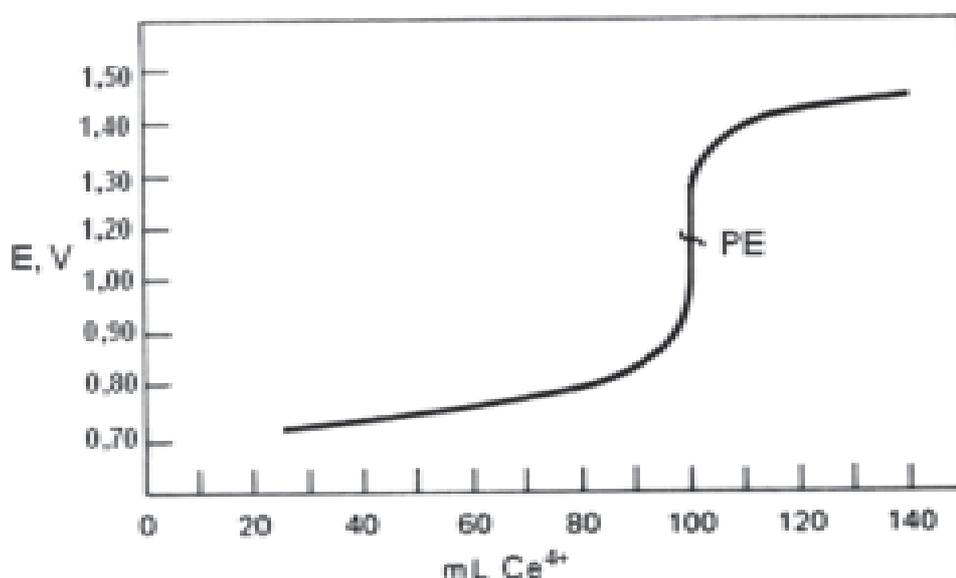


Figura 1. Curva de titulação para solução ferro (III) 0,100 mol/L titulada com cério (IV) 0,100 mol/L.

## DETECÇÃO DO PONTO FINAL

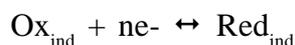
O ponto final (PF) da titulação de oxidação e redução é identificado visualmente segundo vários métodos, conforme reação envolvida:

1. Indicação pelo próprio reagente. O ponto final é acusado pela coloração produzida pelo excesso do reagente. Um exemplo desse tipo é a titulação com  $\text{MnO}_4^-$ , já que o ponto final é acusado pelo aparecimento de uma coloração rósea persistente para adição de um leve excesso de reagente.
2. Indicadores específicos. Quando o indicador adicionado reage com alguma substância do meio e desenvolve coloração. Um exemplo desse tipo é usando o amido, que produz uma coloração azul com iodo (ou melhor, com íon triiodeto,  $\text{I}_3^-$ ).

3. Métodos instrumentais. Quando se utiliza eletrodos que medem o potencial de oxidação (interpretação gráfica).

4. Indicadores de oxidação e redução. Quando são usados agentes oxidantes e redutores fracos que apresentam na forma oxidada cor diferente da reduzida. São chamados de indicadores verdadeiros. Um exemplo desse tipo de indicador é o difenilaminossulfonato de sódio usado na determinação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Quando empregamos indicadores de oxidação e redução, por exemplo, as curvas de titulação redox acusam uma variação brusca do potencial em torno do ponto de equivalência. Essa variação brusca pode ser detectada pelos indicadores que apresenta na forma oxidada cor diferente da forma reduzida segundo a reação:



Para um dado potencial  $E$ , a relação das concentrações das formas oxidadas e reduzidas é dada por:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind}}^0 - (0,059/n) \log [\text{Red}_{\text{ind}}] / [\text{Ox}_{\text{ind}}]$$

onde  $E_{\text{ind}}$  é o potencial do indicador,  $E_{\text{ind}}^0$  o potencial padrão do indicador e,  $[\text{Red}_{\text{ind}}]$  e  $[\text{Oxi}_{\text{ind}}]$  são as concentrações do indicador nas formas oxidada e reduzida, respectivamente.

O indicador deve apresentar uma variação de coloração detectável quando o titulante provoca uma pequena variação de potencial do sistema,  $(0,118/n)$  Volts. Se  $n=1$  essa variação é de  $0,118$  V e  $n=2$  será de  $0,059$  V. é bom saber que, o  $E_{\text{ind}}^0$  precisa ser próximo do potencial do PE da titulação.

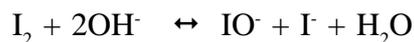
## TITULAÇÕES ENVOLVENDO IODO

As titulações envolvendo iodo são de dois tipos a iodimetria e a iodometria. Na iodimetria o iodo é o agente oxidante e pode ser usado para titular um agente redutor (titulação direta). Já na iodometria, o iodeto ( $\text{I}^-$ ) é o agente redutor fraco que reage com oxidantes fortes como o dicromato de potássio (titulação indireta).

## IODIMETRIA

Este tipo de titulação deve ser efetuada em meio neutro ou alcalino médio (pH 8) a fracamente ácido.

Em pH alcalino ocorre:



Em pH muito ácido ocorre:

- Amido tende a se hidrolisar ou decompor;
- Altera o poder redutor de alguns agentes redutores:



- O  $\text{I}^-$  produzido pela reação tende a ser oxidado pelo oxigênio dissolvido em solução ácida:



Nesses casos, é preciso tamponar o meio e borbulhar  $\text{CO}_2$ .

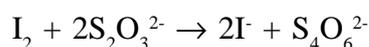
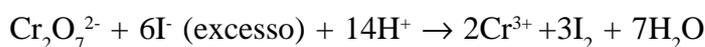
A solução de iodo é preparada pela dissolução de  $\text{I}_2$  em solução concentrada de KI. O Iodo tem baixa solubilidade em água, mas o complexo  $\text{I}_3^-$  é muito solúvel. Sendo assim a espécie predominante em solução é o  $\text{I}_3^-$ . A solução de iodo é padronizada com agentes redutores padrões primários como  $\text{As}_2\text{O}_3$  ou com solução padronizada de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

O baixo potencial do sistema iodo-iodeto faz com que o iodo funcione como um oxidante mais seletivo do que agentes oxidantes fortes, como permanganato, dicromato e cério (IV). Algumas substâncias fortemente redutoras, como estanho (II), arsênio (III), antimônio (III), tiosulfato, sulfito e sulfeto de hidrogênio, são quantitativamente oxidadas por iodo em condições adequadas.

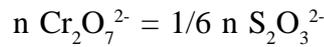
## IODOMETRIA

O método indireto consiste em tratar uma substância oxidante a determinar com um excesso de iodeto de potássio e titular o iodo produzido. O  $\text{I}_2$  produzido é equivalente ao agente oxidante presente. Esse  $\text{I}_2$  é, em geral, titulado com o tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) como agente redutor, embora também possa ser usada uma solução de arsenito de sódio ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ) para o mesmo fim.

As reações envolvidas são com  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :



Note que o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  produz  $\text{I}_2$  e este reage com  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  e, dessa forma, a relação estequiométrica é:



É importante saber que não se titula direto o dicromato com o tiosulfato porque fortes agentes oxidantes oxidam o tiosulfato a estado de oxidação superior do que o tetrionato (Ex:  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e a reação é não estequiométrica. Além disso, vários agentes oxidantes formam complexos com tiosulfato, como, por exemplo, o  $\text{Fe}^{3+}$ .

As aplicações da iodometria são numerosas e por isso citaremos aqui alguns oxidantes típicos que podem ser quantitativamente reduzida por iodo em condições adequadas.

Uma aplicação da iodometria é a determinação de peróxido de hidrogênio por titulação com tiosulfato. O peróxido de hidrogênio em meio ácido reage com íon iodeto e liberta o iodo, segundo a reação:



O ponto final é identificado com adição de amido perto do ponto final da titulação.

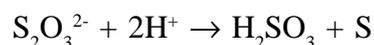
Outra aplicação é a determinação de cobre. O método baseia-se na redução de cobre (II) a cobre (I) por titulação com tiosulfato. O pH da solução deve ser conveniente ajustado a pH 5,5. O indicador utilizado é o amido que é adicionado perto do fim da titulação. A reação é:



### DETECÇÃO DO PONTO FINAL

O amido é usado como indicador e o ponto final da titulação é detectado pelo desaparecimento da coloração azul do complexo Amido- $\text{I}_2$ . O amido é adicionado perto do PF da titulação, ou seja, quando a concentração de iodo é baixa. As razões para isso são: (a) em soluções ácidas, o amido tende a se hidrolisar e formar produtos de coloração vermelha irreversível e (b) o complexo Amido- $\text{I}_2$  se dissocia pouco e se houver grandes concentrações de iodo pode resultar em ponto final difuso.

Alguns cuidados são necessários como: (a) a titulação deve ser rápida para minimizar a oxidação do iodeto pelo oxigênio do ar e, (b) a titulação deve ser efetuada com agitação eficiente para prevenir excessos locais do tiosulfato, o qual pode se decompor em meio ácido, segundo a reação:

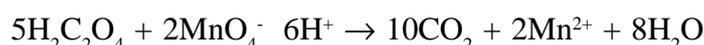


A padronização do tiosulfato é feita com padrões primários como o iodato de potássio ( $\text{KIO}_3$ ) ou bromato de potássio ( $\text{KBrO}_3$ ). As soluções de tiosulfato sofrem lenta alteração com o tempo e os fatores que contribuem para essa degradação são: acidez, presença de dióxido de carbono e microorganismos.

## TITULAÇÕES COM AGENTES OXIDANTES

### PERMANGANIMETRIA

A permanganimetria é um método titulométrico de oxidação e redução baseado no uso de permanganato de potássio como reagente titulante. O permanganato de potássio é um poderoso agente oxidante ( $E^0 = -1,51$ ). A solução de permanganato de potássio tem coloração violeta intensa e não são completamente estáveis (sofre decomposição autocatalítica). São padronizadas com padrão primário  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em meio ácido, segundo a reação:



Esta reação é lenta no início, mas à medida que  $\text{Mn}^{2+}$  vai sendo formado torna-se mais rápida. O ponto final é detectado pela formação de uma fraca coloração rósea persistente por 30 segundos.

A titulação de oxalato em meio ácido com permanganato oferece um interesse particular, pois ela também serve de base para a determinação indireta de metais precipitáveis como oxalatos pouco solúveis. A Tabela 2 mostra as aplicações mais importantes da permanganimetria em meio ácido.

Tabela 2. Aplicações mais importantes da permanganimetria em meio ácido.

Substância determinada	Processo de Oxidação
Fe (II)	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$
Sb (III)	$\text{H}_2\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$
As (III)	$\text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$
Ti (III)	$\text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$
Mo (III)	$\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$
V (IV)	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_5^+ + 2\text{H}^+ + e^-$
U (IV)	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$
Se (IV)	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$
Te (IV)	$\text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$
$\text{NO}_2^-$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$
W (III)	$\text{W}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$
Nb (III)	$\text{Nb}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NbO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^-$

A titulação de ferro (II) com permanganato é duplamente importante, pois ela é usada na determinação de ferro e, além disso, na determinação de espécies oxidantes. É importante lembrar que o cloreto interfere na titulação de ferro (II) com permanganato. Isto ocorre porque o cloreto é oxidado a cloro pelo permanganato e sua oxidação é catalisada pela presença de ferro. A interferência é praticamente eliminada com a adição do reagente de Zimmermann-Reinhardt (contém manganês (II) e ácido fosfórico). A solução preventiva inibe a oxidação induzida de íon cloreto. Isto porque o Mn (II) reduz o E do par  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  e o permanganato deixa de oxidar o íon cloreto. Além disso, o ácido fosfórico complexa o Fe (III) e decresce o E do par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . O resultado disso é que o Fe (II) não é complexado e a titulação gera um ponto final nítido.

### DICROMATIMETRIA

A dicromatimetria faz uso de solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato de potássio é um agente oxidante mais fraco que o permanganato e tem um campo de aplicação mais limitado. Outro inconveniente é o  $\text{Cr}^{6+}$  que é tóxico e cancerígeno. Apesar disso, apresenta a vantagem de ser disponível como padrão primário. Sua solução é estável e não se decompõe facilmente.

O íon dicromato atua como oxidante segundo a equação:



A principal aplicação da dicromatimetria é a determinação de ferro em minério. Esta pode ser determinada em presença de quantidade moderada de íon cloreto (vantagem frente à permanganometria). O ponto final é identificado com indicadores de oxidação e redução.



Outra aplicação bastante conhecida é a determinação de urânio. O método baseia-se na oxidação de urânio (IV) a urânio (VI) por titulação com dicromato. O indicador utilizado é difenilamina.

### CERIMETRIA

A cerimetria é um método titulométrico de oxidação e redução baseado no uso de soluções padrões de cério (IV) em meio ácido como rea-

gente titulante. O cério (IV) é um agente oxidante poderoso que depende da natureza do ácido. Em ácido sulfúrico seu  $E = 1,44V$  e em ácido perclórico é  $E = 1,70 V$ . Apresenta as vantagens: baixa oxidação de cloreto em presença de ferro, alta estabilidade das soluções (em ácido sulfúrico) e pode ser obtido como padrão primário.

## CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentado o princípio de titulação de oxidação e redução e os agentes oxidantes e redutores mais empregados no preparo de soluções padrões. Na visualização do ponto de equivalência da titulação são usados indicadores. Os indicadores podem ser específicos, auto-indicador, e de oxidação e redução.

A iodimetria e a iodometria são titulações de oxidação e redução envolvendo iodo. A iodimetria é ser usada para titular um agente redutor já que o iodo é o agente oxidante (titulação direta). A iodometria emprega o iodeto (I<sup>-</sup>) como agente redutor fraco que reage com oxidantes fortes como o dicromato de potássio (titulação indireta). A permanganimetria, dicromatimetria e cerimetria empregam agentes oxidantes como permanganato, dicromato e cério, respectivamente.

## RESUMO

A titulação de oxidação redução (redox) emprega soluções padrões de agentes oxidantes (métodos oxidimétricos) ou de agentes redutores (reduti-métricos) e baseia-se nas reações de oxidação e redução. A reação de oxidação redução deve ser quantitativa e rápida. O ponto final (PF) da titulação redox é identificado com auxílio de indicadores. Estes podem ser, conforme a reação, auto-indicadores (ex,  $MnO_4^-$ ), indicadores específicos (ex, amido) e indicadores de oxidação e redução (ex, difenilaminossulfonato). A curva de titulação de oxidação e redução representa a variação do potencial do sistema em função do volume do titulante. Em torno do ponto de equivalência (PE) ocorre uma variação brusca do potencial que deve ser detectada pelos indicadores que apresenta na forma oxidada cor diferente da forma reduzida. O potencial no PE pode ser calculado a partir dos potenciais padrões,  $E^0$ , dos sistemas envolvidos, aplicando a equação de Nernst. As titulações redox podem empregam iodo e agentes oxidantes como permanganato, dicromato e cério (IV) como titulante. As titulações envolvendo iodo são a iodimetria (titulação direta) e a iodometria (titulação indireta). A permanganimetria faz uso de solução de permanganato de potássio



como reagente titulante. O permanganato de potássio é um forte agente oxidante de coloração violeta intensa e tem vasta aplicação. A solução não é estável e sofre decomposição autocatalítica e por isso é padronizada com padrão primário  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  em meio ácido. A dicromatimetria emprega solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato de potássio é um agente oxidante mais fraco que o permanganato e tem um campo de aplicação mais limitado. Sua solução é estável e não se decompõe facilmente. A cerimetria faz uso de soluções padrões de cério (IV) em meio ácido como reagente titulante. O cério (IV) é um agente oxidante poderoso que depende da natureza do ácido. Sua solução apresenta alta estabilidade em ácido sulfúrico e pode ser obtido como padrão primário.



### PRÓXIMA AULA

AULA 11: Prática 01 - Introdução ao trabalho no laboratório de Química Analítica e preparo e padronização de soluções.



### AUTO-AVALIAÇÃO

1. Traçar a curva de titulação para uma alíquota de 50,00 mL de ferro (II) 0,100 mol/L com cério (IV) 0,050 mol/L. Quando são adicionados os seguintes volumes de  $\text{Ce}^{4+}$ :

- a) 0,00 mL
- b) 40,0 mL
- c) 100,0 mL
- d) 110,0 mL

### REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2, Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.

## PRÁTICA 01 - INTRODUÇÃO AO TRABALHO NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E PREPARO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

### METAS

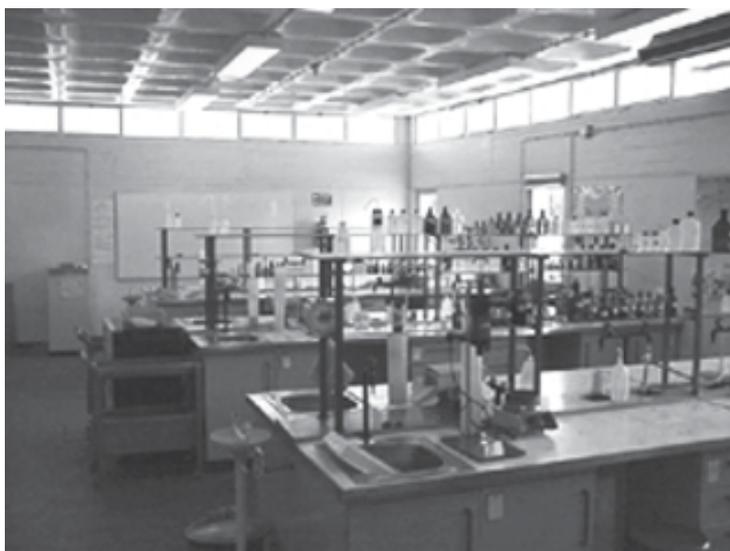
Apresentar o objetivo da parte prática da disciplina;  
apresentar as instruções de trabalho no laboratório;  
apresentar o modelo para confecção do relatório; e  
familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de solução.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
entender como trabalhar com segurança no laboratório de química analítica;  
saber confeccionar o relatório experimental;  
realizar a preparação e padronização de uma solução de NaOH utilizando os materiais adequados para este procedimento.

### PRÉ-REQUISITO

Saber os fundamentos da análise volumétrica e titulometria ácido-base.



(Fonte: <http://est.ualg.pt>)

### INTRODUÇÃO

Na última aula encerramos o conteúdo teórico da disciplina. A partir desse momento iniciaremos a parte experimental que consiste em cinco aulas práticas a serem desenvolvidas no laboratório de química analítica.

Ao longo desta aula, faremos uma introdução aos trabalhos no laboratório enfatizando o procedimento experimental e as instruções para confecção do relatório experimental. É de fundamental importância que o aluno compareça ao laboratório usando guarda-pó e munido do procedimento experimental. Além disso, discutiremos os princípios da volumetria e faremos o preparo e a padronização de uma solução de hidróxido de sódio. Na padronização será empregado bftalato de potássio como padrão primário para a solução de NaOH. O ponto final será detectado pela mudança de coloração da fenolftaleína de incolor para rosa.



Fonte: (Fotografia de Isa Vanny)

## INTRODUÇÃO AO TRABALHO NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

A Química Analítica II – Parte experimental tem como principal objetivo tornar o discente capaz de relacionar os conhecimentos teóricos com algumas vidrarias e alguns instrumentos utilizados em laboratórios de química analítica.

### LABORATÓRIO

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais são apresentados em cada aula prática com objetivo de apresentar os trabalhos de forma clara, simples e objetiva de modo a capacitar o discente a realizar suas próprias experiências. Estes devem ser seguidos conscientemente, de forma que as experiências sejam melhor compreendidas e as conclusões sejam facilmente observadas.

#### EXECUÇÃO DO TRABALHO PRÁTICO

- A prática deve ser realizada seguindo as instruções abaixo:
- Comparecer ao laboratório usando apropriadamente guarda-pó (jaleco, avental, etc.) na hora marcada, munido do procedimento da experiência e do caderno para anotações;
  - Com o objetivo definido da prática, anotar todos os fenômenos relacionando-os com as condições iniciais e finais do experimento;
  - Conferir todo o material a ser utilizado na prática, observando se existe material sujo, quebrado ou faltando de acordo com previsto no procedimento experimental;
  - Concluído o trabalho prático, coloque todo material utilizado na pia, evitando amontoa-lo para que as vidrarias não se quebrem.

### RELATÓRIO

- A elaboração do relatório da prática deverá seguir as instruções abaixo:
- Deverá ser escrito de forma clara, organizada e objetiva, que expresse todo conteúdo do trabalho científico realizado;
  - Deverá constar dos seguintes itens:

**Titulo:** Frase sucinta expressando o principal objetivo do trabalho prático.

**Resumo:** Texto sucinto com, no máximo, seis linhas sobre todo trabalho realizado, incluindo os resultados alcançados.

**Introdução teórica:** Breve revisão bibliográfica da teoria necessária para compreensão do trabalho prático e interpretação dos resultados; ressaltando no final desse item o objetivo do trabalho fundamentado em conhecimento prático e teórico.

**Desenvolvimento experimental:** Descrever claramente o procedimento experimental, ressaltando os materiais, equipamentos utilizados e metodologia aplicada.

**Resultados e Discussão:** Apresentação de todos os dados obtidos na execução da prática em laboratório. A discussão dos resultados, que podem ser apresentados em forma de tabelas e gráficos, deve ser feita através de texto explicativo comparando-os com os dados da literatura. Além disso, a discussão deve mostrar que o aluno relacionou bem os conhecimentos teóricos e práticos; por isso **todo cuidado é pouco nesse item.**

**Conclusão:** observações pessoais e conclusivas do trabalho realizado.

**Referências Bibliográficas:** Livros e artigos usados para escrever o relatório, indicados no texto e relacionados neste item conforme exemplos abaixo:  
- no texto: ... segundo Baccan (2005) ou segundo Passos et al. (2005)....  
- neste item: BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3ª. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

## PREPARO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Em análise química é comum trabalhar com as substâncias de interesse em solução aquosa. Esta solução é comumente obtida através da dissolução completa de uma quantidade definida de uma amostra sólida em solvente apropriado. Nas técnicas volumétricas não é diferente.

Muitas das substâncias utilizadas na análise volumétrica não atende aos requisitos de padrão primário e, por esse motivo precisam ser padronizadas. Padronização é a real definição da concentração, ou seja, definir com grande exatidão a quantidade de reagente em um determinado vo-

lume da solução. A determinação da quantidade de uma substância dissolvida em um solvente qualquer geralmente pode ser feita por uma técnica denominada titulação, na qual faz-se reagir uma solução de concentração desconhecida adicionado continuamente a solução de concentração conhecida na presença de uma substância que indica o término da reação, o indicador.

Nessa primeira aula, vamos preparar a solução de hidróxido de sódio, NaOH, que será utilizada na aula seguinte para determinação da acidez em vinagre. O hidróxido de sódio não é padrão primário; é impuro e higroscópico e, contém sempre carbonato e água. Na preparação da solução de NaOH, cuidados com a exatidão na hora da pesagem ou até mesmo o uso de balão volumétrico são dispensáveis já que a solução ainda será padronizada.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para preparar a solução de NaOH 0,1 mol/L você deverá:

- Pesar, aproximadamente, 4,0 g de NaOH p.a. e dissolver em  $\pm$  400mL de água destilada fria, previamente fervida. Transferir para uma proveta de 1000 mL;
- Completar o volume de 1000 mL com água destilada fervida e fria. Homogeneizar a solução com um bastão de vidro;
- Guardar a solução em frasco plástico limpo e lavado com pequenas porções da solução preparada. Rotular.

Como a solução não atende aos requisitos de padrão primário, a solução deve ser padronizada para determinação da concentração real usando o padrão primário bftalato de potássio,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (MM = 204 g/mol). Para tanto você deverá:

- Pesar, exatamente, de 0,500g a 0,600g de bftalato de potássio previamente seco em estufa a 120°C durante 30 minutos, e transferir para um erlenmeyer de 250mL;
- Dissolver em 25 mL de água destilada e adicionar 2 a 3 gotas do indicador fenolftaleína;
- Lavar a bureta 3 vezes com porções de 5mL da solução de NaOH preparada. Encher a bureta até 1 a 2 cm acima do zero e ajustar o volume a 0 mL;
- Titular com a solução de NaOH preparada até viragem do indicador de incolor para rosa.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda.

Os cálculos envolvidos deverão ser feitos segundo as instruções:

- A partir da massa de biftalato de potássio e do volume gasto na titulação, calcular a concentração exata da solução através da relação  $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ ;
- A partir da concentração média da solução expressar os resultados em termos de intervalo de confiança a 95%;
- Ajustar o valor da concentração, se necessário.

### CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentadas as instruções para o trabalho experimental e confecção do relatório. A solução de hidróxido foi preparada pela dissolução da base e sua padronização foi feita com biftalato de potássio, já que o NaOH não é padrão primário. A fenolftaleína foi o indicador escolhido para a visualização do ponto final da titulação.

### RESUMO

A parte experimental da disciplina de Química Analítica II consiste em relacionar os conhecimentos teóricos com algumas vidrarias e alguns instrumentos utilizados em laboratórios de química. Em cada aula prática são apresentados os procedimentos experimentais de forma clara, simples e objetiva de modo a capacitar o discente a realizar suas próprias experiências. O aluno deverá comparecer ao laboratório usando jaleco, munido do procedimento da experiência e do caderno para anotações. O relatório experimental será ser confeccionado e constará de título, resumo, introdução teórica, desenvolvimento experimental, resultados e discussão, conclusão e referências bibliográficas. A solução de hidróxido de sódio é preparada pela dissolução da base em água. A padronização é feita usando biftalato de potássio como padrão primário. Na detecção do ponto final é empregado a fenolftaleína como indicador. Todas as determinações são efetuadas em triplicata para o cálculo das variáveis estatísticas.

### PRÓXIMA AULA

AULA 11: PRÁTICA 02 - Determinação da acidez em vinagre e ácido fosfórico em reagente comercial.





## AUTO-AVALIAÇÃO

1. O que é um padrão primário e quais os critérios exigidos para um composto ser considerado padrão primário?
2. Uma solução de HCl foi preparada a partir da dissolução de 1mL de uma solução 10 mol/L para balão de 100mL. Em seguida, 25mL dessa solução foi padronizada com uma solução de NaOH 0,1036 mol/L, sendo gastos 25,5mL. Qual a concentração da solução de HCl padronizada?
3. Como você faria para preparar e padronizar uma solução de NaOH 0,2 mol/L? Comente e cite todo o material necessário. Dados: NaOH 40 g/mol.
4. Porque a fenolftaleína foi empregada para a visualização do ponto final da titulação entre a solução de NaOH e o bftalato de potássio?

## REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.



## PRÁTICA 02 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ EM VINAGRE E ÁCIDO FOSFÓRICO EM REAGENTE COMERCIAL

### METAS

Determinar a porcentagem de acidez total volátil em vinagre;  
determinar a concentração de ácido fosfórico em reagente comercial.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
entender o processo de titulação de ácido monoprótico fraco;  
determinar a acidez volátil em vinagres;  
entender o processo de titulação de ácido poliprótico; e  
determinar o teor de ácido fosfórico em amostra comercial.

### PRÉ-REQUISITO

Saber os fundamentos da titulometria ácido-base.



(Fonte: <http://clubedolar.files.wordpress.com>)

### INTRODUÇÃO

Na última aula foram relatadas as maneiras corretas de como trabalhar com segurança em laboratório de química enfatizando o procedimento experimental, vestimenta básica e instruções para confecção do relatório experimental. Além disso, foram descritos os princípios da volumetria e o preparo e padronização de solução de NaOH, utilizando os materiais adequados para este procedimento.

Ao longo desta aula realizaremos duas práticas relacionadas à análise volumétrica de neutralização, nas quais utilizaremos uma base forte, hidróxido de sódio, como titulante na determinação de acidez volátil e teor de ácido fosfórico. A determinação da acidez volátil será realizada em amostra de vinagre, cujo componente majoritário é um ácido fraco, o ácido acético; e a detecção do ponto final será realizada com o uso de indicador fenolftaleína até viragem da coloração de incolor para rosa. Além disso, determinaremos o teor de ácido fosfórico presente em reagente comercial em uma titulação de ácido poliprótico com NaOH. Nela serão titulados o 1º hidrogênio ionizável, em presença de alaranjado de metila como indicador, separadamente do 2º que será quantificado utilizando timolftaleína como indicador ácido-base do ponto final.



A fenolftaleína é o indicador do grupo das ftaleínas mais conhecido (Fonte: <http://pontociencia.org.br>).

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A volumetria de neutralização compreende os métodos baseados na reação de neutralização  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ . Normalmente, compreende a reação entre ácidos e bases fortes, ácido fraco-base forte e vice-versa bem como, a reação com ácido e bases polipróticos. Nesta aula, veremos a titulação base forte-ácido fraco,  $NaOH \times CH_3COOH$  e, de ácido poliprótico,  $H_3PO_4$ .

O vinagre é uma solução diluída do ácido acético glacial ( $MM_{CH_3COOH} = 60 \text{ g/mol}$ ), mas contém além dele, outros ácidos minoritários na sua composição. O ácido acético é um ácido fraco ( $pK_a = 4,75$ ), monoprótico, ou seja, tem apenas um hidrogênio ionizável, que pode ser titulado com solução padrão de  $NaOH$  em presença do indicador fenolftaleína para determinação da acidez total. Embora o vinagre contenha ainda outros ácidos orgânicos, o resultado é expresso em termos de ácido acético. Os vinagres contêm 4 a 5 % (m/v) de ácido acético.

O ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ , é um ácido triprótico cujas constantes de ionização são  $K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$  e  $K_3 = 4,8 \times 10^{-13}$ . O ácido fosfórico pode ser titulado como monoprótico ou diprótico, entretanto, não é titulável como triprótico, visto que a terceira constante de ionização corresponde a um ácido tão fraco e não há inflexão apreciável para o terceiro ponto de equivalência. Nessa prática titularemos o primeiro e segundo hidrogênio ionizável.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ NO VINAGRE

A determinação da acidez é feita seguindo o procedimento:

- Pipetar 25,00mL da amostra de vinagre para um balão volumétrico de 250 mL e dilui-se à marca com água destilada fervida e fria;
- Homogeneizar a solução, pipetar uma alíquota de 25,00mL e transferir para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 40 mL de água e 2 gotas de fenolftaleína;
- Titula-se com solução padrão de  $NaOH$  até a primeira coloração rósea permanente;
- As determinações são efetuadas em triplicata, por isso, repetir a titulação com mais duas alíquotas de 25 mL;
- Calcular a porcentagem de ácido acético no vinagre em g/100 mL. Os resultados devem ser expressos em termos de intervalo de confiança.

## DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO EM REAGENTE COMERCIAL

A determinação do 1º hidrogênio do  $H_3PO_4$  é assim realizada:

- Pese aproximadamente 2,000g de  $H_3PO_4$  e transfira para um béquer onde será dissolvido em água destilada. Transfere para balão volumétrico de 250 mL até completar o volume;
- Homogeneizar a solução, pipetar uma alíquota de 25,00mL e transferir para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 3 gotas do indicador alaranjado de metila;
- Titula-se com solução padrão de NaOH até que ocorra a mudança de coloração.

A titulação do 2º hidrogênio segue o mesmo procedimento descrito acima, porém é realizada em presença do indicador timolftaleína e não do alaranjado de metila.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda. Os resultados deverão ser expressos em concentração média da espécie a ser determinada e o intervalo de confiança a 95%.

### CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentadas aplicações práticas da volumetria de neutralização com ácidos e bases monoproticos e poliproticos. A determinação da acidez total volátil exemplificou uma titulação base forte-ácido fraco monoprotico, ou seja, com apenas um ponto de equivalência. Por outro lado, na titulação de ácido fosfórico com NaOH é possível determinar o primeiro equivalência separadamente do segundo de acordo com o indicador empregado.



### RESUMO

As titulações ácido-base podem ser empregadas na determinação quantitativa de ácidos fracos monoproticos como o ácido acético bem como, de ácidos poliproticos como o ácido fosfórico em amostras comerciais. O vinagre é uma solução diluída de ácido acético (4 a 5 % (m/v) de ácido acético), um ácido fraco monoprotico que pode ser titulado com NaOH em presença de fenolftaleína. O ácido fosfórico é um ácido triprotico que pode ser titulado como monoprotico ou diprotico, mas não é possível titular o terceiro hidrogênio ionizável, pois sua constante é muito pequena. Todas as determinações são efetuadas em triplicata para o cálculo das variáveis estatísticas.

**PRÓXIMA AULA**

AULA 12: PRÁTICA 03 - Determinação de cloreto pelo método de Mohr e Fajans.

**AUTO-AVALIAÇÃO**

1. Sobre a dosagem do  $H_3PO_4$  em reagente comercial responda:
  - a) É possível titular o terceiro hidrogênio ionizável?
  - b) Por que foram usados dois indicadores ácido-base?
2. Uma solução de  $H_2SO_4$  foi preparada da seguinte maneira: mediu-se 5,7 mL do ácido concentrado ( $d=1,831\text{Kg/L}$  e pureza = 94%) e diluiu-se para 1000 mL com água. Uma alíquota desta solução foi titulada com  $NaOH$  0,1 mol/L e gastou-se na titulação 20 mL da base. Qual o volume da alíquota usada e a concentração do ácido?
3. Diferencie e exemplifique:
  - a) ácido forte e fraco.
  - b) ácido monoprótico e poliprótico
4. Por que a fenolftaleína foi empregada como indicador na determinação da acidez do vinagre?

**REFERÊNCIAS**

- BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.



## PRÁTICA 03 - DETERMINAÇÃO DE CLORETO PELO MÉTODO DE MOHR E FAJANS

### METAS

Familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de uma solução de  $\text{AgNO}_3$ ; determinar a concentração de cloreto em soro fisiológico.

### OBJETIVOS

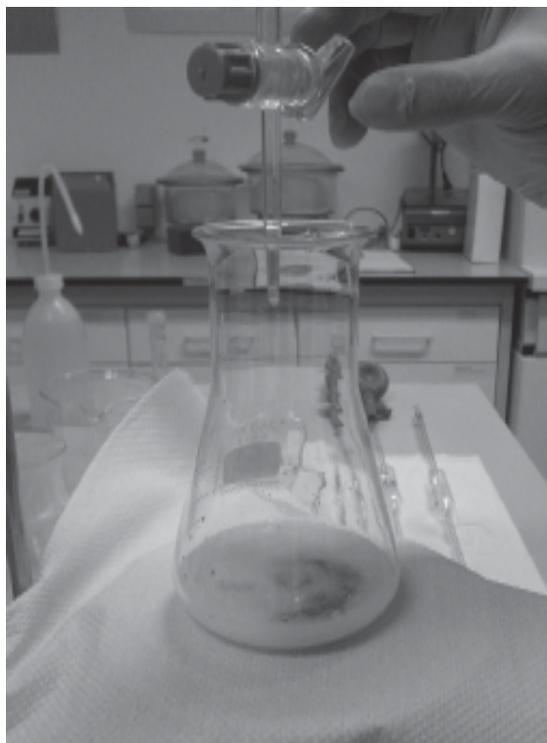
Ao final desta aula, o aluno deverá:

realizar a preparação e padronização de uma solução de nitrato de prata utilizando os materiais adequados para este procedimento;

determinar o teor cloreto em amostra de soro fisiológico pelos Métodos de Mohr e Fajans.

### PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos da Titulometria de Precipitação.



Estudante realizando a titulação de padronização do Nitrato de Prata, uma das etapas do processo de determinação de cloretos num sal de cozinha pelo Método de Mohr (Fonte: <http://tal57.blogspot.com>).

### INTRODUÇÃO

Na última aula foram realizadas duas práticas relacionadas à análise volumétrica de neutralização: a determinação da acidez volátil em amostra de vinagre (ácido monoprotico) e o teor de ácido fosfórico (ácido poliprotico) presente em reagente comercial pela titulação com NaOH utilizando indicadores diferentes para detecção do ponto final.

Ao longo desta aula, analisaremos a presença de cloreto em amostras de soro fisiológico utilizando dois métodos argentimétricos diferentes, o direto (Método de Mohr) e o indireto (Método de Fajans). Para tanto é necessário preparar e padronizar a solução de nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ , usando cloreto de sódio como padrão primário em presença de cromato de potássio como indicador até o aparecimento do precipitado avermelhado e uma mudança de cor na solução. É importante ressaltar que o indicador cromato de potássio deve ter concentração mais fraca para que não dificulte a percepção do ponto final.



(Fonte: <http://upload.wikimedia.org>)

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A titulação de precipitação é um método volumétrico baseado em reações de formação de compostos pouco ionizáveis, pouco solúveis e complexos; onde a reação de precipitação deve processar-se instantaneamente e proporcionar condições para uma conveniente sinalização do ponto final. O ponto final é frequentemente determinado com o auxílio de indicadores específicos para as reações envolvidas. Um aspecto importante nas titulações que envolvem o cromato como indicador é a concentração do mesmo, pois as soluções mais concentradas são bastante intensamente amarelas e dificultam a percepção do ponto final.

Dentre os métodos volumétricos de precipitação, os mais importantes são os que empregam solução padrão de nitrato de prata; são os chamados métodos argentimétricos, que se baseiam na formação de sais pouco solúveis (haletos, cianetos, tiocianato) de prata. O nitrato de prata é disponível comercialmente com elevado grau de pureza, sendo considerado como um padrão primário, mas seu custo é bastante elevado. Por isso, soluções de  $\text{AgNO}_3$  preparadas usando o sal de pureza menor, devem ser padronizadas. Além disso, baseados nos diferentes tipos de indicadores disponíveis, a argentimetria compreende três distintos métodos para determinação volumétrica de cloreto com íons prata, conforme a titulação seja direta ou indireta. Nesta aula estudaremos apenas dois deles: o método de Mohr, baseado na formação de um sólido colorido (princípio da precipitação fracionada) e método de Fajans, baseado na mudança de cor associada com a adsorção de um indicador sobre a superfície de um sólido.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta aula, vamos analisar a presença de cloreto em amostras de soro fisiológico. Para tanto é necessário preparar e padronizar a solução de nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{MM} = 170\text{g/mol}$ ) antes das determinações nas amostras de acordo com o procedimento:

- a) Pesar, aproximadamente, 4,25 g de  $\text{AgNO}_3$  p.a. e dissolver em 200 mL de água destilada livre de cloreto. Transferir para uma proveta de 500 mL. Completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução com um bastão de vidro;
- b) Guardar a solução em frasco escuro limpo e lavado com pequenas porções da solução preparada. Rotular.

Para padronizar a solução de  $\text{AgNO}_3$ , usaremos o padrão primário cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$  ( $\text{MM} = 58,5\text{g/mol}$ ):

- Pesar, exatamente, de 0,7400 a 0,7500 g de  $\text{NaCl}$ , seco na estufa a  $250\text{-}300^\circ\text{C}$  durante 30 minutos e, transferir para um balão volumétrico de 250 mL;
- Dissolver em água destilada e completar o volume do balão;
- Pipetar 25,00 mL da solução do balão para um erlenmeyer de 250 mL, juntar 0,5 g de  $\text{CaCO}_3$  e 1 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a 5 %;
- Lavar a bureta 3 vezes com porções de 5 mL da solução de  $\text{AgNO}_3$  preparada. Encher a bureta até 1 a 2 cm acima do zero e ajustar o volume a 0 mL;
- Titular com a solução de  $\text{AgNO}_3$  preparada até que se inicie a precipitação do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , vermelho tijolo.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda.

Para maior precisão da análise, é conveniente efetuar um ensaio em branco que consiste em tomar 50 mL de água destilada, 0,5 g de  $\text{CaCO}_3$ , 1 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a 5 % e algumas gotas de  $\text{AgNO}_3$  titular até que se inicie a precipitação do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , vermelho tijolo. Anotar o volume do  $\text{AgNO}_3$ .

Cálculos Envolvidos:

- A partir da massa de  $\text{NaCl}$  e do volume do balão calcular a molaridade da solução de  $\text{NaCl}$ ;
- A partir dos volumes gastos na titulação de  $\text{NaCl}$ , calcular a molaridade da solução de  $\text{AgNO}_3$ ;
- A partir da molaridade média da solução de  $\text{AgNO}_3$  expressar os resultados em termos de intervalo de confiança;
- Ajustar a concentração da solução, se necessário.

### DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM SORO FISIOLÓGICO PELO MÉTODO DE MOHR

- Pipetar cuidadosamente uma alíquota de 25,00 mL da amostra para um balão volumétrico de 250 mL e diluir até a marca;
- Dessa solução, pipetar alíquota de 25,00 mL para erlenmeyer, adicionar três gotas do indicador  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5%;
- Titular a amostra com solução padronizada de  $\text{AgNO}_3$  até o aparecimento de precipitado amarelo.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda. Os resultados devem ser expressar em termos de intervalo de confiança a 95%.

## DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM SORO FISIOLÓGICO PELO MÉTODO DE FAJANS

- a) Pipetar cuidadosamente uma alíquota de 25,00 mL da amostra para um balão volumétrico de 250 mL e diluir até a marca;
- b) Dessa solução, pipetar alíquota de 25,00 mL para erlenmeyer, adicionar três gotas do indicador fluoresceína e 10 mL de uma suspensão 10% de dextrina.

Titular a amostra com solução padronizada de  $\text{AgNO}_3$  até o aparecimento de uma nova coloração sobre o precipitado.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda. Os resultados devem ser expressar em termos de intervalo de confiança a 95%.

### CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentadas aplicações práticas da volumetria de precipitação. A determinação de cloreto em soro fisiológico foi realizada pelos métodos argentimétricos de Mohr e Fajans com dicromato de potássio e fluoresceína como indicadores do ponto final, respectivamente. No método de Mohr é necessário manter a concentração do indicador baixa para que não dificulte a visualização do ponto final.

### RESUMO

A titulação de precipitação é baseada em reações de formação de compostos pouco ionizáveis, pouco solúveis e complexos. O ponto final é frequentemente determinado com o auxílio de indicadores específicos. Os métodos argentimétricos, que empregam solução padrão de nitrato de prata, são os mais importantes métodos volumétricos de precipitação. A argentimetria compreende três distintos métodos para determinação volumétrica de cloreto com íons prata: Mohr, Fajans e Volhard. Dois deles, o método de Mohr e método de Fajans são baseados na formação de um sólido colorido e na mudança de cor associada com a adsorção de um indicador sobre a superfície de um sólido, respectivamente. Todas as determinações são efetuadas em triplicata para o cálculo das variáveis estatísticas.





## PRÓXIMA AULA

AULA 14: PRÁTICA 04 - Determinação da dureza total e teor de cálcio e magnésio em água.



## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Um laboratório de análise ambiental recebeu uma amostra de água para determinação do teor de cloreto. O analista tomou 2 L dessa água e evaporou até obter um volume de aproximadamente 10mL. Em seguida a análise foi conduzida pelo método de Mohr, gastando-se um volume 14,80mL de uma solução de nitrato de prata 0,1012mol/L. Calcular o teor de cloreto na amostra original e dar o resultado em mg de cloreto por litro de solução.
2. Uma solução de cloreto de sódio foi preparada a partir da dissolução de 58,5g do sal, seco em estufa por 2h a 105°C, em água destilada e o volume final foi aferido em 1000mL. Em seguida tomou-se uma alíquota de 10 mL dessa solução e levou a um volume final de 100mL. Para titular uma alíquota de 25 mL da última solução preparada foram gastos 24,1245 mL de uma solução padrão de nitrato de prata. Esquematize a titulação envolvida nesse problema e determine a concentração da solução nitrato de prata.
3. A solubilidade é dependente de alguns fatores. Cite e explique pelo menos quatro fatores que afetam solubilidade de um precipitado.
4. A argentimetria compreende três distintos métodos para determinação volumétrica de cloreto com íons prata: Mohr, Fajans e Volhard. Diferencie e exemplifique cada um desses métodos.

## REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.

## PRÁTICA 04 - DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL E TEOR DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM ÁGUA

### METAS

Familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de solução de edta;  
determinar a dureza total e o teor de cálcio e magnésio em água.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
realizar a preparação e padronização de uma solução de EDTA utilizando os materiais adequados para este procedimento;  
determinar a dureza total em amostra de água;  
determinar o teor de cálcio e magnésio em amostra de água.

### PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos da titulometria de complexação.

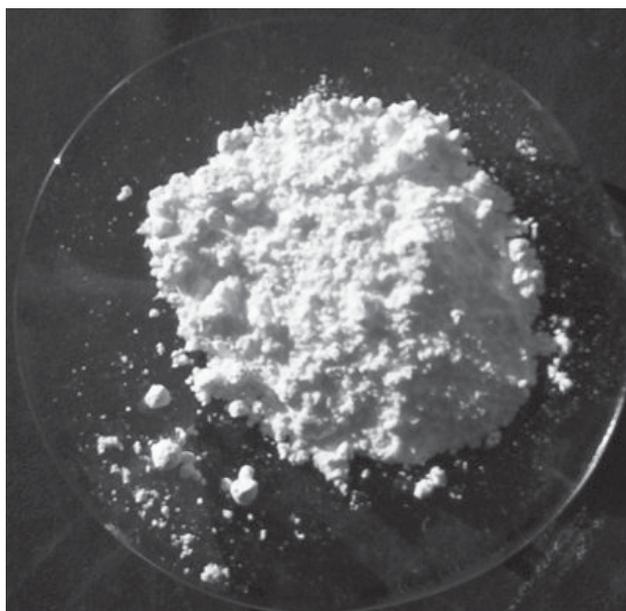


(Fonte: <http://www.utpa.br>)

### INTRODUÇÃO

Na última aula foi preparada e padronizada uma solução de nitrato de prata, usando cloreto de sódio como padrão primário e cromato de potássio como indicador do ponto final da titulação. Em seguida foi determinado o teor de cloreto em amostras de soro fisiológico, utilizando dois métodos argentimétricos diferentes, o direto (Método de Mohr) e o indireto (Método de Fajans).

Ao longo desta aula, discutiremos os princípios da volumetria de complexação e faremos o preparo e a padronização de uma solução de EDTA. Na padronização será empregado carbonato de cálcio como padrão primário. O ponto final será detectado pela mudança de coloração do negro de eriocromo T (éριο T) de vermelho para azul. Em seguida a solução de EDTA foi empregada na determinação da dureza e do teor de cálcio e magnésio em amostra de água. Na determinação da dureza o éριο T foi empregado como indicador, enquanto que na determinação do cálcio foi usada a murexida. O magnésio foi determinado por diferença.



Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), o principal componente do calcário (Fonte: <http://upload.wikimedia.org>).

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A titulometria com formação de complexos ou complexometria, compreende as reações que envolvem um íon metálico e um agente ligante multidentado com formação de um complexo suficientemente estável. A complexona mais importante é o etilenodiaminotetracético (EDTA), um ligante hexadentado capaz de coordenar-se com o íon metálico através dos dois átomos de nitrogênio e mais quatro grupos carboxílicos. Devido a esse elevado número de grupos complexantes, o EDTA reage sempre na proporção 1:1 com íons metálicos não acontecendo nenhum tipo de composto intermediário. O EDTA tem diversas aplicações tal como a que vamos estudar nesta aula: determinação da dureza total e teor de cálcio e magnésio em água. Lembre-se que o equilíbrio de complexação de íons metálicos com EDTA depende do pH do meio, pois a espécie ativa ( $Y^{4-}$ ) se encontra na forma predominantes em pH alcalino. Na complexometria com EDTA, os indicadores têm sentido diferente dado aos indicadores ácido-base. Eles também são agentes quelantes, mas complexam de forma seletiva, quando não específica a determinados íons sob determinadas condições, ao contrário do EDTA. O ponto final é acusado mediante a mudança de cor devido a passagem do complexo ao seu estado livre.

O índice de dureza da água (soma das concentrações dos íons polivalentes, geralmente atribuída a presença de cálcio e magnésio) é um dado usado para avaliar a sua qualidade. Ainda não se demonstrou efeitos adversos da dureza sobre a saúde humana, porém a água dura não espuma em presença de uma solução de sabão, causa corrosão e perda de eficiência na transmissão de calor em caldeiras e sistemas de refrigeração.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de partir para determinação, precisamos preparar as soluções que serão utilizadas:

- Solução de EDTA: Dissolver 1,862g do sal sódico de  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  previamente seco em estufa a 70-80 °C durante 2h, em água e completar até 500 mL de água em uma proveta. Guardar em um frasco de polietileno;
- Solução padrão de  $CaCO_3$ : Secar 2 g do padrão primário  $CaCO_3$  em estufa a 110°C por 1 hora e esfriar em dessecador. Pesar acuradamente 0,20 a 0,25 g do  $CaCO_3$  e transferir para erlenmeyer. Cuidadosamente adicione 5 mL de HCl concentrado. Após dissolução, adicionar 50 mL de água destilada. Ferver por 5 min. para remover  $CO_2$ . Transferir a solução para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume. Rotular.

Como a solução de EDTA não atende aos requisitos de padrão primário, a padronização deve ser realizada. Para isso você deverá:

- Pipetar alíquotas de 25 mL da solução de  $\text{CaCO}_3$  preparada para erlenmeyer de 250 mL, adicionar 2mL de tampão amoniacal pH 10 em cada frasco;
- Adicionar 1mL de trietionolamida;
- Adicionar em cada frasco 3 gotas de Ério T;
- Titular com a solução de EDTA até mudança de cor (vermelho vinho  $\Rightarrow$  azul).

### DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL (CÁLCIO + MAGNÉSIO) EM ÁGUA

- Pipetar 3 alíquotas de 50 mL de água e transferir para erlenmeyer de 250 mL;
- Adicionar 2mL de tampão amoniacal pH 10;
- Adicionar 1mL de trietionolamida;
- Adicionar em cada frasco 3 gotas de Ério T;
- Titular com a solução de EDTA até mudança de cor (vermelho vinho  $\Rightarrow$  azul);
- Expressar o resultado em mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ;
- Fazer um branco colocando água destilada no lugar da amostra.

### DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO EM ÁGUA

- Pipetar 3 alíquotas de 50 mL de água e transferir para erlenmeyer de 250 mL;
- Adicionar 2 mL de tampão amoniacal pH 12;
- Adicionar 1mL de trietionolamida;
- Adicionar em cada frasco alguns mg de dispersão sólida de murexida;
- Titular com a solução de EDTA até mudança de cor (vermelho  $\Rightarrow$  lilás);
- Expressar o resultado em mg de  $\text{Ca}^{2+}/\text{L}$ ;
- Fazer um branco colocando água destilada no lugar da amostra.

Por diferença calcular o teor de Mg e expressar em mg de  $\text{Mg}^{2+}/\text{L}$ .

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda. Os resultados devem ser expressar em termos de intervalo de confiança a 95%.

## CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os princípios da volumetria de complexação. A solução de EDTA foi preparada pela dissolução do sal sódico de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e sua padronização foi feita com carbonato de cálcio, já que o EDTA não é padrão primário. O ério T foi o indicador escolhido para a visualização do ponto final da titulação de padronização do EDTA e da determinação da dureza em água. A murexida foi o indicador escolhido na determinação do cálcio em água.

## RESUMO

A titulação de complexação baseia-se na reação entre o analito e o titulante para formar um íon complexo. Para a determinação do ponto final são usados indicadores coloridos para íons metálicos (indicadores metalocrômicos). A solução de EDTA é preparada pela dissolução sal disódico em água. A padronização é feita usando carbonato de cálcio como padrão primário. Na detecção do ponto final é empregado o ério T como indicador. A solução de EDTA padronizada foi empregada na determinação da dureza e o cálcio em água. O teor de magnésio é determinado por diferença entre a dureza e o teor de cálcio em água. Todas as determinações são efetuadas em triplicata para o cálculo das variáveis estatísticas.



## PRÓXIMA AULA

AULA 14: PRÁTICA 05 - Determinação de cloro ativo em água sanitária e determinação iodométrica de ácido ascórbico.



## AUTO-AVALIAÇÃO

1. O EDTA é o agente complexante mais empregado na volumetria de complexação por ser barato e reagir na proporção um pra um com cátions metálicos. Um inconveniente na sua aplicação é o controle de pH. Como podemos resolver isso? Explique esse emprego detalhando uma aplicação prática.
2. Descrever o princípio de aplicação dos indicadores metalocrômicos.
3. Porque na determinação do cálcio em água foi empregada para a visualização do ponto final a murexida e não o ério T?



4. Um laboratório de análise ambiental recebeu uma amostra de água mineral para determinação da sua dureza. O químico responsável pela análise tomou uma alíquota de 25 mL e titulou com solução de EDTA, requerendo 1,55mL. Paralelo a isso 25mL de uma solução de  $\text{CaCO}_3$  0,01036mol/L foi titulada com a solução de EDTA, requerendo 25,15mL. Qual a dureza da água em mg/L de  $\text{CaCO}_3$ ?
5. Um químico promoveu uma reação entre uma solução 0,0020mol/L de  $\text{Mg}^{+2}$  e uma solução de EDTA 0,1520 mol/L. Sabe-se que a constante de estabilidade do complexo formado é igual a  $4,90 \times 10^8$  e que o pH do meio é aproximadamente 11. Determine:
- a) a equação que representa a reação,
  - b) a concentração de todas as espécies presentes em solução.

### REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.

## PRÁTICA 05 - DETERMINAÇÃO DE CLORO ATIVO EM ÁGUA SANITÁRIA E DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO

### METAS

Familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de solução de tiosulfato de sódio; familiarizar com as técnicas de preparo e padronização de solução de iodo; determinar o teor de cloro ativo em água sanitária; determinar o teor de ácido ascórbico em comprimidos de vitamina c.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

- realizar a preparação e padronização de uma solução de tiosulfato utilizando os materiais adequados para este procedimento;
- realizar a preparação e padronização de uma solução de iodo utilizando os materiais adequados para este procedimento;
- determinar o teor de cloro ativo em água sanitária; e
- determinar o teor de ácido ascórbico em comprimidos de vitamina C.

### PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos da titulometria de oxidação e redução.



(Fontes: 1- <http://www.emforma.net>; 2- <http://2.bp.blogspot.com>)

### INTRODUÇÃO

Na última aula foi preparada e padronizada uma solução de EDTA, usando carbonato de cálcio como padrão primário e ério T como indicador do ponto final da titulação. Em seguida foi determinado a dureza (Ca+Mg) e cálcio em amostras de água, usando ério T e murexida como indicador, respectivamente. O magnésio foi determinado por diferença entre a dureza e o teor de cálcio.

Ao longo desta aula, discutiremos os princípios da volumetria de oxidação e redução e faremos o preparo e a padronização de uma solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e de uma solução de iodo. A padronização do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  será feita com iodo. O ponto final será detectado pela mudança de coloração do amido de azul para verde. Em seguida a solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  foi empregada na determinação do teor de cloro ativo em água sanitária. Na padronização do iodo será feita com a solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . O ponto final será detectado pela mudança de coloração. Em seguida a solução de iodo foi empregada na determinação do teor de ácido ascórbico em comprimidos de vitamina C.



(Fonte: <http://z.about.com>).

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os métodos podem ser classificados em métodos de oxidação e redução conforme utilizem soluções padrões de agentes oxidantes ou redutores. Os mais importantes métodos volumétricos de oxidação são os baseados no uso de soluções padrões de permanganato e dicromato de potássio, iodo etc.

As titulações com iodo são as mais importantes porque titula tanto agentes oxidantes quanto redutores e tem sua flexibilidade devido ao potencial de oxidação do sistema iodo/iodeto possuir um valor intermediário. A titulação com iodo compreende dois tipos: iodimetria (direto) e iodometria (indireto). O método direto (iodimetria) utiliza solução padrão de iodo em iodeto de potássio (espécie reativa  $I_3^-$ ) para titular substâncias facilmente oxidáveis; geralmente são realizadas em meio neutro ou ligeiramente alcalino para favorecer a hidrólise do iodo e evitar a decomposição do amido. No método indireto (iodometria) um excesso de iodeto de potássio é adicionado a uma solução de agente oxidante para garantir a formação de  $I_2$ , que será titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido como indicador.

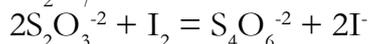
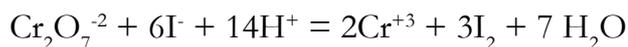
O ponto final das titulações oxidimétricas pode ser determinado com o auxílio de indicadores de óxido-redução adequado a cada caso ou ainda por indicadores específicos como o amido.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de partir para as aplicações dos métodos volumétricos com iodo, é necessário preparar e padronizar a solução de tiosulfato de sódio,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (MM = 248g g/mol). Para tanto você deverá:

- Pesar aproximadamente 12,5 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ;
- Dissolver o sal em  $\cong 300$  mL de água destilada fria, previamente fervida e adicionar 0,5 mL de clorofórmio;
- Completar o volume de 500 mL com água destilada fervida e fria;
- Guardar a solução em frasco escuro e limpo. Rotular.

Como a solução de tiosulfato não atende aos requisitos de padrão primário, a padronização deve ser realizada. Os equilíbrios envolvidos são:



Para isso você deverá:

- Pesar com precisão 0,2000 g a 0,2100 g de  $K_2Cr_2O_7$  (MM<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> = 294 g/mol e Meq = 294/6) previamente dessecado em estufa a 200-250°C durante 30 minutos);
- Transferir para erlenmeyer de 250 mL;
- Dissolver em  $\cong 50$  mL de água destilada;

- d) Adicionar 2 g de iodeto de potássio dissolvido em 30 ml de água destilada;
- e) Adicionar 8 mL de HCl concentrado e homogeneizar. Rotular;
- f) Titular o iodo liberado com a solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  até mudar de cor (marrom para amarelo-esverdeado). Nesse ponto adicionar 3mL de solução de amido e continuar titular ate a coloração mudar de azul para verde.

### DETERMINAÇÃO DE CLORO ATIVO EM ÁGUA SANITÁRIA

- a) Transferir 25 mL da amostra para balão de 250 mL;
- b) Retirar três alíquotas e colocar em erlenmeyer distintos;
- c) Adicionar 2 g de iodeto de potássio dissolvido em 30 mL de água destilada;
- d) Adicionar 8 mL de HCl concentração e homogeneizar;
- e) Titular o iodo liberado com a solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  até mudar de cor (marrom para amarelo-esverdeado). Nesse ponto adicionar 3mL de solução de amido e continuar titular ate a coloração mudar de azul para verde.

### PREPARO E PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO

#### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO 0,03 MOL/L

- a) Pesar  $\cong$  20 g de iodeto de potássio (KI);
- b) Transferir para béquer de 100 mL;
- c) Diluir em  $\cong$  25 mL;
- d) Pesar  $\cong$  3,8 g de iodo puro ( $\text{I}_2$ ) em um vidro de relógio;
- e) Transferir para béquer que contém o KI;
- f) Transferir todo o conteúdo do béquer para um frasco escuro de 1L;
- g) Diluir até  $\cong$  1L;
- h) Homogeneizar a solução. Rotular.

#### PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE IODO @ 0,03 MOL/L COM A SOLUÇÃO $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 MOL/L

- a) Transferir 50 mL de solução iodo para um erlenmeyer;
- b) Titular com uma solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 mol/L;
- c) No final da titulação a cor torna-se levemente amarela, então se adiciona 2 mL de solução de amido 1%;
- d) Prosseguir a titulação até a viragem;
- e) Calcular a concentração da solução de iodo.

## DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO (VITAMINA C) EM COMPRIMIDOS POR IODOMETRIA

- Pesar 12 comprimidos de vitamina C;
- Triturar e pesar uma amostra ente 0,75 a 0,80g da amostra (pulverizada);
- Transferir para balão de 250 mL;
- Transferir alíquotas de 25 mL desta solução para erlenmeyer;
- Adicionar 5 mL de indicador de amido;
- Titular até o aparecimento de cor azul;
- Calcular a massa de vitamina C na alíquota e a % em comprimido.

As determinações devem ser efetuadas em triplicata. A titulação deve ser conduzida lentamente, gota a gota, controlando o fluxo do titulante contido na bureta com a mão esquerda. Os resultados devem ser expressar em termos de intervalo de confiança a 95%.

### CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os princípios da volumetria de oxidação e redução. A solução de tiosulfato de sódio foi preparada e padronização com iodo. A solução de iodo foi preparada e padronizada com a solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Os teores de cloro ativo e ácido ascórbico em vitamina C são determinados empregando solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e iodo, respectivamente. O amido foi o indicador escolhido para a visualização do ponto final das titulações.

### RESUMO

A titulação de oxidação e redução baseia-se na reação de transferência de elétrons. Para a determinação do ponto final são usados auto-indicadores, indicadores específicos e indicadores de oxidação e redução. A solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  é preparada pela dissolução sal em água. A padronização é feita usando iodo. Na detecção do ponto final é empregado o amido como indicador. A solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  padronizada foi empregada na determinação do teor de cloro ativo em água sanitária. A solução de iodo é preparada pela dissolução de KI em água. A padronização é feita usando solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  padronizada. Na detecção do ponto final é empregado o amido como indicador. A solução de iodo padronizada foi empregada na determinação do teor ácido ascórbico em vitamina C. Todas as determinações são efetuadas em triplicata para o cálculo das variáveis estatísticas.





## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Uma análise de uma amostra de água sanitária foi feita por um químico de uma indústria para determinação da concentração de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ). O analista procedeu da seguinte maneira. Tomou uma alíquota de 5 mL e diluiu para balão de 50 mL com água destilada fervida. Em seguida, tomou uma alíquota de 25 mL dessa solução e titulou com solução de tiosulfato de sódio 0,1021 mol/L, requerendo 15,55 mL. Qual a % de cloro ativo na amostra de água sanitária?
2. Por que a solução de tiosulfato de sódio deve ser padronizada e como isso pode ser feito?
3. A volumetria de oxidação-redução é ainda empregada em laboratórios de química para a determinação de oxigênio dissolvido em água e cloro ativo em água sanitária. Explique e exemplifique a iodometria e iodimetria.
4. Quais os tipos de indicadores empregados na titulometria de oxidação e redução? Exemplifique cada um.

## REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinhão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.