

Prof. Ricardo Bastos Cunha

**Apostila de
Química Analítica
Quantitativa**



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Química Analítica Quantitativa
Prof. Ricardo Bastos Cunha

Apostila de Química

Analítica Quantitativa

2.º/2001

Métodos Analíticos

- métodos clássicos**
- gravimetria
 - volumetria
- métodos ópticos**
- espectroscopia de emissão
 - espectroscopia de absorção
 - turbidimetria
 - nefelometria
 - polarimetria
 - refratometria
- métodos eletroanalíticos**
- potenciometria
 - condutimetria
 - polarografia
 - amperometria
 - coulometria
- métodos diversos**
- espectrometria de massa
 - condutividade térmica
 - radioquímica

Análise Química

Tipos de análise:

- ↪ Análise elementar: determina-se a quantidade de cada elemento na amostra, sem levar em consideração os compostos realmente presentes.
- ↪ Análise parcial: determina-se apenas certos constituintes da amostra.
- ↪ Análise completa: determina-se a proporção de cada componente da amostra.
- ↪ Análise de constituintes-traço: caso especial da análise parcial, na qual determina-se constituintes que estão presentes em quantidades muito pequenas.

Classificação com base no tamanho da amostra:

| tipo de análise | quantidade de amostra |
|------------------|----------------------------|
| macro | > 0,1 g |
| meso (semimicro) | de 10^{-2} a 10^{-1} g |
| micro | de 10^{-3} a 10^{-2} g |
| submicro | de 10^{-4} a 10^{-3} g |
| ultramicro | < 10^{-4} g |

Classificação com base na proporção do constituinte:

| tipo de constituinte | percentagem do constituinte |
|------------------------|-----------------------------|
| constituinte principal | 1 a 100% |
| microconstituinte | 0,01 a 1% |
| traço | 10^2 a 10^{-4} ppm |
| microtraço | 10^{-4} a 10^{-7} ppm |
| nanotraço | 10^{-7} a 10^{-10} ppm |

Os passos de uma análise química:

- 1º) definição do problema
- 2º) escolha do método → pesquisa bibliográfica
- 3º) amostragem → reduzir a um volume condizente com as condições de análise
- 4º) pré-tratamento da amostra → abertura da amostra e remoção dos interferentes
- 5º) calibração e medição
- 6º) avaliação → análise estatística dos resultados
- 7º) ação → o que fazer com o resultado

Fatores que afetam a escolha do método analítico:

- ↵ O tipo de análise que se quer fazer: elementar ou molecular, rotineira ou episódica, etc.
- ↵ Problemas decorrentes da natureza do material investigado. Ex.: substâncias radioativas, substâncias corrosivas, substâncias afetadas pela água, etc.
- ↵ A possível presença de interferentes.
- ↵ A faixa de concentração a ser investigada.
- ↵ A exatidão requerida.
- ↵ A disponibilidade de equipamento.
- ↵ O tempo necessário para completar a análise.
- ↵ O número de análises de mesmo tipo a serem efetuadas (o analista fará um número limitado de determinações ou a situação exigirá análises freqüentes e repetitivas?).
- ↵ A necessidade de se usar um método não-destrutivo.
- ↵ O custo da análise.

Exemplo: Determinação de Ni em aço

Volumetria de Precipitação

- 1º) Dissolver a amostra numa mistura de ácidos;
- 2º) Eliminar o excesso de ácidos evaporando até quase a secura;
- 3º) Levar até volume apropriado ajustando simultaneamente o pH;
- 4º) Precipitação do Ni com DMG;
- 5º) Filtrar o precipitado;
- 6º) Redissolver em ácido;
- 7º) Regular o pH e adicionar indicador;
- 8º) Titular.

Fluorescência de Raio-X

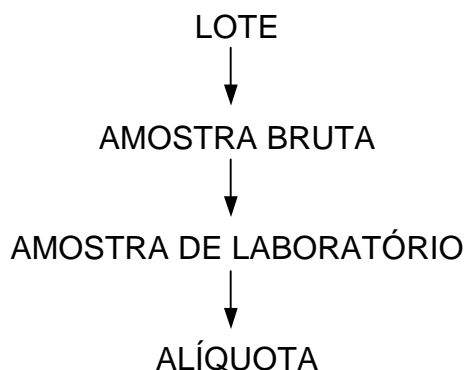
- 1º) Prensar a amostra num disco plano;
 - 2º) Polir a superfície do disco;
 - 3º) Montar no espectrofotômetro e fazer a leitura.
-

Resumo de alguns métodos analíticos quantitativos comuns:

| Tipo | Método | Velocidade | Custo relativo | Exatidão | Destrutivo | Faixa de concentração (pC) |
|---------------|------------------------------------|------------|----------------|----------|------------|----------------------------|
| Clássicos | Gravimetria | * | * | ***** | SIM | 1-2 |
| | Volumetria | *** | * | **** | SIM | 1-4 |
| Instrumentais | Coulometria | ** | ** | ***** | SIM | 1-4 |
| | Voltametria | *** | *** | *** | SIM | 3-10 |
| | Potenciometria | **** | ** | *** | SIM | 1-7 |
| | Espectrofotometria | **** | ** | *** | SIM | 3-6 |
| | Espectrometria de absorção atômica | ***** | **** | *** | SIM | 3-9 |
| | Espectrometria de emissão (plasma) | ***** | ***** | *** | SIM | 5-9 |
| | Cromatografia (CLG, CLAE, etc.) | ***** | **** | *** | SIM | 3-9 |
| | Ativação por nêutrons | * | ***** | *** | NÃO | 10^{-5} - 10^{-12} g |
| | Fluorescência de raios X | ***** | ***** | **** | NÃO | 10^{-1} - 10^{-6} g |

Amostragem

A etapa crítica numa análise é a amostragem. É ela que determina a precisão e a exatidão da análise. Consegue-se muito mais precisão nos métodos analíticos do que na amostragem.



A alíquota tem de ser representativa do todo (lote). Se a variância da operação de amostragem for representado por s_S^2 e a variância do procedimento analítico por s_A^2 , então o desvio padrão total s_T será dado por:

$$s_T = \sqrt{s_S^2 + s_A^2}$$

1º caso) O erro da amostragem é de $\pm 3\%$ e o erro analítico é de $\pm 1\%$:

$$s_T = \sqrt{3^2 + 1^2} = \pm 3,16\%$$

2º caso) O erro da amostragem é de $\pm 3\%$ e o erro analítico é de $\pm 0,2\%$:

$$s_T = \sqrt{3^2 + 0,2^2} = \pm 3,0006\%$$

3º caso) O erro da amostragem é de $\pm 1\%$ e o erro analítico é de $\pm 0,2\%$:

$$s_T = \sqrt{1^2 + 0,2^2} = \pm 1,02\%$$

Moral da estória: não adianta diminuir tanto o desvio padrão da análise, sacrificando tempo e dinheiro, se o método da amostragem não for preciso. Nesse caso vale mais a pena usar um método menos preciso mas que possa ser repetido várias vezes buscando uma maior exatidão.

Estatística

Teoria dos erros

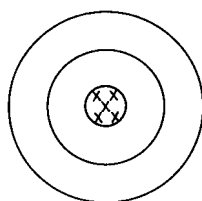
A medida de uma quantidade física envolve sempre 3 elementos:

- ✓ o sistema em estudo;
- ✓ o instrumental usado na realização da medida;
- ✓ o observador.

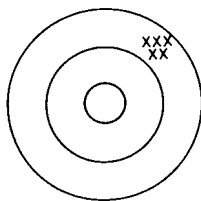
Mesmo quando estes 3 elementos são idênticos, os resultados obtidos nas sucessivas medidas diferirão, em maior ou menor extensão, do valor verdadeiro, de uma parte, e também entre si, de outra parte.

- ◆ Exatidão = fidelidade = concordância entre o valor obtido e o valor verdadeiro.
- ◆ Precisão = reprodutibilidade = concordância entre si de uma série de medidas da mesma qualidade.

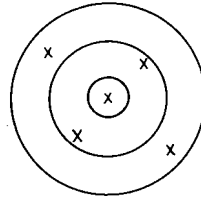
Exemplo:



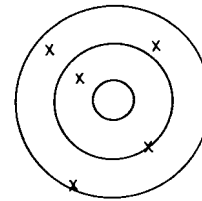
Resultado muito preciso e muito exato



Resultado muito preciso e pouco exato



Resultado pouco preciso e muito exato



Resultado pouco preciso e pouco exato

Erros determinados:

- ◆ Erros de método: referem-se ao método analítico propriamente dito. Ex.: uso inadequado do indicador, precipitado parcial (solúvel), reação incompleta, co-precipitação, reações paralelas, volatilização do precipitado numa calcinação, etc.
- ◆ Erros operacionais: são relacionados com a capacidade técnica do analista. A inexperiência e a falta de cuidado podem ocasionar vários erros como, por exemplo, o chamado erro de preconceito.
- ◆ Erros instrumentais: são relacionados com imperfeições e limitações do equipamento. Ex.: peso analítico mal calibrado, vidraria volumétrica mal calibrada, ataque de reagentes sobre a vidraria, etc.
- ◆ Erros aditivos: independem da quantidade do constituinte. Ex.: perda de peso de um cadinho no qual se calcina um precipitado e erros nos pesos.
- ◆ Erros proporcionais: dependem da quantidade do constituinte. Ex.: impureza em uma substância padrão.

Erros indeterminados ou acidentais:

São de causa desconhecida, não se consegue prevê-los nem eliminá-los. O resultado pode ser alterado nos dois sentidos.

Minimização dos erros determinados:

Os erros determinados podem ser minimizados por um dos seguintes métodos:

- ✓ calibração do aparelho e aplicação de correções;
- ✓ corrida de prova em branco;
- ✓ corrida de uma determinação de controle (ex.: liga padrão);
- ✓ uso de métodos independentes de análise;
- ✓ corrida de determinações em paralelo (precisão);
- ✓ uso do método da adição de padrão;
- ✓ uso de padrões internos;
- ✓ métodos de amplificação \Rightarrow faz-se reagir o constituinte de modo a produzir duas ou mais moléculas de um outro material mensurável;
- ✓ diluição isotópica \Rightarrow mistura-se à amostra uma quantidade conhecida do elemento a ser determinado, contendo um isótopo radioativo, e o elemento é, depois, isolado numa forma pura (usualmente sob a forma de um composto) que é pesada ou determinada de alguma outra maneira. A radioatividade do elemento isolado é medida e comparada com a do elemento adicionado.

Minimização dos erros indeterminados:

Os erros indeterminados podem ter seus efeitos minimizados por meio de de um tratamento estatístico dos dados experimentais.

Estatística: definições

◆ Mediana: É o valor do meio de um número ímpar de resultados listados em ordem de magnitude, ou a média dos dois valores do meio de um número par de resultados.

◆ Amplitude: $W = \text{maior valor} - \text{menor valor}$

◆ Média: $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$

◆ Desvio individual: $d_i = |x_i - \bar{x}|$

◆ Desvio médio: $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N |x_i - \bar{x}|}{N}$

◆ Desvio padrão: $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$ (obs.: para um número pequeno de medidas)

◆ Desvio padrão: $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - m)^2}{N}}$ (obs.: para um número grande de medidas)

◆ Variância: $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{\sum x_i^2 - N\bar{x}^2}{N-1} = \frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N-1}$

◆ Erro padrão: $s_x = \frac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$

◆ Erro relativo: $E_r = E/m$

◆ Amplitude relativa: $W_r = W/\bar{x}$

◆ Desvio médio relativo: $\bar{d}_r = \bar{d}/\bar{x}$

◆ Desvio padrão relativo: $s_r = s/\bar{x}$

◆ Intervalo de confiança: $m = \bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$

Propagação de erro:

| computação | erro determinado | erro randômico |
|---|---|---|
| adição ou subtração: $y = a + b - c$ | $E_y = E_a + E_b - E_c$ | $s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$ |
| multiplicação ou divisão: $y = ab/c$ | $\frac{E_y}{y} = \frac{E_a}{a} + \frac{E_b}{b} - \frac{E_c}{c}$ | $\left(\frac{s_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2$ |
| genericamente: $y = f(a,b,c,\dots)$ | $E_y = \frac{\partial y}{\partial a} E_a + \frac{\partial y}{\partial b} E_b + \dots$ | $s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \dots$ |

Teste-Q para rejeição de resultados:

| resultado suspeito | fórmula | N | Q _{0,90} | Q _{0,95} | Q _{0,99} |
|--------------------|---------------------------------------|----|-------------------|-------------------|-------------------|
| menor valor, x_1 | $Q = \frac{x_2 - x_1}{x_N - x_1}$ | 3 | 0,94 | 0,98 | 0,99 |
| | | 4 | 0,76 | 0,85 | 0,93 |
| | | 5 | 0,64 | 0,73 | 0,82 |
| | | 6 | 0,56 | 0,64 | 0,74 |
| maior valor, x_N | $Q = \frac{x_N - x_{N-1}}{x_N - x_1}$ | 7 | 0,51 | 0,59 | 0,68 |
| | | 8 | 0,47 | 0,54 | 0,60 |
| | | 9 | 0,44 | 0,51 | 0,60 |
| | | 10 | 0,41 | 0,48 | 0,57 |

Obs.: se $Q_{\text{exp}} > Q_{\text{teor}}$, o resultado suspeito é rejeitado.

A Lei de Distribuição Normal

A distribuição estatística dos erros randômicos segue a Lei de Gauss da distribuição normal, que é a seguinte:

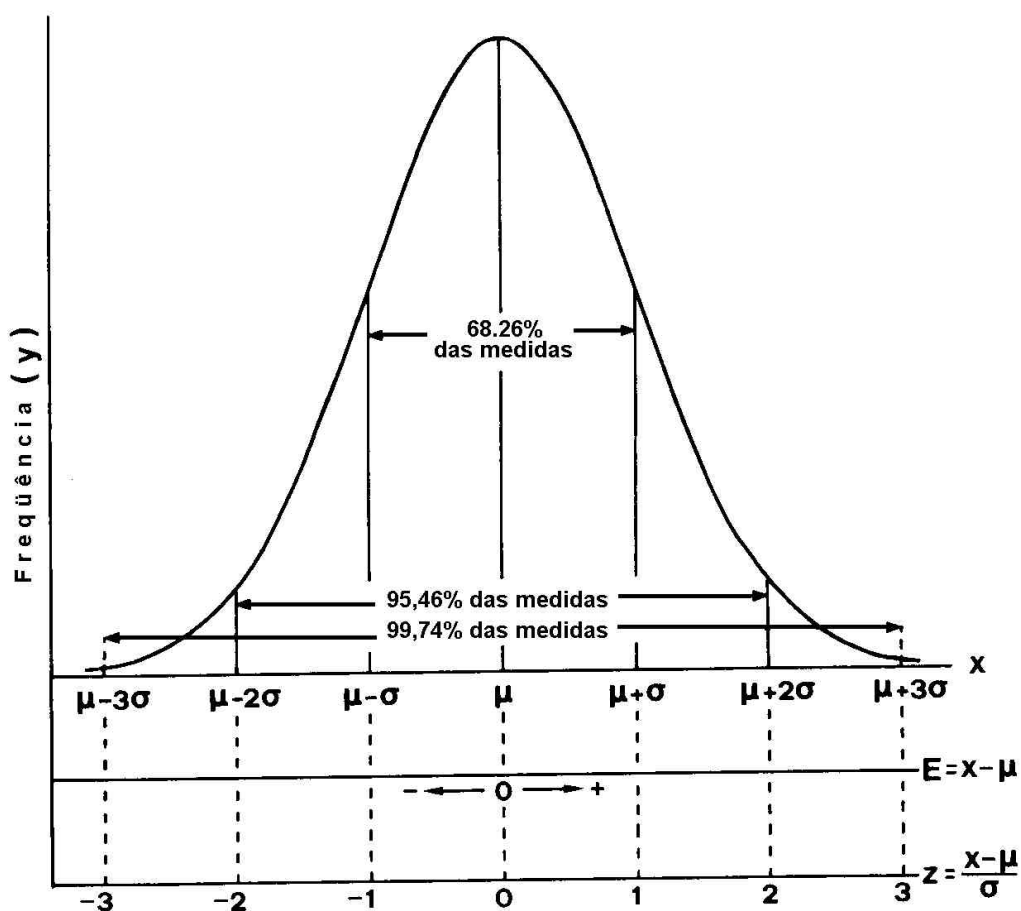
$$y = \frac{1}{s\sqrt{2p}} e^{-(x-m)^2/2s^2}$$

onde: y = freqüência de ocorrência para cada valor;

x- μ = diferença entre o valor x e o valor tido como verdadeiro μ (erro);

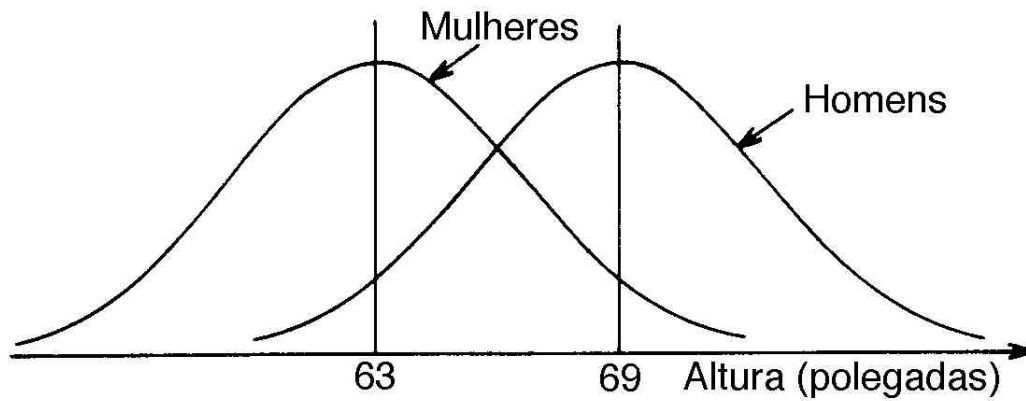
σ = desvio padrão.

graficamente:

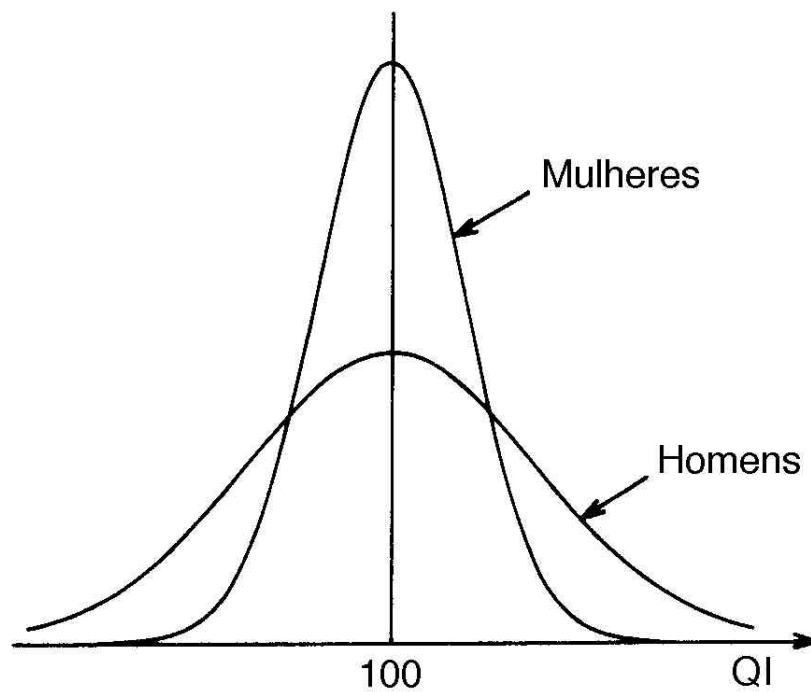


Curva de Distribuição Normal

A Lei de Distribuição Normal



Distribuição da altura em adultos na Grã-Bretanha



Distribuição da inteligência em adultos na Grã-Bretanha

Testes estatísticos de significância

⇒ Comparação entre uma média experimental \bar{x} e o valor verdadeiro μ (teste-t):

$$t = \frac{|\bar{m} - \bar{x}| \sqrt{N}}{s}$$

- Se $t_{\text{exp}} > t_{\text{teor}} \rightarrow$ existe uma diferença significativa entre \bar{x} e μ (erro determinado).
- Se $t_{\text{exp}} \leq t_{\text{teor}} \rightarrow$ a diferença é considerada insignificante e é atribuída a erros aleatórios.

⇒ Comparação entre duas médias experimentais, \bar{x}_1 e \bar{x}_2 , obtidas por dois métodos diferentes, ou por dois analistas diferentes, ou pelo mesmo analista sob diferentes condições experimentais:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{1-2}} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

$$\text{onde } s_{1-2} = \sqrt{\frac{\sum (x_{i_1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i_2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

⇒ Comparação entre amostras diferentes analisadas por métodos diferentes:

$$t = |\bar{x}_A - \bar{x}_B| \sqrt{\frac{N(N-1)}{\sum (d_i - \bar{d})^2}} = \frac{\bar{d} \sqrt{N}}{s_d}$$

⇒ Comparação entre duas variâncias (teste-F):

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (\text{obs.: } s_1 > s_2)$$

- Se $F_{\text{exp}} > F_{\text{teor}} \rightarrow s_1$ é estatisticamente diferente de s_2 .
- Se $F_{\text{exp}} \leq F_{\text{teor}} \rightarrow$ não há diferença significativa entre s_1 e s_2 .

Tabelas

Tabela de distribuição t: Valores de t para vários graus de liberdade e níveis de confiança.

| Grau de confiança, % Graus de liberdade | 50 | 90 | 95 | 99 | 99,9 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 1,000 | 6,314 | 12,706 | 63,657 | 636,619 |
| 2 | 0,816 | 2,920 | 4,303 | 9,925 | 31,598 |
| 3 | 0,765 | 2,353 | 3,182 | 5,841 | 12,941 |
| 4 | 0,741 | 2,132 | 2,776 | 4,604 | 8,610 |
| 5 | 0,727 | 2,015 | 2,571 | 4,032 | 6,859 |
| 6 | 0,718 | 1,943 | 2,447 | 3,707 | 5,959 |
| 7 | 0,711 | 1,895 | 2,365 | 3,500 | 5,405 |
| 8 | 0,706 | 1,860 | 2,306 | 3,355 | 5,041 |
| 9 | 0,703 | 1,833 | 2,262 | 3,250 | 4,781 |
| 10 | 0,700 | 1,812 | 2,228 | 3,169 | 4,587 |
| 11 | 0,697 | 1,796 | 2,201 | 3,106 | 4,437 |
| 12 | 0,695 | 1,782 | 2,179 | 3,055 | 4,318 |
| 13 | 0,694 | 1,771 | 2,160 | 3,012 | 4,221 |
| 14 | 0,692 | 1,761 | 2,145 | 2,977 | 4,140 |
| 15 | 0,691 | 1,753 | 2,131 | 2,947 | 4,073 |
| 20 | 0,687 | 1,725 | 2,086 | 2,845 | 3,850 |
| 25 | 0,684 | 1,708 | 2,060 | 2,787 | 3,725 |
| 30 | 0,683 | 1,697 | 2,042 | 2,750 | 3,646 |
| ∞ | 0,674 | 1,645 | 1,960 | 2,576 | 3,291 |

Tabela de distribuição F: Valores de F para vários graus de liberdade e níveis de confiança.

| v ₂ | v ₁ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 10 | ∞ | Nível de Confiança, % |
|----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|
| 2 | | 9,00 | 9,16 | 9,24 | 9,29 | 9,33 | 9,39 | 9,49 | 90 |
| | | 19,00 | 19,16 | 19,25 | 19,30 | 19,33 | 19,37 | 19,50 | 95 |
| | | 99,00 | 99,17 | 99,25 | 99,30 | 99,33 | 99,36 | 99,50 | 99 |
| 3 | | 5,46 | 5,39 | 5,34 | 5,31 | 5,28 | 5,23 | 5,13 | 90 |
| | | 9,55 | 9,28 | 9,12 | 9,01 | 8,98 | 8,78 | 8,53 | 95 |
| | | 30,82 | 29,46 | 28,71 | 28,24 | 27,91 | 27,23 | 26,12 | 99 |
| 4 | | 4,32 | 4,19 | 4,11 | 4,06 | 4,01 | 3,92 | 3,76 | 90 |
| | | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 5,96 | 5,63 | 95 |
| | | 18,00 | 16,69 | 15,98 | 15,52 | 15,21 | 14,54 | 13,46 | 99 |
| 5 | | 3,78 | 3,62 | 3,62 | 3,45 | 3,40 | 3,30 | 3,10 | 90 |
| | | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,74 | 4,36 | 95 |
| | | 13,27 | 12,06 | 11,39 | 0,97 | 10,67 | 10,05 | 9,02 | 99 |
| 6 | | 3,46 | 3,29 | 3,18 | 3,11 | 3,05 | 2,94 | 2,72 | 90 |
| | | 5,14 | 4,76 | 4,53 | 4,39 | 4,28 | 4,06 | 3,67 | 95 |
| | | 10,92 | 9,78 | 9,15 | 8,75 | 8,47 | 7,87 | 6,88 | 99 |
| 10 | | 2,92 | 2,73 | 2,61 | 2,52 | 2,46 | 2,32 | 2,06 | 90 |
| | | 4,10 | 3,71 | 3,48 | 3,33 | 3,22 | 2,97 | 2,54 | 95 |
| | | 7,56 | 6,55 | 5,99 | 5,64 | 5,39 | 4,85 | 3,91 | 99 |
| ∞ | | 2,30 | 2,08 | 1,94 | 1,85 | 1,77 | 1,60 | 1,00 | 90 |
| | | 3,00 | 2,60 | 2,37 | 2,21 | 2,10 | 1,83 | 1,00 | 95 |
| | | 4,61 | 3,78 | 3,32 | 3,02 | 2,80 | 2,32 | 1,00 | 99 |

O nível de confiança é a probabilidade que a função $F = s_1^2/s_2^2$ seja menor do que o valor tabelado. O termo (100 - nível de confiança) é chamado de probabilidade de erro, isto é, a probabilidade da função $F = s_1^2/s_2^2$ ser maior do que o valor tabelado.

Curva de calibração (método dos mínimos quadrados):

Uma curva de calibração é a plotagem de um parâmetro y como função de uma variável x . Por exemplo: a absorvância de uma solução num determinado comprimento de onda como função de sua concentração. Essa relação é encontrada experimentalmente a partir de uma série de medidas. Temos então a relação:

$$y = f(x)$$

Na prática, a relação é sempre linear, de modo que podemos escrever:

$$y = ax + b$$

onde a é a inclinação da curva e b é a interseção com o eixo das ordenadas (y). Para estimarmos a melhor reta que passa por um determinado número de pontos usamos o método dos mínimos quadrados. Este método baseia-se no princípio de que a melhor reta é aquela na qual a soma dos quadrados dos desvios é mínima. Os parâmetros a e b são calculados da seguinte forma:

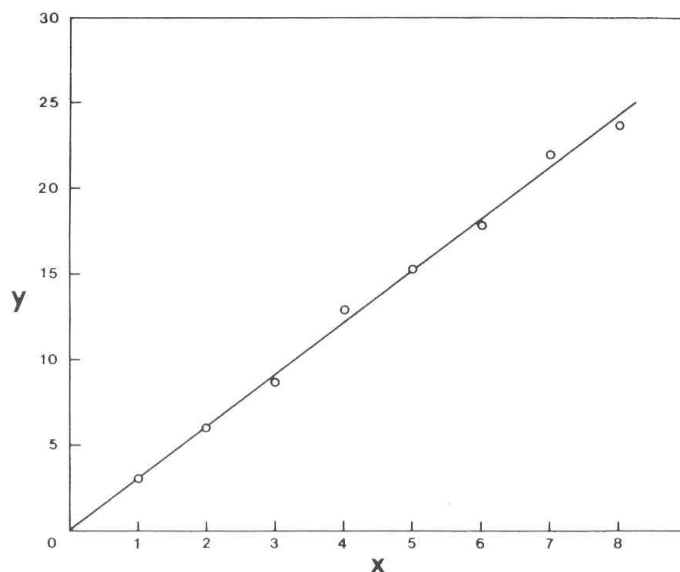
$$a = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Um terceiro parâmetro também importante é chamado “coeficiente de correlação linear”, representando pela letra r , que representa uma medida da correlação linear entre as duas variáveis. Esse coeficiente varia de -1 a $+1$:

- ↔ $r > 0 \Rightarrow$ a inclinação é positiva (y aumenta à medida que x aumenta).
- ↔ $r < 0 \Rightarrow$ a inclinação é negativa (y aumenta à medida que x diminui).
- ↔ $|r| \rightarrow 1 \Rightarrow$ a correlação entre x e y é muito boa (aproxima-se da linearidade total).
- ↔ $|r| \rightarrow 0 \Rightarrow$ não existe correlação entre x e y .

$$r = \frac{\sum x_i y_i - N \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{(\sum x_i^2 - N \bar{x}^2)(\sum y_i^2 - N \bar{y}^2)}} = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

De um modo geral podemos dizer que se $|r| > 0,99$, a linearidade é muito boa. Entretanto, um analista mais experiente pode conseguir, com certo zelo, $|r| > 0,999$.



Lista de exercícios - Estatística

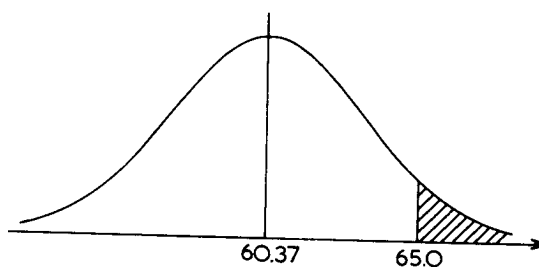
- 1) Expressar, levando-se em conta os algarismos significativos, o número de mols de soluto presente nos seguintes volumes de solução 0,1000 mols/L de HCl:
 - a) 25,00 mL;
 - b) 25,0 mL;
 - c) 25 mL;
- 2) Na titulação de 24,98 mL de uma solução de HCl foram gastos 25,11 mL de solução de NaOH 0,1041 mols/L. Calcular a molaridade do HCl.
- 3) O teor verdadeiro de cloro num dado material é 33,30%, mas o resultado encontrado por um analista foi de 32,90%. Calcular o erro absoluto e o erro relativo do resultado.
- 4) O valor verdadeiro da concentração de uma solução é 0,1005 mols/L e o valor encontrado é 0,1010 mols/L. Calcular o erro absoluto e o erro relativo do resultado.
- 5) Um químico analítico fez as seguintes medidas do conteúdo de cobre em uma solução:

| | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 61,0 | 65,4 | 56,5 | 60,2 | 58,7 | 54,4 | 64,5 | 66,3 | 56,0 | 59,4 | 61,2 | 57,8 |
| 60,0 | 59,2 | 58,2 | 56,5 | 62,2 | 59,0 | 61,1 | 59,7 | 60,2 | 62,9 | 63,4 | 58,9 |
| 57,0 | 62,5 | 64,7 | 54,5 | 60,3 | 60,8 | 57,4 | 61,2 | 60,5 | 60,8 | 61,5 | 62,3 |
| 57,7 | 56,2 | 60,5 | 59,5 | 59,5 | 60,0 | 60,9 | 58,2 | 61,5 | 58,5 | 59,8 | 61,7 |
| 62,9 | 62,5 | 61,6 | 60,8 | 61,8 | 63,8 | 63,0 | 59,5 | 58,9 | 60,5 | 64,0 | 62,7 |

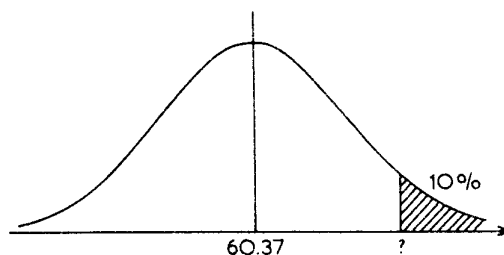
 - a) Calcule a média e o desvio padrão.
 - b) Complete a tabela de distribuição de frequência abaixo:

| Concentração de Cobre (ppm) | N.º de Determinações | % de Determinações |
|-----------------------------|----------------------|--------------------|
| 54,0 a 54,9 | 2 | 3,3 |
| 55,0 a 55,9 | | |
| 56,0 a 56,9 | | |
| 57,0 a 57,9 | | |
| 58,0 a 58,9 | | |
| 59,0 a 59,9 | | |
| 60,0 a 60,9 | | |
| 61,0 a 61,9 | | |
| 62,0 a 62,9 | | |
| 63,0 a 63,9 | | |
| 64,0 a 64,9 | | |
| 65,0 a 65,9 | | |
| 66,0 a 66,9 | | |

- c) Faça um histograma da percentagem de determinações relacionando com a concentração de cobre.
- d) Usando a tabela de distribuição normal, calcule a percentagem de determinações maiores do que 65,0 ppm:



- e) Usando a tabela de distribuição normal, calcule que valor será excedido pelos 10% maiores valores.



- 6) Sabe-se que o teor de cálcio num composto varia de 50 a 60%. Após ter realizado um número muito grande de análises, um analista determinou que o desvio padrão relativo da determinação é de 3,0 partes por mil. Se o valor do resultado de uma análise isolada foi de 55,30% em Ca^{2+} , qual o intervalo que deve estar o valor verdadeiro do teor de cálcio nessa amostra, com uma probabilidade de 99,7%, admitindo-se a ausência de erros determinados?
- 7) Na análise de ferro em uma amostra, realizada segundo um dado método, um analista obteve as seguintes percentagens do elemento: 31,44; 31,42; 31,36 e 31,38%.
- Calcular o desvio médio e o desvio padrão de uma simples medida e da média, em termos absolutos e relativos.
 - Calcular o intervalo em que deve estar a média da população, com um grau de confiança de 95%.
- 8) Os seguintes dados foram obtidos durante a determinação iodométrica de cobre num minério que contém 20,00% Cu:

| Massa da amostra (g) | % Cu experimental |
|----------------------|-------------------|
| 0,2500 | 20,80 |
| 1,000 | 20,20 |
| 0,6250 | 20,32 |
| 2,000 | 20,10 |
| 0,1250 | 21,60 |

Quais das seguintes afirmativas descreve corretamente os erros do método?

- O método contém um erro proporcional.
 - O método contém apenas erros randômicos.
 - Em cada uma dessas análises um erro constante de +0,0020 g está presente.
 - O método contém um erro determinado negativo.
- 9) Os dados obtidos para a determinação volumétrica de Fe num minério correspondem à curva de distribuição normal. A média de um grande número de determinações é 18,12%, e o método tem um desvio padrão de 0,04%. Calcule o intervalo de 95% de confiança

para o resultado, se ele for baseado numa única análise.

- 10) Um químico obteve os seguintes resultados para o conteúdo de álcool numa amostra de sangue: 0,084; 0,089 e 0,079% C₂H₅OH. Calcule os limites de confiança da média assumindo que:
- Não existe conhecimento adicional a respeito da precisão do método.
 - Com base na larga experiência do analista, sabe-se que $s \rightarrow \sigma = 0,005\%$ C₂H₅OH.
- 11) Para testar a performance de um espectrofotômetro, 60 leituras em replicata da percentagem de transmitância (T) de uma solução foram feitas. O desvio padrão desses dados foi de $\pm 0,12\%$ T. Quantas leituras em replicata devem ser feitas para cada medição subsequente se o erro da média devido ao instrumento tiver que ser menor do que:
- $\pm 0,15\%$ T com 99% de certeza?
 - $\pm 0,15\%$ T com 95% de certeza?
 - $\pm 0,10\%$ T com 99% de certeza?
 - $\pm 0,10\%$ T com 95% de certeza?
 - Quais são os limites de confiança para 95% e 99% de certeza para uma única medida?
- 12) Na análise de ferro contido em uma solução, usou-se nos cálculos um valor do volume da pipeta afetado por um erro de +1%. Nesta análise o elemento é determinado gravimetricamente na forma de Fe₂O₃. Entretanto, antes de ser pesado, o precipitado foi calcinado em uma temperatura na qual o óxido retém 2% de umidade. Calcular o erro resultante na concentração de ferro.
- 13) Supondo que o desvio padrão de uma simples leitura na balança analítica é $\pm 0,0001$ g, calcular o desvio padrão da pesagem de uma substância feita nesta balança.
- 14) Sabendo-se que o desvio padrão de uma leitura do menisco de uma bureta de 50,00 mL é de $\pm 0,01$ mL, calcular o desvio padrão de uma medida de volume com esta bureta.
- 15) Uma solução de NaOH 0,10 mols/L é padronizada com biftalato de potássio. Quando se usa 0,8000 g de biftalato de potássio, o volume de NaOH gasto é 40,00 mL e quando se usa 0,0800 g, o volume gasto é 4,00 mL. Calcular o desvio padrão relativo em cada caso. Que massa deve ser preferida na padronização de NaOH? Admite-se que o desvio padrão de uma leitura na balança analítica é de $\pm 0,0001$ g e o de uma leitura de menisco é de $\pm 0,01$ mL. O cálculo da molaridade de NaOH é feito seguindo a seguinte fórmula:

$$M = \frac{m}{MM_B \times V \times 10^{-3}}$$

onde: M = molaridade de NaOH em mols/L;
 m = massa de biftalato de potássio em gramas;
 MMB = massa molar do biftalato de potássio em gramas/mol;
 V = volume da solução de NaOH gasto na padronização em mililitros.

- 16) Na determinação complexométrica do alumínio, um excesso de EDTA é colocado na solução contendo o analito, quelando o metal. O excesso de EDTA não reagido é titulado com sulfato de zinco. A percentagem de alumínio é calculada da seguinte forma:

$$P = \frac{(M_{EDTA} \times V_{EDTA} - M_{ZnSO_4} \times V_{ZnSO_4}) \times V_b \times MM_{Al}}{m \times V_a \times 10}$$

onde: P = percentagem de alumínio na amostra;
 M_{EDTA} = molaridade do EDTA em mols/L;
 V_{EDTA} = volume de EDTA adicionado à solução em mL;

M_{ZnSO_4} = molaridade do ZnSO_4 em mols/L;

V_{ZnSO_4} = volume de ZnSO_4 gastos na titulação em mL;

V_b = volume do balão volumétrico da amostra em mL;

MM_{Al} = massa molar do alumínio em g/mol;

m = massa da amostra em gramas;

V_a = volume da alíquota da amostra em mL.

0,7462 ± 0,0001 g de amostra foram pesados e diluídos num balão volumétrico de 1000,0 ± 0,8 mL. Uma alíquota de 25,00 ± 0,06 mL dessa solução foi tomada e transferida para um erlenmeyer. 50,00 ± 0,08 mL de EDTA 0,01032 ± 0,00009 mols/L foram adicionados e a solução foi titulada com 23,18 ± 0,40 mL de ZnSO_4 0,01038 ± 0,00001 mols/L. Calcular a percentagem de alumínio na amostra e seu respectivo erro.

Obs.: considere a massa molar do alumínio uma constante (= 26,9815 g/mol) isenta de erro.

- 17) Aplique o teste- Q para determinar se algum dos seguintes resultados deve ser rejeitado:
- 70,10; 69,62; 69,70
 - 70,10; 69,62; 69,70; 69,65
- 18) Uma análise de cobre, envolvendo dez determinações, resultou nos seguintes valores percentuais: 15,42; 15,51; 15,52; 15,53; 15,68; 15,52; 15,56; 15,53; 15,54 e 15,56. Determinar quais resultados requerem rejeição.
- 19) Benedetti-Pichler (*Mikrochemie Pregl Festschrift*, **6**, 1929) estudou a determinação gravimétrica de alumínio, em escala microanalítica, por precipitação com 8-hidroxiquinolina, aplicando o método à determinação do elemento em amostras de alumínio puro, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, variando de 1,7 a 6,5 mg. O teor de Al_2O_3 no alumínio é igual a 10,77%. Em uma série de nove determinações, foram achados os seguintes resultados: 10,74; 10,77; 10,73; 10,77; 10,81; 10,86; 10,77; 10,82 e 10,81% de Al_2O_3 . Responda:
- calcule a média e o desvio padrão.
 - usando o teste- t mostre se a diferença entre a média e o valor verdadeiro é ou não significativa. Pode essa diferença ser atribuída a um valor constante?
 - estipule os limites de confiança com 95% de certeza.
- 20) Os resultados obtidos por dois analistas para o conteúdo de carbono em um composto orgânico são dados abaixo:
- Analista 1: 49,32; 49,41; 49,66; 49,45
- Analista 2: 49,09; 49,08; 49,25; 49,13; 49,10; 49,19
- Decida:
- Se existe diferença significativa entre os desvios padrões dos dois analistas;
 - Se existe diferença significativa entre as médias dos dois analistas.
- 21) Partridge (*Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 422, 1945) aplicou o método absorciométrico do dietilditiocarbamato à determinação de cobre em ligas de alumínio e comparou os resultados de uma série de determinações com os obtidos, paralelamente, mediante aplicação do método eletrolítico considerado mais exato. Os dados obtidos são mostrados na tabela abaixo:

| amostra | método eletrolítico (%) | método absorciométrico (%) |
|---------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 0,96 | 0,98 |
| 2 | 2,51 | 2,56 |
| 3 | 2,65 | 2,63 |
| 4 | 3,30 | 3,33 |
| 5 | 3,61 | 3,61 |
| 6 | 3,95 | 3,92 |
| 7 | 4,02 | 4,02 |
| 8 | 4,07 | 4,07 |
| 9 | 4,09 | 4,11 |
| 10 | 4,11 | 4,12 |
| 11 | 4,20 | 4,23 |
| 12 | 4,22 | 4,23 |
| 13 | 4,22 | 4,23 |
| 14 | 4,37 | 4,39 |
| 15 | 4,53 | 4,52 |
| 16 | 4,60 | 4,58 |
| 17 | 6,75 | 6,74 |
| 18 | 7,62 | 7,65 |
| 19 | 7,86 | 7,88 |

- a) calcule os desvios individuais para cada amostra, o desvio quadrático para cada amostra, o desvio médio (\bar{d}) e o somatório dos desvios quadráticos (Σd^2).
- b) use o teste- t para dizer se a diferença dos resultados obtidos por esses dois métodos é ou não significativa.

Dica: $\Sigma(d - \bar{d})^2 = \Sigma d^2 - (\Sigma d)^2/n$

- 22) Zielen (*Anal. Chem.*, **41**, 1.906, 1969) estudou a diferença direcional na padronização de sulfato de cério (IV) com trióxido de arsênio, segundo o método potenciométrico de Gleu, que compara resultados de titulações de arsênio (III) com cério (IV) (titulação direta) e de titulações de cério (IV) com arsênio (III) (titulação inversa). Os resultados são mostrados abaixo em miliequivalentes de Ce(IV) por grama de solução:

| titulação direta | titulação inversa |
|------------------|-------------------|
| 0,098786 | 0,098819 |
| 0,098770 | 0,098821 |
| 0,098792 | 0,098824 |
| 0,098777 | 0,098807 |

Usando os métodos estatísticos que você conhece, conclua se a diferença observada é ou não significativa.

- 23) Um método de emissão espectroscópica para a determinação de Mn, Ni e Cr em aço foi testado analisando várias amostras de referência padrão (SRM = *standard reference material*) do National Bureau of Standards (NBS). Dos dados fornecidos abaixo, decida se há algum erro determinado em qualquer das análises para um nível de confiança de 95%. Assuma que os valores NBS estão corretos.

| elemento | número de análises | média (%) | desvio padrão relativo (%) | valor NBS (%) |
|----------|--------------------|-----------|----------------------------|---------------|
| Mn | 6 | 0,52 | 4,1 | 0,59 |
| Ni | 7 | 0,38 | 3,2 | 0,37 |
| Cr | 8 | 0,084 | 5,2 | 0,078 |

- 24) Na determinação de cálcio por dois métodos, um método padrão A e um método potenciométrico B, os seguintes resultados foram obtidos com 6 amostras individuais. Determine se os dois métodos diferem significativamente um do outro com um grau de confiança de 95%. Assuma que os dois métodos tenham precisões similares.

| amostra | Ca (mg/100 mL) | |
|---------|-----------------|------------------|
| | método padrão A | método testado B |
| 1 | 21,0 | 20,4 |
| 2 | 23,8 | 25,4 |
| 3 | 17,4 | 17,2 |
| 4 | 33,8 | 35,0 |
| 5 | 21,8 | 22,4 |
| 6 | 22,2 | 23,0 |

- 25) Os seguintes dados foram obtidos na determinação espectrofotométrica de ferro.
- Determine os parâmetros a, b e r da linha de regressão linear.
 - Compute a concentração de ferro, em ppm de Fe, numa solução cuja absorvância (A) é de 0,452.

| [Fe] (ppm) | A |
|------------|-------|
| 1,0 | 0,240 |
| 2,0 | 0,460 |
| 3,0 | 0,662 |
| 4,0 | 0,876 |

Respostas:

- 1) a) $2,500 \times 10^{-3}$ mols
 b) $2,50 \times 10^{-3}$ mols
 c) $2,5 \times 10^{-3}$ mols
- 2) $M = 0,1046$ mols/L
- 3) absoluto = $-0,40\%$
 relativo = $-1,2\%$
- 4) absoluto = $+0,0005$ mols/L, relativo = $+0,5\%$
- 5) a) $\bar{x} = 60,37\%$ Cu,
 $\sigma = 2,541$ d) $3,4\%$
 e) $63,63$ ppm
- 6) $55,30 \pm 0,51\%$
- 7) a) $\bar{d} = 0,030\%$ (abs.)
 $\bar{d} = 1,0$ ppm (rel.)
 $s = 0,037\%$ (abs.)
 $s = 1,2$ ppm (rel.)
 $\bar{d}_x = 0,015\%$ (abs.)
 $\bar{d}_x = 0,48$ ppm (rel.)
 $s_{\bar{x}} = 0,019\%$ (abs.)
- $s_{\bar{x}} = 0,60$ ppm (rel.)
 b) $31,40 \pm 0,17\%$ Fe
- 8) (c)
- 9) $18,12 \pm 0,08\%$
- 10) a) $0,084 \pm 0,012\%$
 b) $0,084 \pm 0,006\%$
- 11) a) 5; b) 3; c) 10; d) 6;
 e) $\pm 0,24\%$ T (95%)
 $\pm 0,31\%$ T (99%)
- 12) $+1\%$
- 13) $\pm 0,00014$ g
- 14) $\pm 0,014$ mL
- 15) p/ $0,8000$ g $\rightarrow \pm 4,0 \times 10^{-4}$
 p/ $0,0800$ g $\rightarrow \pm 3,9 \times 10^{-3}$
- 16) sem resposta
- 17) a) nenhum resultado deve ser desprezado
 b) o valor $70,10$ deve ser desprezado
- 18) Os valores $15,42\%$ e $15,68\%$ devem ser desprezados
- 19) a) $\bar{x} = 10,79\%$ $\sigma = 0,0415$
 b) a diferença não é significativa e não pode ser atribuída a um erro constante
 c) $10,79 \pm 0,03\%$
- 20) a) $\bar{d} = 0,00842$
 $\sum d^2 = 0,0090$
 b) a diferença é significativa
- 21) a diferença é significativa
- 22) deve haver erro determinado nas análises de Mn e Cr
- 23) a diferença não é significativa
- 24) a) a diferença não é significativa
 b) a diferença é significativa
- 25) a) $a = 0,2110$; $b = 0,0320$ e $r = 0,99988$ b) $1,99$

Gravimetria

Características principais:

- ↪ O constituinte a ser determinado é separado dos demais por Precipitação Química e pesado;
- ↪ A Precipitação é feita por adição de um reagente adequado à solução que contém o constituinte;
- ↪ Nem sempre o constituinte é pesado sob a mesma forma como foi precipitado;
- ↪ A substância resultante deve ser tão pouco solúvel nas condições de precipitação que esta pode ser considerada completa;
- ↪ A análise gravimétrica compreende basicamente 3 etapas:
 - conversão do analito numa substância insolúvel;
 - separação do precipitado;
 - pesagem do precipitado.

Fatores que podem influir na solubilidade dos precipitados:

- ↪ Efeito do Íon comum;
- ↪ pH;
- ↪ Temperatura;
- ↪ Solventes orgânicos;
- ↪ Tempo.

Características desejáveis do precipitado:

- ↪ Solubilidade desprezível nas condições de precipitação;
- ↪ Estrutura cristalina que assegure uma filtração e lavagem rápidas (quanto maior o cristal melhor);
- ↪ Baixa tendência de absorver substâncias estranhas;
- ↪ O precipitado deve ser ele mesmo uma forma adequada à pesagem ou ser facilmente conversível a uma.

Características desejáveis da forma de pesagem:

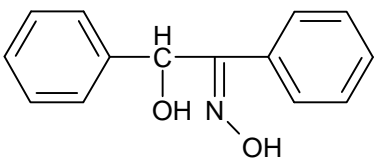
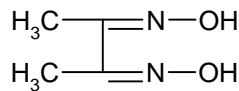
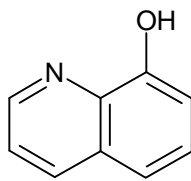
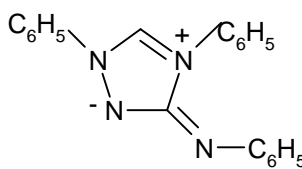
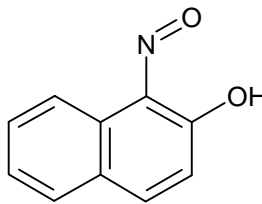
- ↪ A composição da forma de pesagem deve corresponder exatamente a uma fórmula química;
- ↪ A forma de pesagem deve ser quimicamente estável;
- ↪ Quanto menor a proporção do constituinte na forma de pesagem melhor, porque os erros de pesagem incidem de maneira menos acentuada no resultado final.

ALGUNS PRECIPITANTES INORGÂNICOS USADOS EM GRAVIMETRIA

| reagente precipitante | elemento precipitado ^a | forma de precipitação | forma de pesagem |
|--|-----------------------------------|--|---|
| NH ₃ | Al | Al(OH) ₃ | Al ₂ O ₃ |
| | Be | Be(OH) ₂ | BeO |
| | Fe | Fe(OH) ₃ | Fe ₂ O ₃ |
| (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | Ba | BaCrO ₄ | BaCrO ₄ |
| | Pb | PbCrO ₄ | PbCrO ₄ |
| (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ | Ca | CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O | CaCO ₃ |
| | Mg | MgC ₂ O ₄ | MgCO ₃ |
| | Zn | ZnC ₂ O ₄ | ZnCO ₃ |
| (NH ₄) ₂ HPO ₄ | Al | AlPO ₄ | AlPO ₄ |
| | Ca | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | CaSO ₄ |
| | Mg | MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O | Mg ₂ P ₂ O ₇ |
| | Mn | MnNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O | Mn ₂ P ₂ O ₇ |
| | Zn | ZnNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O | Zn ₂ P ₂ O ₇ |
| | Zr | Zr(HPO ₄) ₂ | ZrP ₂ O ₇ |
| BaCl ₂ | S | BaSO ₄ | BaSO ₄ |
| HCl | Ag | AgCl | AgCl |
| | Bi | BiOCl | BiOCl |
| H ₂ S | Bi | Bi ₂ S ₃ | Bi ₂ O ₃ |
| | Cd | CdS | CdSO ₄ |
| | Cu | CuS | CuO |
| | Hg | HgS | HgS |
| | Mo | MoS ₃ | MoO ₃ |
| | Sn | SnS | SnO ₂ |
| | Zn | ZnS | ZnO |
| | Nb | Nb ₂ O ₅ | Nb ₂ O ₅ |
| HClO ₄ | Si | SiO ₂ | SiO ₂ |
| | Ta | Ta ₂ O ₅ | Ta ₂ O ₅ |
| | Cl | AgCl | AgCl |
| AgNO ₃ | Br | AgBr | AgBr |
| | I | AgI | AgI |
| | Ba | BaSO ₄ | BaSO ₄ |
| H ₂ SO ₄ | Pb | PbSO ₄ | PbSO ₄ |
| | Sr | SrSO ₄ | SrSO ₄ |
| | W | WO ₃ | WO ₃ |

^aOs elementos precipitados devem estar em seus estados de oxidação específicos.

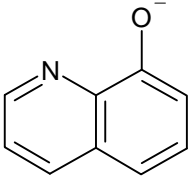
ALGUNS PRECIPITANTES ORGÂNICOS USADOS EM GRAVIMETRIA

| nome | estrutura | elementos precipitados ^{a,b} |
|--|---|--|
| α -benzoinoxima (cuproina) |  | Bi, Cu , Mo, Zn |
| dimetilglioxima |  | Ni , Pd |
| 8-hidroxiquinolina (8-quinolinol ou oxina) |  | Al , Bi, Cd, Cu, Fe, Mg , Pb, Ti, U, Zn |
| nitron |  | ClO_4^- , NO_3^- |
| 1-nitroso-2-naftol |  | Bi, Cr, Co , Hg, Fe |
| tetrafenilborato de sódio | $\text{Na}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ | Ag^+ , Cs^+ , K^+ , NH^+ , Rb^+ , cátions grandes univalentes |
| cloreto de tetrafenilarsônio | $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{Cl}^-$ | ClO_4^- , MnO_4^- , MoO_4^- , ReO_4^{2-} , WO_4^{2-} |

^aOs reagentes são especialmente úteis na determinação dos elementos mostrados em negrito.

^bOs elementos precipitados devem estar em seus estados de oxidação específicos.

REAGENTES SELECIONADOS USADOS EM PRECIPITAÇÕES HOMOGÊNEAS

| reagente | íon precipitante gerado | elementos precipitados ^a |
|--------------------|---|---------------------------------------|
| 8-acetoxiquinolína |  (8-hidroxiquinolato) | Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Pb, Ti, U, Zr |
| dietiloxalato | $C_2O_4^{2-}$ | Mg, Ca, Zn |
| dimetilsulfato | SO_4^{2-} | Ba, Pb, Sr, W |
| tioacetamida | S^{2-} | Bi, Cu, Cd, Mo, Sn, Zn |
| trimetilfosfato | PO_4^{3-} | Al, Hf, Zr |
| uréia | OH^- | Al, Be, Fe |

^aOs elementos precipitados devem estar em seus estados de oxidação específicos.

Cálculos:

A percentagem do analito na amostra pode ser calculada da seguinte maneira:

$$P = \frac{m}{M} \times F \times 100$$

onde: P = percentagem em massa do analito;

m = massa da substância pesada (forma de pesagem);

M = massa da amostra tomada para análise;

F = fator gravimétrico.

Quase nunca a massa do precipitado ou do resíduo resultante do tratamento a que for submetido o precipitado d-, diretamente, a massa do constituinte tal como ele deve ser expresso. Por isso, deve-se calcular o fator gravimétrico, que corrige essa diferença. O fator gravimétrico pode ser definido assim:

$$F = \frac{\text{massa molar do analito}}{\text{massa molar da forma de pesagem}}$$

Ex. 1: fator gravimétrico do enxofre pesado como sulfato de bário:

$$F = \frac{MM_S}{MM_{BaSO_4}} = \frac{32,07}{233,34} = 0,1374$$

Ex. 2: fator gravimétrico do fósforo pesado como pirofosfato de magnésio:

$$F = \frac{MM_{2P}}{MM_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \times 31,04}{222,7} = 0,2787$$

Quando a amostra chega úmida no laboratório, o que é muito freqüente, temos de descontar a umidade na massa do material, a percentagem do analito pode ser calculada diretamente da fórmula:

$$\%A_s = \frac{\%A_u \times 100}{100 - \%U}$$

onde: $\%A_s$ = percentagem do analito na amostra seca

$\%A_u$ = percentagem do analito na amostra úmida

$\%U$ = percentagem de umidade

O efeito do íon comum:

Na precipitação do íon cloreto com nitrato de prata, a constante do produto de solubilidade do sal formado pode ser dada por:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

Quando a solução estiver saturada, temos que:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s \Rightarrow s^2 = 10^{-10} \Rightarrow s = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mols/L}$$

A solubilidade de um precipitado é diminuída pela adição de um excesso de precipitante ou pela presença de um eletrólito contendo um íon comum ao precipitado. Por exemplo, calculemos a solubilidade do AgCl em $AgNO_3$ 10^{-4} mols/L:

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \Rightarrow [Cl^-] = \frac{10^{-10}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-10}}{10^{-4}} = 10^{-6} \text{ mols/L}$$

Como vemos, a solubilidade diminuiu dez vezes em relação à solução aquosa. Analogamente, a solubilidade diminuiria cem vezes em $AgNO_3$ 10^{-3} mols/L e mil vezes em $AgNO_3$ 10^{-2} mols/L.

Se quisermos impetrar um maior rigor matemático, temos que considerar o cloreto e a prata resultantes da própria dissociação do AgCl. Assim:

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= 10^{-4} + x \quad \text{e} \quad [Cl^-] = x \\ \therefore (10^{-4} + x)x &= 10^{-10} \Rightarrow x^2 + 10^{-4}x - 10^{-10} = 0 \\ \Rightarrow x &= \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 - 4(-10^{-10})}}{2} = 0,99 \times 10^{-6} \text{ mols/L} \end{aligned}$$

Concluimos que a adição de um excesso do agente precipitante é desejável, não só para garantir a total precipitação do analito, mas também porque a solubilidade do precipitado cai a um valor negligenciável. Entretanto, não se pode abusar dessa vantagem, pois o excesso demasiado é indesejável por causa do efeito salino e da formação de íons complexos.

Por causa do efeito do íon comum, a lavagem dos precipitados é feita sempre com soluções diluídas de eletrólitos que possuam um íon comum com o precipitado. Entretanto esse eletrólito deve ser volátil, para se desprender na dessecação ou na calcinação.

O efeito salino:

O produto de solubilidade do sal MA pode ser dado por:

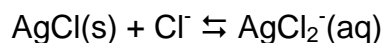
$$K = a_{M^+} \times a_{A^-} = f_{M^+} [M^+] \times f_{A^-} [A^-]$$

$$\therefore K_{ps} = [M^+][A^-] = \frac{K}{f_{M^+} \times f_{A^-}}$$

O termo $K/f_{M^+} \cdot f_{A^-}$ aumenta com a concentração salina. A presença de um eletrólito que não possua o íon comum aumenta a solubilidade do sal.

O efeito da formação de íon complexo:

↪ Alguns precipitados têm a tendência de formar íons complexos quando a concentração de um de seus íons formadores for muito elevada. O cloreto de prata, por exemplo, aumenta sua solubilidade em soluções muito concentradas de cloreto de sódio devido à formação do íon complexo:



O efeito do pH:

- ↪ A solubilidade de um precipitado em determinado pH pode ser calculada a partir do K_a de seu ácido conjugado.
- ↪ O efeito do pH para precipitados de sais de ácidos fortes segue o mesmo princípio do efeito salino.
- ↪ Para precipitados de sais de ácidos fracos o pH também tem grande influência. Por exemplo, arsenatos, fosfatos, cromatos, carbonatos e oxalatos são solúveis em soluções ácidas.
- ↪ De uma maneira geral, quanto menor é o pH, maior é a seletividade da reação.

O efeito da temperatura:

O aumento da temperatura gera dois efeitos, um desejável e outro indesejável:

- ↪ Se de um lado aumenta a solubilidade dos precipitados;
- ↪ Por outro lado diminui a viscosidade da solução, o que assegura uma filtração mais rápida.

O efeito da presença de solventes orgânicos:

- ↪ A presença de solventes orgânicos miscíveis diminui, em alguns casos enormemente, a solubilidade do precipitado.
- ↪ Efeito colateral: existe a possibilidade de precipitação de outros eletrólitos.

O efeito do tempo:

- ↪ De maneira geral, quanto maior o tempo, mais completa é a precipitação.

O mecanismo de precipitação:

A precipitação é um processo que ocorre em três estágios principais:

- ✓ nucleação;
- ✓ crescimento do cristal;
- ✓ envelhecimento do precipitado.

↳ Nucleação: formação, em solução supersaturada, do menor agregado de moléculas capaz de crescer dentro de uma partícula maior do precipitado.

↳ Período de indução: tempo entre a adição do reagente precipitante e a aparição visual do precipitado. Quanto mais concentrada for a solução, menor é o período de indução.

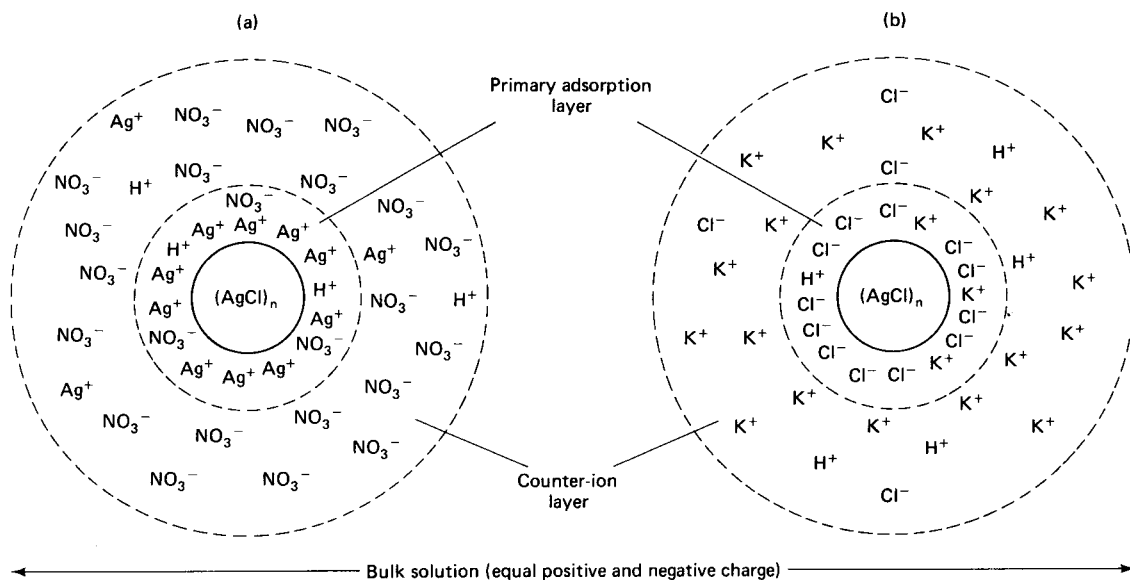
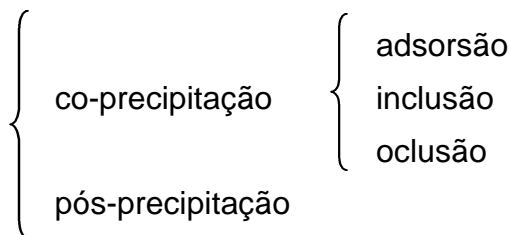


Figure 4-1 Colloidal silver chloride particles: (a) in a solution of $AgNO_3$; (b) in a solution of KCl .

As principais fontes de impurezas nas precipitações gravimétricas são:



↳ adsorsão: adsorsão superficial de íons comuns existentes na solução e, secundariamente, de íons estranhos.

↳ oclusão: as partículas primárias adsorvem no momento de sua formação, e durante o envelhecimento, substâncias estranhas presentes na solução.

↳ inclusão: um íon estranho substitui o íon do analito durante o processo de envelhecimento. O crescimento lento do cristal reduz este tipo de co-precipitação.

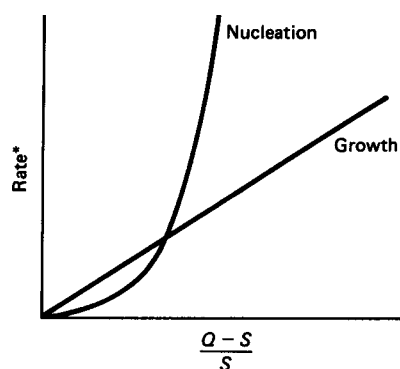
↳ pós-precipitação: formação de uma segunda substância insolúvel num precipitado existente.

| | co-precipitação | pós-precipitação |
|--|----------------------|----------------------|
| maior tempo de contato do precipitado com a água mãe | contaminação diminui | contaminação aumenta |
| rapidez na agitação da solução | contaminação diminui | contaminação aumenta |
| possibilidade da contaminação ser muito grande | pequena | razoável |

Crescimento e nucleação:

↳ Partículas grandes → são retidas por filtros porosos que permitem um rápido fluxo de líquido.

↳ Partículas pequenas → requerem filtros de poro pequeno, onde o líquido atravessa mais lentamente e estão mais sujeitos ao entupimento.



*The numerical values of the rate for the two processes may differ substantially.

Figure 4-2 Effect of supersaturation ratio on rate of nucleation and crystal growth.

↳ Como favorecer o crescimento em detrimento da nucleação?

$$\frac{C - S}{S} = \text{razão de supersaturação}$$

onde: C = concentração do soluto

S = solubilidade de equilíbrio

↳ Para manter a razão de supersaturação sempre pequena:

- ✓ uso de soluções diluídas;
- ✓ adição lenta de reagente precipitante;
- ✓ agitação da solução;
- ✓ trabalhar à quente.

- ☞ A suspensão coloidal é indesejável, mas partículas coloidais podem coagular em partículas largas e filtráveis reduzindo-se o tamanho da dupla camada elétrica por meio de de:
- ✓ aumento da força iônica pela adição de um eletrólito solúvel;
 - ✓ aquecimento da solução;
 - ✓ agitação da solução.
- ☞ Digestão do precipitado: o aquecimento do precipitado ainda na solução precipitante faz com que os cristais (precipitados cristalinos) se redissolvam e reprecipitem sob condições de equilíbrio, gerando partículas maiores e mais puras.
- ☞ Precipitação em solução homogênea: o precipitante, ao invés de ser adicionado, é produzido lentamente no seio da solução por meio de de uma reação química homogênea. Quanto mais lenta for a reação, maiores serão os cristais formados, resultando num precipitado denso e prontamente filtrável. Além disso a co-precipitação é reduzida a um mínimo.

Separação do precipitado:

A separação do precipitado da solução precipitante se faz por meio de da filtração do mesmo, a qual existem três modalidades:

- ✓ filtração em papel;
 - ✓ filtração em vidro sinterizado;
 - ✓ filtração em porcelana sinterizada.
- **Papel de filtro:**
- Vantagens: baixo custo e é disponível em várias porosidades diferentes.
 - Desvantagens: reagem com ácidos e bases fortes e com alguns agentes oxidantes, racham quando submetidos a vácuo, não se consegue secá-los a peso constante (têm que ser queimados antes da pesagem).
- **Vidro sinterizado:**
- Vantagens: permitem o uso de sucção para acelerar a filtração e suportam temperaturas de até 500°C.
 - Desvantagens: maior custo e só são disponíveis em três porosidades diferentes.
- **Porcelana sinterizada:**
- Vantagens: permitem o uso de sucção para acelerar a filtração e suportam temperaturas de até 1.200°C.
 - Desvantagens: maior custo e só são disponíveis em três porosidades diferentes.

Lavagem do precipitado:

- ↪ Precipitados gelatinosos ou floculados: lavar com solução diluída de um eletrólito que impeça o precipitado de se tornar coloidal e que seja facilmente separável. Usa-se, geralmente, sais de amônio.
- ↪ Precipitados cristalinos: lavar com solução que contenha um íon comum com o precipitado.
- ↪ Precipitados que são sais de ácidos fracos: lavar com solução levemente alcalina.
- ↪ Precipitados que são sais de bases fracas: lavar com solução levemente ácida.
 - ⦿ Peptização: quando um precipitado coloidal é lavado com água, os íons da 1ª camada de adsorção não são afetados devido à sua grande atração aos íons do cristal, mas o eletrólito na camada do contra-íon é lavado. Esta camada então cresce em volume e as grandes força repulsivas responsáveis pelo estado coloidal são restabelecidas, resultando em perdas do precipitado por meio de do filtro.
 - ⦿ Solução: lavar o precipitado não com água pura, mas com uma solução de um eletrólito volátil.

Secagem do precipitado:

A água presente nos precipitados pode ser classificada da seguinte forma:

- ↪ Adsorvida: adsorvida à superfície sólida do precipitado. Sua quantidade depende da umidade atmosférica;
- ↪ Ocluída: formando solução sólida com o precipitado ou presente em cavidades dos cristais;
- ↪ Sorvida: a água associa-se com substâncias que têm uma grande superfície interna;
- ↪ Essencial: água de hidratação, cristalização ou constituição. Ex.: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$), etc.

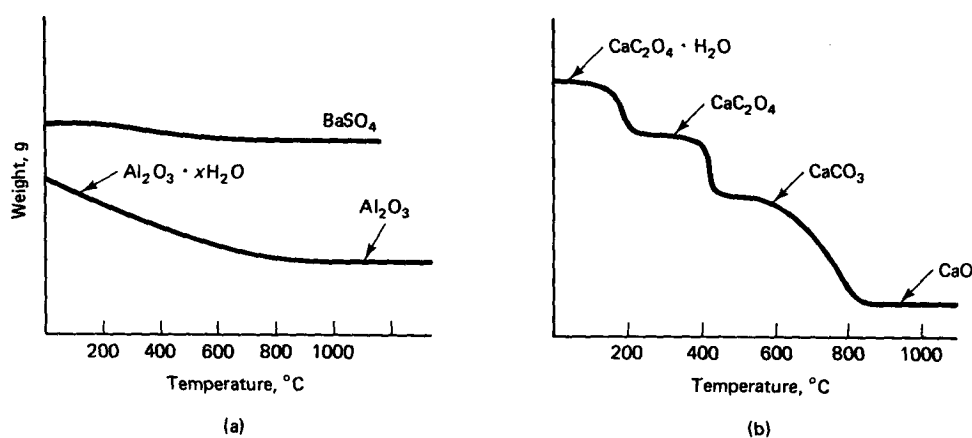


Figure 4-3 Thermogravimetric curves.

Resumo das Condições de Precipitação:

- ↵ Fazer a precipitação em solução diluída.
- ↵ Adicionar os reagentes lentamente e com agitação.
- ↵ Trabalhar à quente.
- ↵ Digerir o precipitado pelo tempo que for necessário (tipicamente 12 horas), de preferência em banho-maria.
 - ☞ **Exceções:** nos casos em que possa ocorrer pós-precipitação, a digestão prolongada não é desejável. Para precipitados amorfos ou gelatinosos a digestão não tem muito efeito.
- ↵ Lavar o precipitado com solução diluída de um eletrólito apropriado.
- ↵ Se houver co-precipitação, redissolver e reprecipitar em um solvente adequado.

Escopo do Método:

- ↵ **Sensibilidade:** a balança analítica é capaz de pesar uma quantidade de material muito menor do que o que pode ser precipitado, filtrado e lavado sem perda significativa. Logo, a sensibilidade do método é limitada a estes três processos supracitados. Aumentando a quantidade de amostra analisada, aumenta-se também a quantidade de precipitado produzida, o que, teoricamente, diminui o erro relativo devido à perda de precipitado. Entretanto, esse procedimento implica no aumento de volume e, conseqüentemente, complica o manuseio do precipitado. A gravimetria é adequada para amostras cuja concentração do analito supere 1%, mas pode ser, em determinados casos, útil para amostras com concentrações de até 0,1%.
- ↵ **Precisão:** aí reside a grande vantagem da gravimetria sobre todos os outros métodos quantitativos (inclusive instrumentais). Conseguem-se uma grande precisão nas determinações gravimétricas (a balança analítica fornece 5 algarismos significativos para amostras pesando mais de 1 g), podendo chegar a um erro relativo tão baixo quanto 0,1%.
- ↵ **Seletividade:** a gravimetria é restrita principalmente a substâncias inorgânicas e geralmente não é muito seletiva. Muitas amostras requerem um tratamento intensivo para remoção de interferentes, o que pode comprometer a precisão, já que qualquer manipulação da amostra resulta em perda do analito.
- ↵ **Praticidade:** os métodos gravimétricos tendem a ser demorados, tediosos e impassíveis de automação, tornando a análise gravimétrica uma das mais difíceis de realização de todos os métodos quantitativos.
- ↵ **Tempo:** uma determinação gravimétrica típica demora de 3 a 6 horas para ser efetuada, em etapas impossíveis de serem automatizadas. Esse método não deve ser escolhido quando o resultado tiver de ser obtido rapidamente ou quando um número grande de amostras tiver de ser analisado.
- ↵ **Custo:** o custo relativo a reagentes e equipamento é relativamente pequeno, mas o custo com mão-de-obra é elevado devido ao tempo longo de análise e ao preparo técnico requerido.

Lista de Exercícios - Gravimetria

- 1) Uma amostra de 0,8552 g de uma liga de cobre é tratada com HNO_3 8 mols/L e filtrada. O precipitado é calcinado gerando um resíduo de 0,0632 g de SnO_2 . O zinco é determinado tomando-se metade do filtrado e precipitando como ZnNH_4PO_4 , cuja calcinação formou 0,2231 g de $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. O cobre foi determinado como CuSCN usando-se a outra metade do filtrado, gerando um precipitado de 0,5874 g. Calcule a percentagem de estanho, zinco e cobre na amostra.
- 2) Uma série de amostras das quais se sabe conter entre 20,0 e 48,0% de sulfato é analisada gravimetricamente pelo método do sulfato de bário. Responda:
 - a) Qual é a massa mínima de amostra que deve ser tomada para assegurar que o precipitado de BaSO_4 pese pelo menos 0,3125 g?
 - b) Qual será a massa máxima de BaSO_4 que pode ser obtida a partir da massa de amostra calculada acima?
- 3) Bicarbonato de sódio é convertido a carbonato de sódio por calcinação, de acordo com a seguinte reação:
$$2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$$
A calcinação de 0,4827 g de amostra impura de NaHCO_3 rendeu um resíduo pesando 0,3189 g. Supondo que as impurezas da amostra não são voláteis à temperatura de calcinação, calcule a percentagem de NaHCO_3 na amostra.
- 4) O cloreto de NaClO_n é convertido, mediante tratamento apropriado, a íon cloreto, que é precipitado como AgCl . Se 0,2502 g de amostra gera 0,3969 g de AgCl , calcule o valor de n.
- 5) Uma amostra de solo contém 2,60% de umidade e 19,88% de Al_2O_3 na forma como ela foi enviada para análise. Qual deve ser a percentagem de Al_2O_3 :
 - a) após secagem da amostra.
 - b) após reduzir a umidade a 0,55% por secagem ao ar.
- 6) Uma amostra de calcário pesando 0,8904 g produziu 0,0426 g de R_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Por análise volumétrica, foi encontrado que o calcário continha 1,75% de Fe_2O_3 . Calcule a percentagem de Al_2O_3 e Al na amostra.
- 7) Uma amostra pesando 0,2025 g, consistindo apenas de BaCl_2 e KCl requer 20,25 mL de AgNO_3 0,1200 mols/L para a precipitação quantitativa do cloreto. Calcule a percentagem de Ba e K na amostra.
- 8) Um químico estava determinando cálcio numa amostra de minério pesando 0,6735 g, e que também contém manganês, quando observou que o CaO pesado (0,2432 g) não estava completamente branco. Desconfiado, analisou o calcinado (CaO) e encontrou 0,0183 g de manganês. Dado que o manganês existe como Mn_3O_4 em calcinados, calcule a percentagem de cálcio no minério.
- 9) Uma amostra de sal de Mohr [$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] é analisada para checar sua validade como padrão primário para ferro. A calcinação de 1,5000 g de amostra rendeu 0,3016 g de Fe_2O_3 . Calcule:
 - a) a pureza da amostra.
 - b) a percentagem de ferro na amostra.
- 10) Na determinação gravimétrica de ferro num minério contendo FeS_2 , a massa final pesada

de Fe_2O_3 foi de 0,3117 g. Qual é a massa de ferro na amostra original expressa como:

- a) Fe
 - b) FeO
 - c) FeS_2
- 11) Uma amostra pesando 0,2970 g e contendo alumínio gerou 0,3227 g de hidroxiquinolato de alumínio [$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$]. Calcule a percentagem de alumínio na amostra.
 - 12) Um químico recebeu em seu laboratório um sal de fórmula desconhecida $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$. Com o intuito de determinar o enxofre, ele procedeu à sua precipitação como sulfato de bário, conseguindo obter 0,3570 g de precipitado a partir de 0,1028 g de sal. Calcule o valor de x.
 - 14) Na determinação gravimétrica de ferro em 0,6225 g de um minério, foi encontrado que o minério contém 12,69% de Fe. Mais tarde, o químico descobriu que ele usou um filtro comum ao invés do mais recomendável filtro livre de cinzas. Para corrigir o resultado errôneo, ele aqueceu um outro filtro comum idêntico, provocando a formação de 0,0029 g de cinzas. Qual é a percentagem real de ferro na amostra?
 - 15) Um estudante determinou cloreto numa amostra mas esqueceu-se de secá-la antes. Ele encontrou 20,35% de cloro na amostra, mas o valor correto era 20,38%. Calcule a percentagem de umidade na amostra.

Respostas:

- | | | |
|---|---|-----------------------|
| 1) Sn = 5,821%; Zn = 22,39% e Cu = 71,77% | 6) Al_2O_3 = 3,03% e Al = 1,60% | 11) 6,38% |
| 2) a) 0,6431 g; b) 0,7355 g | 7) Ba = 24,46% e K = 32,99% | 12) 2 |
| 3) 90,87% | 8) 23,11% | 13) 40,7% Cl; 13,2% I |
| 4) 2 | 9) a) 71,37% e b) 14,07% | 14) 12,36% |
| 5) a) 20,41% e b) 20,30% | 10) a) 0,2181 g; b) 0,2803 g e c) 0,4675 g | 15) 0,147% |

Introdução à Volumetria

Volumetria = Titulometria = Titrimetria = técnica analítica baseada no volume gasto de um reagente padrão gasto para reagir quantitativamente com o analito.

Conceitos:

- ↪ Solução padrão: solução cuja concentração é conhecida com exatidão.
- ↪ Indicador: substância capaz de produzir uma mudança visual nítida no ponto de equivalência.

Obs.: ponto de equivalência = ponto final teórico = ponto final estequiométrico

A reação deve satisfazer as seguintes condições:

- ↪ O titulado deve reagir completamente com o titulante em proporções estequiométricas bastante definidas.
- ↪ A reação deve ser praticamente instantânea.
- ↪ Deve haver uma mudança de energia livre marcante e que altere uma propriedade física ou química da solução no ponto de equivalência.
- ↪ Deve existir um indicador que mostre nitidamente o ponto final da reação por meio de alguma mudança em suas propriedades físicas.

Volumetria ´ Gravimetria:

| | gravimetria | volumetria |
|-------------------------|--------------------|-------------------|
| aparelhagem | mais complexa | mais simples |
| tempo de análise | demorado | rápido |
| trabalho | laborioso | pouco trabalhoso |
| precisão | excelente | muito boa |

Existem basicamente três tipos de volumetria:

- ↪ ácido-base $\left\{ \begin{array}{l} - \text{acidimetria (ácido padrão)} \\ - \text{alcalimetria (base padrão)} \end{array} \right.$
- ↪ complexação → formação de complexos
- ↪ oxidação-redução (redox)
- ↪ precipitação

Requisitos para um padrão primário:

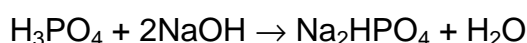
- ↪ Deve ser fácil de se obter, purificar, secar e de se preservar no estado de pureza.
- ↪ Deve ser inalterável ao ar durante a pesagem.
- ↪ A quantidade total de impurezas não deve exceder 0,01% e essas impurezas devem ser de fácil detecção.
- ↪ Deve ter uma massa molar elevada, para que os erros de pesagem sejam desprezíveis.
- ↪ Deve ser prontamente solúvel em água (ou outro solvente que for utilizado na titulação).
- ↪ Deve reagir com o titulado instantaneamente e estequiometricamente.

Cálculos na volumetria:

Os cálculos na volumetria, independentemente do tipo de volumetria, seguem o seguinte princípio geral:

quantidade do analito = quantidade do titulante × razão estequiométrica

Por exemplo, na titulação do H_3PO_4 com NaOH a reação que ocorre é a seguinte:



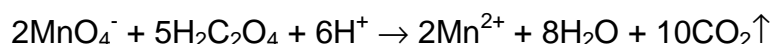
Temos, para esta reação, que o número de mols de H_3PO_4 , n_A , pode ser calculado da seguinte forma:

$$h_A = h_B \times \frac{1\text{H}_3\text{PO}_4}{2\text{NaOH}}$$

$$\text{ou } M_A V_A = \frac{1}{2} M_B V_B \Rightarrow M_A = \frac{M_B V_B}{2V_A}$$

onde M_A , V_A , M_B e V_B são, respectivamente, a molaridade e o volume do ácido e da base.

Analogamente, na reação entre o íon permanganato e o ácido oxálico:



temos a seguinte relação estequiométrica:

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \times \frac{5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2\text{MnO}_4^-}$$

Escopo do método:

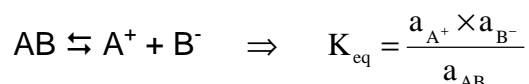
- ↪ **Sensibilidade:** é muito difícil estipular um limite de detecção geral para a volumetria porque tal parâmetro irá depender de uma série de fatores, tais como o analito, a concentração do titulante, a constante de equilíbrio da reação, a facilidade na visualização do ponto final, etc. Via-de-regra, a dificuldade na visualização do ponto final aumenta com a diminuição da concentração do analito. Para aquelas reações nas quais a constante de equilíbrio é bastante favorável, é possível determinar-se concentrações de até 1 milimolar.

- ↪ Precisão: A precisão dos métodos volumétricos não é geralmente tão boa quanto a dos métodos gravimétricos para amostras igualmente simples e de tamanho comparável. Todavia, é ainda um dos métodos mais precisos disponíveis.
- ↪ Seletividade: os métodos volumétricos são aplicáveis tanto para substâncias inorgânicas quanto para orgânicas e podem ser, em certos casos, mais seletivos do que os métodos gravimétricos. Por exemplo, na determinação gravimétrica de cálcio como CaC_2O_4 , a sílica contamina o precipitado, causando um sério erro. Esta mesma contaminação de sílica não interfere na titulação indireta do cálcio, no método que utiliza permanganato de potássio para titular o oxalato de CaC_2O_4 .
- ↪ Praticidade: titulações são relativamente fáceis de fazer, o que justifica o uso sistemático da volumetria ainda hoje, em nossos dias. As manipulações são simples e facilmente automatizáveis. Talvez a única vantagem que um químico experiente tenha sobre um iniciante seja a familiaridade com as sutilezas dos vários indicadores.
- ↪ Tempo: as determinações volumétricas são geralmente mais rápidas do que as gravimétricas. Apesar do pré-tratamento extensivo da amostra, muitas vezes necessário, os procedimentos raramente demoram mais do que uma hora.
- ↪ Custo: o instrumental da volumetria é simples e o custo por determinação é pequeno. Quando muitas amostras têm que ser analisadas, entretanto, o custo com mão-de-obra pode se tornar elevado. Laboratórios que manipulam um número muito grande de amostras com características similares utilizam, cada vez mais, sistemas automatizados.

Volumetria Ácido-Base

Coeficiente de atividade:

A Lei de Ação das Massas pressupõe que as concentrações efetivas ou massas ativas dos componentes correspondem às concentrações estequiométricas, o que, segundo a moderna termodinâmica, não é rigorosamente verdade. Por exemplo, para um eletrólito binário, temos:



onde K_{eq} é a constante de dissociação termodinâmica ou verdadeira e a é a atividade do íon em solução, a qual pode ser definida como:

$$a_{A^+} = \gamma_{A^+} \cdot [A^+]$$

onde γ_{A^+} é chamado de coeficiente de atividade do íon em solução¹. Assim:

$$K_{eq} = \frac{g_{A^+} [A^+] \times g_{B^-} [B^-]}{g_{AB} c} = \frac{g_{A^+} g_{B^-}}{g_{AB}} \times \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

A equação acima é chamada de Lei da Ação das Massas Aplicável aos Eletrólitos Fracos. O coeficiente de atividade varia com a concentração do eletrólito.

A força iônica de uma solução é uma medida do campo elétrico sobre essa solução. É representada pela letra I e pode ser definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

onde c_i é a concentração iônica em mols/L e z_i é a valência do íon.

Exemplo: calcular a força iônica de uma solução de HNO_3 0,1 mols/L contendo $Ba(NO_3)_2$ 0,2 mols/L.

$$I = 0,5 \left(\underbrace{0,1}_{H^+} + \underbrace{0,5}_{NO_3^-} + \underbrace{0,2 \times 2^2}_{Ba^{2+}} \right) = 0,7$$

Pode-se, em relação ao coeficiente de atividade, fazer-se duas afirmações:

- ↪ O coeficiente de atividade depende da força iônica total da solução.
- ↪ O coeficiente de atividade de moléculas não ionizadas e de eletrólitos fracos (diluídos) são muito próximos da unidade (força iônica pequena).

¹ O coeficiente de atividade é representado pela letra grega γ quando a concentração é dada em mols/L (molaridade), pela letra γ quando a mesma é fornecida em mols/kg (molalidade) e pela letra f quando a concentração figura como fração molar.

Equilíbrio ácido-base em água:

Considerando o ácido acético, um eletrólito fraco, temos que a constante de dissociação ácida para esse ácido é dada por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Suponhamos que 1 mol do ácido seja dissolvido em V litros de água. Se α for o grau de ionização, no equilíbrio teremos:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1-\alpha}{V} \quad ; \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{\alpha}{V} \quad ; \quad [\text{H}^+] = \frac{\alpha}{V}$$

$$\therefore K_{\text{eq}} = \frac{\frac{\alpha}{V} \times \frac{\alpha}{V}}{\frac{(1-\alpha)}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

Como $V = 1/C$, onde C é a concentração em mols/L:

$$K_{\text{eq}} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

A equação acima é chamada de Lei da Diluição de Ostwald.

Se quisermos imprimir um maior rigor matemático, temos que fazer:

$$K_{\text{eq}} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \times \frac{g_{\text{H}^+} \times g_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{g_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Para eletrólitos muito fracos e apenas levemente ionizados, a expressão acima se reduz a $\alpha^2 = K_{\text{eq}} \cdot V$. Portanto, para quaisquer dois ácidos ou bases fracos, a um dado volume V , temos:

$$\alpha_1 = \sqrt{K_1 V} \quad ; \quad \alpha_2 = \sqrt{K_2 V} \quad \Rightarrow \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

☞ Para cada dois eletrólitos fracos e levemente dissociados em diluições iguais, os graus de dissociação são proporcionais às raízes quadradas das respectivas constantes de ionização.

Exemplo: Calcular as concentrações de HS^- e S^{2-} em uma solução de H_2S 0,1 mols/L. (Dado: $K_1 = 1,0 \times 10^{-7}$ mols/L e $K_2 = 1,0 \times 10^{-14}$ mols/L)

Temos as seguintes constantes de ionização:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad (2)$$

A eletronegatividade da solução impõe que tenhamos:

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Como a solução é ácida, $[\text{OH}^-] \ll [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$, logo a equação (3) se reduz a:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] \quad (4)$$

Como K_2 é muito pequeno, podemos desprezar $[\text{S}^{2-}]$, ficando com:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] \quad (5)$$

Sabemos também que:

$$[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0,1 \quad (6)$$

Como K_1 também é muito pequeno, temos que $[\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-] \ll [\text{H}_2\text{S}]$, logo:

$$[\text{H}_2\text{S}] \approx 0,1 \quad (7)$$

Substituindo (5) e (7) em (1), ficamos com:

$$[\text{H}^+]^2/0,1 = 1 \times 10^{-7} \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mols/L} \quad (8)$$

Substituindo esses valores em (2):

$$\frac{1,0 \times 10^{-4} \times [\text{S}^{2-}]}{1,0 \times 10^{-4}} = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mols/L} \quad (9)$$

Multiplicando $K_1 \times K_2$, temos que:

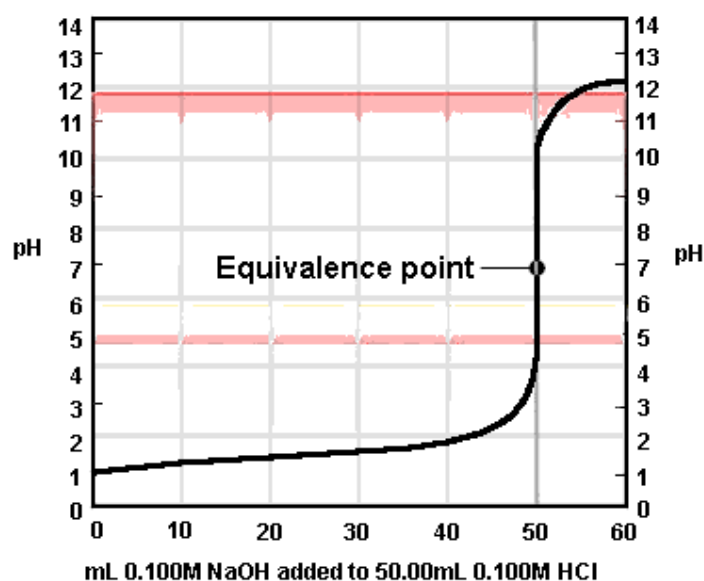
$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \times 10^{-21} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{1,0 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \quad (10)$$

Se dobrarmos a concentração de H^+ pela adição de um ácido forte, a concentração de S^{2-} será reduzida a 1/4 de seu valor original.

Titulação de um ácido forte com uma base forte:

Uma curva de titulação é um gráfico do pH como uma função da quantidade de titulante (ácido ou base) adicionada.

O gráfico abaixo é um exemplo de uma curva de titulação, produzida quando uma base forte é adicionada a um ácido forte:

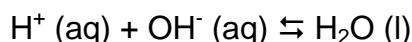


Esta curva mostra como o pH varia quando NaOH 0,100 mols/L é adicionado a HCl 0,100 mols/L. Note que o pH aumenta lentamente no início, entretanto, próximo ao ponto de equivalência, sobe rapidamente.

No ponto de equivalência, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ e, portanto, $pH = 7,00$. Se quisermos, entretanto, saber o pH em qualquer ponto fora do ponto de equivalência, temos que proceder alguns cálculos.

Exemplo: Qual é o pH quando 49,00 mL de NaOH 0,100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de HCl 0,100 mols/L?

Como se trata de uma titulação de um ácido forte por uma base também forte, a reação pode ser assim simplificada:



O número inicial de mols de H^+ na solução é:

$$50,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,100 \text{ mols/L} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

O número de mols de OH^- adicionado é:

$$49,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,100 \text{ mols/L} = 4,90 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

A quantidade de H^+ que sobra na solução é igual a:

$$(5,00 \times 10^{-3}) - (4,90 \times 10^{-3}) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mols } H^+ (aq)$$

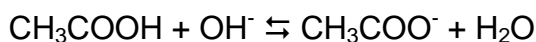
O volume total da solução é 0,04900 L + 0,05000 L = 0,09900 L, logo:

$$[H^+] = \{1,0 \times 10^{-4} \text{ mols} / 0,09900 \text{ L}\} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mols/L}$$

$$pH = 3,00$$

Titulação de um ácido fraco com uma base forte:

Tomemos como exemplo a titulação do ácido acético com NaOH:



A constante de hidrólise do íon acetato é dada por:

$$K_h = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

A constante de dissociação ácida para o ácido acético é dada por:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Assim:

$$K_h = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H^+][OH^-][CH_3COOH]}{[H^+][CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow pK_h = pK_w - pK_a$$

Em uma solução de acetato puro, temos que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$. Se a concentração do sal for C , teremos:

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{C \times K_w / K_a}$$

como $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w \times K_a}{C^{1/2} \times K_w^{1/2}} = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C}}$

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}C$$

A equação acima é usada para calcular o pH da solução no ponto de equivalência. Fora do ponto de equivalência tem-se que usar a lei da ação das massas:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times K_a}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

genericamente:
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

Exemplo 1: Calcular o pH inicial na titulação de 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L com NaOH 0,100 mols/L?

Se considerarmos desprezível a dissociação do ácido, teremos:

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = [\text{H}^+] \quad \text{e} \quad [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,100$$

Assim:

$$[\text{H}^+]^2 / 0,1 = 1,82 \times 10^{-5} \Rightarrow [\text{H}^+] = (1,82 \times 10^{-6})^{1/2} = 1,35 \times 10^{-3}$$

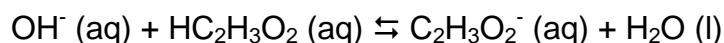
$$\therefore \text{pH} = -\log (1,35 \times 10^{-3}) = \mathbf{2,87}$$

Exemplo 2: Qual é o pH quando 30,00 mL de NaOH 0,100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L?

O número inicial de mols de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ na solução é:

$$50,0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,100 \text{ mols/L} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mols } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

Analogamente, existem $3,00 \times 10^{-3}$ mols de OH^- devido ao NaOH na solução. A reação pode ser representada por:



| | OH^- | $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| inicial | $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ | $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ | 0 |
| reação | $-3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ | $-3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ | $+3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ |
| final | 0 | $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ | $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ |

O volume total é 80,0 mL.

Podemos então calcular as molaridades resultantes:

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \{ 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 / 0,0800 \text{ L} \} = 0,0250 \text{ mols/L}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \{ 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- / 0,0800 \text{ L} \} = 0,0375 \text{ mols/L}$$

A constante de dissociação ácida do ácido acético é dada por:

$$K_a = \{ [\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] / [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] \} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Logo:

$$[\text{H}^+] = \{ K_a [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] / [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] \} = \{ (1.8 \times 10^{-5})(0.0250) / (0.0375) \}$$

$$[\text{H}^+] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mols/L}$$

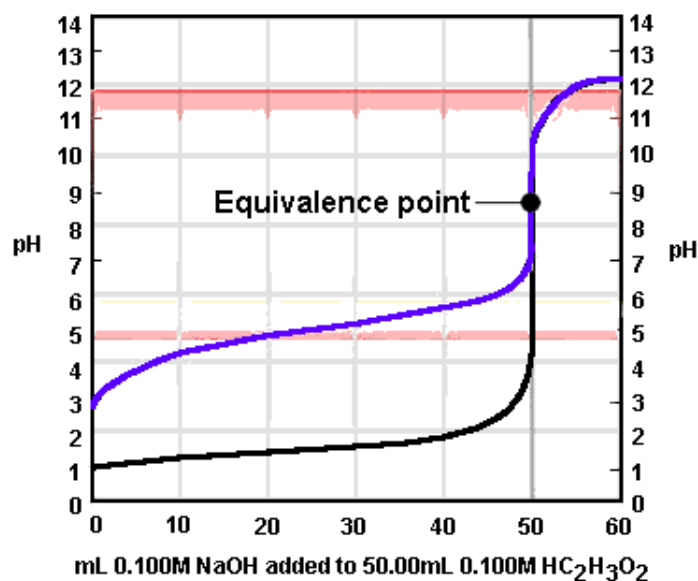
$$\text{pH} = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = \mathbf{4.92}$$

Exemplo 3: Qual é o pH no ponto de equivalência quando 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L são titulados com NaOH 0,100 mols/L?

Podemos usar a equação deduzida anteriormente:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_w + \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\text{p}C = 7 + 2,37 - \frac{1}{2}(1,3) = \mathbf{8,72}$$

A curva de titulação do ácido acético com NaOH é mostrada abaixo:



Aqui, NaOH 0,100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de ácido acético 0,100 mols/L. Existem três diferenças principais entre esta curva (azul) e a outra que mostramos antes (preto):

1. A solução do ácido fraco possui um pH inicial mais elevado;
2. A subida do pH é mais rápida no início e menos rápida nas vizinhanças do ponto de equivalência;
3. O pH do ponto de equivalência não é igual a 7,00.

As curvas de titulação de ácidos fracos com uma base forte seguem aproximadamente o mesmo perfil da curva acima.

Há que se usar, logicamente, nessas titulações, um indicador cujo intervalo de viragem seja ligeiramente alcalino.

Titulação de uma base fraca com um ácido forte:

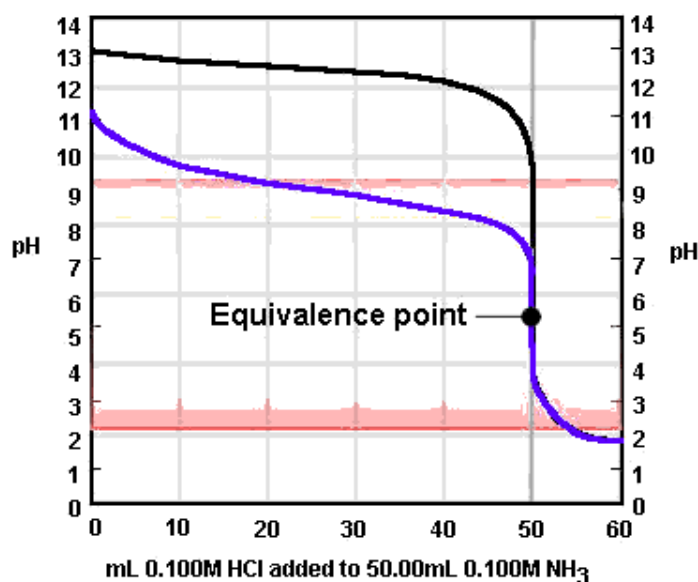
O pH no ponto de equivalência é calculado de:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \text{pC}$$

Fora do ponto de equivalência o pH pode ser calculado a partir de:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

A curva de titulação de uma base fraca titulada com um ácido forte é mostrada abaixo:



Aqui HCl 0,100 mols/L é adicionado a 50,00 mL de amônia 0,100 mols/L.

Assim como na titulação de um ácido fraco com uma base forte, existem três diferenças principais entre esta curva (azul) e a de uma base forte titulada com um ácido forte (preto). (Note que a curva de base forte/ácido forte é idêntica àquela de ácido forte/base forte, só que invertida verticalmente.)

1. A solução do base fraca possui um pH inicial menos elevado;
2. A descida do pH é mais rápida no início e menos rápida nas vizinhanças do ponto de equivalência;
3. O pH do ponto de equivalência não é igual a 7,00.

As curvas de titulação de bases fracas com ácidos fortes seguem aproximadamente o mesmo perfil da curva acima.

Há que se usar nessas titulações um indicador cujo intervalo de viragem seja ligeiramente ácido.

- ☞ Para a titulação de um ácido fraco com uma base forte ou de um ácido forte com uma base fraca, o pH muda rapidamente bem no início da titulação, a curva tem uma inclinação pequena até as proximidades do ponto de equivalência, quando volta a mudar rapidamente. A pequena inclinação resulta de um efeito tampão, produzido pela presença de ácido fraco (ou base fraca), que resiste a uma alteração maior do pH até que a base (ou ácido) adicionada(o) supere a capacidade do tampão, causando uma mudança brusca de pH próximo ao ponto de equivalência. O ponto de equivalência de uma titulação de um ácido fraco com uma base forte ocorre em $\text{pH} > 7,00$, enquanto o ponto de equivalência de uma titulação de uma base fraca com um ácido forte ocorre em $\text{pH} < 7,00$.

Neutralização de um ácido fraco com uma base fraca:

Características principais:

- ☞ pH do ponto de equivalência: $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_w + \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\text{pK}_b$;
- ☞ Mudança gradual de pH ao longo de toda a titulação;
- ☞ Difícil visualização do ponto final;
- ☞ Raramente utilizado em determinações quantitativas.

Titulação de ácidos polipróticos:

Se $K_1/K_2 > 10^4$ a solução se comporta como uma mistura de dois ácidos.

Pode-se mostrar que a $[\text{H}^+]$ no 1º ponto de equivalência de um ácido diprótico pode ser calculada assim:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 \times K_2 \times C}{K_1 + C}}$$

Se K_1 for desprezível em relação a C, essa expressão fica assim simplificada:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \times K_2} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_1 + \frac{1}{2}\text{pK}_2$$

Exemplo: Calcular o pH nos três pontos de equivalência na titulação do ácido fosfórico, H_3PO_4 , com NaOH 0,100 mols/L. (Dado: $K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$; $K_3 = 5,0 \times 10^{-13}$)

$K_1/K_2 = K_2/K_3 = 2 \times 10^5 > 10^4 \Rightarrow$ o ácido se comporta como uma mistura de três ácidos monoprotônicos.

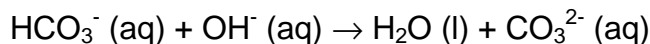
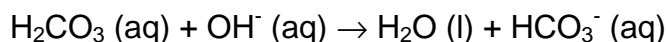
1º P.E.) $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_1 + \frac{1}{2}\text{pK}_2 = \frac{1}{2}(2,1 + 7,2) = \mathbf{4,6}$

2º P.E.) $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_2 + \frac{1}{2}\text{pK}_3 = \frac{1}{2}(7,2 + 12,3) = \mathbf{9,7}$

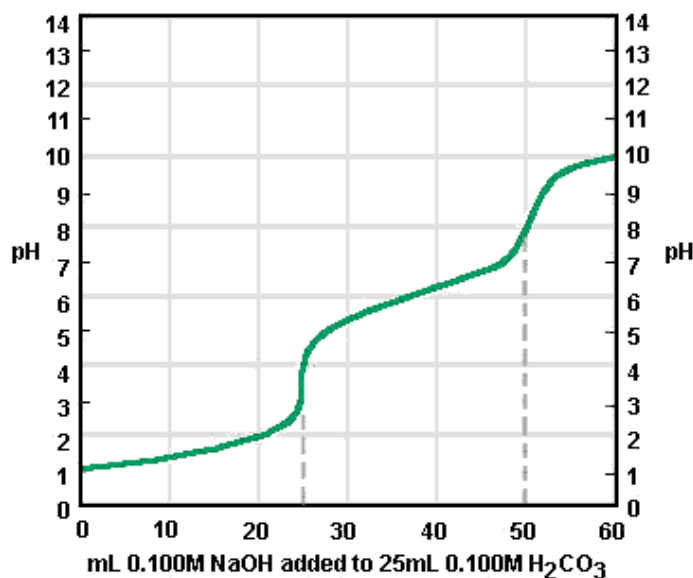
3º P.E.) $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_w + \frac{1}{2}\text{pK}_3 - \frac{1}{2}\text{pC} = 7,0 + \frac{1}{2}(12,3) - \frac{1}{2}(1,6^2) = \mathbf{12,3}$

Um exemplo de um ácido poliprótico é H_2CO_3 , que se neutraliza em duas etapas:

² 50 mL de H_3PO_4 0,1 mols/L neutralizar-se-á por completo com 150 mL de NaOH 0,1 mols/L, gerando um volume final de $50+150=200$ mL $\Rightarrow [\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{final}} = 0,1/4 = 0,025 \Rightarrow -\log(0,025) = 1,6$

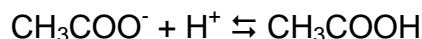


A curva de titulação para essas duas reações é mostrada abaixo, com dois pontos de equivalência:

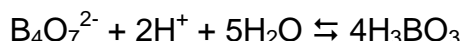


Titulação de ânions de ácidos fracos com ácido forte:

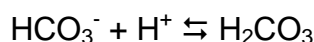
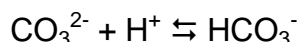
Ânions de ácidos fracos podem ser titulados por ácidos fortes. Por exemplo, o íon acetato sofre a seguinte reação de neutralização:



o íon borato:



o íon carbonato sofre neutralização em duas etapas:



Exemplo: Calcular o pH nos dois pontos de equivalência na titulação do carbonato com HCl 0,200 mols/L. (Dado: $K_1 = 4,3 \times 10^{-7}$; $K_2 = 4,8 \times 10^{-11}$)

Para o primeiro ponto de equivalência usamos:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_1 + \frac{1}{2}\text{p}K_2 = \frac{1}{2}(6,38 + 10,32) = \mathbf{8,3}$$

Para o segundo ponto de equivalência levamos em conta que, nesse momento, $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ e que a concentração do ácido foi reduzida pela metade (0,100 mols/L) devido à diluição. Assim, temos:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,1} = 4,3 \times 10^{-7} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{4,3 \times 10^{-8}} = 2,07 \times 10^{-4} \Rightarrow \mathbf{pH = 3,7}$$

Um caso interessante de titulação de carbonatos aparece quando se tem uma mistura de NaOH/Na₂CO₃/NaHCO₃. Uma solução preparada dissolvendo-se NaOH e/ou Na₂CO₃ e/ou NaHCO₃ só pode conter uma quantidade de dois dos três componentes, já que uma reação de neutralização ocorre entre NaOH e NaHCO₃. A composição da amostra pode ser determinada a partir dos volumes relativos de solução padrão ácida gastos para titular volumes iguais de amostra na presença de:

- a) um indicador com intervalo de transição entre pH 8-10 como, por exemplo, fenolftaleína;
- b) um indicador com intervalo de transição entre pH 3,5-4,5 como, por exemplo, alaranjado de metila.

A relação de volumes na análise de misturas de NaOH/Na₂CO₃/NaHCO₃ é mostrada na tabela abaixo:

| componentes da amostra | relação entre V_a e V_f^* |
|--|--|
| NaOH | $V_a = V_f$ |
| Na ₂ CO ₃ | $V_a = 2V_f$ |
| NaHCO ₃ | $V_a > V_f = 0$ |
| NaOH + Na ₂ CO ₃ | $V_a < 2V_f$ |
| Na ₂ CO ₃ + NaHCO ₃ | $V_a > 2V_f$ |

* V_a e V_f são os volumes de ácido padrão gastos na presença de alaranjado de metila e fenolftaleína, respectivamente.

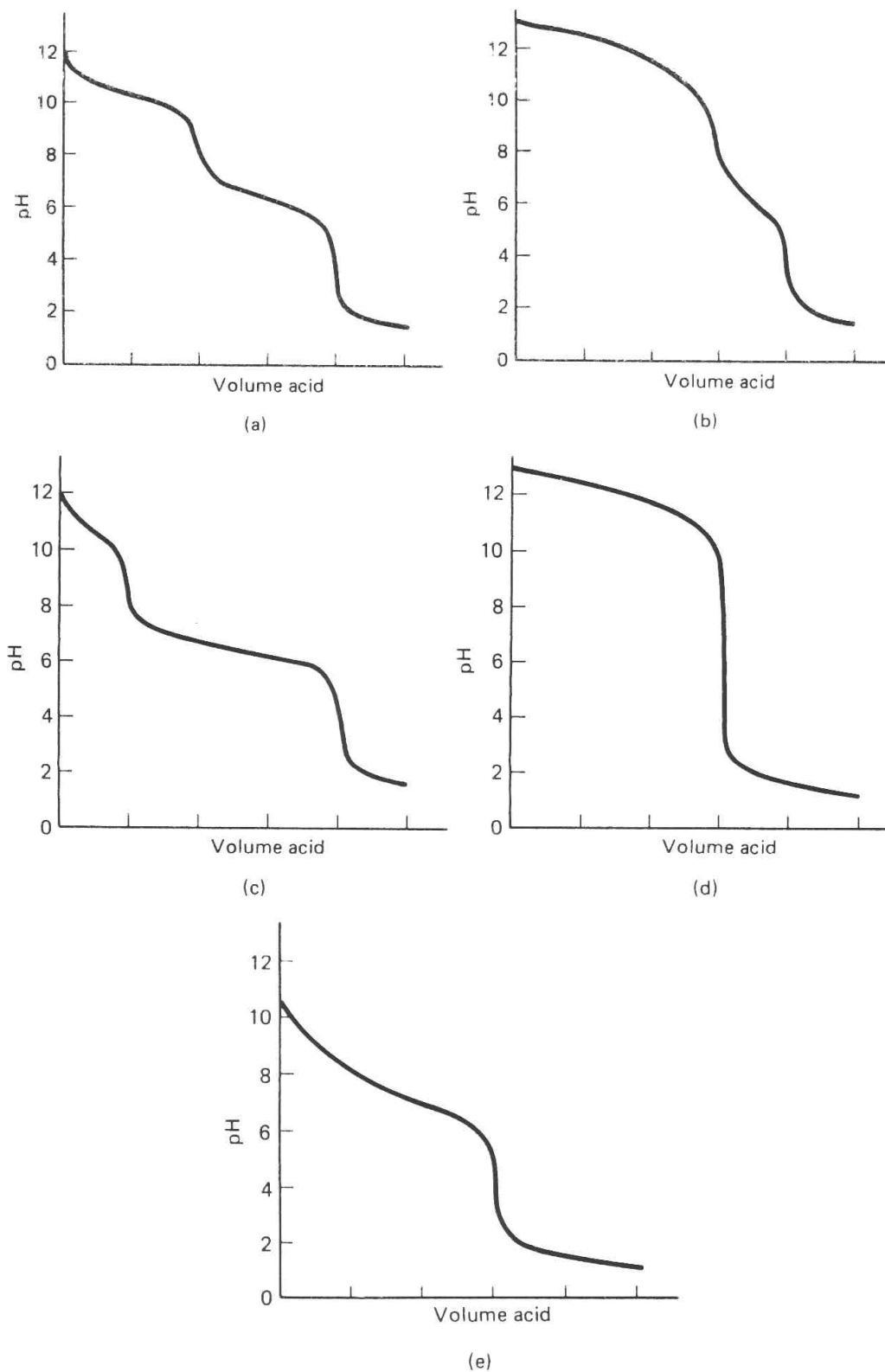


Fig. 1: Curvas de titulação de amostras contendo $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$: (a) Na_2CO_3 ; (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$; (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$; (d) NaOH ; (e) NaHCO_3 .

Lista de exercícios - volumetria ácido-base

- 1) Qual é a molaridade de uma solução de NaOH da qual 50,00 mL requer 42,19 mL de HCl 0,1184 mols/L para total neutralização?
- 2) O volume de titulante consumido numa padronização ou numa titulação deve estar entre 35 a 45 mL, de forma a minimizar os erros de leitura de volume (numa bureta de 50 mL). Quantos gramas de substância devem ser tomados:
 - a) ao padronizar uma solução supostamente 0,1 mols/L de NaOH com biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, MM = 204,223 g/mol)?
 - b) ao titular uma amostra contendo 40% de biftalato de potássio com NaOH 0,1000 mols/L?
- 3) Uma amostra pesando 0,3344 g, contendo NaHCO_3 , é dissolvida em água e titulada com 38,14 mL de uma solução de HCl. Na padronização do HCl, 37,83 mL do ácido foram consumidos para titular 0,2001 g de Na_2CO_3 até a viragem do alaranjado de metila. Calcule a percentagem de NaHCO_3 na amostra.
- 4) No método de Kjeldahl para a determinação de nitrogênio a amostra é tratada com H_2SO_4 concentrado, na presença de um catalisador, para converter o nitrogênio a NH_4^+ (digestão). A solução é tornada fortemente alcalina para converter o íon NH_4^+ a NH_3 , que é então destilada numa solução contendo um excesso conhecido de um ácido padronizado. O excesso de ácido não reagido é titulado com uma solução padronizada de uma base. A partir dos seguintes dados calcule a percentagem de nitrogênio em um fertilizante: 0,5874 g de amostra, 50,00 mL de HCl 0,1000 mols/L e 22,36 mL de NaOH 0,1064 mols/L.
- 5) Qual é a percentagem de erro determinado nas seguintes titulações quando se usa alaranjado de metila como indicador, considerando o ponto final fixo em pH 4,00 (Dado: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$):
 - a) 50,00 mL de HCl 0,1000 mols/L titulados com NaOH 0,1000 mols/L.
 - b) 50,00 mL de CH_3COOH 0,1000 mols/L titulados com NaOH 0,1000 mols/L.
- 6) Assinale (V) para verdadeiro e (F) para falso:
 - () Se a substância padrão usada na padronização de uma solução de HCl contém impurezas que são inertes com respeito ao HCl, a molaridade encontrada do HCl será menor do que o valor real.
 - () Se o Na_2CO_3 usado na padronização do HCl contém NaHCO_3 , a molaridade encontrada do HCl será maior do que o valor real.
 - () Na padronização do NaOH com uma solução padrão de HCl, se o volume de NaOH pipetado for o dobro do descrito no procedimento, a molaridade encontrada para o NaOH será o dobro do valor real.
 - () Sejam V e v os volumes da solução padrão A consumidos na padronização da solução B e na titulação do branco, respectivamente. Se por distração o volume V é usado, ao invés de V-v, no cálculo da molaridade da solução B, a molaridade M_B será maior do que o valor real.

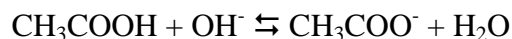
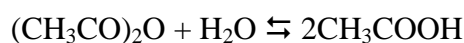
- 7) Uma amostra de um ácido aromático 100,0% puro, pesando 0,4884 g, que contém apenas C, H e O, é titulada potenciométricamente com NaOH 0,1000 mols/L com auxílio de um pHâmetro. Da curva de titulação se conclui que o ácido é monoprotico e que o ponto de equivalência ocorre com a adição de 40,00 mL de base. Com a adição de 20,00 mL de base, o pH estava em 4,18. Calcule a constante de dissociação K_a e a massa molar do ácido e escreva uma possível fórmula para o ácido.
- 8) 50,00 mL de uma solução 0,1000 mols/L em NH_3 ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) é titulada com HCl 0,1000 mols/L. Qual será o erro da titulação se usarmos como indicador:
 a) fenolftaleína (mudança de coloração em pH 8,0)
 b) alaranjado de metila (mudança de coloração em pH 4,0)
 Que conclusão pode ser tomada sobre a adequabilidade desses indicadores na titulação de amônia (base fraca) com ácido clorídrico (ácido forte)?
- 9) Uma amostra, pesando 2,8750 g, contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 e outros materiais inertes foi dissolvida em água e diluída para 250,0 mL (solução A). Uma alíquota de 25,00 mL da solução A foi alcalinizada a ponto de converter todo NH_4^+ a NH_3 , que foi, por sua vez, destilado na presença de um excesso desconhecido de ácido bórico ($\text{HBO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{BO}_2^-$). Os íons BO_2^- produzidos foram titulados com 30,00 mL de HCl 0,1000 mols/L (modificação de Winkler do método de Kjeldahl). Outra alíquota de 25,00 mL da solução A foi tratada com liga de Devarda para reduzir o NO_3^- a NH_3 :
- $$3\text{NO}_3^- + 8\text{Al} + 5\text{OH}^- + 18\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 3\text{NH}_3\uparrow + 8[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$$
- O NH_3 total (proveniente do NH_4^+ e do NO_3^-) foi destilado sob ácido bórico e 40,00 mL do HCl padrão foi consumido para titular os íons BO_2^- . Calcule a percentagem de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 na amostra.
- 10) Cada uma das seguintes soluções contém um ou mais das seguintes substâncias: NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 . Os volumes de HCl 0,1000 mols/L gastos na titulação de 25,00 mL de cada uma das cinco soluções até atingir o ponto final do alaranjado de metila e da fenolftaleína são dados na tabela abaixo. Que composto(s) e em que quantidade, em miligramas, está(ão) contido(s) em cada uma das cinco soluções?

| amostra | V_{HCl} (mL) | |
|---------|--------------------------------|-------------------------|
| | alaranjado de metila (V_a) | fenolftaleína (V_f) |
| a | 30,03 | 22,50 |
| b | 42,16 | 21,08 |
| c | 18,17 | 0,00 |
| d | 38,76 | 14,71 |
| e | 32,13 | 32,13 |

- 11) Uma amostra pesando 0,5027 g e contendo Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 e outros materiais inertes é titulada com 16,16 mL de HCl 0,1044 mols/L na presença de fenolftaleína como indicador. Após a solução ter ficado incolor, alaranjado de metila foi adicionado à

solução e 28,31 mL a mais de ácido foi consumido até que o indicador mudasse de cor. Calcule a percentagem de Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 e materiais inertes na amostra.

- 12) Você recebe um frasco de P_2O_5 P.A. que o cliente supõe estar contaminado com H_3PO_4 , já que o mesmo foi estocado não lacrado em ambiente úmido ($\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$). Você pesa 0,3035 g do material, dissolve em água e titula com NaOH 0,2000 mols/L, gastando 42,00 mL da base para virar a fenolftaleína. Calcule a composição percentual da amostra supondo que ela só contenha P_2O_5 e H_3PO_4 .
- 13) Uma amostra de álcool etílico pesando 0,2208 g foi tratada com um excesso de anidrido acético. A solução resultante foi aquecida após a adição de água e titulada com 36,76 mL de solução etanólica de NaOH 0,5000 mols/L. A prova em branco consumiu 45,54 mL de base. Calcule o conteúdo percentual (m/m) de etanol na amostra.



- 14) Um ácido orgânico de massa molar 170 g/mol contém apenas C, H e O. 0,3657 g desse ácido são titulados com 43,21 mL de NaOH 0,1000 mols/L na presença de fenolftaleína como indicador. Calcule:
- o equivalente-grama do ácido;
 - o número de grupos ácidos tituláveis em cada molécula do ácido.

Respostas:

- | | | |
|---|---|---|
| 1) 0,9990 eq/L | 8) a) -5,3% b) +0,2% | e) 155,9 mg Na_2CO_3 |
| 2) a) 0,71 a 0,92 g; b) 1,8 a 2,3 g | Logo, alaranjado de metila é o indicador mais adequa- do para essa titulação. | f) 78,5 mg NaHCO_3 |
| 3) 95,6% | 9) 45,96% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 27,84% de NH_4NO_3 | g) 128,5 mg NaOH |
| 4) 6,25% | 10) a) 79,8 mg Na_2CO_3 | 11) 55,02% Na_3PO_4 e 35,82% Na_2HPO_4 |
| 5) a) -0,2%; b) -84,7% | b) 59,9 mg NaOH ; | 12) 93,50% P_2O_5 e 6,50% H_3PO_4 |
| 6) FVfV | c) 223,4 mg Na_2CO_3 | 13) 91,6% |
| 7) $K_a = 6,6 \times 10^{-5}$; $\text{MM} = 122,1$ g/mol; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | d) 152,6 mg NaHCO_3 | 14) a) 84,6 g/eqg; b) 2 |

Volumetria de Óxi-Redução

Introdução:

A concentração de um íon em solução afeta a tendência relativa do íon de se oxidar ou de se reduzir. O potencial do eletrodo é uma medida dessa tendência relativa, logo é função da concentração do íon em solução. A relação quantitativa entre a concentração de substâncias em solução e o potencial do eletrodo da semi-célula é dada pela equação de Nernst. Dada a seguinte semi-reação geral:



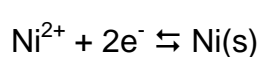
a equação de Nernst é dada por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} E = \text{potencial do eletrodo da semi-célula} \\ E^0 = \text{potencial padrão da semi-reação em relação ao eletrodo} \\ \quad \text{padrão de hidrogênio} \\ R = \text{constante universal dos gases} \\ T = \text{temperatura em Kelvin} \\ F = \text{constante de Faraday} \end{array} \right.$

Obs.: as concentrações são tomadas como estimativas aceitáveis das atividades dos íons em solução.

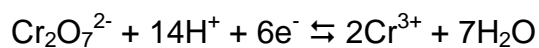
Exemplos:



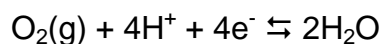
$$E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]}$$



$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$



$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

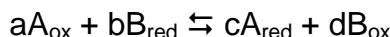


$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}$$

A voltagem de uma célula galvânica corresponde à diferença entre os dois potenciais de eletrodo das semi-células:

$$ddp = \Delta E = E_C - E_A$$

onde E_C é o potencial catódico e E_A é o potencial anódico. Se os potenciais das duas semi-células são iguais, não existe nenhuma força dirigindo as reações no sentido da oxidação ou da redução. Não ocorre, portanto, reação e dizemos que o sistema está em equilíbrio. Por exemplo, para a reação redox genérica:



No equilíbrio $E_A = E_B$, isso implica que:

$$E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{red}}]^c}{[A_{\text{ox}}]^a} = E_B^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B_{\text{red}}]^b}{[B_{\text{ox}}]^d} \Rightarrow E_A^0 - E_B^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{red}}]^c [B_{\text{ox}}]^d}{[A_{\text{ox}}]^a [B_{\text{red}}]^b}$$

$$\therefore E_A^0 - E_B^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}} \quad \text{ou} \quad \ln K_{\text{eq}} = \frac{nF\Delta E^0}{RT}$$

A equação acima estabelece a relação entre o potencial padrão da reação, ΔE^0 , e a constante de equilíbrio, K_{eq} .

Obs.: n deve ser normalizado para as duas semi-reações.

Suponhamos que A_{ox} esteja sendo titulado com B_{red} . No ponto de equivalência $[A_{\text{ox}}] = [B_{\text{red}}]$. Se $a=b$ e $c=d$, pode ser demonstrado que o potencial no ponto de equivalência pode ser calculado de:

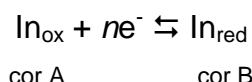
$$E_{\text{PE}} = \frac{bE_A^0 + aE_B^0}{a + b}$$

É claro que esta equação não é válida para qualquer sistema redox. Somente aqueles que satisfazem a condição de que $a=b$ e $c=d$ e onde não haja participação do íon H^+ .

A equação acima permite calcular o potencial de eletrodo no ponto de equivalência. Antes desse ponto o potencial pode ser calculado usando a equação de Nernst para a semi-reação do analito, e, após o ponto de equivalência, usando a equação de Nernst para o titulante.

Indicadores redox não-específicos:

O indicador age como um segundo oxidante ou redutor na solução e deve, necessariamente, ser mais fraco do que o analito para assegurar que ele reaja menos com o titulante do que o primeiro.



$$E = E_{\text{In}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

assumimos que: $\begin{cases} [\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}] > 10 \Rightarrow \text{a solução adquire a cor A} \\ [\text{In}_{\text{red}}]/[\text{In}_{\text{ox}}] > 10 \Rightarrow \text{a solução adquire a cor B} \end{cases}$

O intervalo de potencial de eletrodo no qual o indicador muda de cor é, portanto, dado por:

$$\Delta E = E_{\text{corA}} - E_{\text{corB}} = \left(E_{\text{In}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{10} \right) - \left(E_{\text{In}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{10}{1} \right)$$

Considerando a temperatura de 298 K (25°C), aplicando os valores de $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $F = 96.485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ e convertendo o logaritmo natural para a base 10, ficamos com:

$$\Delta E = \left(E_{\text{in}}^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{10} \right) - \left(E_{\text{in}}^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{10}{1} \right)$$

$$\therefore \Delta E = \left(E_{\text{in}}^0 + \frac{0,05916}{n} \right) - \left(E_{\text{in}}^0 - \frac{0,05916}{n} \right) = \frac{2 \times 0,05916}{n}$$

- $p/n=1 \rightarrow \Delta E = 0,118 \text{ V}$
 - $p/n=2 \rightarrow \Delta E = 0,0592 \text{ V}$
- } mudança mínima no potencial de eletrodo que cause uma mudança de cor do indicador suficiente para uma exata visualização do ponto final.

Indicadores redox específicos:

O funcionamento de um indicador específico depende da concentração de um analito ou titulante em particular na solução, ao invés do potencial de eletrodo.

Exemplos:

1. Amido: forma um complexo azul com iodo, mas não com iodeto. Pode ser usado na titulação direta, com iodo como titulante ou em titulações de deslocamento, onde o analito é trocado pelo iodo. Não é muito estável em solução, sendo degradado por microrganismos gerando glicose, um agente redutor e, portanto, uma fonte de erro apreciável em titulações redox.
2. Permanganato: quando usado como titulante numa solução fortemente ácida, produz uma coloração púrpura com apenas uma gota de excesso, indicando o ponto final. Prescinde, portanto, de indicador.

MnO_4^- : púrpura intenso

Mn^{2+} (produto da reação): rosa pálido (praticamente incolor)

Pré-tratamento da amostra:

É muito comum o analito encontrar-se na amostra em dois estados de oxidação diferentes. Neste caso, se quer-se determinar o analito total, é necessário fazer-se uma pré-redução ou uma pré-oxidação da amostra. Entretanto, o excesso de agente redutor ou oxidante deve ser eliminado primeiro para não reagir com o titulante.

Agentes redutores:

- Na_2SO_3 : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Na}^+ \\ \text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow \end{array} \right.$
 - NaN_3 : $\left\{ \begin{array}{l} \text{NaN}_3 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HN}_3 + \text{Na}^+ \\ 3\text{HN}_3 \xrightarrow{\Delta} 4\text{N}_2 \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow \end{array} \right.$
 - Redutor de Jones: $\text{Zn(s)} + x\text{HgCl}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ZnCl}_2 + \text{Zn(Hg)}_x(\text{s})$ (amálgama de zinco)
- $$\text{A}_{\text{ox}} + \text{Zn(Hg)}_x(\text{s}) \xrightarrow{\text{HCl}} \text{A}_{\text{red}} + \text{Zn}^{2+} + \text{Hg(l)}$$

- Redutor de Walden: $A_{ox} + Ag(s) \rightarrow A_{red} + AgCl(s)^3$

Agentes oxidantes:

- $K_2S_2O_8$:
$$\begin{cases} S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} & E^0 = 2,01 \text{ V} \\ 2 S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} 4SO_4^{2-} + O_2\uparrow + 4H^+ \end{cases}$$
- H_2O_2 : $2H_2O_2 \xrightarrow{\Delta} 2H_2O + O_2\uparrow$
- $HClO_4$: só é usado em último caso, pois pode resultar em explosões violentas se não manipulado apropriadamente. Só tem poder oxidante se concentrado e à quente.

Casos particulares das titulações redox:

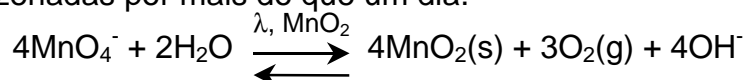
1. Permanganimetria:

Titulações usando o íon permanganato são permitidas em duas faixas de pH:

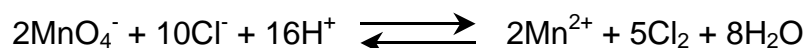
- $pH < 2$: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ $E^0 = 1,51 \text{ V}$
- $5 < pH < 9$: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$ $E^0 = 1,68 \text{ V}$

↪ A maioria dos analitos são titulados melhor em $pH < 2$.

↪ O íon permanganato é instável em solução aquosa, não podendo suas soluções serem armazenadas por mais do que um dia.



↪ O ácido sulfúrico é o mais adequado para acidificar a solução. Na presença de HCl acontece a seguinte reação:

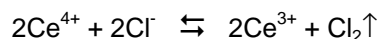


2. Cerimetria:

Vantagens:

- ↪ As soluções de sulfato de cério (IV) são estáveis por longos períodos;
- ↪ Pode ser usado na presença de HCl;

Obs.: mas não à quente, quando acontece a seguinte reação:



- ↪ A solução de Ce^{4+} não é colorida, permitindo uma leitura mais nítida na bureta;
- ↪ A mudança de valência é simples ($Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$);

Obs.: no caso do permanganato, o número de produtos de reação diferentes depende das condições experimentais.

↪ O íon Ce^{3+} é incolor;

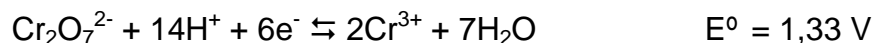
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $E^0 = 0,80 \text{ V}$ Redutor fraco
 $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $E^0 = 0,22 \text{ V}$ Na presença de HCl: redutor mais forte

- ↪ Pode ser empregado na maioria das titulações em que o permanganato é empregado e mais algumas.

Desvantagens:

- ↪ Alto custo, em média cinco vezes mais caro do que os outros agentes oxidantes.

3. Dicromatometria:



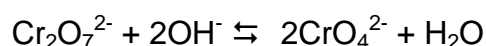
Vantagens:

- ↪ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tem uma estabilidade excepcional em soluções ácidas;
- ↪ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é um padrão primário;
- ↪ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dissolve-se facilmente em água ou ácidos diluídos;
- ↪ Nenhuma precaução especial precisa ser observada na estocagem de soluções;
- ↪ Baixo custo.

Desvantagem:

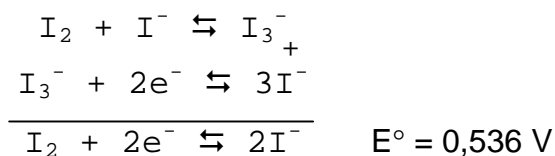
- ↪ Não é um oxidante tão forte quanto MnO_4^- ou Ce^{4+} e reage mais lentamente com os agentes redutores.

☞ Obs.: deve ser usado sempre em solução ácida, devido à reação que ocorre em meio alcalino:



4. Iodometria e Iodimetria:

- Iodometria: titulação indireta do iodo liberado numa reação química.
- Iodimetria: titulação direta com solução padrão de iodo.



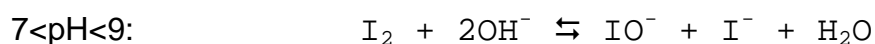
Vantagens:

- ↪ Reage rapidamente com diversos agentes redutores fortes;
- ↪ Existe um indicador excelente disponível: o amido.

Desvantagens:

- ↪ Não reage completamente com redutores fracos;
- ↪ É instável em solução.

☞ Obs.: também deve ser usado em soluções acidificadas:



Principais fontes de erro:

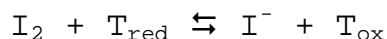
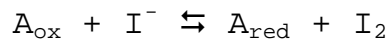
- ↪ Perda de iodo por volatilização;
- ↪ Oxidação do iodeto pelo O₂ atmosférico: $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Outros agentes oxidantes utilizados:

- ↪ KIO₃, KBrO₃, etc.

Agentes redutores:

Redutores são raramente utilizados como titulantes porque são facilmente oxidados pelo O₂ atmosférico (são menos estáveis em solução). Em algumas aplicações são usados o Fe²⁺ (mais usado para determinar o excesso de MnO₄⁻, Ce⁴⁺ ou Cr₂O₇²⁻) e o I⁻, muito utilizado, aliás, em titulações iodométricas.

**Padrões primários:**

- ↪ Padrões primários redutores: As₂O₃ e Na₂C₂O₄;
- ↪ Padrões primários oxidantes: (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (hexanitratocerato de amônio) e K₂Cr₂O₇

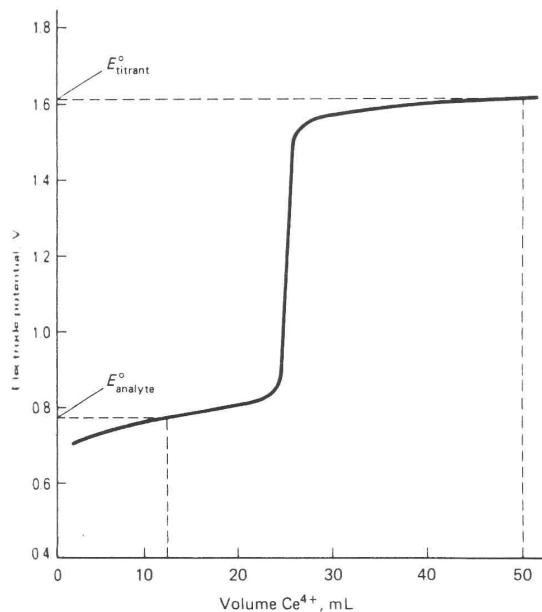


Fig. 1: Curva de titulação de 25,0 mL de Fe^{2+} 0,100 mols/L com Ce^{4+} 0,100 mols/L.

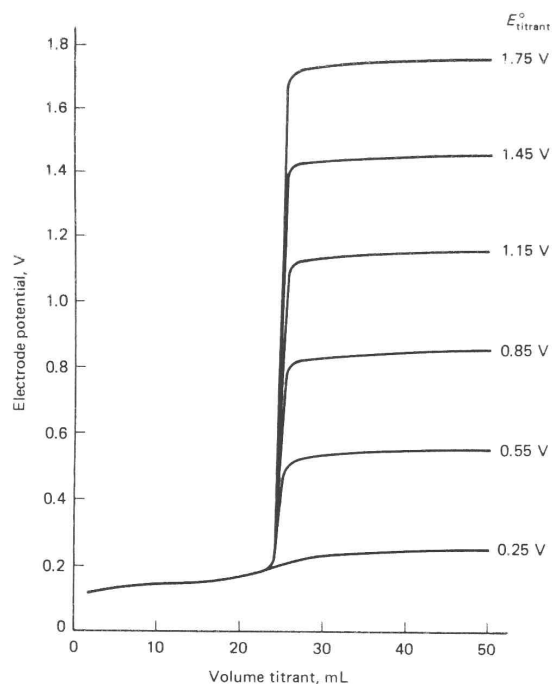


Fig. 2: Curva de titulação de 25,0 mL de Sn^{2+} 0,100 mols/L com diferentes titulantes hipotéticos. ($E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V}$)

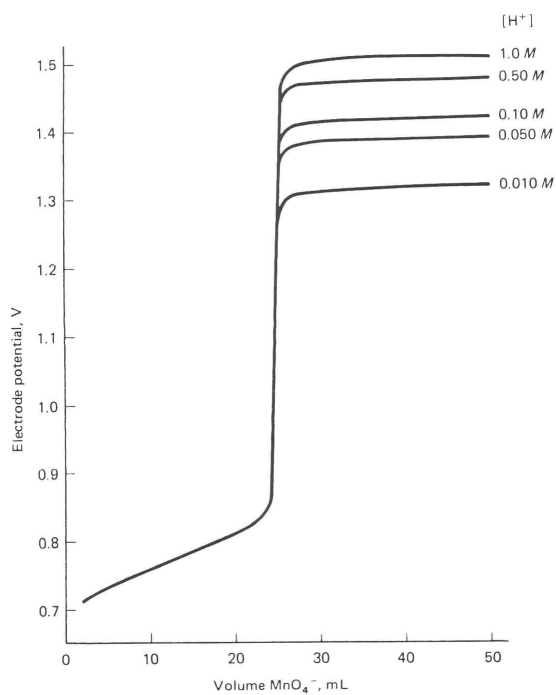


Fig. 3: Curvas de titulação de 25,0 mL de Fe^{2+} 0,100 mols/L com MnO_4^- 0,0200 mols/L em diferentes concentrações hidrogeniônicas.

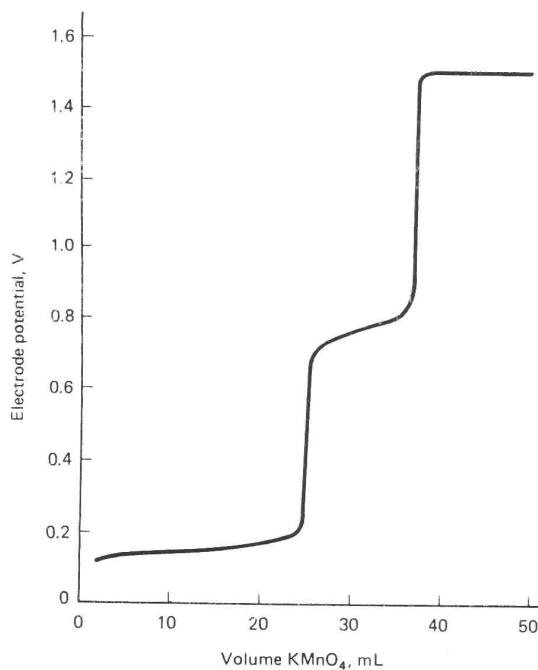
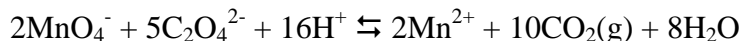


Fig. 4: Curva de titulação de 25,0 mL de uma solução contendo Sn^{2+} 0,100 mols/L e Fe^{2+} 0,100 mols/L com MnO_4^- 0,0400 mols/L em pH 1,0 (constante).

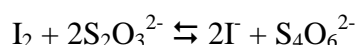
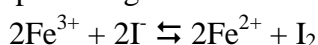
Lista de exercícios - volumetria de oxi-redução

- 1) Exatamente 600,0 mg de oxalato de sódio P.A., $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, foi dissolvido em ácido e titulado com uma solução de permanganato de potássio, de acordo com a reação:

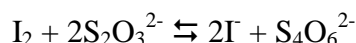
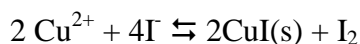


O ponto final foi atingido com a adição de 34,00 mL de titulante. Calcule a molaridade do KMnO_4 .

- 2) Uma amostra de minério de ferro, pesando 750,0 mg, foi dissolvida em ácido e tratada para oxidar todo o ferro ao íon férrico. Após eliminar todo o excesso de agente oxidante, um excesso de KI foi adicionado. O I_2 liberado requereu 18,50 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,07500 mols/L para titulação. Qual é a percentagem de ferro na amostra?



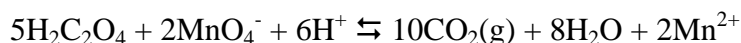
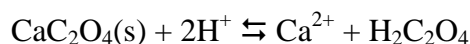
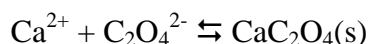
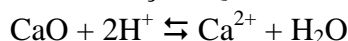
- 3) As soluções de tiosulfato de sódio são padronizadas pesando-se e dissolvendo-se 250,0 mg de cobre metálico puro. Se a solução de cobre é tratada com excesso de KI e o iodo liberado requer 44,90 mL do titulante tiosulfato para atingir o ponto final, qual é a molaridade do tiosulfato de sódio?



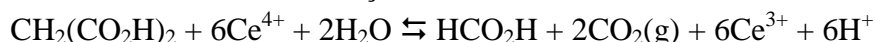
- 4) Uma alíquota de 25,0 mL de Fe^{2+} 0,112 mols/L é titulada com KMnO_4 0,0258 mols/L. Assumindo que a concentração hidrogeniônica seja de 1,0 mol/L durante toda a titulação, calcule o potencial de eletrodo da solução após a adição de 10,0 mL de titulante, no ponto de equivalência, e após a adição de 40,0 mL de titulante. (Dados: $E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 = 0,771\text{ V}$; $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^0 = 1,51\text{ V}$; $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$).

- 5) Uma amostra de minério de ferro, pesando 800 mg, foi tratada com ácido nítrico, levada à ebulição até a secura, e redissolvida em ácido clorídrico diluído. Após filtração para remover qualquer traço de sílica não dissolvida, o líquido foi passado através de uma coluna contendo o redutor de Walden. O líquido coletado foi titulado com KMnO_4 0,0210 mols/L, onde foram gastos 12,6 mL do titulante para atingir o ponto final. Calcule a percentagem de Fe_2O_3 no minério.

- 6) Uma amostra de calcário, pesando 400 mg, foi dissolvida em ácido e tratada com excesso de oxalato de sódio. A solução foi alcalinizada e o precipitado resultante de oxalato de cálcio foi filtrado, lavado, e redissolvido em ácido diluído. Esta solução consumiu 14,1 mL de KMnO_4 0,00865 mols/L na titulação. Qual é o conteúdo de cálcio desse calcário?

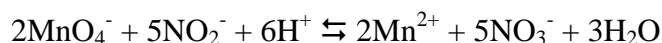


- 7) Uma alíquota de 20,0 mL de uma solução de ácido malônico foi tratada com 10,0 mL de Ce^{4+} 0,250 mols/L, resultando na reação:

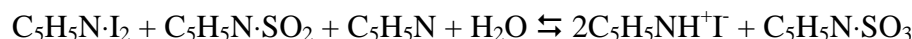


Após 10 minutos em banho-maria à 60°C, a solução foi resfriada e o excesso de Ce^{4+} foi titulado com Fe^{2+} 0,100 mols/L ($\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$), requerendo 14,4 mL para atingir o ponto final da ferroína. Calcule a molaridade do ácido malônico na amostra.

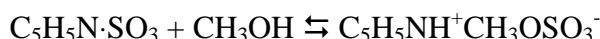
- 8) Uma porção de 50,00 mL de uma solução de Fe^{2+} 0,0500 mols/L é titulada com uma solução de Ce^{4+} 0,1000 mols/L. As duas soluções estão em H_2SO_4 1,0 mol/L. Calcule o erro da titulação se difenilaminosulfonato de sódio é usado como indicador (muda de cor em 0,85 V). (Dados: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,674$ V; $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,44$ V em H_2SO_4 1,0 mol/L).
- 9) Uma porção de 50,00 mL de uma solução A, contendo NaNO_2 e NaNO_3 , é acidificada e titulada com 40,00 mL de KMnO_4 0,0500 mols/L. Em outra porção de 50,00 mL da mesma solução, NO_2^- e NO_3^- são reduzidos a amônia, que é coletada e titulada com 40,00 mL de HCl 0,2500 mols/L. Quantos gramas de NaNO_2 e NaNO_3 existem em um litro de solução A?



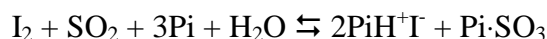
- 10) Em 1935 o químico alemão Karl Fisher descreveu um procedimento para determinar água por titulação direta com iodo. O método, ainda hoje muito usado, é amplamente empregado numa grande variedade de tipos de amostra. A amostra contendo água é dissolvida em metanol anidro e titulada com uma solução contendo iodo, dióxido de enxôfre e piridina dissolvidos em metanol. A titulação é baseada numa reação entre o iodo e o dióxido de enxôfre que só ocorre na presença de água:



A piridina atua tanto como um solvente de coordenação para o iodo e o dióxido de enxôfre quanto como um acceptor de prótons da água. Numa segunda etapa, a piridina trióxido de enxôfre formada reage com metanol, formando sulfato de metilpiridina:



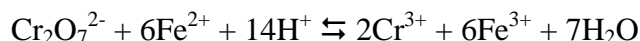
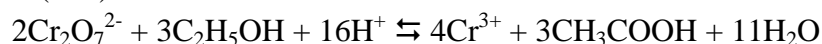
Uma versão simplificada das reações que ocorrem nesse método, útil para resolver cálculos estequiométricos de titulação, é a seguinte:



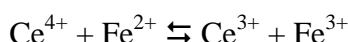
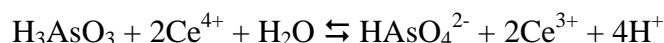
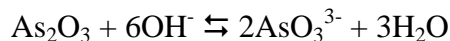
onde Pi é a piridina. Uma alíquota de 10,0 mL de um solvente fluorohidrocabônico, de densidade 1,50 g/mL, suspeito de estar contaminado com água, foi dissolvida em 50 mL de metanol anidro e titulada com a solução de Fisher, consumindo 22,4 mL do titulante para atingir o ponto final. Uma segunda alíquota, também de 10,0 mL, de uma outra solução, preparada dissolvendo-se 1,00 mL de água destilada em 500 mL de metanol anidro, consumiu 26,7 mL do mesmo titulante para atingir o ponto final. Calcule a percentagem de água no solvente fluorohidrocabônico.

- 11) Uma amostra, pesando 0,1074 g, da substância simples X é dissolvida em ácido produzindo íons X^{3+} , que são titulados a XO_4^{2-} com 30,00 mL de KMnO_4 0,02124 mols/L. Calcule a massa atômica do elemento X e identifique-o.
- 12) 5,00 mL de conhaque são diluídos em água até 500,0 mL (solução A). Uma alíquota de 10,00 mL da solução A é destilada e o etanol é coletado em 50,00 mL de uma solução ácida (H_2SO_4) de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01667 mols/L, onde é oxidado à ácido acético. O excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ não reagido é titulado com 16,24 mL de Fe^{2+} 0,1006 mols/L. Calcule a

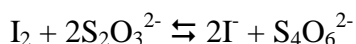
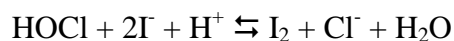
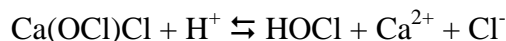
percentagem (m/v) de etanol na amostra.



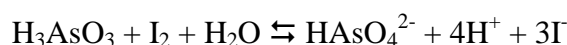
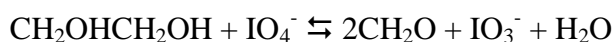
- 13) Um estudante deseja determinar a água de hidratação de uma amostra de alúmen férrico $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}]$. Para fazê-lo ele pesa 38,577 g da amostra, dissolve em 1 L de água, pipeta uma alíquota de 25,00 mL, reduz todo o Fe(III) para Fe(II) usando um agente redutor adequado, e transfere para um erlenmeyer. O titulante ele prepara pesando 3,9176 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dissolvendo em água e completando o volume num balão volumétrico para 1 L. Ele faz várias replicatas, chegando a um volume médio da titulação de 25,03 mL. Calcule o valor de y.
- 14) Um químico deseja determinar o grau de pureza de um lote de ferrocianeto de potássio, cujo rótulo diz estar trihidratado $\{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$. Ele pesa, então, 1,6801 g do sal como amostra, transfere para um erlenmeyer, dissolve em água e titula com uma solução de Ce(IV) em H_2SO_4 , gastando 39,63 mL. Esta mesma solução gastou na padronização 49,06 mL para titular 50,00 mL de uma solução contendo 4,848 g/L de As_2O_3 . Qual é o grau (percentagem) de pureza do ferrocianeto de potássio?



- 15) Uma amostra de pó de branquear, pesando 0,5674 g e contendo $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$, é dissolvida em água, a solução resultante é acidificada, KI em excesso é adicionado, e o iodo liberado é titulado com 36,26 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1052 mols/L. Calcule a percentagem de cloro ativo na amostra (%Cl).

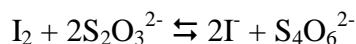
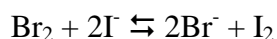


- 16) A determinação de etileno glicol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, com ácido periódico segue o seguinte procedimento: o etileno glicol é oxidado com um excesso conhecido de ácido periódico produzindo formaldeído e o íon iodato. O excesso de ácido periódico não reagido é reduzido à ácido iódico com um excesso conhecido de As(III), em solução levemente alcalina (pH 7-9). O excesso de As(III) não reagido é titulado com solução padrão de iodo. Calcule a concentração de etileno glicol, em mg/mL, numa solução A, com base nos seguintes dados experimentais: uma alíquota de 10,00 mL da solução A é diluída em água para 100,0 mL (solução B). A 10,00 mL da solução B são adicionados 10,00 mL de H_5IO_6 e 25,00 mL de solução de As(III). Os volumes consumidos da solução de iodo 0,05025 mols/L na bureta são os seguintes: 40,32 mL para titular a amostra e 20,32 mL para titular o branco.



- 17) Dez tabletes de aspirina (ácido acetilsalicílico, $\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3$), pesando juntos

6,255 g, são pulverizados. Uma amostra de 0,1251 g do pó resultante é brominada por tratamento com 20,00 mL de KBrO_3 0,0400 mols/L, que também contém 75 g/L de KBr . Após a brominação se completar, a solução é tratada com um excesso de iodeto de potássio e o iodo liberado é titulado com 14,12 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1039 mols/L. Quantos gramas de aspirina existem em cada tablete, na média?



Respostas:

- | | | |
|---------------------------------|---|----------------|
| 1) 0,05268 mols/L | 8) -0,11% | 14) 99,5% |
| 2) 10,34% | 9) 6,900 g/L de NaNO_2 e 8,499 g/L de NaNO_3 | 15) 11,92% |
| 3) 0,08764 mols/L | 10) 0,112% | 16) 62,4 mg/mL |
| 4) 0,767 V; 1,39 V e 1,51 V | 11) 101,1 g/mol (Ru) | 17) 0,5005 g |
| 5) 13,1% | 12) 38,77 g/mL | |
| 6) 3,06% | 13) 24 | |
| 7) $8,83 \times 10^{-3}$ mols/L | | |

Volumetria de Complexação

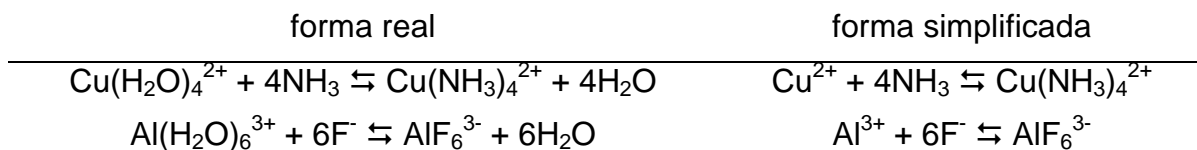
Tipos de ligantes:

- ↪ monodentado: contém um único átomo doador;
- ↪ bidentado: contém dois átomos doadores;
- ↪ tridentado: contém três átomos doadores;
- ↪ etc...

Reação de complexação:

Os íons dos metais podem aceitar pares de elétrons não compartilhados de qualquer molécula ou ânion. O número de pares de elétrons recebidos pelo metal representa o seu número de coordenação. O número de coordenação significa também o número máximo de ligantes monodentados que podem ser ligados ao metal.

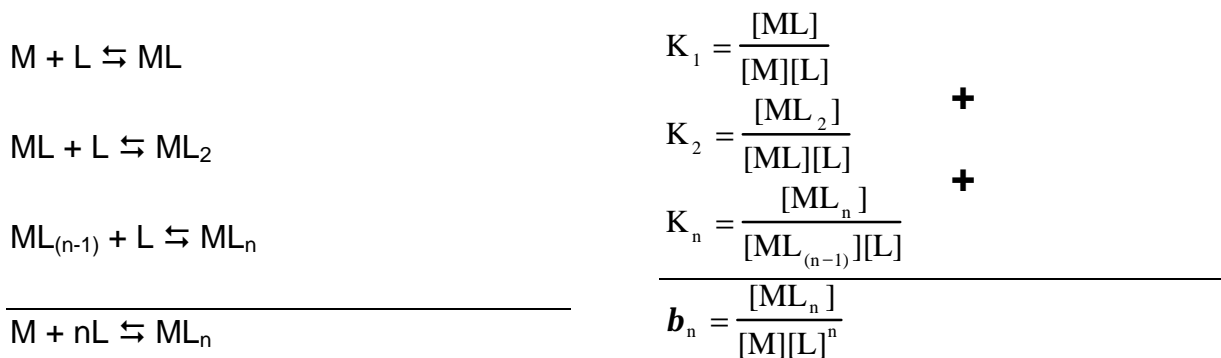
Não é possível ter em solução aquosa um íon metálico não coordenado: a água é um excelente ligante. As reações de complexação em solução aquosa são essencialmente reações de troca:



Complexos metálicos com ligantes polidentados são mais estáveis do que com os monodentados. Esse fenômeno é chamado de efeito quelato.

Estabilidade dos complexos:

Considerando um metal M e um ligante L:



onde $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n$.

Um complexo é chamado de lábil quando forma-se quantitativamente em questão de segundos. Quando a reação de formação do complexo é da ordem de horas ou até de dias o complexo é chamado de inerte.

Regras:

- ↪ Elementos representativos usualmente formam complexos lábeis.
- ↪ A maioria dos elementos da 1ª série de transição formam complexos lábeis, com exceção do Cr(III) e Co(III).
- ↪ Os elementos da 2ª e 3ª séries de transição formam complexos inertes.

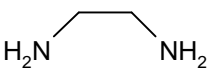
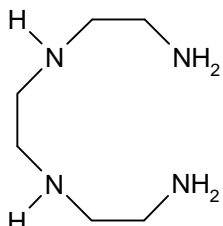
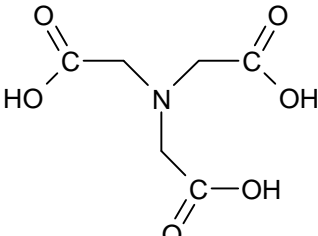
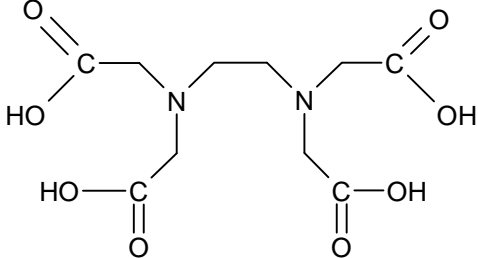
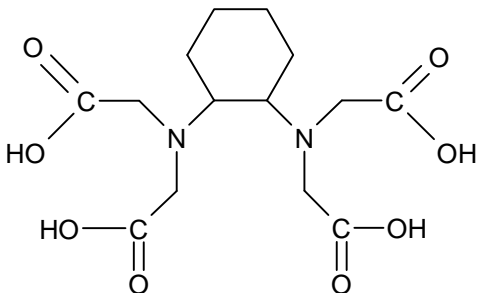
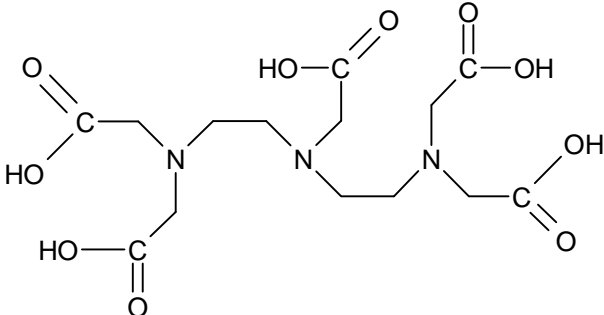
Ácidos duros e moles, bases duras e moles:

| | exemplos | características |
|--------------|--|---|
| ácidos duros | metais alcalinos, alcalino-terrosos e Al | estado de oxidação positivo elevado, tamanho pequeno e ausência de elétrons mais externos que sejam facilmente excitáveis. ligam-se preferencialmente às bases duras. |
| ácidos moles | Cu^{1+} , Ag^{1+} , Au^{1+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} | estado de oxidação baixo positivo ou zero, tamanho grande e muitos elétrons mais externos facilmente excitáveis. ligam-se preferencialmente às bases moles. |
| bases duras | átomos doadores N, O e F | o átomo doador tem baixa polarizabilidade e alta eletronegatividade. |
| bases moles | átomos doadores P, As, S, Se, Cl, Br e I | o átomo doador tem alta polarizabilidade e baixa eletronegatividade. |

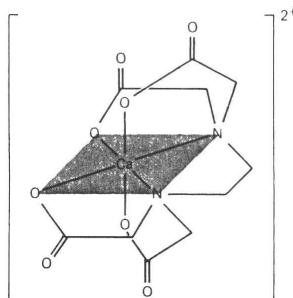
Alguns ligantes monodentados comuns:

| neutros | aniônicos |
|------------------------------------|---|
| H_2O | F^- , Cl^- , Br^- , I^- |
| NH_3 | SCN^- |
| RNH_2 (aminas alifáticas) | CN^- |
| | OH^- |
| | RCO_2^- (carboxilatos) |
| | S^{2-} |

Alguns ligantes comuns polidentados:

| tipo | estrutura | nome |
|--------------|--|---|
| bidentado |  | etilenodiamina (en) |
| tetradentado |  | trietilenotetramina (Trien) |
| |  | ácido nitrilotriacético (NTA) |
| hexadentado |  | ácido etilenodiamino-tetracético (EDTA) |
| |  | ácido ciclohexa-nodiaminotetracético (CDTA) |
| octadentado |  | ácido dietilenotri-aminopentacético (DTPA) |

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

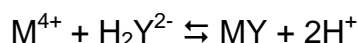
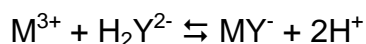
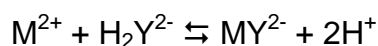


Características:

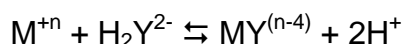
- ↪ Ação complexante poderosa;
- ↪ Possui seis átomos doadores → o nº de coordenação seis é o mais encontrado entre os metais;
- ↪ Forma anéis de cinco membros → não há tensão por quelação;
- ↪ Grande disponibilidade comercial a baixo preço;
- ↪ Complexa-se com numerosos cátions di, tri e tetravalentes.

Influência do pH:

O EDTA pode ser simbolizado por H_4Y , e seu sal dissódico por Na_2H_2Y . Assim, as reações de complexação com cátions di, tri e tetravalentes podem ser representadas por:



Genericamente:



Observa-se que em qualquer dos casos dois prótons (H^+) são liberados, donde se conclui que quanto menor é o pH menos estável é o complexo.

Tipos de titulação com EDTA:

- ↪ Titulação direta: a solução do analito é tamponada e titulada diretamente com solução padrão de EDTA.
- ↪ Titulação de retorno: adiciona-se um excesso de EDTA, tampona-se a solução e titula-se o excesso de EDTA com solução padrão de um íon metálico.
- ↪ Titulação de substituição: adiciona-se um excesso de EDTA complexado com magnésio: $M^{+n} + MgY^{2-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)} + Mg^{2+}$. Titula-se o Mg^{2+} liberado com solução padrão de EDTA.
- ↪ Titulação alcalimétrica: titula-se o H^+ liberado na reação entre o metal e o Na_2H_2Y com solução padrão de NaOH.

A seletividade do EDTA:

O EDTA é um agente complexante muito pouco seletivo. Dado uma solução que contenha dois cátions M e N complexáveis pelo EDTA, para que N não interfira na determinação de M é necessário que $K_M/K_N \geq 10^6$, para um erro de 0,1% sem a utilização de um indicador formador de complexo, onde K é a constante de estabilidade aparente dos complexos (obs.: aparente porque é uma função do meio, seu valor varia de acordo com o pH e com a presença de outros agentes complexantes). Com o uso de um indicador formador de complexo $K_M/K_N \geq 10^8$. Para melhorar a seletividade do EDTA pode-se (e deve-se) valer de:

- ↪ controle preciso do pH;
- ↪ uso de agentes mascaradores. Ex.: o íon cianeto (CN^-) forma complexos estáveis com Cd, Zn, Hg(II), Cu, Co, Ni, Ag e metais do grupo da Pt, mas não com os alcalinos terrosos, manganês e chumbo;
- ↪ uso de um indicador que forme um complexo com o metal rapidamente e reversivelmente;
- ↪ separações clássicas, como precipitação fracionada, extração por solvente, resinas trocadoras de íons, etc.

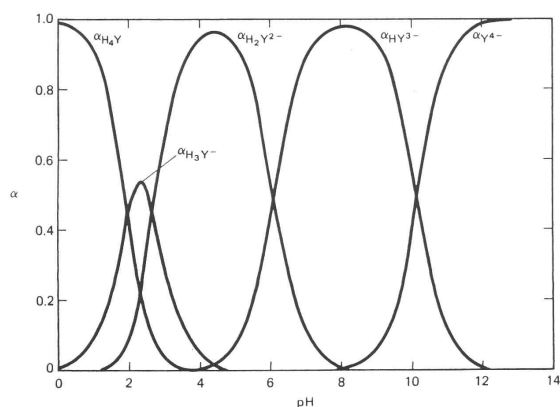


Fig. 1: Efeito do pH na composição de uma solução de EDTA.

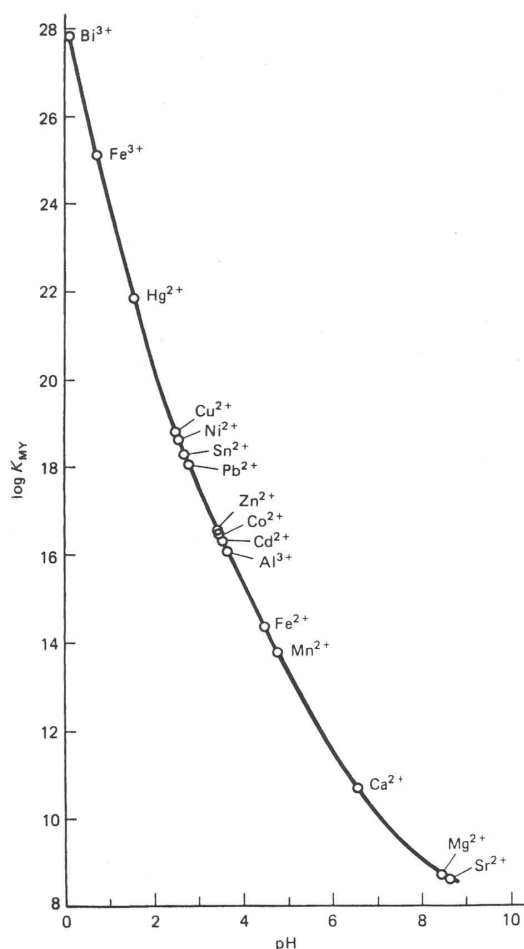
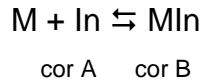


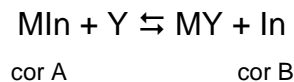
Fig. 2: pH mínimo necessário no qual a constante de formação do complexo é grande o suficiente para garantir uma titulação bem sucedida.

Teoria do indicador para reações de complexação

O indicador, quando adicionado a uma solução que será titulada, forma um complexo colorido com o metal:

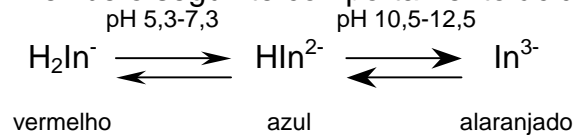


A solução contém agora M e MIn. Quando o titulante é adicionado, ele reage primeiro com o metal livre até que este acabe na solução. Somente então ele desloca o metal do indicador, alterando a cor da solução:



A reação acima indica o ponto final da titulação.

Muitos indicadores são afetados pelo pH, da mesma maneira que o EDTA. Assim, o negro de Eriocromo T exibe o seguinte comportamento ácido-base:



Constante aparente do indicador:

$$K_{in} = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

$$\therefore \log K_{in} = pM + \log \frac{[MIn]}{[In]}$$

INDICADORES COMUNS PARA TITULAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

| nome | estrutura | equilíbrios de pH |
|-----------------------|-----------|---|
| negro de eriocromo T | | $\text{H}_2\text{In}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2} = 6,3} \text{HIn}^{2-}$ <p>vermelho azul</p> $\text{HIn}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a3} = 11,6} \text{In}^{3-}$ <p>azul alaranjado</p> |
| calmagita | | $\text{H}_2\text{In}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2} = 8,1} \text{HIn}^{2-}$ <p>vermelho azul</p> $\text{HIn}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a3} = 12,4} \text{In}^{3-}$ <p>azul alaranjado</p> |
| arsenazo | | $\text{H}_2\text{In}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a3} = 8,33} \text{HIn}^{3-}$ $\text{HIn}^{3-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a4} = 11,76} \text{In}^{4-}$ $\text{H}_5\text{In}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2} = 2,32} \text{H}_4\text{In}^{2-}$ |
| alaranjado de xilenol | | $\text{H}_4\text{In}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a3} = 2,85} \text{H}_3\text{In}^{3-}$ <p>amarelo amarelo</p> $\text{H}_3\text{In}^{3-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a4} = 6,70} \text{H}_2\text{In}^{4-}$ <p>amarelo violeta</p> $\text{HIn}^{4-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a5} = 10,47} \text{HIn}^{5-}$ <p>violeta violeta</p> |
| murexida | | $\text{H}_4\text{In}^- \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a2} = 9,2} \text{H}_3\text{In}^{2-}$ <p>vermelho violeta</p> $\text{H}_3\text{In}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{pK}_{a3} = 10,9} \text{H}_2\text{In}^{3-}$ <p>violeta</p> |

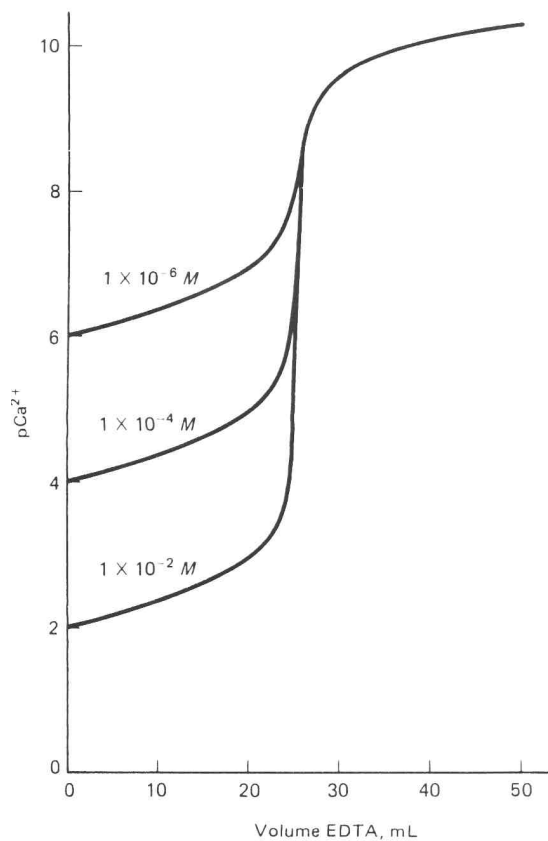


Fig. 3: Curvas de titulação de 25,0 mL de Ca^{2+} em diferentes concentrações com EDTA de igual concentração em pH 10,0.

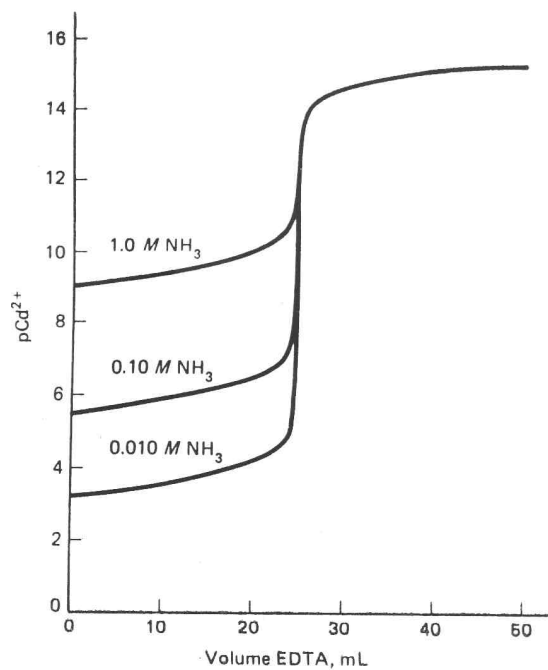


Fig. 5: Efeito da concentração de amônia na curva de titulação de 25,0 mL de Cd^{2+} 10^{-2} mols/L com EDTA 10^{-2} mols/L em pH 9,00.

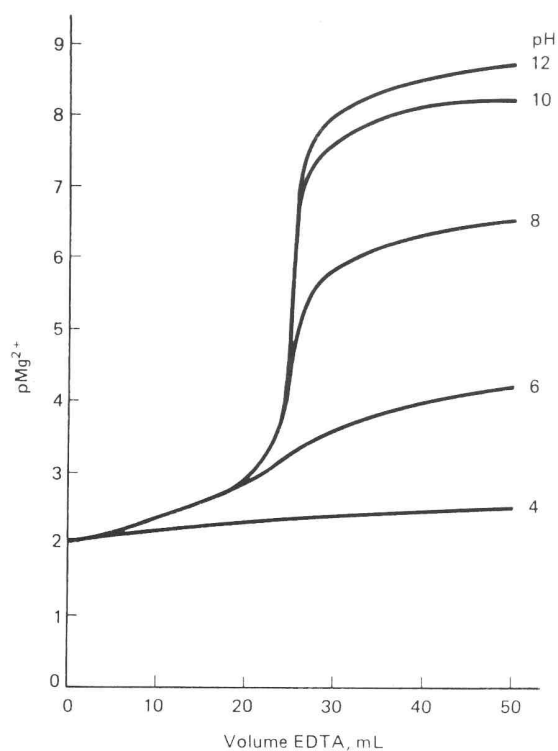


Fig. 4: Efeito do pH na curva de titulação de 25,0 mL de Mg^{2+} 0,0100 mols/L com EDTA 0,0100 mols/L.

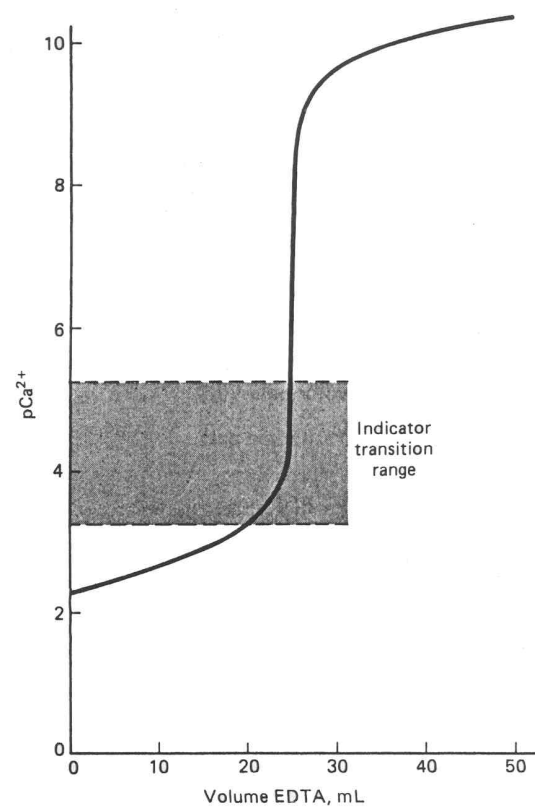


Fig. 6: Curvas de titulação de 25,0 mL de Ca^{2+} $5,00 \times 10^{-3}$ mols/L com EDTA $5,00 \times 10^{-3}$ mols/L em pH 10,0.

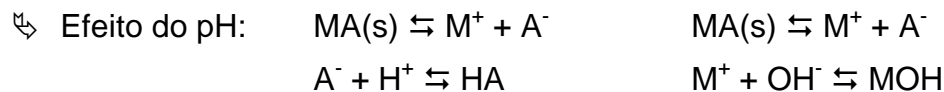
Volumetria de Precipitação

Introdução:

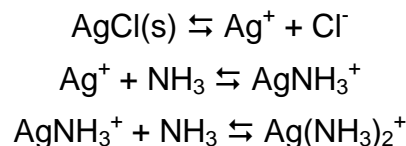
É o tipo mais antigo de titulação que existe, mas suas aplicações são muito limitadas porque as reações de precipitação não fornecem, geralmente, uma estequiometria e uma rapidez desejáveis. A co-precipitação do analito ou do titulante fazem, muito frequentemente, com que a reação não seja estequiométrica. Apenas os procedimentos usando o íon prata como titulante ou analito são ainda usados.

Algumas condições que alteram a solubilidade:

↪ Efeito do íon comum;

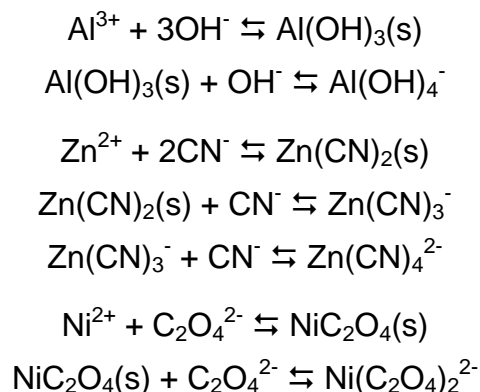


↪ Efeito da formação de íon complexo:



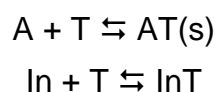
A constante de equilíbrio combinada das duas últimas reações é muito maior que 1, o que significa que o equilíbrio está altamente deslocado para a direita, deslocando, pelo princípio de Le Chatelier, também o 1º equilíbrio para a direita.

Também o ânion usado para precipitar o metal é capaz de complexá-lo:



O indicador:

É geralmente uma substância que reage seletivamente com o titulante formando uma substância colorida. O analito e o indicador são, portanto, competidores:



A constante de equilíbrio para a segunda reação deve ser bem menor do que a da primeira, mas também não pode ser muito pequena pois não permitiria a visualização do ponto final.

Titulações envolvendo o nitrato de prata:

- ↪ AgNO_3 é o titulante usado para determinar haletos e tiocianatos;
- ↪ É disponível na pureza de padrão primário, mas é caro;
- ↪ Se for usado um AgNO_3 recuperado, deve-se padronizá-lo com KCl;
- ↪ Deve-se tomar cuidado ao manusear soluções de prata pois, por ser um ótimo redutor, o íon prata pode reduzir proteínas da pele formando prata metálica, que só sai na troca de pele.

O Método de Mohr:

- Reação da titulação: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}(\text{s})$ branco
- Reação do indicador: $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ vermelho-alaranjado

A solubilidade molar do Ag_2CrO_4 é cinco vezes maior do que a do AgCl , por exemplo, logo o AgCl precipita primeiro.

O K_{ps} do AgCl é igual a $1,8 \times 10^{-10}$. No equilíbrio:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mols/L}$$

A $[\text{CrO}_4^{2-}]$ necessária para precipitar o Ag_2CrO_4 é calculada assim:

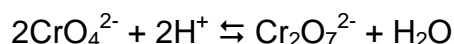
$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,3 \times 10^{-5})^2} = 7,1 \times 10^{-3} \text{ mols/L}$$

Na prática se usa apenas $2,5 \times 10^{-3}$ mols/L para evitar que a cor amarela do íon CrO_4^{2-} mascare a primeira aparição do Ag_2CrO_4 . Isso requer uma maior $[\text{Ag}^+]$ para iniciar a precipitação, gerando um erro positivo. Além disso, uma quantidade considerável de Ag_2CrO_4 deve ser formada para que sua cor seja visível ao olho humano: outro erro positivo.

☞ Como podemos evitar esse erro?

Resp.: Fazendo uma corrida de prova em branco (obs.: pode-se usar CaCO_3 livre de cloreto para simular a presença do precipitado).

A limitação mais séria do método de Mohr é o controle cuidadoso do pH, que deve estar entre 6,5 e 10,3. Abaixo de 6,5 o Ag_2CrO_4 torna-se excessivamente solúvel:



E acima de 10,3 pode ocorrer a seguinte reação:



O método de Fajan:

- O indicador é adsorvido eletrostaticamente ao precipitado coloidal carregado imediatamente após o ponto de equivalência. As formas adsorvida e não adsorvida têm diferentes cores. Os indicadores mais usados são a eosina (tetrabromofluoresceína) e diclorofluoresceína.

Exemplo: precipitado de AgCl em presença de excesso de Cl⁻ adsorve esse último íon (1^a camada elétrica). Esta camada atrai íons positivos formando a 2^a camada elétrica. Na vizinhança do ponto de equivalência o excesso de Cl⁻ é substituído por um excesso de Ag⁺. Quando a camada de adsorção primária torna-se positiva, o ânion indicador é atraído para a camada do contra-íon e muda de cor. Se o indicador for adsorvido na primeira camada mais fortemente do que o analito ele não poderá ser usado. Ordem de força de atração:



Obs.: os haletos de prata são instáveis à luz e sua decomposição é catalizada pelos indicadores de adsorção.

☞ A titulação deve ser rápida e num ambiente o mais escuro possível.

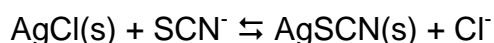
O método de Volhard:

- Reação do analito: $\text{X}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgX(s)}$ branco
- Titulação de retorno: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN(s)}$ branco
- Reação do indicador: $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ vermelho

☞ Vantagem: pode ser feito em soluções bastante ácidas, o que elimina muitas das interferências presentes nos métodos de Mohr e Fajan.

☞ Desvantagens: é mais demorado e requer um número maior de soluções.

Ocorre um problema quando o analito é Cl⁻. O AgCl, ao contrário do AgBr e do AgI, é mais solúvel do que o AgSCN, e a seguinte reação pode acontecer na titulação de retorno:



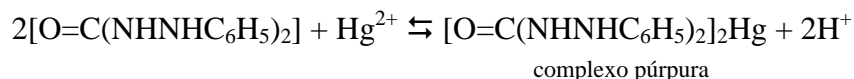
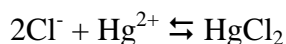
causando um erro positivo.

☞ Duas soluções para esse problema:

- ✓ Filtrar o AgCl ⇒ desvantagem: aumenta muito o trabalho de análise.
- ✓ Adicionar nitrobenzeno, que reveste as partículas do precipitado evitando que entrem em contato com o SCN⁻ ⇒ desvantagem: o nitrobenzeno é cancerígeno.

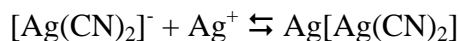
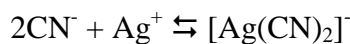
Lista de exercícios - volumetria de complexação e volumetria de precipitação

- Uma alíquota de 100,0 mL de água mineral foi tratada com uma pequena quantidade de tampão $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ para ajustar o pH em 10. Após a adição do indicador calmagita, a solução consumiu 21,46 mL de EDTA $5,140 \times 10^{-3}$ mols/L para completa neutralização. Calcule a dureza da água em termos de partes por milhão (ppm) de carbonato de cálcio.
- Uma alíquota de 100,0 mL de uma amostra de água contendo Ca(II) e Mg(II) é titulada com 22,74 mL de EDTA 0,00998 mols/L em pH 10,0. Outra alíquota de 100,0 mL da mesma amostra é tratada com NaOH para precipitar Mg(OH)_2 e é então titulada em pH 13 com 15,86 mL da mesma solução de EDTA. Calcule:
 - a dureza total em graus franceses, F° (mg $\text{CaCO}_3/100$ mL);
 - a dureza total em graus alemães, D° (mg $\text{CaO}/100$ mL);
 - a dureza total em graus americanos, (mg CaCO_3/L , isto é, ppm de CaCO_3);
 - ppm de CaCO_3 e MgCO_3 na amostra.
- Uma alíquota de 25,00 mL de uma solução contendo Hg(II) em ácido nítrico diluído foi tratada com 10,00 mL de EDTA 0,04882 mols/L e o pH ajustado para 10 com tampão de amônia. Uma pitada de negro de Eriocromo T foi adicionada e o excesso de EDTA foi titulado com Mg(II) 0,01137 mols/L, consumindo 24,66 mL do titulante para atingir o ponto final. Qual é a molaridade do Hg(II) na amostra? (Dado: tanto Hg(II) quanto Mg(II) formam complexos 1:1 com EDTA)
- A determinação volumétrica de cloreto em fluidos biológicos é feita com solução padrão de Hg(II) , na presença de difenilcarbazida como indicador, quando as seguintes reação acontecem:



Uma alíquota de 10,00 mL de uma amostra de urina é titulada com 15,04 mL de uma solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Na padronização da solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 35,67 mL foram gastos para titular uma solução contendo 0,2045 g de NaCl. Calcule o conteúdo de cloreto na amostra de urina em mg Cl^-/mL .

- No método de Liebig, o cianeto é determinado por titulação com AgNO_3 padrão, quando as seguintes reações acontecem:

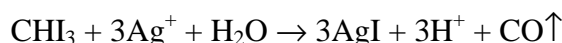


A segunda reação indica o ponto final da titulação. Uma amostra de NaCN, pesando 0,4029 g, é dissolvida em água e titulada com 40,25 mL de AgNO_3 0,1012 mols/L. Calcule o grau de pureza do sal (NaCN).

- Uma alíquota de 50,00 mL da solução A, que contém os íons Ca(II) e Zn(II) , consome 46,78 mL de EDTA 0,01046 mols/L para atingir o ponto final. Uma outra alíquota, também de 50,00 mL, da mesma solução, é tratada com KCN para mascarar os íons Zn(II) . A titulação do Ca(II) consome 26,39 mL da mesma solução de EDTA. Calcule as molaridades dos íons Ca(II) e Zn(II) na solução A.
- Um preparado farmacêutico contém MgO , NaHCO_3 e outros materiais inertes. Uma

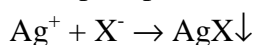
amostra de 0,2184 g desse material é dissolvida em 20,00 mL de HCl 0,5000 mols/L. A solução é aquecida à ebulição para expelir o CO₂, o e excesso de ácido não reagido é titulado com 30,00 mL de NaOH 0,2000 mols/L, na presença de alaranjado de metila como indicador. Outra amostra do mesmo material, pesando 0,1092 g é dissolvida num excesso de HCl e o pH é ajustado para 10,0 com tampão NH₄OH/NH₄Cl. A solução é titulada com 25,00 mL de EDTA 0,02000 mols/L, na presença de Negro de Eriocromo T como indicador. Calcule a percentagem de MgO, NaHCO₃ e materiais inertes na amostra.

- 8) Uma amostra de uma liga metálica, pesando 0,2767 g, contendo principalmente ferro e zinco é dissolvida em ácido e diluída em água para 500,0 mL (solução A). O pH de uma alíquota de 50,00 mL da solução A é ajustado para 1 e o ferro é titulado com 32,00 mL de EDTA 0,01250 mols/L. O pH da solução é então aumentado para 6 e o zinco é titulado com 6,40 mL do mesmo EDTA. Calcule a percentagem de ferro e zinco na liga.
- 9) Uma amostra de sulfatos, pesando 0,1455 g, foi dissolvida em água. Os sulfatos foram precipitados como BaSO₄, o precipitado foi dissolvido em 25,00 mL de EDTA 0,02004 mols/L e o excesso de EDTA não reagido foi titulado com 3,25 mL de uma solução de MgSO₄. A titulação do branco, com o mesmo volume de EDTA, consumiu 45,34 mL da solução de MgSO₄. Calcule:
- a molaridade da solução de MgSO₄;
 - a percentagem de Na₂SO₄ na amostra.
- 10) Uma amostra, pesando 0,7439 g, é dissolvida em água e 50,00 mL de AgNO₃ 0,1007 mols/L são adicionados. O excesso de AgNO₃ não reagido é titulado com 7,86 mL de KSCN 0,0996 mols/L. Calcule a percentagem de cloreto na amostra (reações: vide exercício 13).
- 11) 0,7900 g de um desinfetante são dissolvidos em etanol e o iodofórmio é decomposto com ácido nítrico concentrado e 8,40 mL de AgNO₃ 0,1690 mols/L, de acordo com a reação:

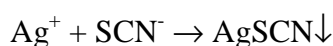


Após a reação estar completa, o excesso de Ag(I) não reagido é titulado com 1,79 mL de KSCN 0,0950 mols/L (vide exercício 10). Calcule a percentagem de iodofórmio no desinfetante.

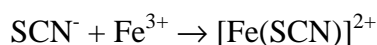
- 12) 0,2142 g do sal MCl₂ são dissolvidos em água e titulados com 36,00 mL de AgNO₃ 0,1250 mols/L. Calcule a massa atômica do metal M.
- 13) O método de Volhard para titulação de haletos é um método indireto (titulação de retorno) no qual o haleto é inicialmente precipitado como AgCl:



O excesso de prata é titulado com tiocianato de potássio:



O íon Fe(III) deve estar presente para indicar o ponto final:



(vermelho sangue: indica o ponto final da reação)

Se m gramas é a massa da amostra, A é massa atômica do haleto, V_a e M_a são respectivamente o volume em mililitros e a molaridade da solução de AgNO₃ usados, e V_t e M_t o volume em mililitros e a molaridade da solução de KSCN, deduza uma expressão geral na qual a percentagem de haleto seja uma função dos parâmetros acima.

- 14) Com o intuito de calcular o volume de um reservatório de forma irregular, um químico adicionou 108,2 g de sal (NaCl) no reservatório e o encheu de água. Após o NaCl ter sido completamente dissolvido, uma alíquota de 100,0 mL da solução foi titulada com 9,39 mL de AgNO_3 0,1008 mols/L. Qual é o volume do reservatório?
- 15) O método de Fajan usa um indicador que é adsorvido eletrostaticamente por um precipitado coloidal carregado imediatamente após o ponto de equivalência. Tais indicadores possuem cores diferentes nos estados livre e adsorvido. O indicador mais comumente usado é a eosina (tetrabromofluoresceína). O diretor de um laboratório químico de análise fecha acordo com um cliente no qual um grande número de amostras contendo brometo deverá ser analisado. Para evitar perda de tempo calculando o resultado final, ele quer que o volume de AgNO_3 usado na titulação de Fajan seja igual numericamente à percentagem de bromo na amostra. Se de cada amostra se pesará 500,0 mg, que concentração molar de AgNO_3 deverá ser usada?

Respostas:

- | | | |
|----------------------------------|--|---|
| 1) 110,4 ppm | 6) $[\text{Ca}^{2+}] = 0,00552$ mols/L | 10) % $\text{Cl}^- = 20,26\%$ |
| 2) a) 22,71 F°; b) 12,73 D°; | $[\text{Zn}^{2+}] = 0,00427$ mols/L | 11) 20,76% |
| c) 227,1 mg/L (Ca + Mg); | 7) 18,46% MgO, 76,93% | 12) 24,30 g/mol |
| d) 158,4 ppm CaCO_3 e | NaHCO_3 , 4,61% materiais | 13) % $X = (M_a \cdot V_a - M_t \cdot V_t) \cdot A / 10m$ |
| 57,9 ppm MgCO_3 . | inertes | 14) 195,6 L |
| 3) $8,312 \times 10^{-3}$ mols/L | 8) 80,7% Fe, 18,9% Zn | 15) 0,0626 mols/L |
| 4) 5,23 mg/mL Cl^- | 9) a) 0,01105 mols/L; | |
| 5) 99,1% de pureza | b) 45,40% | |



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Química Analítica Quantitativa
Prof. Ricardo Bastos Cunha