

CAPÍTULO 11

Resolução de Problemas de Equilíbrio de Sistemas Complexos



Charles D. Winters

Equilíbrios em sistemas complexos são muito importantes em diversas áreas da ciência. Esses equilíbrios desempenham um papel relevante no meio ambiente. Rios e lagos estão sujeitos a muitas fontes de poluição que podem tornar a água inadequada para o consumo humano, natação ou pesca. Um dos problemas mais comuns com os lagos está na sobrecarga de nutrientes causada pela lixiviação de nutrientes empregados na agricultura, como fosfatos e nitratos, das estações de tratamento de esgoto, de fertilizantes, detergentes, dejetos de animais e erosão do solo. Esses nutrientes estão envolvidos em equilíbrios complexos que fazem que as plantas aquáticas como os jacintos d'água e as algas experimentem uma explosão populacional. Quando as plantas morrem e descem para o fundo do lago, as bactérias que as decompõem eliminam o oxigênio dissolvido das camadas inferiores do lago, o que pode levar os peixes a morrerem por deficiência de oxigênio.

Os cálculos envolvidos em equilíbrios complexos são o objeto principal deste capítulo. A abordagem sistemática para resolver os problemas envolvendo múltiplos equilíbrios é descrita. Os cálculos de solubilidade quando o equilíbrio é influenciado pelo pH e pela formação de complexos também são discutidos.

As soluções aquosas encontradas no laboratório contêm frequentemente muitas espécies que interagem entre si e com a água para produzir dois ou mais equilíbrios que funcionam simultaneamente. Por exemplo, quando a água é saturada com o sulfato de bário, ligeiramente solúvel, três equilíbrios são desenvolvidos:

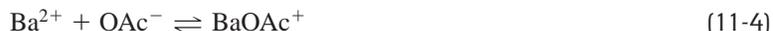
► A introdução de um novo sistema em equilíbrio em uma solução não altera as constantes de equilíbrio de nenhum dos equilíbrios ali existentes.



Se íons hidrônio são adicionados a esse sistema, o segundo equilíbrio é deslocado para a direita em razão do efeito do íon comum. O decréscimo resultante na concentração de sulfato faz que

o primeiro equilíbrio desloque-se para a direita também, o que aumenta a solubilidade do sulfato de bário.

A solubilidade do sulfato de bário também é aumentada quando íons acetato são adicionados a uma suspensão aquosa desse sal em função de os íons acetato tenderem a formar um complexo solúvel com os íons bário, como mostrado pela reação



Novamente, o efeito do íon comum desloca esse equilíbrio e o equilíbrio de solubilidade para a direita; o resultado é um aumento na solubilidade.

Se desejarmos calcular a solubilidade do sulfato de bário em um sistema contendo íons hidrônio e acetato, devemos levar em conta não somente o equilíbrio de solubilidade, como também os outros equilíbrios. Descobrimos, contudo, que o uso de quatro expressões da constante de equilíbrio para calcular a solubilidade é muito mais difícil e complexo que o procedimento simples ilustrado nos Exemplos 9-4, 9-5 e 9-6. Para resolver esse tipo de problema, a abordagem sistemática descrita na Seção 11A é de grande ajuda. Utilizamos essa abordagem para ilustrar o efeito do pH e a formação de complexos sobre a solubilidade de precipitados analíticos típicos. Em capítulos posteriores, utilizamos o mesmo método sistemático na resolução de problemas que envolvem equilíbrios múltiplos de diversos tipos.

MÉTODO SISTEMÁTICO PARA RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE MÚLTIPLOS EQUILÍBRIOS

11A

A resolução de um problema de equilíbrios múltiplos requer que desenvolvamos tantas equações independentes quanto o número de espécies que participam do sistema em estudo. Por exemplo, se desejamos calcular a solubilidade do sulfato de bário em uma solução de um ácido, precisamos estar habilitados a calcular a concentração de todas as espécies presentes na solução. Há cinco espécies: $[\text{Ba}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, e $[\text{OH}^-]$. Para calcular rigorosamente a solubilidade do sulfato de bário nessa solução, torna-se necessário o desenvolvimento de cinco equações algébricas independentes que possam ser resolvidas simultaneamente para fornecer as cinco concentrações.

Três tipos de equações algébricas são utilizados para a resolução de problemas envolvendo equilíbrios múltiplos: (1) expressões das constantes de equilíbrio, (2) equações de *balanço de massa* e (3) uma única equação de *balanço de carga*. Mostramos na Seção 4B como as expressões das constantes de equilíbrio são escritas; agora vamos voltar nossa atenção para o desenvolvimento dos outros dois tipos de equações.

11A-1 Equações de Balanço de Massa

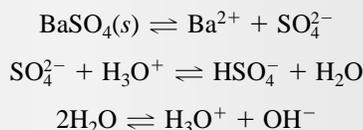
As **equações de balanço de massa** relacionam as concentrações de *equilíbrio* de várias espécies em uma solução umas com as outras e com a concentração *analítica* de vários solutos. Podemos derivar essas equações a partir das informações sobre como a solução foi preparada e a partir do conhecimento dos tipos de equilíbrios que estão presentes na solução.

◀ O termo “equação de balanço de massa”, embora amplamente utilizado, é algo enganoso porque na verdade essas equações são realmente baseadas no balanço de *concentrações* em vez de *massas*. Contudo, uma vez que todas as espécies se encontram no mesmo volume de solvente, não se cria um problema ao se referir a massas em vez de concentrações.

EXEMPLO 11-1

Escreva as expressões de balanço de massa para uma solução de HCl 0,0100 mol L⁻¹ que está em equilíbrio com excesso de BaSO₄.

Como mostrado por intermédio das Equações 11-1, 11-2 e 11-3, três equilíbrios estão presentes nessa solução. Isto é,



► Para um sal pouco solúvel com estequiometria 1:1, a concentração de equilíbrio do cátion é igual à concentração de equilíbrio do ânion. Essa igualdade é a expressão do balanço de massa. Para os ânions que podem ser protonados, a concentração de equilíbrio do cátion é igual à soma das concentrações das várias formas do ânion.

Uma vez que a única fonte das duas espécies de sulfato é o BaSO₄ dissolvido, a concentração do íon bário deve ser igual à concentração total das espécies contendo sulfato e uma equação de balanço de massa pode ser escrita para expressar essa igualdade. Dessa forma,

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

O íon hidrônio na solução pode existir tanto como íons H₃O⁺ livres ou combinado com o SO₄²⁻ para formar o HSO₄⁻, de acordo com a segunda reação apresentada anteriormente. Esses íons hidrônio têm duas fontes: HCl e a dissociação da água. Assim,

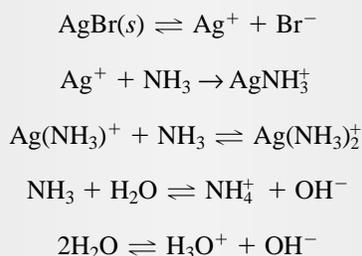
$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-] = c_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-] = 0,0100 + [\text{OH}^-]$$

Desde que a única fonte de íons hidróxido seja a água, [OH⁻] é igual à concentração dos íons hidrônios que provieram da dissociação da água.

EXEMPLO 11-2

Escreva expressões de balanço de massa para o sistema formado quando uma solução de NH₃ 0,010 mol L⁻¹ é saturada com AgBr.

Nesse caso, as equações para os equilíbrios pertinentes em solução são



Uma vez que o AgBr é a única fonte de Br⁻, Ag⁺, Ag(NH₃)⁺ e Ag(NH₃)₂⁺ e que os íons prata e brometo estão presentes na razão 1:1 naquele composto, uma equação de balanço de massa é

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-]$$

em que os termos em colchetes são as concentrações molares das espécies. Sabemos também que a única fonte das espécies contendo amônia é a solução de NH_3 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Portanto,

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,010$$

Dos dois últimos equilíbrios, vemos que um íon hidróxido é formado para cada NH_4^+ e para cada íon hidrônio. Dessa forma,

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

◀ Para os sais pouco solúveis com estequiometrias diferentes de 1:1, a expressão de balanço de massa é obtida pela multiplicação da concentração de um dos íons pela razão estequiométrica. Por exemplo, em uma solução saturada com PbI_2 , a concentração de íon iodeto é duas vezes maior que a de Pb^{2+} . Isto é,

$$[\text{I}^-] = 2[\text{Pb}^{2+}]$$

11A-2 Equação de Balanço de Carga

As soluções eletrolíticas são eletricamente neutras mesmo que possam conter milhões de íons carregados. As soluções são neutras porque a *concentração molar de cargas positivas* em uma solução de um eletrólito sempre se iguala à *concentração molar de cargas negativas*. Isto é, para qualquer solução contendo eletrólitos, podemos escrever

$$n^\circ \text{ de mol L}^{-1} \text{ de cargas positivas} = n^\circ \text{ de mol L}^{-1} \text{ de cargas negativas}$$

Essa equação representa a condição de balanço de carga e é denominada equação de balanço de carga. Para poder ser útil aos cálculos e equilíbrio, a igualdade deve ser expressa em termos das concentrações molares das espécies que apresentam carga na solução.

Com quanto de carga contribui 1 mol de Na^+ em uma solução? E 1 mol de Mg^{2+} ou 1 mol de PO_4^{3-} ? A concentração de cargas com a qual um íon em uma solução contribui é igual à sua concentração molar multiplicada pela sua carga. Dessa forma, a concentração molar de cargas positivas em uma solução devido à presença de íons sódio é a concentração molar de íons sódio. Isto é,

$$\begin{aligned} \frac{\text{mols de cargas positivas}}{\text{L}} &= \frac{1 \text{ mol de cargas positivas}}{\text{mol-Na}^+} \times \frac{\text{mol-Na}^+}{\text{L}} \\ &= 1 \times [\text{Na}^+] \end{aligned}$$

A concentração de cargas positivas devido aos íons magnésio é

$$\begin{aligned} \frac{\text{mols de cargas positivas}}{\text{L}} &= \frac{2 \text{ mols de cargas positivas}}{\text{mol-Mg}^{2+}} \times \frac{\text{mol-Mg}^{2+}}{\text{L}} \\ &= 2 \times [\text{Mg}^{2+}] \end{aligned}$$

uma vez que um mol de íon magnésio contribui com 2 mols de cargas positivas para a solução. De forma similar, escrevemos para o íon fosfato

$$\begin{aligned} \frac{\text{mols de cargas negativas}}{\text{L}} &= \frac{3 \text{ mols de cargas negativas}}{\text{mol-PO}_4^{3-}} \times \frac{\text{mol-PO}_4^{3-}}{\text{L}} \\ &= 3 \times [\text{PO}_4^{3-}] \end{aligned}$$

Agora, considere como devemos escrever a equação de balanço de carga para uma solução de cloreto de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. As cargas positivas nessa solução são supridas pelo Na^+ e pelo H_3O^+ (da dissociação da água). As cargas negativas vêm do Cl^- e do OH^- . As molaridades das cargas positivas e negativas são

◀ Lembre-se sempre de que uma equação de balanço de carga é baseada na igualdade das *concentrações molares das cargas* e que para obter a concentração de cargas de um íon você deve multiplicar a concentração molar do íon pela sua carga.

◀ Em alguns sistemas, uma equação útil de balanço de carga não pode ser escrita em virtude da falta de informação sobre o sistema ou porque a equação de balanço de carga é idêntica a uma das equações de balanço de massa.

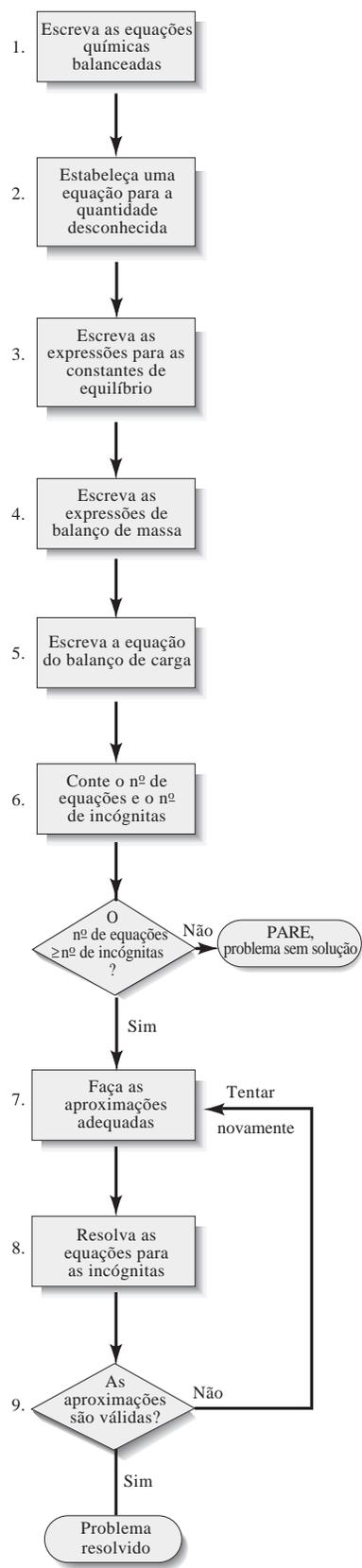


Figura 11-1 Método sistemático para a resolução de problemas de multiequilíbrios.

$$\text{mol L}^{-1} \text{ de cargas positivas} = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,100 + 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{mol L}^{-1} \text{ de cargas negativas} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,100 + 1 \times 10^{-7}$$

Escrevemos a equação do balanço de carga igualando as concentrações das cargas positivas e negativas. Isto é,

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,100 + 1 \times 10^{-7}$$

Considere agora uma solução que apresenta uma concentração analítica de cloreto de magnésio de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Nesse caso, as molaridades das cargas positivas e negativas são dadas por

$$\text{mol L}^{-1} \text{ de cargas positivas} = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 0,100 + 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{mol L}^{-1} \text{ de cargas negativas} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 2 \times 0,100 + 1 \times 10^{-7}$$

Na primeira equação, a concentração molar do íon magnésio é multiplicada por dois ($2 \times 0,100$) porque 1 mol desse íon contribui com 2 mols de cargas positivas para a solução. Na segunda equação, a concentração molar de íons cloreto corresponde a duas vezes a do cloreto de magnésio, ou $2 \times 0,100$. Para obter a equação de balanço de carga, igualamos as concentrações de cargas positivas com a concentração de cargas negativas

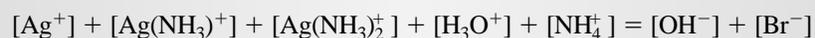
$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,200 + 1 \times 10^{-7}$$

Para uma solução de pH neutro, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ são muito pequenas e iguais, dessa forma podemos simplificar a equação de balanço de carga para

$$2[\text{Mg}^{2+}] \approx [\text{Cl}^-] = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$$

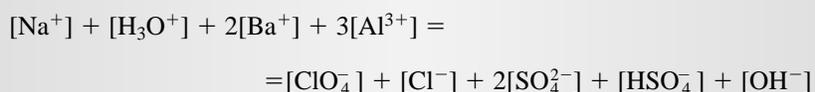
EXEMPLO 11-3

Escreva a equação do balanço de carga para o sistema do Exemplo 11-2.



EXEMPLO 11-4

Escreva a equação de balanço de carga para uma solução aquosa que contém NaCl , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.



11A-3 Etapas da Resolução de Problemas Envolvendo Vários Equilíbrios

Etapa nº 1. Escreva um conjunto de equações químicas balanceadas para todos os equilíbrios pertinentes.

Etapa nº 2. Identifique a quantidade que está sendo desejada em termos de concentrações de equilíbrio.

Etapa nº 3. Escreva as expressões das constantes de equilíbrio para todos os equilíbrios descritos na Etapa nº 1 e encontre os valores numéricos para as constantes nas tabelas de constantes de equilíbrio.

Etapa nº 4. Escreva expressões de balanço de massa para o sistema.

Etapa nº 5. Se possível, escreva a expressão do balanço de carga para o sistema.

Etapa nº 6. Conte o número de concentrações desconhecidas (incógnitas) nas equações desenvolvidas nas Etapas nºs 3, 4, 5 e compare esse número com o de equações independentes. A Etapa nº 6 é crítica, pois mostra se uma solução exata para o problema é possível. Se o número de incógnitas é idêntico ao número de equações, o problema foi reduzido a somente um problema de *álgebra*. Isto é, as respostas poderão ser obtidas com suficiente perseverança. Por outro lado, se não existe um número suficiente de equações mesmo após realizar-se as aproximações, o problema deve ser abandonado.

◀ Não perca tempo iniciando a álgebra nos cálculos de equilíbrio até que esteja absolutamente seguro de que você tem o número suficiente de equações independentes para tornar possível a solução.

Se um número suficiente de equações foi desenvolvido, proceda à Etapa nº 7a ou à Etapa nº 7b.

Etapa nº 7a. Faça aproximações adequadas para reduzir o número de concentrações de equilíbrio desconhecidas e, assim, o número de equações necessárias para fornecer a solução, como definido na Etapa nº 2. Proceda às Etapas nºs 8 e 9.

Etapa nº 7b. Determine exatamente o conjunto de equações simultâneas para as concentrações requeridas pela Etapa nº 2 com o uso de um programa computacional.

Etapa nº 8. Resolva manualmente as equações algébricas simplificadas de forma que forneça concentrações provisórias para as espécies em solução.

Etapa nº 9. Verifique a validade das aproximações.

Essas etapas são ilustradas na Figura 11-1.

11A-4 Uso de Aproximações para Resolver Cálculos de Equilíbrio

Quando a Etapa nº 6 do método sistemático for completada, teremos um problema *matemático* para a resolução de várias equações não-lineares simultâneas. Essa tarefa é enorme, tediosa e muito demorada, a menos que um programa computacional esteja disponível ou que se possa encontrar as aproximações que diminuam o número de incógnitas e equações. Nesta seção, consideramos em termos gerais como as equações que descrevem as relações de equilíbrio podem ser simplificadas pelas aproximações adequadas.

Lembre-se de que *apenas* as equações de balanço de massa e de carga podem ser simplificadas, pois somente nessas equações os termos de concentrações aparecem como somas ou diferenças em vez de produtos e cocientes. Sempre é possível presumir que um (ou mais) termo em uma soma ou diferença seja tão menor que os outros que estes possam ser ignorados sem que isso afete de forma significativa a igualdade. A consideração de que um termo de concentração seja zero em uma expressão de uma constante de equilíbrio torna a expressão sem nenhum significado.

◀ As aproximações podem ser feitas somente nas equações do balanço de carga e do balanço de massa – nunca nas expressões das constantes de equilíbrio.

A hipótese de que um dado termo em uma equação de balanço de massa ou carga seja suficientemente pequeno que possa ser ignorado é baseada geralmente no conhecimento da química do sistema. Por

exemplo, em uma solução contendo uma concentração razoável de ácido, a concentração de hidróxido será irrelevante com respeito às outras espécies em solução, e o termo para a concentração de hidróxido pode ser normalmente desprezado em uma expressão de balanço de massa ou de carga sem que se introduza um erro significativo nesse cálculo.

► Nunca tema fazer uma suposição quando estiver tentando resolver um problema de equilíbrio. Se a suposição não for válida, você vai perceber isso logo que obtiver a resposta aproximada.

Muitos estudantes acreditam que a Etapa nº 7a seja problemática porque temem que a introdução de aproximações inválidas possa levar a erros sérios nos resultados que apuram. *Esses temores são infundados*. Os cientistas experientes enganam-se tanto quanto os iniciantes quando fazem aproximações que simplificam um cálculo de equilíbrio. Contudo, realizam essas aproximações sem temores porque sabem que

os efeitos de uma hipótese inválida tornar-se-ão óbvios quando o cálculo chegar ao seu final (ver Exemplo 11-6). A tentativa de uso de suposições questionáveis logo no início da resolução de um problema é uma boa idéia. Se a hipótese leva a um erro intolerável (o que é facilmente reconhecido), recalcule o resultado sem usar a aproximação indevida que levou à tentativa de resposta. Em geral, é mais eficiente tentar uma suposição questionável no início do problema que realizar um cálculo mais trabalhoso e demorado sem a hipótese.

11A-5 Utilização de Programas Computacionais para Resolução de Problemas de Multiequilíbrios

Até o momento, aprendemos que se conhecermos os equilíbrios químicos envolvidos em um sistema, podemos escrever um sistema de equações correspondentes que nos permite resolver as concentrações de todas as espécies no sistema. Embora o método sistemático nos dê os meios de solucionar os problemas de equilíbrio de grande complexidade, esse método muitas vezes é tedioso e demorado, particularmente quando o sistema deve ser resolvido para diversos conjuntos de condições experimentais. Por exemplo, se desejarmos encontrar a solubilidade do cloreto de prata em função da concentração de cloreto adicionada, o sistema de cinco equações e cinco incógnitas deve ser resolvido repetitivamente para cada concentração de cloreto (ver Exemplo 11-9).

► Muitos pacotes de software estão disponíveis para resolver rigorosamente as equações simultâneas não-lineares. Três desses programas são o Mathcad, o Mathematica e o Excel.

Inúmeros softwares aplicativos poderosos e de uso geral estão disponíveis para resolver essas equações. Estes incluem o Mathcad, Mathematica, MATLAB, TK Solver e Excel, dentre muitos outros. Uma vez que o sistema de equações tenha sido definido, esses programas podem resolvê-lo repetitivamente para muitos conjuntos de condições. Além disso, a exatidão das soluções das equações pode ser

controlada pela escolha de tolerâncias apropriadas dentro do programa. As características de resolução de equações desses aplicativos somam-se com suas capacidades gráficas habilitando-os a resolver os sistemas de equações complexos e apresentando os resultados na forma gráfica. Dessa forma, você pode explorar muitos tipos diferentes de sistemas rápida e eficientemente e desenvolver sua intuição química com base nos resultados. Uma palavra de prevenção é necessária. Praticamente todos os softwares de resolução de equações necessitam de estimativas iniciais das soluções para resolverem os sistemas de equações. Para fornecer essas estimativas, você deve pensar sobre a química um pouco antes de começar a resolução das equações e deve verificar as soluções encontradas para se assegurar de que elas fazem sentido químico.

Os computadores não sabem nada de química. Obedientemente encontram soluções para as equações que você escreve com base nas estimativas iniciais que lhe fornece. Se você erra nas equações, os softwares aplicativos podem detectar, algumas vezes, erros baseados em certas restrições matemáticas, porém não os encontrarão na química. Se um programa não encontra a solução para um conjunto de equações, isso ocorre com frequência devido a estimativas iniciais inadequadas. Seja sempre cético com relação aos resultados computacionais e respeite as limitações do software. Utilizada de forma adequada, os aplicativos computacionais podem prestar uma ajuda inestimável nos seus estudos de equilíbrio químico.

CÁLCULO DE SOLUBILIDADE PELO MÉTODO SISTEMÁTICO

O uso do método sistemático é ilustrado nas seções seguintes por meio de exemplos envolvendo a solubilidade de precipitados sob várias condições. Nos capítulos posteriores, aplicamos esse método a outros tipos de equilíbrios.

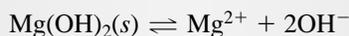
11B-1 Solubilidade de Hidróxidos Metálicos

Os Exemplos 11-5 e 11-6 envolvem o cálculo das solubilidades de dois hidróxidos metálicos. Esses exemplos ilustram a forma de se fazer aproximações e de verificar sua validade.

EXEMPLO 11-5

Calcular a solubilidade molar do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em água.

Etapa nº 1. Escreva as Equações para os Equilíbrios Envolvidos Os dois equilíbrios que precisam ser considerados são



Etapa nº 2. Defina a Incógnita Uma vez que 1 mol de Mg^{2+} é formado para cada mol de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dissolvido,

$$\text{solubilidade } \text{Mg}(\text{OH})_2 = [\text{Mg}^{2+}]$$

Etapa nº 3. Escreva Todas as Expressões das Constantes de Equilíbrio

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12} \quad (11-5)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (11-6)$$

Etapa nº 4. Escreva as Expressões de Balanço de Massa Como mostrado pelas duas equações de equilíbrio, há duas fontes de íons hidróxido: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e H_2O . A concentração de íon hidróxido resultante da dissociação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é igual a duas vezes a concentração de íons magnésio e a concentração de íons hidróxido da dissociação da água é igual à concentração de íons hidrônio. Assim,

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (11-7)$$

Etapa nº 5. Escreva a Expressão de Balanço de Carga

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Observe que essa equação é idêntica à Equação 11-7. Frequentemente uma equação de balanço de massa e uma equação de balanço de carga são as mesmas.

Etapa nº 6. Conte o Número de Equações Independentes e de Incógnitas Desenvolvemos três equações algébricas independentes (Equações 11-5, 11-6 e 11-7) e temos três incógnitas ($[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$). Portanto, o problema é rigorosamente solucionável.

◀ Para chegar à Equação 11-7, raciocinamos que se $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$ e $[\text{OH}^-]_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ são as concentrações de OH^- produzidas por H_2O e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivamente, então

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

$$[\text{OH}^-]_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 2[\text{Mg}^{2+}]$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]_{\text{total}} &= [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{OH}^-]_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] \end{aligned}$$

(continua)

Etapa nº 7a. Faça as Aproximações Podemos fazer as aproximações somente na Equação 11-7. Uma vez que a constante do produto de solubilidade para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é relativamente grande, a solução será algo alcalina. Dessa forma, é razoável pressupor que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$. A Equação 11-7 simplifica-se para

$$2[\text{Mg}^{2+}] \approx [\text{OH}^-] \quad (11-8)$$

Etapa nº 8. Resolva as Equações A substituição da Equação 11-8 na Equação 11-5 fornece

$$[\text{Mg}^{2+}](2[\text{Mg}^{2+}])^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Mg}^{2+}]^3 = \frac{7,1 \times 10^{-12}}{4} = 1,78 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \text{solubilidade} = (1,78 \times 10^{-12})^{1/3} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ ou } 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Etapa nº 9. Verifique as hipóteses A substituição na Equação 11-8 gera

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 1,21 \times 10^{-4} = 2,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

e da Equação 11-6

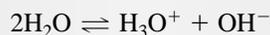
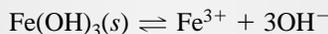
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2,42 \times 10^{-4}} = 4,1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, a consideração de que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ é certamente válida.

EXEMPLO 11-6

Calcular a solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em água. Procedendo por intermédio da abordagem sistemática utilizada no Exemplo 11-5, escrevemos.

Etapa nº 1. Escreva as Equações para os Equilíbrios Envolvidos



Etapa nº 2. Defina a Incógnita

$$\text{solubilidade} = [\text{Fe}^{3+}]$$

Etapa nº 3. Escreva Todas as Expressões das Constantes de Equilíbrio

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Etapas nºs 4 e 5. Escreva as Equações de Balanço de Massa e de Carga Como no Exemplo 11-5 a equação de balanço de massa e a de balanço de carga são idênticas. Isto é,

$$[\text{OH}^-] = 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Etapa nº 6. Conte o Número de Equações Independentes e de Incógnitas Podemos ver que temos equações suficientes para calcularmos as incógnitas.

Etapa nº 7. Faça as Aproximações Como no Exemplo 11-5, pressuponha que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ seja muito pequena, de forma que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 3[\text{Fe}^{3+}]$ e

$$3[\text{Fe}^{3+}] \approx [\text{OH}^-]$$

Etapa nº 8. Resolva as Equações Substituindo $[\text{OH}^-] = 3[\text{Fe}^{3+}]$ na expressão do produto de solubilidade, tem-se

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}](3[\text{Fe}^{3+}])^3 &= 2 \times 10^{-39} \\ [\text{Fe}^{3+}] &= \left(\frac{2 \times 10^{-39}}{27} \right)^{1/4} = 9 \times 10^{-11} \\ \text{solubilidade} = [\text{Fe}^{3+}] &= 9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Etapa nº 9. Verifique as Hipóteses Da consideração feita na Etapa nº 7, podemos calcular um valor provisório de $[\text{OH}^-]$. Isto é,

$$[\text{OH}^-] \approx 3[\text{Fe}^{3+}] = 3 \times 9 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Então usamos esse valor de $[\text{OH}^-]$ para computar um valor *aproximado* de $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Mas, o valor calculado 3×10^{-5} não é menor que três vezes o nosso valor provisório de $[\text{Fe}^{3+}]$. Essa discrepância significa que nossa consideração foi inválida e os valores provisórios para $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ apresentam todos um erro significativo. Portanto, volte à Etapa nº 7a e pressuponha que

$$3[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Agora a expressão para o balanço de massa torna-se

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

Substituindo essa igualdade na expressão de K_w , obtém-se

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo esse número na expressão do produto de solubilidade desenvolvida na Etapa nº 3, obtém-se

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2 \times 10^{-39}}{(1,00 \times 10^{-7})^3} = 2 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

Nesse caso, presumimos que $3[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{OH}^-]$ ou $3 \times 2 \times 10^{-18} \ll 10^{-7}$. De forma clara, a hipótese é válida e podemos escrever

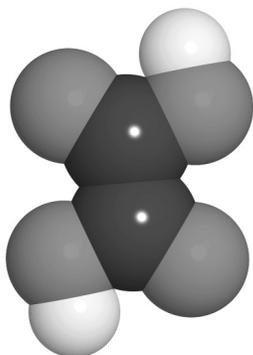
$$\text{solubilidade} = 2 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

Observe o grande erro introduzido pela suposição inválida.

11B-2 O Efeito do pH na Solubilidade

► Todos os precipitados que contenham um ânion que seja uma base conjugada de um ácido fraco são mais solúveis em pH mais baixo que em pH mais alto.

As precipitações analíticas são realizadas geralmente em soluções tamponadas nas quais o pH é fixado a um valor conhecido predeterminado. O cálculo da solubilidade sob essas circunstâncias é ilustrado pelo seguinte exemplo.



Estrutura molecular do ácido oxálico. O ácido oxálico ocorre naturalmente em muitas plantas como um sal de potássio ou sódio, e o mofo produz ácido oxálico na forma de sal de cálcio. O sal de sódio é utilizado como padrão primário em titulometria (ver Capítulo 20). O ácido é amplamente empregado na indústria de corantes como agente de limpeza em várias aplicações, incluindo a limpeza e restauração de superfícies de madeira; na indústria cerâmica; na metalurgia; na indústria de papel e em fotografia. É tóxico se ingerido e pode causar danos agudos aos rins e gastrites. Pode ser preparado borbulhando-se monóxido de carbono em hidróxido de sódio concentrado.

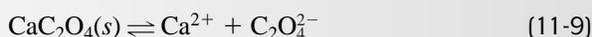
A solubilidade dos precipitados contendo um ânion com propriedades básicas, um cátion com propriedades ácidas ou ambos depende do pH.

Cálculos de Solubilidade Quando o pH é Constante

EXEMPLO 11-7

Calcular a solubilidade molar do oxalato de cálcio em uma solução que foi tamponada de forma que seu pH seja constante e igual a 4,00.

Etapa nº 1. Escreva os Equilíbrios Envolvidos



Os íons oxalato reagem com a água para formar HC_2O_4^- e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Assim, existem três equilíbrios presentes nessa solução:



Etapa nº 2. Defina a Incógnita O oxalato de cálcio é um eletrólito forte. Dessa forma, sua concentração molar analítica é igual à concentração de equilíbrio do íon cálcio. Isto é,

$$\text{solubilidade} = [\text{Ca}^{2+}] \quad (11-12)$$

Etapa nº 3. Escreva Todas as Expressões das Constantes de Equilíbrio

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{\text{ps}} = 1,7 \times 10^{-9} \quad (11-13)$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = K_1 = 5,60 \times 10^{-2} \quad (11-14)$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = K_2 = 5,42 \times 10^{-5} \quad (11-15)$$

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

Etapa nº 4. Expressões de Balanço de Massa Uma vez que o CaC_2O_4 é a única fonte de Ca^{2+} e das três espécies de oxalato.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \text{solubilidade} \quad (11-16)$$

Além disso, o problema estabelece que o pH é 4,00. Dessa maneira,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ e } [\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-10}$$

Etapa nº 5. Escreva a Expressão do Balanço de Carga Requer-se um tampão para manter o pH igual a 4,00. O tampão, muito provavelmente, consiste em algum ácido fraco HA e de sua base conjugada A⁻. Contudo, a natureza das duas espécies e suas concentrações não foram especificadas, e devemos concluir que não temos informações suficientes para escrever a equação de balanço de carga.

Um **tampão** mantém o pH de uma solução aproximadamente constante (ver Capítulo 9).

Etapa nº 6. Conte o Número de Equações Independentes e de Incógnitas Temos quatro incógnitas ([Ca²⁺], [C₂O₄²⁻], [HC₂O₄⁻] e [H₂C₂O₄]) assim como quatro relações algébricas independentes (Equações 11-13, 11-14, 11-15 e 11-16). Portanto uma solução exata pode ser obtida e o problema torna-se um problema algébrico.

Etapa nº 7a. Faça as Aproximações Uma solução exata nesse caso é obtida de forma tão fácil que não vamos nos preocupar com as aproximações.

Etapa nº 8. Resolva as Equações Uma forma conveniente de resolver o problema é substituir as Equações 11-14 e 11-15 em 11-16 de forma que se desenvolva uma relação entre [Ca²⁺], [C₂O₄²⁻] e [H₃O⁺]. Assim, rearranjamos a Equação 11-15 para obter

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2}$$

Substituindo os valores numéricos para [H₃O⁺] e K₂, obtemos

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{1,00 \times 10^{-4}[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5,42 \times 10^{-5}} = 1,85 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Substituindo essa relação na Equação 11-14 e rearranjando-a, temos

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \times 1,85}{K_1}$$

Substituindo os valores numéricos para [H₃O⁺] e K₁, produz-se

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{1,85 \times 10^{-4}[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5,60 \times 10^{-2}} = 3,30 \times 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Substituindo esta expressão para [HC₂O₄⁻] e [H₂C₂O₄] na Equação 11-16, temos

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 1,85 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 3,30 \times 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,85 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

ou $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]/2,85$

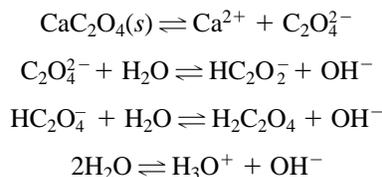
Substituindo na Equação 11-13, temos

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Ca}^{2+}]}{2,85} = 1,7 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{solubilidade} = \sqrt{2,85 \times 1,7 \times 10^{-9}} = 7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculos de Solubilidade Quando o pH é Variável

O cálculo da solubilidade de um precipitado como o oxalato de cálcio em uma solução na qual o pH não é fixo nem conhecido é consideravelmente mais complicado que no exemplo que acabamos de mostrar. Assim, para se determinar a solubilidade do CaC_2O_4 em água pura, devemos levar em conta a alteração de OH^- e H_3O^+ que acompanha o processo de dissolução. Nesse exemplo, há quatro equilíbrios a serem considerados.



Em contraste com o Exemplo 11-7, a concentração do íon hidróxido torna-se agora uma incógnita e uma equação algébrica adicional deve, portanto, ser desenvolvida para se calcular a solubilidade do oxalato de cálcio.

Não é difícil escrever as seis equações algébricas necessárias para se calcular a solubilidade do oxalato de cálcio (ver Destaque 11-1). No entanto, resolver as seis equações manualmente é algo tedioso e demorado.

DESTAQUE 11-1

Expressões Algébricas Necessárias para se Calcular a Solubilidade do CaC_2O_4 em Água

Aqui, como no Exemplo 11-7, a solubilidade é igual à concentração do cátion $[\text{Ca}^{2+}]$

$$\text{solubilidade} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Contudo, neste caso, devemos levar em conta mais um equilíbrio – a dissociação da água. As expressões das constantes de equilíbrio para os quatro equilíbrios são então

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-9} \quad (11-17)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,42 \times 10^{-5} \quad (11-18)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,60 \times 10^{-2} \quad (11-19)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (11-20)$$

A equação de balanço de massa é

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \quad (11-21)$$

A equação de balanço de carga é

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (11-22)$$

Temos agora seis incógnitas ($[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$) e seis equações (11-17 a 11-22). Dessa forma, em princípio, esse problema pode ser resolvido exatamente).

11B-3 O Efeito de Solutos Não Dissociados sobre os Cálculos de Precipitação

Até agora, temos considerado somente os solutos que se dissociam completamente quando dissolvidos em meio aquoso. Contudo, há algumas substâncias inorgânicas, como o sulfato de cálcio e os haletos de prata, que agem como eletrólitos fracos dissociando-se apenas parcialmente em água. Por exemplo, uma solução saturada de cloreto de prata contém quantidades significativas de moléculas de cloreto de prata não dissociadas, bem como íons cloreto e prata. Nesse caso, dois equilíbrios são requeridos para descrever o sistema:



A constante de equilíbrio para a primeira reação toma a forma

$$\frac{[\text{AgCl}(aq)]}{[\text{AgCl}(s)]} = K$$

em que o numerador é a concentração da espécie não dissociada *na solução* e o denominador é a concentração de cloreto de prata na *fase sólida*. Não obstante, o último termo é uma constante (página 239) e a equação pode, portanto, ser escrita como

$$[\text{AgCl}(aq)] = K[\text{AgCl}(s)] = K_s = 3,6 \times 10^{-7} \quad (11-25)$$

na qual K_s é a constante para o equilíbrio mostrado na Equação 11-23. É evidente que, a partir dessa equação e a uma dada temperatura, a concentração do cloreto de prata não-dissociado é constante e *independente* das concentrações dos íons cloreto e prata.

A constante de equilíbrio K_d para a reação de dissociação (Equação 11-24) é

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(aq)]} = K_d = 5,0 \times 10^{-4} \quad (11-26)$$

O produto dessas duas constantes é igual ao produto de solubilidade:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_d K_s = K_{ps}$$

Como mostrado pelo Exemplo 11-8, ambas as Equações 11-23 e 11-24 contribuem para a solubilidade do cloreto de prata em água.

EXEMPLO 11-8

Calcular a solubilidade do AgCl em água destilada.

$$\text{solubilidade} = S = [\text{AgCl}(aq)] + [\text{Ag}^+]$$

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

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

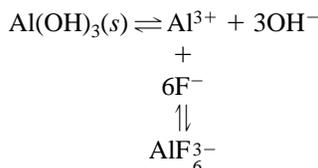
Substituindo esse valor e K_s da Equação 11-25, obtém-se

$$S = 1,35 \times 10^{-5} + 3,6 \times 10^{-7} = 1,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

11B-4 Solubilidade de Precipitados na Presença de Agentes Complexantes

► A solubilidade de um precipitado sempre aumenta na presença de um agente complexante que reaja com o cátion do precipitado.

A solubilidade de um precipitado pode aumentar drasticamente na presença de reagentes que formam complexos com o ânion ou cátion do precipitado. Por exemplo, os íons fluoreto previnem a precipitação quantitativa do hidróxido de alumínio embora o produto de solubilidade desse precipitado seja notavelmente pequeno (2×10^{-32}). A causa do aumento de solubilidade é mostrada pelas equações



O complexo com fluoreto é estável o suficiente para permitir que os íons fluoreto compitam com os íons hidróxido pelos íons alumínio, de forma bem-sucedida.

Muitos precipitados reagem com excessos de reagente precipitante para formar complexos solúveis. Em análises gravimétricas, essa tendência pode resultar no efeito indesejável de reduzir a recuperação dos analitos se um excesso muito grande de reagente for utilizado. Por exemplo, a prata é frequentemente determinada pela precipitação do íon prata pela adição de um excesso de solução de cloreto de potássio. O efeito do excesso de reagente não é simples, como revelado pelas seguintes equações que descrevem o sistema:



Observe que o Equilíbrio 11-28 e também assim o Equilíbrio 11-27 deslocam-se para a esquerda com a adição de íons cloreto, enquanto os Equilíbrios 11-29 e 11-30 deslocam-se para a direita sob as mesmas circunstâncias. A consequência desses efeitos opostos faz que um gráfico da solubilidade do cloreto de prata em função da concentração de cloreto adicionada exiba um ponto de mínimo. O Exemplo 11-9 ilustra como esse comportamento pode ser descrito em termos quantitativos.

EXEMPLO 11-9

Derive a equação que descreve o efeito da concentração analítica de KCl sobre a solubilidade do AgCl em solução aquosa. Calcule a concentração de KCl na qual a solubilidade seja mínima.

Etapa nº 1. Equilíbrios Envolvidos As Equações 11-27 a 11-30 descrevem os equilíbrios envolvidos.

Etapa nº 2. Definição da Incógnita A solubilidade molar S do AgCl é igual à soma das concentrações de espécies que contêm prata:

$$\text{solubilidade} = S = [\text{AgCl}(aq)] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] \quad (11-31)$$

Etapa nº 3. Expressões das Constantes de Equilíbrio As constantes de equilíbrio disponíveis na literatura incluem

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{ps}} = 1,82 \times 10^{-10} \quad (11-32)$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(aq)]} = K_{\text{d}} = 3,9 \times 10^{-4} \quad (11-33)$$

$$\frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} = K_2 = 2,0 \times 10^{-5} \quad (11-34)$$

$$\frac{[\text{AgCl}_3^{2-}]}{[\text{AgCl}_2^-][\text{Cl}^-]} = K_3 = 1 \quad (11-35)$$

Etapa nº 4. Equação de Balanço de Massa

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{KCl}} + [\text{Ag}^+] - [\text{AgCl}_2^-] - 2[\text{AgCl}_3^{2-}] \quad (11-36)$$

O segundo termo do lado direito dessa equação fornece a concentração de íons cloreto produzida pela dissolução do precipitado e os outros dois termos seguintes correspondem à *redução* da concentração de íons cloreto resultante da formação de dois cloro-complexos a partir do AgCl.

Etapa nº 5. Equação de Balanço de Carga Assim como em outros exemplos anteriores, a equação do balanço de carga é idêntica à de balanço de massa.

Etapa nº 6. Número de Equações e de Incógnitas Temos cinco equações (11-32 a 11-36) e cinco incógnitas ($[\text{Ag}^+]$, $[\text{AgCl}(aq)]$, $[\text{AgCl}_2^-]$, $[\text{AgCl}_3^{2-}]$ e $[\text{Cl}^-]$).

Etapa nº 7a. Hipóteses Presumimos que sobre uma faixa considerável de concentrações de cloreto, a solubilidade do AgCl seja tão pequena que a Equação 11-36 possa ser bastante simplificada, de forma que

$$[\text{Ag}^+] - [\text{AgCl}_2^-] - 2[\text{AgCl}_3^{2-}] \ll c_{\text{KCl}}$$

Não é certeza de que esta seja uma hipótese válida, porém, vale a pena tentar, porque ela simplifica muito o problema. Com essa consideração, então, a Equação 11-36 reduz-se a

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{KCl}} \quad (11-37)$$

Etapa nº 8. Resolução das Equações Por conveniência, multiplicamos as Equações 11-34 e 11-35 para produzir

$$\frac{[\text{AgCl}_3^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = K_2 K_3 = 2,0 \times 10^{-5} \times 1 = 2,0 \times 10^{-5} \quad (11-38)$$

Para calcular $[\text{AgCl}(aq)]$, dividimos a Equação 11-32 pela Equação 11-33 e rearranjamos:

$$[\text{AgCl}(aq)] = \frac{K_{\text{ps}}}{K_{\text{d}}} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{3,9 \times 10^{-4}} = 4,7 \times 10^{-7} \quad (11-39)$$

(continua)

Observe que a concentração dessa espécie é *constante e independente da concentração de cloreto*.

A substituição das Equações 11-39, 11-32, 11-33 e 11-38 na Equação 11-31 nos permite expressar a solubilidade em termos da concentração de cloreto e de várias constantes.

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} + K_2[Cl^-] + K_2K_3[Cl^-]^2 \quad (11-40)$$

A substituição da Equação 11-37 fornece a relação desejada entre a solubilidade e a concentração analítica de KCl:

$$S = \frac{K_{ps}}{K_d} + \frac{K_{ps}}{c_{KCl}} + K_2c_{KCl} + K_2K_3c_{KCl}^2 \quad (11-41)$$

Para encontrar o ponto de mínimo para S , fazemos a derivada de S em relação à c_{KCl} igual a zero:

$$\frac{dS}{dc_{KCl}} = 0 = \frac{K_{ps}}{c_{KCl}^2} + K_2 + 2K_2K_3c_{KCl}$$

$$2K_2K_3c_{KCl}^3 + c_{KCl}^2K_2 - K_{ps} = 0$$

Substituindo-se pelos valores numéricos, temos

$$(4,0 \times 10^{-5})c_{KCl}^3 + (2,0 \times 10^{-5})c_{KCl}^2 - 1,82 \times 10^{-10} = 0$$

Seguindo o procedimento mostrado no Destaque 6-4, podemos resolver essa equação pelo método das aproximações sucessivas para obter

$$c_{KCl} = 0,0030 = [Cl^-]$$

Para se verificar a consideração feita anteriormente, calculamos as concentrações de várias espécies. Substituições nas Equações 11-32, 11-34 e 11-36 fornecem

$$[Ag^+] = (1,82 \times 10^{-10})/0,0030 = 6,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[AgCl_2^-] = 2,0 \times 10^{-5} \times 0,0030 = 6,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[AgCl_3^{2-}] = 2,0 \times 10^{-5} \times (0,0030)^2 = 1,8 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Dessa forma, nossa hipótese de que c_{KCl} é muito maior que as concentrações dos íons do precipitado é válida. A solubilidade mínima é obtida pela substituição dessas concentrações e $[AgCl(aq)]$ na Equação 11-31:

$$S = 4,7 \times 10^{-7} + 6,1 \times 10^{-8} + 6,0 \times 10^{-8} + 1,8 \times 10^{-10} = 5,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

A curva contínua na Figura 11-2 ilustra o efeito da concentração de íons cloreto sobre a solubilidade do cloreto de prata; os dados da curva foram obtidos pela substituição de várias concentrações de cloreto na Equação 11-41. Observe que para altas concentrações do íon comum, a solubilidade torna-se maior que em água pura. As linhas tracejadas representam as concentrações de equilíbrio das diversas espécies que contêm prata em função de c_{KCl} . Note que, no mínimo de solubilidade, a forma não dissociada de cloreto de prata, $AgCl(aq)$, é a espécie contendo prata predominante na solução, representando cerca de 80% do total de prata dissolvida. Sua concentração não varia como foi demonstrado.

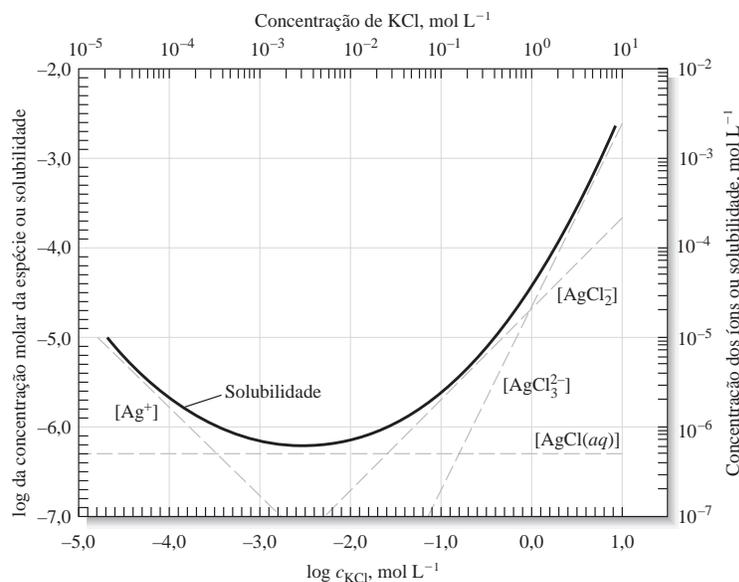


Figura 11-2 O efeito da concentração de íons cloreto na solubilidade do AgCl. A linha contínua indica a concentração total de AgCl dissolvido. As linhas tracejadas indicam as concentrações das várias espécies contendo prata.

Infelizmente, dados confiáveis de equilíbrio para espécies não-dissociadas como o $\text{AgCl}(aq)$ e para as espécies complexas como o AgCl_2^- não são abundantes; conseqüentemente, os cálculos de solubilidade são com freqüência, e por necessidade, baseados apenas no equilíbrio do produto de solubilidade. O Exemplo 11-9 mostra que, sob certas circunstâncias, a desconsideração de outros equilíbrios pode levar a erros significativos.

11C SEPARAÇÃO DE ÍONS PELO CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE PRECIPITANTE

Diversos agentes precipitantes permitem a separação de íons baseada em diferenças de solubilidade. Essas separações requerem um controle rigoroso da concentração do agente ativo em um nível adequado e pre-determinado. Na maioria das vezes, esse controle é feito por meio do controle do pH da solução com o uso de tampões adequados. Essa técnica é aplicada a reagentes aniônicos nos quais o ânion é a base conjugada de um ácido fraco. Os exemplos incluem o íon sulfeto (a base conjugada do sulfeto de hidrogênio), o íon hidróxido (base conjugada da água) e os ânions de diversos ácidos orgânicos fracos.

11C-1 Cálculos da Viabilidade de Separações

O exemplo a seguir ilustra como os cálculos de produto de solubilidade são utilizados para determinar a viabilidade de separações com base em diferenças de solubilidade.

EXEMPLO 11-10

O Fe^{3+} e o Mg^{2+} podem ser separados quantitativamente como hidróxidos a partir de uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de cada cátion? Se a separação for possível, que faixa de concentração de OH^- seria permitida? As constantes do produto de solubilidade para os dois precipitados são

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

(continua)

O K_{ps} para o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é muito menor que aquele para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o que leva a crer que seja provável que ele seja precipitado primeiro a uma concentração baixa de OH^- . Podemos responder às questões propostas por esse problema (1) calculando a concentração de OH^- necessária para a precipitação quantitativa do Fe^{3+} e (2) calculando a concentração de OH^- na qual o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inicia a sua precipitação. Se (1) for menor que (2), em princípio, a separação é viável e a faixa de concentração de OH^- permitida é definida pelos dois valores.

Para determinar (1), devemos primeiramente especificar o que significa uma remoção quantitativa de Fe^{3+} da solução. A decisão nesse caso é arbitrária e depende do objetivo da separação. Neste exemplo e no próximo, vamos considerar a precipitação como quantitativa quando todo ferro menos 1 parte em 1.000 do íon tenha sido removido da solução – isto é, quando $[\text{Fe}^{3+}] \ll 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Podemos calcular prontamente a concentração de OH^- em equilíbrio com $\text{Fe}^{3+} 1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ substituindo diretamente na expressão do produto de solubilidade:

$$(1,0 \times 10^{-4})[\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] = [(2 \times 10^{-39})/(1,0 \times 10^{-4})]^{1/3} = 3 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Dessa forma, se mantivermos a concentração de OH^- ao redor de $3 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, a concentração de Fe^{3+} será reduzida a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Observe que a precipitação quantitativa do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é obtida em um meio bastante ácido.

Para determinar qual é a concentração máxima de OH^- que pode existir em uma solução sem levar à formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, observamos que a precipitação não pode ocorrer até que o produto $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ exceda o produto de solubilidade, $7,1 \times 10^{-12}$. A substituição do valor 0,1 (a concentração molar de Mg^{2+} da solução) na expressão do produto de solubilidade permite o cálculo da concentração máxima de OH^- que pode ser tolerada:

$$0,10 [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

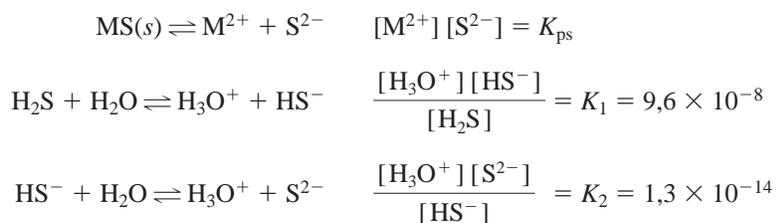
$$[\text{OH}^-] = 8,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Quando a concentração de OH^- excede esse nível, a solução estará supersaturada com respeito ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e a precipitação vai iniciar-se.

A partir desses cálculos concluímos que a separação quantitativa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pode ser feita se a concentração de OH^- for maior que $3 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ e que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não vai se precipitar até que uma concentração de OH^- igual a $8,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ for atingida. Portanto, é possível, em princípio, separar Fe^{3+} de Mg^{2+} mantendo-se a concentração de OH^- entre esses níveis. Na prática, a concentração de OH^- é mantida tão baixa quanto possível – freqüentemente em cerca de $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

11C-2 Separações de Sulfetos

O íon sulfeto forma precipitados com os cátions metálicos pesados que apresentam produtos de solubilidade que variam de 10^{-10} a 10^{-90} ou menor. Além disso, a concentração de S^{2-} pode ser variada em uma faixa entre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-22} \text{ mol L}^{-1}$ controlando-se o pH de uma solução saturada de sulfeto de hidrogênio. Essas duas propriedades tornam possíveis inúmeras separações úteis. Para ilustrar o uso do sulfeto de hidrogênio na separação de cátions com base no controle do pH, considere a precipitação de um cátion bivalente M^{2+} a partir de uma solução mantida saturada com sulfeto de hidrogênio pelo borbulhamento contínuo desse gás na solução. Os equilíbrios importantes nessa solução são:



Podemos também escrever

$$\text{solubilidade} = [\text{M}^{2+}]$$

A concentração de sulfeto de hidrogênio em uma solução saturada do gás é aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Dessa forma, podemos escrever a equação de balanço de massa

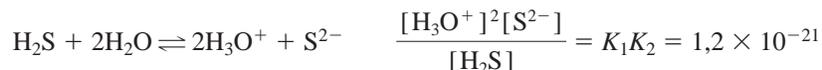
$$0,1 = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

Em virtude de conhecermos a concentração do íon hidrônio, temos quatro incógnitas, as concentrações do íon metálico e das três espécies de sulfeto.

Podemos simplificar bastante os cálculos supondo que $([\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-]) \ll [\text{H}_2\text{S}]$, de forma que

$$[\text{H}_2\text{S}] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

As duas expressões das constantes de dissociação do sulfeto de hidrogênio podem ser multiplicadas para gerar uma expressão para a dissociação global do sulfeto de hidrogênio em íons sulfeto:



A constante para essa reação global é simplesmente o produto de K_1 e K_2 .

Substituindo o valor numérico para $[\text{H}_2\text{S}]$ nessa equação, obtém-se

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{0,10} = 1,2 \times 10^{-21}$$

Rearranjando essa equação, obtemos

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (11-42)$$

Dessa forma, vemos que a concentração de sulfeto em uma solução saturada de sulfeto de hidrogênio varia de forma inversamente proporcional ao quadrado da concentração de íons hidrogênio. A Figura 11-3, obtida com essa equação, revela que a concentração do íon sulfeto de uma solução aquosa pode ser variada por mais de 20 ordens de magnitude alterando-se o pH de 1 a 11.

Substituindo a Equação 11-42 na expressão do produto de solubilidade, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{[\text{M}^{2+}] \times 1,2 \times 10^{-22}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} &= K_{\text{ps}} \\ [\text{M}^{2+}] = \text{solubilidade} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_{\text{ps}}}{1,2 \times 10^{-22}} \end{aligned}$$

Assim, a solubilidade de um íon metálico bivalente aumenta com o quadrado da concentração de íons hidrônio.

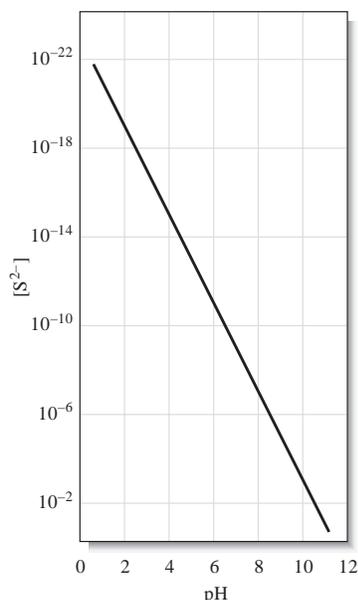
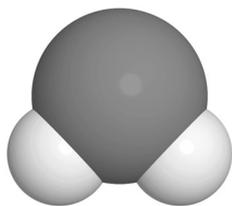


Figura 11-3 Concentração do íon sulfeto em função do pH em uma solução saturada de H_2S .



O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável, com importantes propriedades químicas e toxicológicas. É produzido por inúmeros processos naturais, inclusive pela decomposição de materiais que contêm enxofre. Seu odor repugnante de ovo podre permite a sua detecção em níveis extremamente baixos (0,02 ppm). No entanto, em razão de que o sentido do olfato fica entorpecido pela sua ação, as concentrações mais altas podem ser toleradas e a concentração letal de 100 ppm pode eventualmente ser excedida. As soluções aquosas do gás foram tradicionalmente utilizadas como fonte de sulfeto para a precipitação de metais, porém, em decorrência da toxicidade do H_2S , seu papel foi substituído por outros compostos contendo enxofre como a tioacetamida.

EXEMPLO 11-11

O sulfeto de cádmio é menos solúvel que o sulfeto de tálio(I). Encontre as condições sob as quais Cd^{2+} e Tl^+ podem, em teoria, ser separados quantitativamente com H_2S em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cada íon.

As constantes para os dois equilíbrios de solubilidade são:



Uma vez que o CdS se precipita a uma $[\text{S}^{2-}]$ menor que o Tl_2S , primeiro calculamos a concentração de sulfeto necessária para a remoção quantitativa do Cd^{2+} da solução. Como no Exemplo 11-10, arbitrariamente especificamos que a separação é quantitativa quando todo o Cd^{2+} exceto 1 parte em 1.000 foi removida; isto é, a concentração do cátion foi reduzida a $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Substituindo-se esse valor na expressão do produto de solubilidade gera-se

$$10^{-4}[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-23} \text{ mol L}^{-1}$$

Dessa forma, se mantivermos a concentração de sulfeto nesse nível ou maior, podemos presumir que ocorreu uma remoção quantitativa do cádmio. Depois, calculamos a $[\text{S}^{2-}]$ necessária para iniciar a precipitação do Tl_2S a partir de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A precipitação vai se iniciar quando o produto de solubilidade for excedido. Uma vez que a solução é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em Tl^+ ,

$$(0,1)^2[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-22}$$

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

Esses dois cálculos mostram que a precipitação de Cd^{2+} ocorre se $[\text{S}^{2-}]$ for maior que $1 \times 10^{-23} \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, a precipitação do Tl^+ não ocorre até que $[\text{S}^{2-}]$ se torne maior que $6 \times 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$.

A substituição desses dois valores para $[\text{S}^{2-}]$ na Equação 11-42 permite o cálculo da faixa de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ necessária para a separação.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-23}} = 12$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$$

e

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{1,2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2,0 \times 10^{-3}$$

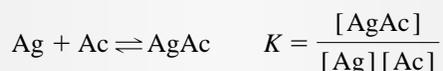
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,045 \text{ mol L}^{-1}$$

Mantendo-se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ entre aproximadamente $0,045$ e $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, podemos, em teoria, separar quantitativamente Cd^{2+} de Tl^+ .

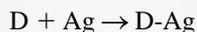
DESTAQUE 11-2**Imunoensaio: Equilíbrios na Determinação Específica de Drogas**

A determinação de drogas no corpo humano é um problema de grande relevância na terapia por drogas e na detecção e prevenção do abuso de drogas ilícitas. A diversidade das drogas e seus níveis de concentração baixos nos fluidos corporais tornam difícil a sua identificação e a medida da sua concentração. Felizmente, é possível valer-se dos próprios mecanismos naturais, a resposta imunológica, para determinar quantitativamente diversas drogas terapêuticas e ilícitas.

Quando uma substância estranha, ou antígeno (Ag), apresentada esquematicamente na Figura 11D-1a, é introduzida no corpo de um mamífero, o sistema imunológico sintetiza as moléculas protéicas (Figura 11D-1b) denominadas anticorpos (Ac), as quais se ligam especificamente às moléculas do antígeno pelas interações eletrostáticas, pontes de hidrogênio e outras forças não-covalentes de curta distância. Essas moléculas massivas (massa molar ≈ 150.000) formam um complexo com os antígenos, como exposto na seguinte reação e na Figura 11D-1c.

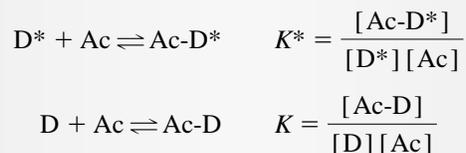


O sistema imunológico não reconhece moléculas relativamente pequenas. Dessa forma, devemos usar um truque para preparar os anticorpos com sítios de ligação específicos para uma droga em particular. Como mostrado na Figura 11D-1d, ligamos a droga covalentemente a uma molécula antigênica transportadora como a albumina de soro bovino (ASB), que é uma proteína obtida do sangue de gado.



Quando o conjugado resultante droga-antígeno (D-Ag) é injetado na corrente sanguínea de um coelho, o sistema imunológico dele sintetiza os anticorpos com sítios específicos para a droga, como ilustrado na Figura 11D-1e. Aproximadamente três semanas depois da injeção do antígeno, o sangue é retirado do coelho, o soro é isolado do sangue e os anticorpos de interesse são separados do soro e de outros anticorpos, geralmente empregando-se métodos cromatográficos (ver capítulos 31 e 32). É importante observar que uma vez que o anticorpo específico para a droga tenha sido sintetizado pelo sistema imunológico do coelho, a droga pode se ligar diretamente ao anticorpo sem a ajuda da molécula de transporte, como mostrado na Figura 11D-1f. Essa interação direta entre a droga e o anticorpo constitui a base para a determinação específica da droga.

A etapa de medida do imunoensaio é realizada pela mistura de uma amostra contendo a droga com uma quantidade medida do anticorpo específico para a droga. Nesse ponto, a quantidade de Ac-D deve ser determinada pela adição de uma amostra-padrão da droga que foi quimicamente alterada de forma que apresenta um marcador *detectável*. Os marcadores típicos são enzimas, moléculas fluorescentes ou quimiluminescentes ou átomos radiativos. Para nosso exemplo, vamos pressupor que uma molécula fluorescente foi ligada à droga para produzir a droga marcada D*.¹ Se a quantidade de anticorpos for algo menor que a soma das quantidades de D e D*, então D e D* competem pelos anticorpos, como exibido nos seguintes equilíbrios.



¹ Para uma discussão sobre fluorescência molecular, ver Capítulo 27.

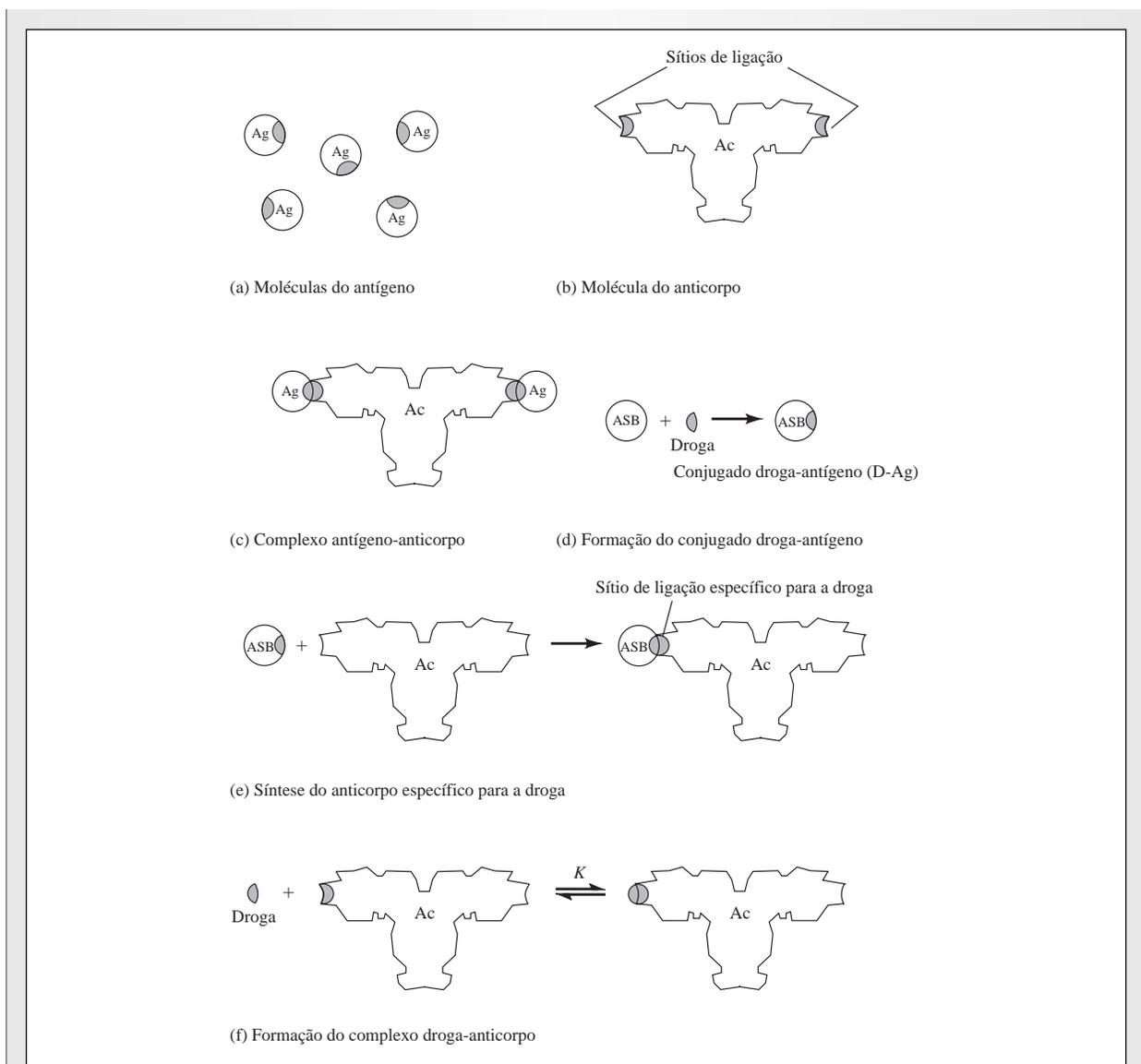


Figura 11D-1 Interação antígeno-anticorpo.

É importante que se selecione um marcador que não altere significativamente a afinidade da droga pelo anticorpo de maneira que as drogas marcada e não-marcada liguem-se com o anticorpo de forma igual. Se isso é verdadeiro, então $K = K^*$. Os valores típicos para as constantes de equilíbrio desse tipo, denominadas **constantes de ligação**, estão na faixa de 10^7 a 10^{12} . Quanto maior for a concentração da amostra desconhecida, a droga não-marcada, menor será a concentração de $Ac-D^*$, e vice-versa. Essa relação inversa entre D e $Ac-D^*$ constitui a base para a determinação quantitativa da droga. Podemos calcular a quantidade de D se determinarmos *cada* $Ac-D^*$ ou D^* . Para diferenciar entre a droga marcada ligada e a droga marcada não-ligada, é necessário separá-las antes da medida. A quantidade de $Ac-D^*$ pode então ser estabelecida utilizando-se um detector de fluorescência para medir a intensidade de fluorescência resultante do $Ac-D^*$. Uma determinação desse tipo que emprega uma droga fluorescente e detecção de radiação é chamada **imunoensaio por fluorescência**. As determinações desse tipo são muito sensíveis e seletivas.

Uma forma conveniente de separar D^* e $Ag-D^*$ é preparar frascos de poliestireno recobertos internamente com moléculas do anticorpo, como ilustrado na Figura 11D-2a. Uma amostra de soro sanguíneo, urina ou outro fluido corporal contendo uma quantidade desconhecida de D é adicionada no frasco juntamente com um volume de solução com a droga marcada D^* , como mostrado na Figura 11D-2b. Após ter-se atingido o equilíbrio no frasco (Figura 11D-2c), a solução contendo D ou D^* residual é decantada, e o frasco, lavado, mantendo-se uma quantidade de D^* ligada ao anticorpo que é inversamente proporcional à concentração de D na amostra (Figura 11D-2d). Finalmente, a intensidade de fluorescência de D^* ligada é determinada utilizando-se um fluorímetro, como pode ser visto na Figura 11D-2e. Esse procedimento é repetido para diversas soluções padrão de D para se produzir uma curva analítica não-linear intitulada **curva-resposta de dose** similar à curva apresentada na Figura 11D-3. A intensidade de fluorescência de uma solução de concentração desconhecida de D é localizada na curva de calibração e a concentração é lida a partir do eixo das concentrações.

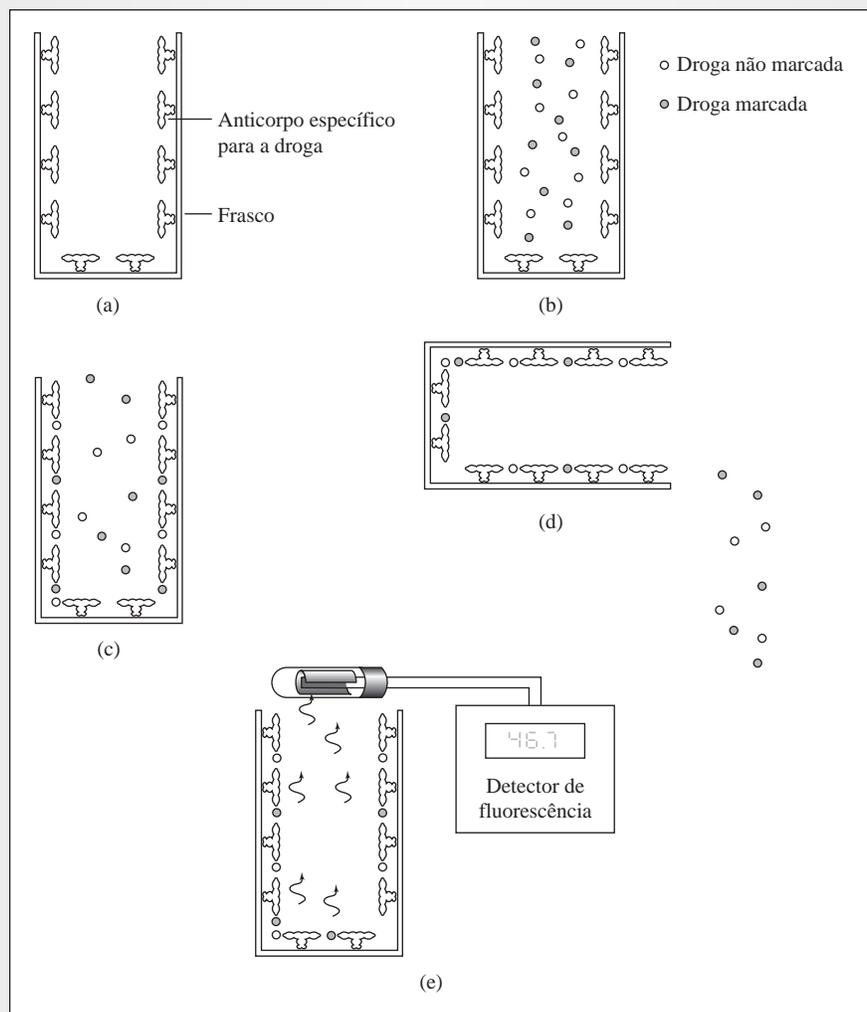


Figura 11D-2 Procedimento para a determinação de drogas por imunoenensaio com marcador fluorescente. (a) O frasco é preparado com anticorpos específicos para a droga; (b) o frasco é preenchido com a solução contendo tanto a droga marcada como a não marcada; (c) as drogas marcadas e não marcadas ligam-se aos anticorpos; (d) a solução é descartada deixando a droga que se ligou no frasco; (e) a fluorescência da droga marcada ligada é medida. A concentração da droga é encontrada utilizando-se a curva-resposta de dose da Figura 11D-3.

(continua)

O imunoenensaio é uma ferramenta poderosa nos laboratórios clínicos e é uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas. Os kits de reagentes para diversos imunoenensaio estão disponíveis comercialmente, assim como instrumentos automáticos para processar imunoenensaio fluorescentes ou de outro tipo. Além de concentrações de drogas, vitaminas, proteínas, hormônios de crescimento, hormônios de gravidez, câncer e outros indicadores de doenças e resíduos de pesticidas em águas naturais e alimentos são determinados por meio de imunoenensaio. A estrutura de um complexo antígeno-anticorpo é representada na Figura 11D-4.

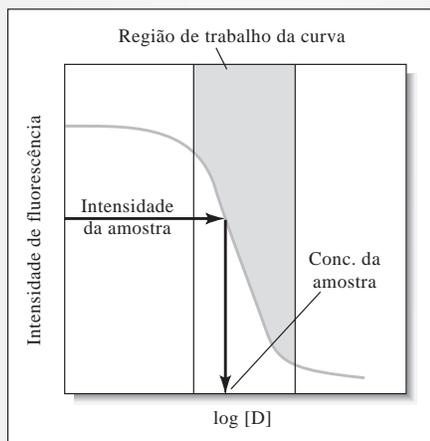


Figura 11D-3 Curva-resposta de dose para determinar drogas por imunoenensaio baseado em fluorescência.

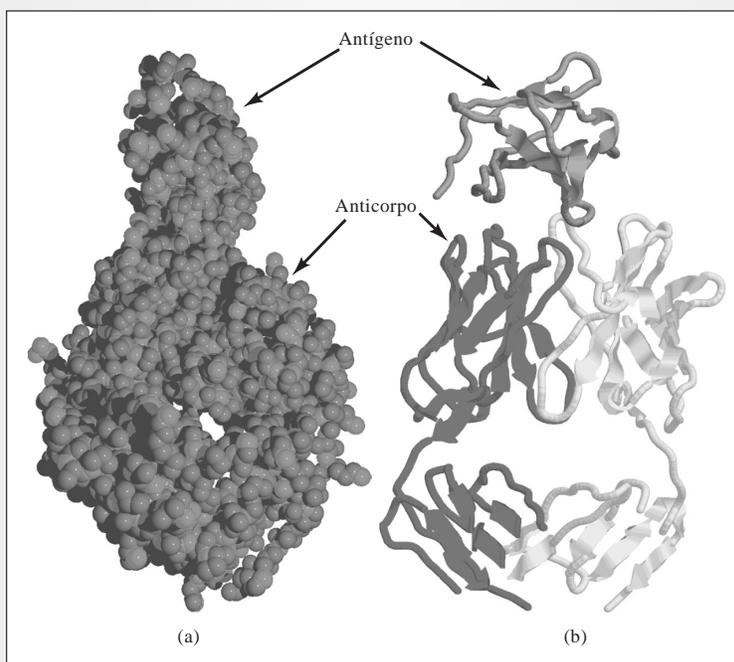


Figura 11D-4 Estrutura molecular de um complexo antígeno-anticorpo. São mostradas duas representações do complexo formado entre um fragmento de digestão do anticorpo intacto A6 de rato e uma cadeia gama-interferon receptora alfa humana produzida por engenharia genética. (a) O modelo espacial compacto da estrutura molecular do complexo. (b) O diagrama de fitas apontando as cadeias de proteínas no complexo. (De Protein Data Base, Rutgers University, Structure 1JRH, S. Sogabe, F. Stuart, C. Henke, A. Bridges, G. Williams, A. Birch, F. K. Winkler e J. A. Robinson, 1997; <http://www.rcsb.org>)

EXERCÍCIOS NA WEB

Os Centers for Disease Control and Prevention – CCPDC (Centros para Controle e Prevenção de Doenças) mantêm um *site* para prover informação relacionada à Aids e ao HIV. Utilize seu navegador para conectar-se com <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item material **suplementar para estudantes**, clique no menu das fontes dos capítulos escolha *Web Works*. Localize a seção do Capítulo 11 e dê um clique no *link* com o *site* CDC para localizar as páginas que contêm informações sobre testes de HIV. Você vai descobrir que diversos tipos de imunoenaios são úteis para testes de HIV. Quais são esses tipos de imunoenaios? Use o *Google* para procurar na *web* esses tipos de imunoenaios. Quais são as propriedades físicas e químicas utilizadas nos imunoenaios? Quais são os princípios químicos por trás desses métodos?

XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- 11-1. Demonstre como a concentração de íons sulfeto relaciona-se com a concentração de íons hidrônio de uma solução mantida saturada com sulfeto de hidrogênio.
- 11-2. Por que as aproximações são restritas às relações que envolvem soma e diferenças?
- *11-3. Por que as concentrações molares de algumas espécies aparecem como múltiplos nas equações de balanço de carga?
- 11-4. Escreva expressões de balanço de massa para uma solução que é
- *(a) 0,20 mol L⁻¹ em H₃AsO₄.
 - (b) 0,10 mol L⁻¹ em Na₂HAsO₄.
 - *(c) 0,0500 mol L⁻¹ em HClO e 0,100 mol L⁻¹ em NaClO.
 - (d) 0,25 mol L⁻¹ em NaF e saturada com CaF₂.
 - *(e) 0,100 mol L⁻¹ em NaOH e saturada com Zn(OH)₂, o qual sofre a reação $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$.
 - (f) saturada com BaC₂O₄.
 - *(g) saturada com CaF₂.
- 11-5. Escreva as equações de balanço de carga para as soluções do Problema 11-4.
- 11-6. Calcule a solubilidade molar do Ag₂C₂O₄ em uma solução cuja concentração fixa de H₃O⁺ é
- *(a) 1,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹.
 - (b) 1,0 × 10⁻⁷ mol L⁻¹.
 - *(c) 1,0 × 10⁻⁹ mol L⁻¹.
 - (d) 1,0 × 10⁻¹¹ mol L⁻¹.
- 11-7. Calcule a solubilidade molar do BaSO₄ em uma solução na qual [H₃O⁺] é
- *(a) 2,5 mol L⁻¹.
 - (b) 1,5 mol L⁻¹.
 - *(c) 0,060 mol L⁻¹.
 - (d) 0,200 mol L⁻¹.
- *11-8. Calcular a solubilidade molar do CuS em uma solução na qual a [H₃O⁺] é mantida constante a (a) 2,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ e (b) 2,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹.
- 11-9. Calcular a concentração de CdS em uma solução na qual a [H₃O⁺] é mantida constante a (a) 2,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ e (b) 2,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹.
- 11-10. Calcular a solubilidade molar do MnS (verde) em uma solução com uma [H₃O⁺] constante e igual a *(a) 2,00 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ e (b) 2,00 × 10⁻⁷ mol L⁻¹.
- *11-11. Calcular a solubilidade molar do PbCO₃ em uma solução tamponada a pH = 7,00.
- 11-12. Calcular a solubilidade molar do Ag₂SO₃ (K_{ps} = 1,5 × 10⁻¹⁴) em uma solução tamponada a pH = 8,00.
- *11-13. Uma solução diluída de NaOH é introduzida em uma solução de Cu²⁺ 0,050 mol L⁻¹ e 0,040 mol L⁻¹ em Mn²⁺.
- (a) Qual hidróxido precipita primeiro?
 - (b) Qual é a concentração de OH⁻ necessária para iniciar a precipitação do primeiro hidróxido?
 - (c) Qual é a concentração do cátion que forma o hidróxido mais insolúvel quando o hidróxido mais solúvel começa a precipitar?
- 11-14. Uma solução apresenta concentração 0,040 mol L⁻¹ em Na₂SO₄ e 0,050 mol L⁻¹ em NaIO₃. A essa solução é adicionada uma solução contendo Ba²⁺. Presumindo que não haja HSO₄⁻ presente na solução original,

- (a) qual sal de bário vai precipitar primeiro?
 (b) qual é a concentração de Ba^{2+} quando o primeiro precipitado se forma?
 (c) qual é a concentração do ânion que forma o sal de bário menos solúvel quando o precipitado mais solúvel começa a se formar?
- *11-15.** O íon prata está sendo considerado como um reagente para separar I^- de SCN^- em uma solução de KI $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,070 \text{ mol L}^{-1}$ em NaSCN .
- (a) Qual concentração de Ag^+ é necessária para reduzir a concentração de íons I^- a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$?
 (b) Qual é a concentração de Ag^+ na solução quando o AgSCN começa a precipitar?
 (c) Qual é a razão das concentrações de SCN^- e I^- quando o AgSCN começa a precipitar?
 (d) Qual é a razão entre as concentrações de SCN^- e I^- quando a concentração de Ag^+ for de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?
- 11-16.** Utilizando a concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ como critério para a remoção quantitativa, determine se é viável utilizar
- (a) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} e Sr^{2+} em uma solução inicialmente $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ em Sr^{2+} e $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ em Ba^{2+} .
 (b) SO_4^{2-} para separar Ba^{2+} e Ag^+ em uma solução inicialmente $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ em cada íon. Para o Ag_2SO_4 , $K_{\text{ps}} = 1,6 \times 10^{-5}$.
 (c) OH^- para separar Be^{3+} e Hf^{4+} em uma solução inicialmente $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ em Be^{2+} e $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ em Hf^{4+} . Para o $\text{Be}(\text{OH})_3$, $K_{\text{ps}} = 7,0 \times 10^{-22}$ e para o $\text{Hf}(\text{OH})_4$, $K_{\text{ps}} = 4,0 \times 10^{-26}$.
 (d) IO_3^- para separar In^{3+} e Tl^+ em uma solução inicialmente $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ em In^{3+} e $0,090 \text{ mol L}^{-1}$ em Tl^+ . Para o $\text{In}(\text{IO}_3)_3$, $K_{\text{ps}} = 3,3 \times 10^{-11}$; para o TlIO_3 , $K_{\text{ps}} = 3,1 \times 10^{-6}$.
- *11-17.** Qual é a massa de AgBr que se dissolve em 200 mL de uma solução de NaCN $0,100 \text{ mol L}^{-1}$?
- $$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- \quad \beta_2 = 1,3 \times 10^{21}$$
- 11-18.** A constante de equilíbrio para a formação do CuCl_2^- é dada por
- $$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^-$$
- $$\beta_2 = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} = 7,9 \times 10^4$$
- Qual é a solubilidade do CuCl em uma solução apresentando as seguintes concentrações de NaCl :
- (a) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$?
 (b) $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$?
 (c) $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$?
 (d) $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?
 (e) $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$?
- *11-19.** Em contraste com muitos sais, o sulfato de cálcio dissocia-se apenas parcialmente em solução aquosa:
- $$\text{CaSO}_4(aq) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \quad K_d = 5,2 \times 10^{-3}$$
- A constante do produto de solubilidade para o CaSO_4 é $2,6 \times 10^{-5}$. Calcular a solubilidade do CaSO_4 em (a) água e (b) $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Além disso, calcular a porcentagem de CaSO_4 não dissociada em cada solução.
- 11-20.** Calcular a solubilidade molar do TIS em função do pH na faixa de 10 a 1. Encontre os valores para cada 0,5 unidade de pH e utilize a ferramenta gráfica do Excel para representar a solubilidade *versus* o pH.
- 11-21. Problema Desafiador.**
- (a) A solubilidade do CdS é ordinariamente muito baixa, porém pode ser aumentada abaixando-se o pH da solução. Calcular a solubilidade molar do CdS na faixa de pH entre 11 e 1. Encontre os valores a cada 0,5 unidade de pH e faça um gráfico da solubilidade em função do pH.
 (b) Uma solução contém $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ambos Fe^{2+} e Cd^{2+} . Íons sulfeto são lentamente adicionados a essa solução para precipitar o FeS ou CdS . Determine qual íon vai precipitar primeiro e a faixa de concentração de S^{2-} que permite uma separação dos dois íons.
 (c) A concentração analítica de H_2S em uma solução saturada com $\text{H}_2\text{S}(g)$ é $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Qual é a faixa de pH necessária para a separação descrita na parte (b)?
 (d) Se não houver nenhum controle do pH por meio de um tampão, qual é o pH de uma solução saturada de H_2S ?
 (e) Faça um gráfico dos valores de α_0 e α_1 para o H_2S em uma faixa de pH de 10 a 1.
 (f) Uma solução contém H_2S e NH_3 . Quatro complexos de Cd^{2+} com a

amônia podem ser formados por etapas gerando: $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^+$ e $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^+$. Determine a solubilidade molar do CdS em uma solução de NH_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

- (g) Para os mesmos componentes da solução da parte (f), os tampões foram preparados com a concentração total de $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Os

valores dos pHs foram 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5; e 11,0. Encontre a solubilidade molar do CdS nessas soluções.

- (h) Para as soluções da parte (g), como poderíamos determinar se o aumento da solubilidade que ocorre com o pH é decorrente da formação de complexos ou de um efeito de atividade?

Métodos Clássicos de Análise

Capítulo 12

Métodos Gravimétricos de Análise

Capítulo 13

Métodos Titulométricos;
Titulometria de Precipitação

Capítulo 14

Princípios das Titulações de
Neutralização

Capítulo 15

Curvas de Titulação para Sistemas
Ácido/Base Complexos

Capítulo 16

Aplicações das Titulações
de Neutralização

Capítulo 17

Reações e Titulações
de Complexação

*L*arry R. Faulkner foi um dos principais químicos analíticos do mundo. O uso do verbo no tempo passado torna-se apropriado, pois ele deixou de lado sua carreira em química analítica em nome de uma segunda carreira na administração universitária. Atualmente Faulkner é o reitor da Universidade do Texas em Austin, onde pensa mais na melhoria do ensino de graduação e em como tornar a Universidade em mais um recurso para a economia do Texas do que nos problemas de eletroquímica que, inicialmente, dirigiram seus interesses profissionais.

Faulkner iniciou sua carreira na Southern Methodist University, na qual terminou o bacharelado em química em 1966. Então, mudou-se para Austin pela primeira vez para trabalhar em seu doutorado em química na Universidade do Texas. O orientador de Faulkner foi Allen J. Bard, cuja entrevista aparece na Parte IV deste livro. Após o término do doutorado, Faulkner esteve como bolsista-professor nas universidades de Harvard, Illinois e Texas. Ele transitou pela administração quando retornou para a Universidade de Illinois para ser o chefe do departamento de química. Então, tornou-se diretor do College of Liberal Arts and Sciences e depois reitor-adjunto e vice-chanceler para assuntos acadêmicos. E retornou para a Universidade do Texas como seu presidente em 1998.

Como químico analítico, Faulkner publicou mais de 120 artigos. Ele e Bard são co-autores do livro-texto *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, em sua segunda edição. Faulkner também é co-inventor de um potenciostato cibernético, um instrumento para pesquisa em eletroquímica e para análise. Entre os prêmios em pesquisa recebidos por Faulkner estão o *American Chemical Society Award* por realizações inovadoras na química dos materiais e o *Charles N. Reilly Award* da *Society for Electroanalytical Chemistry*.

P: Que influência sua educação fundamental teve na escolha de sua carreira?

R: Eu estava interessado em eletricidade, luz e óptica ainda no início do ensino médio. É interessante que eu tenha carregado esses interesses ao longo da minha carreira em um engajamento com a eletroquímica, a luminescência e as reações que produzem luz. Tive dois professores espetaculares de química introdutória, um no colégio e outro na faculdade. Ambos demonstravam uma grande afinidade com suas aulas, amor pelo assunto e uma maneira de conduzir as coisas que transmitia muito entusiasmo. Como aluno de graduação, desenvolvi pesquisas sobre a suscetibilidade magnética de compostos inorgânicos com um físico-químico. Ele mantinha um comprometimento impressionante com a ciência e padrões muito elevados, aos quais eu realmente queria estar vinculado.

P: Que interesses o guiaram em seu trabalho de doutorado?

R: Quando eu vim para o Texas, Al Bard era um professor associado aos 32 anos. Ele era jovem e entusiasmado, um professor maravilhoso. Al é um químico brilhante, com um senso elevado de dedicação à ciência – isto é, com a ciência entendida de forma ampla. Eu fui cativado por seu entusiasmo pelo seu objeto de estudo. Você não consegue estar perto dele sem

ganhar um tremendo respeito por sua pessoa e sem que isso afete sua opinião com relação ao que você deseja fazer.

Eu vim para o Texas cerca de dois anos após a descoberta da eletrogeração de quimiluminescência no laboratório de Al, onde se aprendeu que as espécies que sofriam reações envolvendo a transferência de elétrons podiam produzir luz. Eu fui um dos primeiros estudantes de pós-graduação de Al nessa área e trabalhei com isso por duas décadas em Harvard e Illinois. O trabalho tinha muito a mostrar sobre como as reações de transferência de elétrons ocorriam e como as moléculas lidavam com a necessidade de dissipar uma grande quantidade de energia em reações de transferência de elétrons muito energéticas. O trabalho nos levou à teoria de transferência de elétrons e a toda a química e física associadas a isso.

P: O que o fez escolher uma carreira acadêmica?

R: Eu me tornei interessado pelo mundo acadêmico no segundo ano da faculdade, quando comecei a perceber o escopo das coisas que aconteciam em uma universidade, a interação do ensino e da pesquisa e a geração de novos conhecimentos. Eu tive a sorte de estar perto de um grupo de pessoas cujo nível de dedicação e fascinação me atraiu muito. Fui direcionado para a academia ao longo da pós-graduação, embora não

exclusivamente. Mesmo em meu último ano, pensei em me dirigir para a indústria, mas fui atraído de volta para a universidade por causa da independência e da atividade intelectual.

P: Qual sua maior realização na pesquisa?

R: Meu grupo de pesquisa fez muito para o avanço da arte da instrumentação eletroquímica. O início dos anos 1980 trouxe um novo conceito na coordenação de métodos instrumentais que introduziram a inteligência artificial nas interações entre máquinas e operadores. Antes dessa época, os pesquisadores em eletroquímica ou tinham dispositivos separados para realizar cada um dos vários métodos experimentais, ou tinham instrumentos multiusos extremamente complicados. Nós integramos cerca de 40 métodos em um único instrumento que empregava um computador para simplificar as tarefas desempenhadas pelo operador, para permitir a otimização de condições experimentais baseadas na inteligência artificial e para fornecer apresentações elaboradas dos resultados por meios gráficos. Aquelas coisas são o padrão de hoje em dia, mas, quando apresentamos o primeiro protótipo na Conferência de Pittsburgh, foi realmente impressionante. Ter tido a imaginação em nosso grupo para criar o conceito e para trazê-lo à realidade tem sido motivo de muita satisfação. O sinal do verdadeiro sucesso é que quase tudo no mundo da instrumentação eletroquímica – e no mundo da instrumentação de grande porte também – funciona dessa maneira atualmente. Obviamente, nem tudo se deve à nossa contribuição, mas eu realmente acredito que contribuimos significativamente.

Meu grupo também foi um dos primeiros na nanotecnologia – embora não a chamássemos assim em 1970, quando começamos. Eu adentrei em estruturas baseadas em filmes muito finos de eletrodos, na transferência de elétrons em estruturas controladas de eletrodos e naquilo que podia ser feito para criar ambientes eletroquímicos locais sofisticados.

P: Qual sua opinião sobre a química analítica?

R: A química analítica é um domínio extraordinário da química. É uma área que tem de pegar as técnicas e os conhecimentos de todo o restante da química e colocar aquele conhecimento na direção do objetivo de desenvolver métodos e técnicas que possam gerar respostas a questões muito pragmáticas em circunstâncias muito práticas. Eu sempre tive interesse pela ciência fundamental, mas também estou interessado em sua relação com o mundo industrial, com o mundo clínico e com o meio ambiente. Ou seja, como pegamos as coisas do laboratório e as trazemos para o imenso mundo da sociedade humana?

Ao longo dos anos, tenho assistido à química analítica tornar-se central em enormes questões de interesse público. A questão global de como prestar cuidados à saúde de maneira eficiente repousa, em grande parte, na química analítica. A questão de como vamos controlar o terrorismo tem a química analítica como um sério componente. Entender o meio ambiente e aprender

Na minha época a química analítica literalmente saiu de um período de ausência de confiança em seu futuro para um ponto no qual desempenha um papel central em políticas públicas.

como protegê-lo é centralmente dependente da química analítica. A maior qualidade dos processos de fabricação é fortemente dependente da química analítica. Na minha época a química analítica literalmente saiu de um período de ausência de confiança em seu futuro para um ponto no qual desempenha um papel central em políticas públicas.

Eu tenho tido a sorte de vivenciar alguns dos avanços mais impressionantes da química analítica. Quando eu era um estudante de graduação, uma grande parte da prática analítica envolvia os métodos clássicos, como as titulações. Nos meus anos de prática científica, a revolução eletrônica não apenas ocorreu na química analítica, como também surgiram avanços tremendos baseados na ciência da superfície e áreas correlatas, na ressonância magnética, em poderosos métodos de separação e um exército inteiro de abordagens instrumentais que não existiam nos anos 1960. É um tremendo privilégio ter tomado parte de tudo isso.

P: Como você se interessou em se tornar reitor de uma universidade?

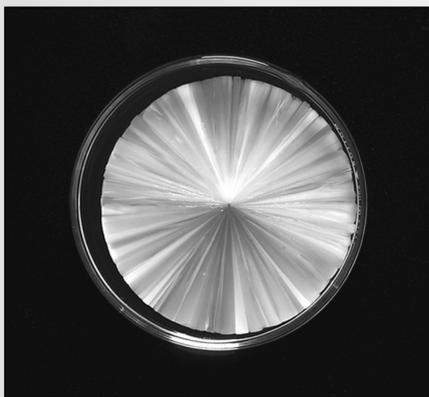
R: Eu não estive sempre interessado na liderança universitária, certamente não no nível da reitoria. De fato, nunca havia pensado seriamente nessa possibilidade até ter me tornado reitor. Existe o mesmo número de reitores e presidentes; assim, em um dado momento você tem de decidir se pretende ou não se tornar reitor da universidade. Eu decidi que queria fazer aquilo apenas por uma instituição pela qual eu me importava muito, assim não precisei me candidatar muitas vezes. No Texas, eu fui tanto estudante como professor. Minhas raízes familiares estão todas nessa região e eu estava interessado em ajudar a construir o futuro do Texas.

P: Quais os objetivos de sua administração?

R: Na condição de reitor, meu grande desejo é preservar e entender essa tremenda invenção que foi criada pela sociedade norte-americana. Para atingir esse objetivo, eu e outros que lideramos instituições semelhantes precisamos ser efetivos em comunicar o papel social essencial da universidade norte-americana que desenvolve pesquisa. É muito importante para as pessoas observar que a integração de nossa capacidade nacional de desenvolver pesquisa básica com suas poderosas universidades é uma inovação norte-americana. Existem outros países que têm seguido na mesma linha depois que os Estados Unidos inventaram o modelo, mas a maioria dos países não o emprega. Ao contrário, essas nações separam a pesquisa em institutos ou corporações e deixam às universidades o papel do ensino. Neste país, temos ganhado muito sinergismo e produzido tanto uma grande empresa educacional quanto uma grande empresa de pesquisa, fazendo as duas coisas conjuntamente. É um conceito poderoso, com resultados comprovados, que precisa ser entendido pelos fazedores de políticas e pelos cidadãos. ■

CAPÍTULO 12

Métodos Gravimétricos de Análise



Charles D. Winters

A formação e o crescimento de precipitados e cristais são muito importantes na química analítica e em outras áreas da ciência. Na foto, mostra-se o crescimento de cristais de acetato de sódio a partir de uma solução supersaturada. Como a supersaturação leva à formação de partículas pequenas, difíceis de serem filtradas, na análise gravimétrica é desejável minimizá-la e assim aumentar o tamanho das partículas do sólido que é formado.

As propriedades dos precipitados que são empregadas na análise química são descritas neste capítulo. As técnicas de obtenção de precipitados facilmente filtráveis, que são livres de contaminantes, são tópicos importantes deste capítulo. Esses precipitados não são usados apenas na análise gravimétrica, mas também na separação de interferentes em outros procedimentos analíticos.

Os **métodos gravimétricos** são quantitativos e se baseiam na determinação da massa de um composto puro ao qual o analito está quimicamente relacionado.

► Os métodos gravimétricos de análise baseiam-se em medidas de massa feitas com uma balança analítica, um instrumento que fornece dados altamente exatos e precisos. De fato, se você realizar uma determinação gravimétrica de cloreto no laboratório, poderá estar fazendo uma das medidas mais exatas e precisas de sua vida.

massa do reagente, com concentração conhecida, requerida para reagir completamente com o analito, fornece a informação necessária para determinar a sua concentração. A **espectrometria de massas atômicas** emprega um espectrômetro de massas para separar os íons gasosos formados a partir

Vários métodos analíticos baseiam-se em medidas de massa. Na **gravimetria por precipitação**, o analito é separado de uma solução da amostra como um precipitado e é convertido a uma espécie de composição conhecida que pode ser pesada. Na **gravimetria de volatilização** o analito é isolado dos outros constituintes da amostra pela conversão a um gás de composição química conhecida. O peso desse gás serve então como uma medida da concentração do analito. Esses dois tipos de gravimetria são considerados neste capítulo.¹ Na **eletrogravimetria**, o analito é separado pela deposição em um eletrodo por meio do uso de uma corrente elétrica. A massa desse produto fornece então uma medida da concentração do analito. A eletrogravimetria é descrita na Seção 22C.

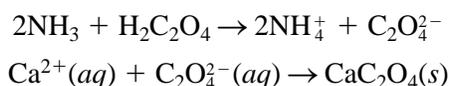
Dois outros tipos de métodos analíticos baseiam-se em medidas de massa. Na **titulação gravimétrica**, descrita na Seção 13D, a

¹ Para um tratamento extensivo sobre os métodos gravimétricos, ver C. L. Rufs, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 11, Capítulo 13. Nova York: Wiley, 1975.

dos elementos que compõem uma amostra da matéria. A concentração dos íons resultantes é então determinada pela medida da corrente elétrica produzida quando esses íons atingem a superfície de um detector iônico. Essa técnica é descrita brevemente no Capítulo 28.

12A GRAVIMETRIA POR PRECIPITAÇÃO

Na gravimetria por precipitação, o analito é convertido a um precipitado pouco solúvel. Então esse precipitado é filtrado, lavado para a remoção de impurezas, convertido a um produto de composição conhecida por meio de um tratamento térmico adequado e pesado. Por exemplo, um método de precipitação para a determinação de cálcio em águas naturais é recomendado pela Association of Official Analytical Chemists. Aqui, um excesso de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, é adicionado a uma solução aquosa contendo a amostra. Daí, adiciona-se amônia, o que neutraliza o ácido e provoca essencialmente a precipitação completa do cálcio presente na amostra na forma do oxalato de cálcio. As reações são



Então, o precipitado é filtrado, utilizando-se um cadinho de filtração previamente pesado, e depois é seco e calcinado. Esse processo converte completamente o precipitado a óxido de cálcio. A reação é



Após o resfriamento, o cadinho e o precipitado são pesados e a massa de óxido de cálcio é determinada pela subtração da massa conhecida do cadinho. O conteúdo em cálcio da amostra é então calculado como mostrado no Exemplo 12-1, na Seção 12B.

12A-1 Propriedades de Precipitados e Reagentes Precipitantes

Idealmente, um agente precipitante gravimétrico deve reagir *especificamente*, ou pelo menos *seletivamente* com o analito. Os reagentes específicos, que são raros, reagem apenas com uma única espécie química. Já os reagentes seletivos, que são mais comuns, reagem com um número limitado de espécies. Além da especificidade e da seletividade, o reagente precipitante ideal deve provocar uma reação com o analito para formar um produto que seja:

1. facilmente filtrado e lavado para remoção de contaminantes;
2. de solubilidade suficientemente baixa para que não haja perda significativa do analito durante a filtração e a lavagem;
3. não-reativo com os constituintes da atmosfera;
4. de composição química conhecida após sua secagem ou, se necessário, calcinação.

Poucos reagentes, se houver algum, produzem precipitados que apresentam todas essas propriedades desejáveis.

As variáveis que influenciam a solubilidade (a segunda propriedade na lista anterior) são discutidas na Seção 11B. Na seção seguinte, estamos interessados nos métodos utilizados para se obter sólidos puros e facilmente filtráveis de composição conhecida.²

◀ Um exemplo de um reagente seletivo é o AgNO_3 . Os únicos íons comuns que ele precipita em meio ácido são Cl^- , Br^- , I^- , e SCN^- . A dimetilgloxima, que é discutida na Seção 12C-3, é um reagente específico que precipita apenas Ni^{2+} em soluções alcalinas.

² Para um tratamento mais detalhado sobre precipitados, ver H. A. Laitinen e W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2. ed., capítulos 8 e 9. Nova York: McGraw-Hill, 1975; A. E. Nielsen, em *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 3, Capítulo 27. Nova York: Wiley, 1983.

Um **colóide** consiste em partículas sólidas com diâmetros que são menores que 10^{-4} cm.

Sob luz difusa, as **suspensões coloidais** podem ser perfeitamente límpidas e parecem não conter sólidos. A presença da segunda fase pode ser detectada, contudo, direcionando-se um feixe de luz diretamente para a solução. Como as partículas de dimensão coloidal espalham a radiação visível, o caminho do feixe que atravessa a solução pode ser visto a olho nu. Esse fenômeno é chamado **efeito Tyndall** (ver o encarte colorido 6).

► As partículas de uma suspensão coloidal não são facilmente filtradas. Para reter essas partículas, o poro do meio filtrante precisa ser tão pequeno que a filtração demora um tempo extraordinariamente longo. Com o tratamento adequado, entretanto, as partículas coloidais individuais podem ser agrupadas, formando assim uma massa filtrável.

► A Equação 12-1 é conhecida como a equação de Von Weimarn em reconhecimento ao cientista que a propôs em 1925.

Uma **solução supersaturada** é uma solução instável que contém uma concentração do soluto mais elevada que uma solução saturada. Com o tempo, a supersaturação desaparece pela precipitação do excesso de soluto (ver o encarte colorido 5).

► Para aumentar o tamanho das partículas de um precipitado, minimize a supersaturação relativa durante a formação do mesmo.

Nucleação é um processo que envolve um número mínimo de átomos, íons ou moléculas que se juntam para formar um sólido estável.

12A-2 Tamanho de Partícula e Filtração de Precipitados

Os precipitados constituídos por partículas grandes são geralmente desejáveis nos procedimentos gravimétricos porque essas partículas são fáceis de filtrar e de lavar visando à remoção de impurezas. Além disso, os precipitados desse tipo são geralmente mais puros que aqueles formados por partículas pequenas.

Fatores que Determinam o Tamanho das Partículas de Precipitados

O tamanho das partículas de sólidos formados por precipitação varia enormemente. Em um extremo estão as **suspensões coloidais**, cujas minúsculas partículas são invisíveis a olho nu (10^{-7} a 10^{-4} cm de diâmetro). As partículas coloidais não apresentam tendência de decantar a partir de soluções e não são facilmente filtradas. No outro extremo estão as partículas com as dimensões da ordem de décimos de milímetros ou maiores. A suspensão temporária dessas partículas na fase líquida é chamada **suspensão cristalina**. As partículas de uma suspensão cristalina tendem a decantar espontaneamente e são facilmente filtradas.

Os cientistas têm estudado a formação de precipitados há muitos anos, mas o mecanismo desse processo ainda não é totalmente compreendido. É certo, entretanto, que o tamanho da partícula do precipitado é influenciado por variáveis experimentais como a solubilidade do precipitado, a temperatura, as concentrações dos reagentes e a velocidade com que os reagentes são misturados. O efeito líquido dessas variáveis pode ser estimado, pelo menos qualitativamente, considerando que o tamanho da partícula esteja relacionado a uma única propriedade do sistema denominada **supersaturação relativa**, em que

$$\text{supersaturação relativa} = \frac{Q - S}{S} \quad (12-1)$$

Nessa equação, Q é a concentração do soluto em qualquer instante e S , a sua solubilidade no equilíbrio.

Geralmente, as reações de precipitação são lentas e, mesmo quando um reagente precipitante é adicionado gota a gota a uma solução contendo um analito, alguma supersaturação sempre ocorre. As evidências experimentais indicam que o tamanho das partículas de um precipitado varia inversamente com a supersaturação relativa média durante o tempo em que o reagente está sendo introduzido. Assim, quando $(Q - S)/S$ é grande, o precipitado tende a ser coloidal; quando $(Q - S)/S$ é pequeno, a formação de um sólido cristalino é mais provável.

Mecanismo de Formação do Precipitado

O efeito de supersaturação relativa no tamanho da partícula pode ser explicado se considerarmos que os precipitados são formados por dois processos; por **nucleação** e por **crescimento da partícula**. O tamanho da partícula de um precipitado recentemente formado é determinado pelo mecanismo predominante.

Na nucleação, alguns íons, átomos ou moléculas (talvez tão poucos quanto quatro ou cinco) juntam-se para formar um sólido estável. Muitas

vezes, esses núcleos são formados na superfície de contaminantes sólidos em suspensão, como, por exemplo, a poeira. A precipitação posterior então envolve uma competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos existentes (crescimento da partícula). Se a nucleação predomina, o resultado é um precipitado contendo um grande número de pequenas partículas; se o crescimento predomina, um número pequeno de partículas grandes é produzido.

Acredita-se que a velocidade da nucleação aumente enormemente com a elevação da supersaturação relativa. Em contraste, a velocidade de crescimento melhora apenas moderadamente a uma supersaturação relativa elevada. Assim, quando um precipitado é formado sob uma supersaturação relativa elevada, a nucleação constitui o mecanismo de precipitação majoritário e um grande número de pequenas partículas é formado. Sob uma supersaturação relativa baixa, por outro lado, a velocidade de crescimento das partículas tende a predominar e ocorre a deposição do sólido em partículas existentes, em detrimento de nucleação adicional; isso resulta em uma suspensão cristalina.

◀ Precipitados são formados por nucleação e por crescimento de partículas. Se a nucleação predomina, o resultado é um grande número de partículas muito pequenas; se o crescimento das partículas predomina, um número menor de partículas de tamanho maior é obtido.

Controle Experimental do Tamanho das Partículas

As variáveis experimentais que minimizam a supersaturação e, portanto, produzem os precipitados cristalinos incluem temperaturas elevadas para aumentar a solubilidade do precipitado (S na Equação 12-1), soluções diluídas (para minimizar Q) e a adição lenta do agente precipitante, sob agitação eficiente. As duas últimas medidas também minimizam a concentração do soluto (Q) a qualquer instante.

As partículas maiores também podem ser obtidas por meio do controle do pH, uma vez que a solubilidade do precipitado depende do pH. Por exemplo, os cristais grandes, facilmente filtráveis, de oxalato de cálcio são obtidos pela formação do precipitado em uma solução levemente ácida na qual o sal é moderadamente solúvel. A precipitação então se completa pela adição lenta de amônia aquosa até que a acidez seja suficientemente baixa para a remoção de todo o oxalato de cálcio. O precipitado adicional produzido durante essa etapa se deposita nas partículas sólidas formadas na primeira etapa.

Infelizmente, muitos precipitados não podem ser formados como cristais sob condições normais de laboratório. Um sólido coloidal é geralmente encontrado quando um precipitado apresenta uma solubilidade tão baixa que S , na Equação 12-1, se mantém negligenciável em relação a Q . Dessa forma, a supersaturação relativa permanece elevada durante a formação do precipitado, resultando em uma suspensão coloidal. Por exemplo, sob condições viáveis para uma análise, os óxidos hidratados de ferro(III), alumínio e cromo(III) e os sulfetos da maioria dos íons de metais pesados formam-se apenas como colóides em razão de suas baixas solubilidades.³

◀ Os precipitados que possuem solubilidades muito baixas, como, por exemplo, muitos sulfetos e óxidos hidratados, geralmente são coloidais.

12A-3 Precipitados Coloidais

As partículas coloidais individuais são tão pequenas que não podem ser retidas por filtros comuns. Além disso, o movimento browniano previne sua decantação em virtude da ação gravitacional. Felizmente, entretanto, podemos coagular, ou aglomerar, as partículas individuais da maioria dos colóides para gerar uma massa amorfa filtrável que irá se decantar.

Coagulação de Colóides

A coagulação pode ser obtida por aquecimento, agitação e pela adição de um eletrólito ao meio. Para entender a efetividade dessas medidas, precisamos saber por que as suspensões coloidais são estáveis e não se coagulam espontaneamente.

As suspensões coloidais são estáveis porque todas as partículas de um colóide são positiva ou negativamente carregadas. Essa carga é resultante dos cátions ou ânions que estão ligados à superfície das

³ O cloreto de prata ilustra como o conceito da supersaturação é imperfeito. Normalmente, esse composto se forma como um colóide, e sua solubilidade molar não é diferente daquela de outros compostos, como, por exemplo, o BaSO_4 , que geralmente forma cristais.

A **adsorção** é um processo no qual uma substância (gás, líquido ou sólido) fica presa à *superfície* de um sólido. Em contraste, a **absorção** envolve a retenção de uma substância *dentro* dos poros de um sólido.

partículas. Podemos demonstrar facilmente que as partículas coloidais são carregadas observando sua migração quando submetidas a um campo elétrico. O processo pelo qual os íons são retidos *na superfície de um sólido* é conhecido como **adsorção**.

A adsorção de íons em um sólido iônico possui origem nas forças normais de ligação que são responsáveis pelo crescimento de cristais. Por exemplo, um íon prata localizado na superfície de uma partícula de cloreto de prata tem a capacidade de ligação por um ânion não satisfeita parcialmente por causa de sua localização na superfície. Os íons negativos são atraídos para este sítio pelas mesmas forças que mantêm os íons cloreto na estrutura do cloreto de prata. Os íons cloreto localizados na superfície do sólido exercem analogamente uma atração alta por cátions dissolvidos no solvente.

Os tipos de íons que são retidos na superfície de uma partícula coloidal e o seu número dependem, de uma forma complexa, de inúmeras variáveis. Para a suspensão produzida durante uma análise gravimétrica, contudo, a espécie adsorvida e, portanto, a carga das partículas pode ser facilmente prevista, uma vez que geralmente os íons presentes na estrutura são mais fortemente ligados que os outros. Por exemplo, quando nitrato de prata é inicialmente adicionado a uma solução contendo íons cloreto, as partículas coloidais

► A carga de uma partícula coloidal produzida em uma análise gravimétrica é determinada pela carga do íon presente na estrutura que está em excesso quando a precipitação for completa.

do precipitado estão negativamente carregadas como resultado da adsorção de parte do excesso de íons cloreto. Essa carga, entretanto, torna-se positiva quando o nitrato de prata for adicionado em quantidade suficiente para produzir um excesso de íons prata. A carga superficial é mínima quando não existe excesso de qualquer um dos íons no líquido sobrenadante.

A extensão da adsorção e, portanto, a carga de uma dada partícula aumentam rapidamente com a elevação da concentração do íon comum. Ao final, entretanto, a superfície das partículas se torna coberta pelos íons adsorvidos e a carga se torna constante e independente da concentração.

A Figura 12-1 apresenta uma partícula coloidal de cloreto de prata em uma solução que contém um excesso de nitrato de prata. Ligada diretamente à superfície do sólido encontra-se a **camada de adsorção**

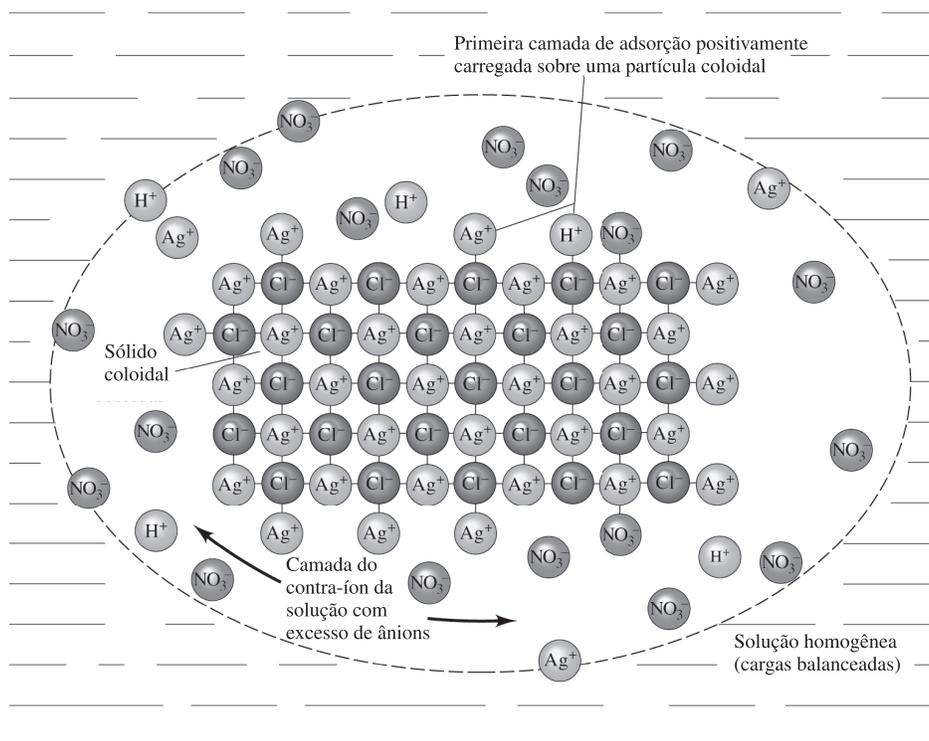


Figura 12-1 Uma partícula coloidal em suspensão de cloreto de prata presente em uma solução de nitrato de prata.

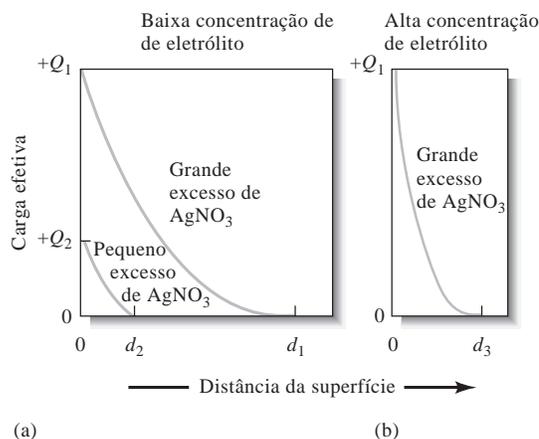


Figura 12-2 O efeito do AgNO₃ e da concentração do eletrólito na espessura da dupla camada elétrica que recobre uma partícula coloidal de AgCl, presente em uma solução contendo excesso de AgNO₃.

primária, que consiste principalmente em íons prata. Ao redor da partícula carregada encontra-se uma camada de solução, chamada **camada do contra-íon**, que contém excesso suficiente de íons negativos (principalmente o nitrato) para balancear a carga da superfície da partícula. Os íons prata primeiramente adsorvidos e a camada do contra-íon constituem a **dupla camada elétrica**, que é responsável pela estabilidade da suspensão coloidal. À medida que as partículas coloidais se aproximam umas das outras, essa dupla camada exerce uma força eletrostática repulsiva, prevenindo que as partículas venham a colidir e a se aderir.

A Figura 12-2a mostra a carga efetiva em duas partículas de cloreto de prata. A curva superior representa uma partícula em solução que contém excesso razoável de nitrato de prata, enquanto a curva inferior exibe uma partícula que está presente em uma solução que apresenta concentração muito menor de nitrato de prata. A carga efetiva pode ser interpretada como uma força repulsiva que a partícula exerce em outras partículas iguais na solução. Note que a carga efetiva decresce rapidamente à medida que a distância da superfície aumenta e se aproxima de zero nos pontos d_1 e d_2 . Essas diminuições na carga efetiva (positiva, em ambos os casos) são provocadas pela carga negativa do excesso de contra-íons presentes na dupla camada ao redor de cada partícula. Nos pontos d_1 e d_2 , o número de contra-íons na camada é aproximadamente igual ao número de íons primeiramente adsorvidos às superfícies das partículas; portanto, a carga efetiva das partículas se aproxima de zero nesse ponto.

A porção superior da Figura 12-3 apresenta duas partículas de cloreto de prata e suas camadas de contra-íons conforme elas se aproximam uma da outra, na mesma solução concentrada de nitrato de prata. Observe que a carga efetiva das partículas previne que elas se aproximem uma da outra a uma distância menor que cerca de $2d_1$ – uma distância que é muito grande para ocorrer a coagulação. Como mostrado na parte inferior da Figura 12-3, na solução mais diluída de nitrato de prata, as duas partículas podem se aproximar dentro da distância $2d_2$ uma da outra. Em última instância, à medida que a concentração de nitrato de prata decresce ainda mais, a distância entre as partículas torna-se pequena o suficiente de forma que as forças de aglomeração sejam efetivas, surgindo então um precipitado coagulado.

A coagulação de uma suspensão coloidal pode ser alcançada, muitas vezes, por um curto período de aquecimento, particularmente se acompanhado de agitação. O aquecimento diminui o número de íons adsorvidos e, conseqüentemente, a espessura, d_i , da dupla camada. As partículas também podem adquirir energia cinética suficiente a altas temperaturas para superar a barreira da proximidade imposta pela dupla camada.

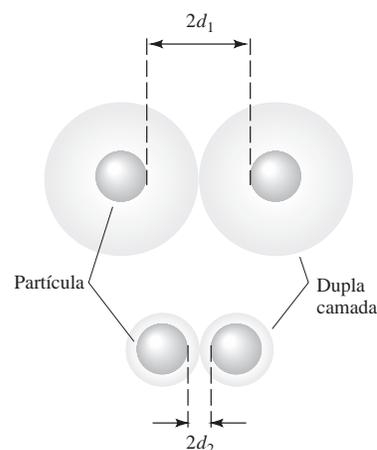


Figura 12-3 A dupla camada elétrica de um colóide consiste em uma camada de carga adsorvida na superfície da partícula (a primeira camada de adsorção) e uma camada de carga oposta (a camada do contra-íon) da solução que está ao redor da partícula. A elevação da concentração do eletrólito tem o efeito de diminuir o volume da camada do contra-íon, aumentando, portanto, as chances da coagulação.

◀ Suspensões coloidais podem, muitas vezes, sofrer coagulação em virtude do aquecimento, da agitação ou da adição de eletrólitos.

Um modo ainda mais efetivo de coagular um colóide consiste em aumentar a concentração de eletrólito em solução. Se adicionarmos um composto iônico adequado a uma suspensão coloidal, a concentração do contra-íon aumenta na vizinhança de cada partícula. Como resultado, o volume da solução que contém contra-íons em quantidade suficiente para balancear a carga da camada de adsorção primária diminui. O efeito líquido da adição de um eletrólito é, por conseguinte, uma redução do tamanho da camada do contra-íon, como mostrado na Figura 12-2b. As partículas podem então se aproximar mais umas das outras e sofrer aglomeração.

Peptização de colóides

A **peptização** é um processo no qual um colóide coagulado retorna ao seu estado disperso.

A **peptização** é o processo pelo qual um colóide coagulado é revertido ao seu estado disperso original. Quando um colóide coagulado é lavado, parte do eletrólito responsável por sua coagulação é lixiviada a partir do líquido interno que se encontra em contato com as partículas sólidas. A remoção desse eletrólito tem o efeito de aumentar o volume da camada do contra-íon. As forças de repulsão responsáveis pelo estado original do colóide são restabelecidas e as partículas se desprendem umas das outras a partir da massa coagulada. As lavagens tornam-se turvas à medida que as partículas que se dispersam passam através do filtro.

Dessa forma, o químico se depara com um dilema quando trabalha com os colóides coagulados. Por um lado, a lavagem é necessária para minimizar a contaminação; por outro, há riscos de perdas resultantes da peptização se a água pura for utilizada. O problema é comumente resolvido pela lavagem do precipitado com uma solução contendo um eletrólito que se volatiliza quando o precipitado é seco ou calcinado. Por exemplo, o cloreto de prata é comumente lavado com uma solução diluída de ácido nítrico. Se por um lado o precipitado torna-se indubitavelmente contaminado pelo ácido, isso não resulta em nenhum problema, uma vez que o ácido nítrico é volatilizado durante a etapa de secagem.

Tratamento Prático de Precipitados Coloidais

A **digestão** é um processo no qual um precipitado é aquecido por uma hora ou mais na solução em que foi formado (a solução-mãe).

Os colóides são mais bem precipitados a partir de soluções aquecidas e agitadas contendo eletrólito suficiente para garantir a coagulação. A filtrabilidade de um colóide coagulado frequentemente melhora deixando-o descansar por uma hora ou mais em contato com a solução a partir da qual foi formado. Durante esse processo, conhecido como **digestão**, moléculas de água fracamente ligadas parecem se desligar do precipitado; o resultado é uma massa mais densa que é mais fácil de filtrar.

12A-4 Precipitados Cristalinos

A **solução-mãe** é aquela a partir da qual um precipitado foi formado.

Os precipitados cristalinos geralmente são mais facilmente filtrados e purificados que os colóides coagulados. Além disso, o tamanho de partículas cristalinas individuais e, portanto, sua filtrabilidade podem ser controlados em uma certa extensão.

Métodos para Melhorar o Tamanho da Partícula e a Filtrabilidade

O tamanho da partícula de um sólido cristalino muitas vezes pode ser melhorado significativamente pela minimização de Q ou maximização de S , ou ambos, na Equação 12-1. A minimização de Q geralmente pode ser alcançada pelo uso de soluções diluídas e adição lenta e sob agitação do agente precipitante. Muitas vezes, aumenta-se S pela precipitação a partir de uma solução a quente ou pelo ajuste do pH do meio contendo o precipitado.

A digestão de precipitados cristalinos (sem agitação), por algum tempo após a sua formação, frequentemente gera um produto mais puro e de filtração mais fácil. A melhoria na filtrabilidade indubitavelmente resulta da dissolução e da cristalização que ocorrem continuamente e em maior velocidade a temperaturas elevadas.

► A digestão melhora a pureza e a filtrabilidade tanto dos precipitados coloidais quanto dos cristalinos.

A recristalização resulta, aparentemente, na ligação de partículas adjacentes, um processo que gera agregados cristalinos maiores e mais fáceis de serem filtrados. Essa hipótese é embasada na observação de

que ocorre apenas uma pequena melhoria nas características de filtração se a mistura for agitada durante a digestão.

12A-5 Co-precipitação

A **co-precipitação** é um fenômeno no qual os compostos *solúveis* são removidos de uma solução durante a formação de um precipitado. É importante entender que a contaminação de um precipitado por uma segunda substância cujo produto de solubilidade tenha sido excedido *não se constitui em co-precipitação*.

A **co-precipitação** é um processo no qual os *compostos normalmente solúveis* são removidos da solução por um precipitado.

Existem quatro tipos de co-precipitação: **adsorção superficial, formação de cristal misto, oclusão e aprisionamento mecânico**.⁴ A adsorção superficial e a formação de cristal misto são processos baseados em equilíbrio, enquanto a oclusão e o aprisionamento mecânico têm origem na cinética de crescimento do cristal.

Adsorção Superficial

A adsorção é uma fonte comum de co-precipitação e é uma causa provável de contaminação significativa de precipitados com as áreas superficiais elevadas – isto é, os colóides coagulados (ver Destaque 12-1 para a definição de área superficial). Embora a adsorção ocorra em sólidos cristalinos, seus efeitos na pureza não são normalmente detectáveis em razão da área superficial relativamente baixa desses sólidos.

◀ Muitas vezes a adsorção é a principal fonte de contaminação em colóides coagulados, mas não é significativa em precipitados cristalinos.

A coagulação de um colóide não diminui significativamente a quantidade da adsorção porque o sólido coagulado ainda contém uma área superficial interna grande, que permanece exposta ao solvente (Figura 12-4). O contaminante co-precipitado na superfície do colóide coagulado consiste em um íon do retículo cristalino originalmente adsorvido na superfície antes da coagulação, mais o contra-íon de carga oposta mantido no filme da solução imediatamente adjacente à partícula. *O efeito líquido da adsorção superficial é, portanto, o arraste de um composto normalmente solúvel na forma de um contaminante superficial*. Por exemplo, o cloreto de prata coagulado formado na determinação gravimétrica de íons cloreto está contaminado com íons prata primariamente adsorvidos e com o nitrato ou outro ânion na camada do contra-íon. Como consequência, o nitrato de prata, um composto normalmente solúvel, é co-precipitado com o cloreto de prata.

◀ Na adsorção, um composto normalmente solúvel é removido da solução sobre a superfície de um colóide coagulado. Esse composto consiste em um íon primariamente adsorvido e em um íon de carga oposta oriundo da camada de contra-íon.

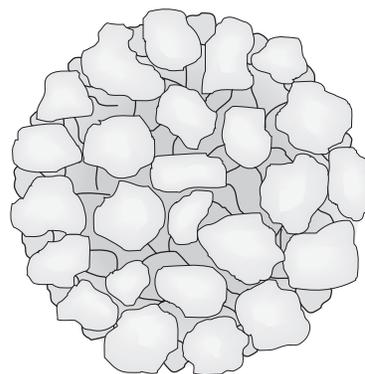


Figura 12-4 Um colóide coagulado. Essa figura sugere que um colóide coagulado continua a expor uma grande área superficial para a solução a partir da qual foi formado.

Minimização das Impurezas Adsorvidas em Colóides A pureza de muitos colóides coagulados pode ser melhorada pela digestão. Durante esse processo, a água é expelida do sólido para gerar uma massa mais densa que tem uma área superficial específica menor para a adsorção.

A lavagem de um colóide coagulado com uma solução contendo um eletrólito volátil também pode ser útil porque qualquer eletrólito não volátil adicionado anteriormente para provocar a coagulação é deslocado pela espécie volátil. Geralmente a lavagem não remove muito dos íons primariamente adsorvidos em decorrência da atração entre esses íons e a superfície do sólido, que é muito forte. A troca ocorre, contudo, entre os *contra-íons* existentes e os íons presentes no líquido de

⁴ Vários sistemas de classificação do fenômeno de co-precipitação têm sido sugeridos. Seguimos o sistema simples proposto por A. E. Nielsen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 3, p. 333. Nova York: Wiley, 1983.

DESTAQUE 12-1**Área Superficial Específica de Colóides**

A **área superficial específica** é definida como a área superficial por unidade de massa do sólido e é normalmente expressa em centímetros quadrados por grama. Para uma dada massa de sólido, a área superficial específica aumenta drasticamente com a diminuição do tamanho da partícula e torna-se enorme para os colóides. Por exemplo, o cubo sólido exposto na Figura 12D-1, que tem dimensões de 1 cm de aresta, possui uma área superficial de 6 cm^2 . Se esse cubo pesa 2 g, sua área superficial específica é $6 \text{ cm}^2/2 \text{ g} = 3 \text{ cm}^2/\text{g}$. Esse cubo poderia ser dividido em 1.000 cubos, cada um tendo um comprimento de aresta de 0,1 cm. A área superficial de cada face desses cubos agora seria de $0,06 \text{ cm}^2$. Como existem 1.000 desses cubos, a área superficial para os 2 g de sólido nesse momento seria de 60 cm^2 ; a área superficial específica seria de $30 \text{ cm}^2/\text{g}$. Continuando dessa forma, descobrimos que a área superficial específica se tornaria $300 \text{ cm}^2/\text{g}$ quando temos 10^6 cubos que possuem 0,01 cm de aresta. O tamanho de partícula de uma suspensão cristalina encontra-se entre 0,01 e 0,1 cm; assim um precipitado cristalino típico contém uma área superficial específica entre $30 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $300 \text{ cm}^2/\text{g}$. Compare esses números com aqueles para 2 g de um colóide composto por 10^{18} partículas, cada uma tendo uma aresta de 10^{-6} cm. Aqui, a área específica é de $3 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$. Baseado nesses cálculos, 1 g de uma suspensão coloidal tem uma área superficial que é equivalente à área de uma casa de tamanho razoável.

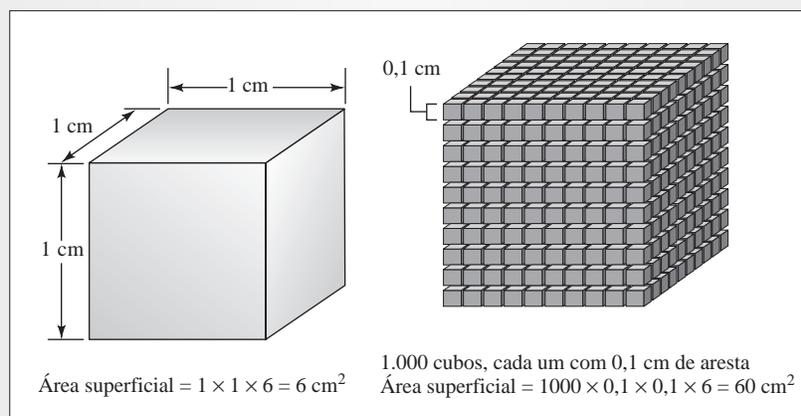


Figura 12D-1 Aumento na área superficial por unidade de massa com a diminuição do tamanho da partícula.

lavagem. Por exemplo, na determinação de prata pela precipitação com íons cloreto, a espécie primariamente adsorvida é o cloreto. A lavagem com uma solução ácida converte efetivamente a camada do contra-íon a íons hidrogênio de forma que ambos, íons cloreto e hidrogênio, sejam retidos pelo sólido. Então, o HCl se volatiliza quando o precipitado é seco.

Não obstante o método de tratamento, um colóide coagulado sempre está contaminado em uma certa extensão, mesmo após uma lavagem extensiva. O erro introduzido na análise a partir dessa fonte pode ser tão pequeno quanto 1 a 2 ppt, como na co-precipitação do nitrato de prata no cloreto de prata. Em contraste, a co-precipitação de hidróxidos de metais pesados sobre óxidos hidratados de ferro trivalente ou de alumínio pode resultar em erros de até algumas dezenas de partes por cento, os quais são intoleráveis.

Reprecipitação Uma maneira drástica, porém efetiva, de minimizar os efeitos da adsorção é a reprecipitação. Nesse processo, o sólido filtrado é redissolvido e reprecipitado. Normalmente, o primeiro precipitado arrasta apenas a fração do contaminante presente no solvente original. Assim, a solução contendo o precipitado redissolvido tem uma concentração significativamente inferior do contaminante que a original e ainda menos adsorção ocorre durante a segunda precipitação. A reprecipitação representa um tempo adi-

cional considerável à análise, mas muitas vezes é necessária para precipitados como os óxidos hidratados de ferro(III) e de alumínio, que têm uma tendência extraordinária de adsorver os hidróxidos de cátions de metais pesados, como zinco, cádmio e manganês.

Formação de Cristal Misto

Na formação de cristal misto, um dos íons do retículo cristalino de um sólido é substituído por um íon de outro elemento. Para que essa troca ocorra, é necessário que os dois íons tenham a mesma carga e que seus tamanhos não sejam diferentes em mais de 5%. Mais do que isso, os dois sais precisam pertencer à mesma classe cristalina. Por exemplo, o sulfato de bário formado pela adição de cloreto de bário a uma solução contendo íons sulfato, chumbo e acetato mostra-se severamente contaminado por sulfato de chumbo, embora normalmente os íons acetato previnam a precipitação do sulfato de chumbo pela complexação do chumbo. Aqui, os íons chumbo substituem parte dos íons bário nos cristais de sulfato de bário. Outros exemplos de co-precipitação de cristal misto incluem MgKPO_4 em MgNH_4PO_4 , SrSO_4 em BaSO_4 e MnS em CdS .

A **formação de cristal misto** é um tipo de co-precipitação na qual um íon contaminante substitui um íon no retículo de um cristal.

A extensão da contaminação do cristal misto é governada pela lei de ação das massas e aumenta à medida que a razão entre o contaminante e o analito se eleva. A formação do cristal misto é um tipo particular de problema de co-precipitação porque pouco pode ser feito a respeito quando certa combinação de íons está presente na matriz da amostra. Esse problema é encontrado tanto em suspensões coloidais quanto em precipitados cristalinos. Quando ocorre a formação de cristal misto, o íon interferente pode ter de ser necessariamente separado antes da etapa final de precipitação. Alternativamente, um reagente precipitante diferente, que não provoque a formação de cristais mistos, pode ser empregado.

Oclusão e Aprisionamento Mecânico

Quando um cristal está crescendo rapidamente durante a formação do precipitado, os íons estranhos presentes na camada do contra-íon podem ser aprisionados, ou *ocluídos*, dentro do cristal em crescimento. Como a supersaturação e a velocidade de crescimento diminuem à medida que a precipitação progride, a quantidade de material ocluída é maior na parte dos cristais que se forma primeiro.

A **occlusão** é um tipo de co-precipitação no qual um composto é aprisionado durante o crescimento rápido de um cristal.

O aprisionamento mecânico ocorre quando os cristais se encontram próximos durante o crescimento. Vários cristais crescem juntos e, assim sendo, aprisionam uma porção da solução em um pequeno invólucro.

Tanto a oclusão quanto o aprisionamento mecânico são mínimos quando a velocidade de formação do precipitado é lenta – isto é, sob condições de baixa supersaturação. Além disso, a digestão é marcadamente útil na redução desses tipos de co-precipitação. Indubitavelmente, a rápida dissolução e a reprecipitação que ocorrem sob as temperaturas elevadas de digestão abrem os invólucros e permitem que as impurezas escapem para a solução.

◀ A formação de cristal misto pode ocorrer tanto em precipitados coloidais quanto em cristalinos, ao passo que a oclusão e o aprisionamento mecânico são restritos a precipitados cristalinos.

Erros devidos à Co-precipitação

As impurezas co-precipitadas podem provocar tanto erros negativos quanto positivos em uma análise. Se o contaminante não é o composto do íon que está sendo determinado, sempre resultará um erro positivo. Assim, um erro positivo é observado quando o cloreto de prata coloidal absorve o nitrato de prata durante a análise de cloreto.

◀ A co-precipitação pode causar tanto erros positivos quanto negativos.

Em contraste, quando o contaminante contém o íon que está sendo determinado, tanto os erros positivos quanto os negativos podem ser observados. Por exemplo, na determinação de bário pela precipitação como sulfato de bário, ocorre a oclusão de outros sais de bário. Se o contaminante ocluído for o nitrato de bário, um erro positivo poderá ser observado porque esse composto tem massa molar maior que a do

sulfato de bário que deveria ser formado se a co-precipitação não tivesse ocorrido. Se cloreto de bário for o contaminante, o erro será negativo porque sua massa molar é menor que a do sal sulfato.

12A-6 Precipitação a Partir de Uma Solução Homogênea

A precipitação a partir de uma solução homogênea é um processo no qual um precipitado é formado pela geração lenta de um reagente precipitante de forma homogênea em toda a solução.

► Os sólidos formados por meio de precipitação a partir de uma solução homogênea são geralmente mais puros e mais fáceis de ser filtrados que os precipitados gerados por meio da adição direta do reagente à solução do analito.

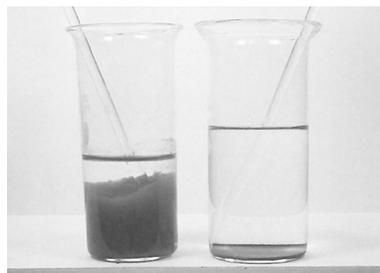


Figura 12-5 Hidróxido de ferro(III) formado pela adição direta de amônia (esquerda) e pela produção homogênea do hidróxido (direita).

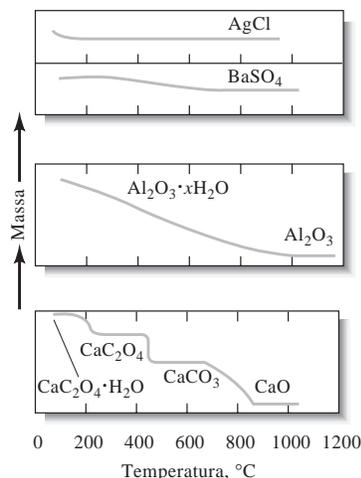
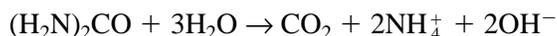


Figura 12-6 O efeito da temperatura na massa de precipitados.

A precipitação a partir de uma solução homogênea é uma técnica na qual um agente precipitante é gerado em uma solução contendo o analito por intermédio de uma reação química lenta.⁵ Os excessos localizados do reagente não ocorrem porque o agente precipitante é gerado gradativa e homogênea na solução e reage imediatamente com o analito. Como resultado, a supersaturação relativa é mantida baixa durante toda a precipitação. Em geral, os precipitados formados homogênea, tanto coloidais quanto cristalinos, são mais adequados para as análises que os sólidos formados pela adição direta de um reagente precipitante.

Muitas vezes a uréia é empregada na geração homogênea de íons hidróxido. A reação pode ser representada pela equação



Essa hidrólise se processa lentamente a temperaturas um pouco inferiores a 100 °C, e são necessárias entre uma e duas horas para se completar uma precipitação típica. A uréia é particularmente valiosa na precipitação de óxidos hidratados a partir de seus sais básicos. Por exemplo, os óxidos hidratados de ferro(III) e de alumínio, formados pela adição direta da base, são massas gelatinosas e volumosas que são fortemente contaminadas e difíceis de serem filtradas. Em contraste, quando esses mesmos produtos são formados por meio da geração homogênea do íon hidróxido, são densos e facilmente filtrados e têm uma pureza consideravelmente superior. A Figura 12-5 apresenta os precipitados de óxidos hidratados de ferro (III) formados pela adição direta da base e precipitado homogênea com uréia. A precipitação homogênea de precipitados cristalinos também resulta em um aumento significativo do tamanho do cristal e igualmente em melhoria na sua pureza.

Métodos representativos baseados na precipitação por reagentes gerados homogênea são fornecidos na Tabela 12-1.

12A-7 Secagem e Calcinação de Precipitados

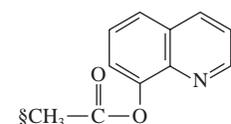
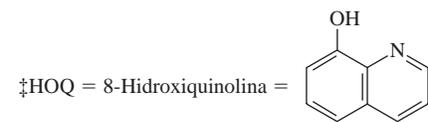
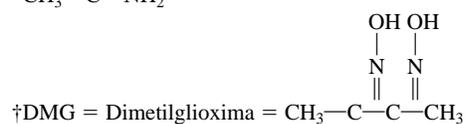
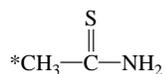
Após a filtração, um precipitado gravimétrico é aquecido até que sua massa se torne constante. O aquecimento remove o solvente e qualquer espécie volátil arrastada com o precipitado. Alguns precipitados também são calcinados para decompor o sólido e para formar um composto de composição conhecida. Esse novo composto é muitas vezes chamado *forma de pesagem*.

⁵ Para uma referência geral sobre essa técnica, ver L. Gordon, M. L. Salutsky e H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*. Nova York: Wiley, 1959.

TABELA 12-1

Métodos para Geração Homogênea de Agentes Precipitantes

Agente			Elementos
Precipitante	Reagente	Reação de Geração	Precipitados
OH ⁻	Uréia	(NH ₂) ₂ CO + 3H ₂ O → CO ₂ + 2NH ₄ ⁺ + 2OH ⁻	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO ₄ ³⁻	Fosfato de trimetila	(CH ₃ O) ₃ PO + 3H ₂ O → 3CH ₃ OH + H ₃ PO ₄	Zr, Hf
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato de etila	(C ₂ H ₅) ₂ C ₂ O ₄ + 2H ₂ O → 2C ₂ H ₅ OH + H ₂ C ₂ O ₄	Mg, Zn, Ca
SO ₄ ²⁻	Sulfato de dimetila	(CH ₃ O) ₂ SO ₂ + 4H ₂ O → 2CH ₃ OH + SO ₄ ²⁻ + 2H ₃ O ⁺	Ba, Ca, Sr, Pb
CO ₃ ²⁻	Ácido tricloroacético	Cl ₃ CCOOH + 2OH ⁻ → CHCl ₃ + CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	La, Ba, Ra
H ₂ S	Tioacetamida*	CH ₃ CSNH ₂ + H ₂ O → CH ₃ CONH ₂ + H ₂ S	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetil + hidroxilamina	CH ₃ COCOCH ₃ + 2H ₂ NOH → DMG + 2H ₂ O	Ni
HOQ‡	8-Acetoxiquinolina§	CH ₃ COOQ + H ₂ O → CH ₃ COOH + HOQ	Al, U, Mg, Zn



A temperatura requerida para produzir as formas de pesagem adequadas varia de precipitado para precipitado. A Figura 12-6 mostra a perda de massa em função da temperatura para vários precipitados analíticos comuns. Esses dados foram obtidos com uma termobalança automática,⁶ um instrumento que registra a massa de uma substância continuamente à medida que sua temperatura é elevada a uma velocidade constante (Figura 12-7). O aquecimento de três precipitados – cloreto de prata, sulfato de bário e óxido de alumínio – simplesmente provoca a remoção de água e talvez de eletrólitos voláteis. Observe que temperaturas significativamente diferentes são requeridas para produzir um precipitado anidro de massa constante. A umidade é completamente removida do cloreto de prata a temperaturas superiores a 110 °C, mas a desidratação do óxido de alumínio não se completa até que uma temperatura superior a 1.000 °C seja alcançada. O óxido de alumínio obtido homoganeamente com a uréia pode ser completamente desidratado a cerca de 650 °C.

A curva térmica para o oxalato de cálcio é consideravelmente mais complexa que as outras apresentadas na Figura 12-6. Abaixo de cerca de 135 °C, a água não ligada é eliminada, para formar a espécie mono-hidratada CaC₂O₄·H₂O. Então esse composto é convertido ao oxalato anidro CaC₂O₄ a 225 °C. A mudança abrupta na massa que ocorre a cerca de 450 °C assinala a decomposição do oxalato para carbonato de cálcio e monóxido de carbono. A etapa final na curva representa a conversão do carbonato a

◀ A temperatura necessária para desidratar completamente um precipitado pode ser tão baixa quanto 100 °C ou tão alta quanto 1.000 °C.

O processo de registro de curvas de decomposição térmica é denominado **análise termogravimétrica** e a curva da massa *versus* temperatura é chamada **termograma**.

⁶ Para as descrições de termobalanças, ver W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 3. ed. Nova York: Wiley, 1985; A. J. Paszto, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, Ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997, Capítulo 50.

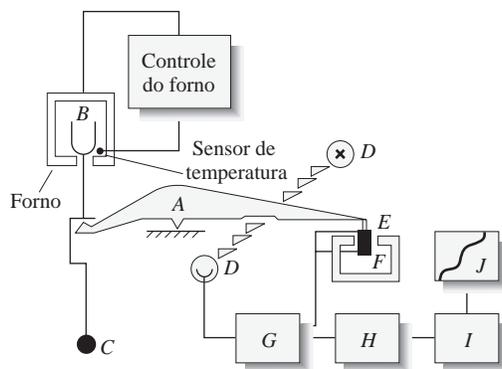


Figura 12-7 Representação esquemática de uma termobalança: A: braço; B: compartimento da amostra e suporte; C: contrapeso; D: lâmpada e fotodiodos; E: bobina; F: magneto; G: amplificador de controle; H: calculadora de tara; I: amplificador e J: registrador. (Cortesia de Mettler Toledo, Inc., Columbus, OH.)

óxido de cálcio e dióxido de carbono. Como pode ser visto, o composto finalmente pesado na determinação gravimétrica de cálcio baseada na precipitação do seu oxalato é altamente dependente da temperatura de calcinação.

12B CÁLCULO DOS RESULTADOS A PARTIR DE DADOS GRAVIMÉTRICOS

Os resultados de uma análise gravimétrica são geralmente calculados a partir de medidas experimentais: a massa da amostra e a massa de um produto de composição conhecida. Os exemplos que seguem ilustram como esses cálculos são realizados.

EXEMPLO 12-1

O cálcio presente em uma amostra de 200,0 mL de uma água natural foi determinado pela precipitação do cátion como CaC_2O_4 . O precipitado foi filtrado, lavado e calcinado em um cadinho com uma massa de 26,6002 g quando vazio. A massa do cadinho mais CaO (56,077 g/mol) foi de 26,7134 g. Calcule a concentração de Ca (40,078 g/mol) em água em unidades de gramas por 100 mL de água.

A massa de CaO é

$$26,7134 \text{ g} - 26,6002 \text{ g} = 0,1132 \text{ g}$$

O número de mols de Ca na amostra é igual ao número de mols de CaO ou

$$\begin{aligned} \text{quantidade de Ca} &= 0,1132 \text{ g CaO} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,077 \text{ g CaO}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{\text{mol CaO}} \\ &= 2,0186 \times 10^{-3} \text{ mol Ca} \\ \text{conc. Ca} &= \frac{2,0186 \times 10^{-3} \text{ mol Ca} \times 40,078 \text{ g Ca/mol Ca}}{200 \text{ mL amostra}} \times 100 \text{ mL} \\ &= 0,04045 \text{ g/100 mL} \end{aligned}$$

EXEMPLO 12-2

Um minério de ferro foi analisado pela dissolução de uma amostra de 1,1324 g em HCl concentrado. A solução resultante foi diluída em água e o ferro(III) foi precipitado na forma do óxido de ferro hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pela adição de NH_3 . Após a filtração e a lavagem, o resíduo foi calcinado a alta temperatura para gerar 0,5394 g de Fe_2O_3 puro (159,69 g/mol). Calcule (a) a % de Fe (55,847 g/mol) e (b) a % de Fe_3O_4 (231,54 g/mol) presentes na amostra.

Para ambas as partes desse problema, precisamos calcular o número de mols de Fe_2O_3 . Assim,

$$\text{quantidade de } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,5394 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{1 \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3}{159,69 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3} = 3,3778 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

(a) O número de mols de Fe é duas vezes o número de mols de Fe_2O_3 , e

$$\text{massa Fe} = 3,3778 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol } \text{Fe}_2\text{O}_3} \times 55,847 \frac{\text{g Fe}}{\text{mol Fe}} = 0,37728 \text{ g Fe}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,37728 \text{ g Fe}}{1,1324 \text{ g amostra}} \times 100\% = 33,32\%$$

(b) Como mostrado pela seguinte equação balanceada, 3 mols de Fe_2O_3 são quimicamente equivalentes a 2 mols de Fe_3O_4 . Isto é,



$$\text{massa } \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3,3778 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \text{ mol } \text{Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{231,54 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{mol } \text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,52140 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0,52140 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{1,1324 \text{ g amostra}} \times 100\% = 46,04\%$$

EXEMPLO 12-3

Uma amostra de 0,2356 g contendo *apenas* NaCl (58,44 g/mol) e BaCl_2 (208,23 g/mol) gerou 0,4637 g de AgCl seco (143,32 g/mol). Calcule o percentual de cada composto de halogênio presente na amostra.

Se considerarmos x como a massa de NaCl em gramas e y a massa de BaCl_2 em gramas, podemos escrever como uma primeira equação

$$x + y = 0,2356 \text{ g amostra}$$

Para se obter a massa de AgCl a partir do NaCl, escrevemos uma expressão para o número de mols de AgCl formado a partir do NaCl. Isto é,

$$\text{quantidade de AgCl do NaCl} = x \text{ g NaCl} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,44 \text{ g NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{\text{mol NaCl}} = 0,017111x \text{ mol AgCl}$$

(continua)

A massa de AgCl dessa fonte é

$$\text{massa de AgCl do NaCl} = 0,017111x \cdot \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AgCl}} \times 143,32 \frac{\text{g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = 2,4524x \text{ g AgCl}$$

Procedendo da mesma maneira, podemos escrever que o número de mols de AgCl do BaCl₂ é dado por

$$\begin{aligned} \text{quantidade de AgCl do BaCl}_2 &= y \cdot \frac{\text{g BaCl}_2}{\text{mol BaCl}_2} \times \frac{1 \text{ mol BaCl}_2}{208,23 \text{ g BaCl}_2} \times \frac{2 \text{ mol AgCl}}{\text{mol BaCl}_2} \\ &= 9,605 \times 10^{-3}y \text{ mol AgCl} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{quantidade de AgCl do BaCl}_2 &= 9,605 \times 10^{-3}y \cdot \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol AgCl}} \times 143,32 \frac{\text{g AgCl}}{\text{mol AgCl}} \\ &= 1,3766y \text{ g AgCl} \end{aligned}$$

Como 0,4637 g de AgCl origina-se dos dois compostos, podemos escrever

$$2,4524x + 1,3766y = 0,4637$$

A primeira equação pode ser reescrita como

$$y = 0,2356 - x$$

Substituindo na equação anterior temos

$$2,4524x + 1,3766(0,2356 - x) = 0,4637$$

que se rearranja para

$$1,0758x = 0,13942$$

$$x = \text{massa NaCl} = 0,12960 \text{ g NaCl}$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{0,12956 \text{ g NaCl}}{0,2356 \text{ g amostra}} \times 100\% = 55,01\%$$

$$\% \text{ BaCl}_2 = 100,00\% - 55,01\% = 44,99\%$$

► Os métodos gravimétricos não requerem uma etapa de calibração ou padronização (como todos os outros procedimentos analíticos, exceto a coulometria) porque os resultados são calculados diretamente a partir dos dados experimentais e massas atômicas. Assim, quando apenas uma ou duas amostras devem ser analisadas, um procedimento gravimétrico pode ser o método escolhido, uma vez que este requer menos tempo e esforço que um procedimento que demande preparação de padrões e calibração.

APLICAÇÕES DOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

12C

Métodos gravimétricos têm sido desenvolvidos para a maioria dos cátions e ânions inorgânicos, como também para as espécies neutras como água, dióxido de enxofre, dióxido de carbono e iodo. Uma grande variedade de substâncias orgânicas também pode ser facilmente determinada gravimetricamente. Os exemplos incluem a lactose em derivados de leite, salicilatos em preparações farmacêuticas, fenoltaleína em laxantes, nicotina em pesticidas, colesterol em cereais e benzaldeído em extratos de amêndoas. Na verdade, os métodos gravimétricos estão entre os mais amplamente aplicados de todos os métodos analíticos.

12C-1 Agentes Precipitantes Inorgânicos

A Tabela 12-2 lista alguns agentes precipitantes inorgânicos comuns. Esses reagentes tipicamente formam sais pouco solúveis, ou óxidos hidratados, com o analito. Como você pode ver a partir das várias entradas para cada reagente, poucos reagentes inorgânicos são seletivos.

12C-2 Agentes Redutores

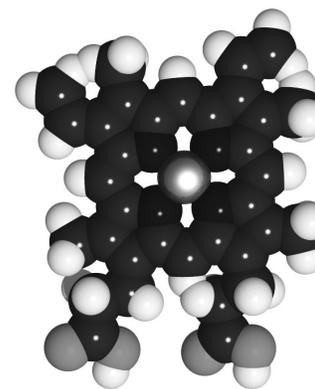
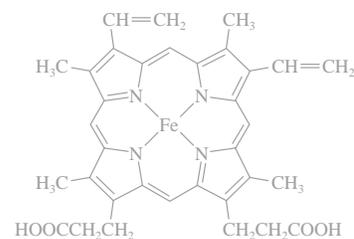
A Tabela 12-3 lista vários reagentes que convertem um analito à sua forma elementar para pesagem.

12C-3 Agentes Precipitantes Orgânicos

Numerosos reagentes orgânicos têm sido desenvolvidos para a determinação gravimétrica de espécies inorgânicas. Alguns desses reagentes são significativamente mais seletivos em suas reações que a maioria dos reagentes inorgânicos listados na Tabela 12-2.

Encontramos dois tipos de reagentes orgânicos. Um que forma produtos não iônicos pouco solúveis chamados **compostos de coordenação**; os outros formam produtos nos quais a ligação entre a espécie inorgânica e o reagente é fortemente iônica.

Os reagentes orgânicos que geram os compostos de coordenação muito pouco solúveis tipicamente contêm pelo menos dois grupos funcionais. Cada um desses grupos é capaz de se ligar a um cátion doando um par de elétrons. Os grupos funcionais estão localizados na molécula de tal forma que um anel com cinco ou seis membros resulte da reação. Os reagentes que formam compostos deste tipo são denominados **agentes quelantes** e seus produtos são ditos **quelatos** (ver Capítulo 17).



Quelatos são compostos organometálicos cíclicos nos quais o metal é parte de um ou mais anéis com cinco ou seis membros. O quelato mostrado aqui é o heme, que é uma parte da hemoglobina, a molécula transportadora do oxigênio no sangue humano. Observe os quatro anéis de seis membros que são formados com o Fe^{2+} .

TABELA 12-2

Alguns Agentes Precipitantes Inorgânicos

Agente Precipitante	Elemento Precipitado*
$\text{NH}_3(\text{aq})$	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3) [†] , Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO) [†] , Zn (ZnO , ou ZnSO_4), Ge (GeO_2), As (<u>As_2O_3</u> , ou As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2) [†] , Sb (<u>Sb_2O_3</u>), ou <u>Sb_2O_5</u>), Bi (Bi_2S_3)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zr ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)
H_2SO_4	Li , Mn , Sr , Cd , Pb , Ba (todos como sulfatos)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 , ou Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (<u>Cs_2PtCl_6</u>)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd (CdMoO_4) [†] , Pb (<u>PbMoO_4</u>)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (como NaCl do álcool butílico), Si (SiO_2)
AgNO_3	Cl (AgCl), Br (<u>AgBr</u>), I (<u>AgI</u>)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Bi (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$]
NaHCO_3	Ru , Os , Ir (precipitados como óxidos hidratados: reduzidos com H_2 ao estado metálico)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$]
NaCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	F (PbClF)
BaCl_2	SO_4^{2-} (BaSO_4)
MgCl_2 , NH_4Cl	PO_4^{3-} ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

*O negrito indica que a análise gravimétrica é o método preferido para o elemento ou íon. A forma pesada está indicada entre parênteses.

[†]A adaga mostra que o método gravimétrico raramente é usado. O sublinhado aponta o método gravimétrico mais confiável.

De W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright e J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, 1953.

TABELA 12-3

Alguns Agentes Redutores Empregados em Métodos Gravimétricos

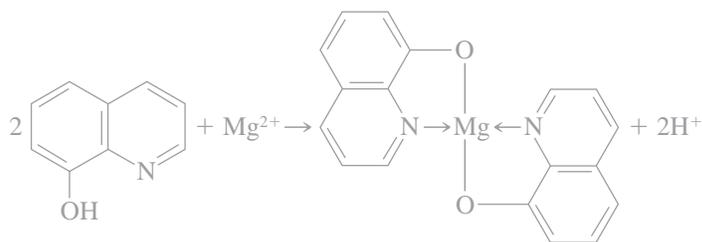
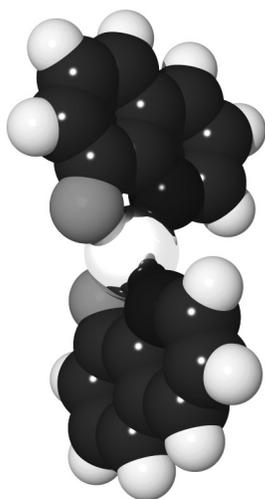
Agente redutor	Analito
SO ₂	Se, Au
SO ₂ + H ₂ NOH	Te
H ₂ NOH	Se
H ₂ C ₂ O ₄	Au
H ₂	Re, Ir
HCOOH	Pt
NaNO ₂	Au
SnCl ₂	Hg
Redução eletrolítica	Co, Ni, Cu, Zn Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

Os quelatos metálicos são relativamente apolares e, como consequência, têm solubilidades que são baixas em água, mas elevadas em líquidos orgânicos. Geralmente, esses compostos possuem baixa densidade e são muitas vezes facilmente desidratados a baixas temperaturas. Dois reagentes quelantes largamente utilizados são descritos nos parágrafos que seguem.

8-Hidroxiquinolina (oxina)

Aproximadamente duas dúzias de cátions formam quelatos pouco solúveis com a 8-hidroxiquinolina. A estrutura do 8-hidroxiquinolato de magnésio é típica desses quelatos.

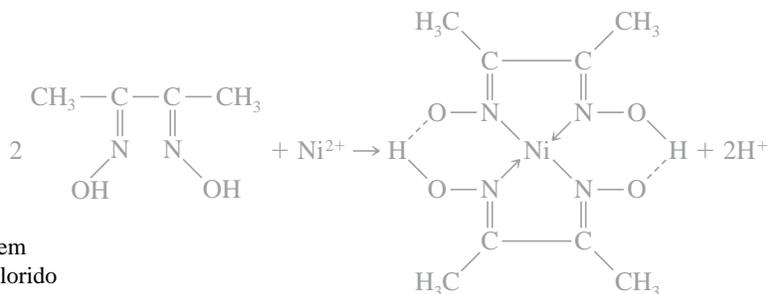
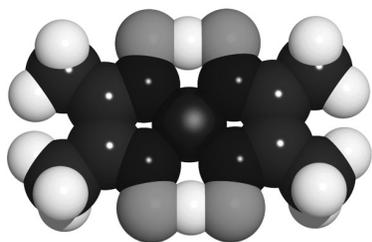
As solubilidades dos 8-hidroxiquinolatos metálicos variam largamente de cátion para cátion e são dependentes do pH porque a 8-hidroxiquinolina sempre está desprotonada durante as reações de quelação. Portanto, podemos conseguir um elevado grau de seletividade no uso da 8-hidroxiquinolina por meio do controle do pH.



Complexo de magnésio com a 8-hidroxiquinolina.

Dimetilglioxima

A dimetilglioxima é um agente precipitante inorgânico de especificidade sem paralelo. Apenas o níquel(II) é precipitado a partir de uma solução fracamente alcalina. A reação é

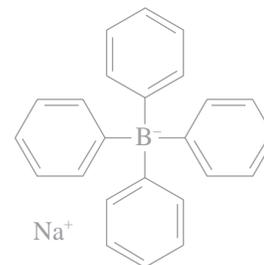


O dimetilglioximato de níquel é espetacular em sua aparência. Como mostrado no encarte colorido 7, o precipitado se apresenta com uma cor vermelha bonita e vívida.

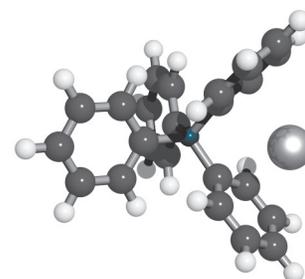
Esse precipitado é tão volumoso que somente pequenas quantidades de níquel podem ser manipuladas convenientemente. Também apresenta uma tendência enorme de se aderir às paredes do frasco à medida que é filtrado e lavado. O sólido é convenientemente seco a 110 °C e tem a composição indicada pela sua fórmula.

Tetrafenilborato de Sódio

O tetrafenilborato de sódio, $(C_6H_5)_4B^-Na^+$, é um importante exemplo de um agente precipitante orgânico que forma precipitados na forma de sais. Em soluções resfriadas de ácidos minerais, é um precipitante quase específico para os íons amônio e potássio. Os precipitados têm composições estequiométricas e contêm um mol de íon potássio ou amônio para cada mol do íon tetrafenilborato; esses compostos iônicos são facilmente filtrados e podem ser levados a uma massa constante a temperaturas entre 105 °C e 120 °C. Apenas mercúrio(II), rubídio e célio interferem e precisam ser removidos por meio de um tratamento prévio.



Tetrafenilborato de sódio.



Modelo molecular para o tetrafenilborato de sódio.

12C-4 Análises de Grupos Funcionais Orgânicos

Inúmeros reagentes provocam reação seletivamente com certos grupos funcionais e, portanto, podem ser utilizados para a determinação da maioria dos compostos contendo esses grupos. Uma lista de reagentes gravimétricos para grupos funcionais é dada na Tabela 12-4. Muitas das reações mostradas também podem ser utilizadas para determinações volumétricas e espectrofotométricas.

12C-5 Gravimetria de Volatilização

Os dois métodos gravimétricos mais comuns baseados na volatilização são aqueles para a determinação de água e dióxido de carbono.

TABELA 12-4

Métodos Gravimétricos para Grupos Funcionais Orgânicos		
Grupo Funcional	Base do Método	Reação e Produto Pesado*
Carbonila	Massa do precipitado com 2,4-dinitrofenil-hidrazina	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow R-CH = NNHC_6H_3(NO_2)_2(s) + H_2O$ (RCOR' reage de forma similar)
Carbonila aromática	Massa de CO_2 formada a 230 °C em quinolina; CO_2 destilado, adsorvido e pesado	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230\text{ }^\circ C} Ar + \underline{CO_2(g)}$
Metoxila e etoxila	Massa de AgI formada após a destilação e decomposição do CH_3I ou C_2H_5I	$\left. \begin{array}{l} ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I \\ RCOOCH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I \\ ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I \end{array} \right\} CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow \underline{AgI(s)} + CH_3OH$
Nitro aromática	Perda de massa de Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2}Sn(s) + 6H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2}Sn^{4+} + 2H_2O$
Azo	Perda de massa de Cu	$RN = NR' + 2Cu(s) + 4H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$
Fosfato	Massa do sal de Ba	$\begin{array}{l} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ ROP(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow \underline{ROPO_2Ba(s)} + 2H^+ \\ RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + \underline{BaSO_4(s)} + N_2 + 2H^+ \end{array}$
Ácido sulfâmico	Massa de $BaSO_4$ após a oxidação com HNO_2	
Ácido sulfínico	Massa de Fe_2O_3 após a calcinação do sulfinato de ferro(III)	$3ROS(O)H + Fe^{3+} \rightarrow (ROS(O)_3Fe(s) + 3H^+$ $(ROS(O)_3Fe \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O + SO_2 + \underline{Fe_2O_3(s)}$)

*A substância pesada está sublinhada.

A água é quantitativamente destilada a partir de muitos materiais por aquecimento. Na determinação direta, o vapor de água é coletado em qualquer um dos vários sólidos dessecantes e sua massa é estipulada a partir da massa ganha pelo dessecante. O método indireto, no qual a quantidade de água é estabelecida pela perda de massa da amostra durante o aquecimento, é menos satisfatório porque precisa ser considerado que a água seja o único componente volatilizado. Esta consideração é freqüentemente injustificada, contudo, pois o aquecimento de muitas substâncias resulta em sua decomposição e conseqüente

▶ Os instrumentos automáticos para a determinação rotineira de água em vários produtos agrícolas e comerciais são comercializados por inúmeros fabricantes de equipamentos.

variação na massa não relacionada com a presença da água. Apesar disso, o método indireto tem tido amplo uso na determinação de água em itens comerciais. Por exemplo, pode-se adquirir um instrumento semi-automático de determinação de umidade em grãos de cereais. Esse instrumento consiste em uma balança de plataforma na qual uma amostra de 10 g é aquecida com uma lâmpada infravermelha. A umidade percentual é diretamente medida.

Um exemplo de um procedimento gravimétrico envolvendo a volatilização de dióxido de carbono é a determinação da quantidade de bicarbonato de sódio presente em comprimidos antiácidos. Aqui, uma massa de amostra de comprimidos finamente triturados é tratada com ácido sulfúrico diluído para converter o bicarbonato de sódio em dióxido de carbono.



Como mostrado na Figura 12-8, essa reação é realizada em um frasco conectado a um tubo de absorção previamente pesado contendo o absorvente Ascarite II,⁷ o qual consiste em hidróxido de sódio absorvido em silicato não fibroso. Esse material retém o dióxido de carbono por meio da reação

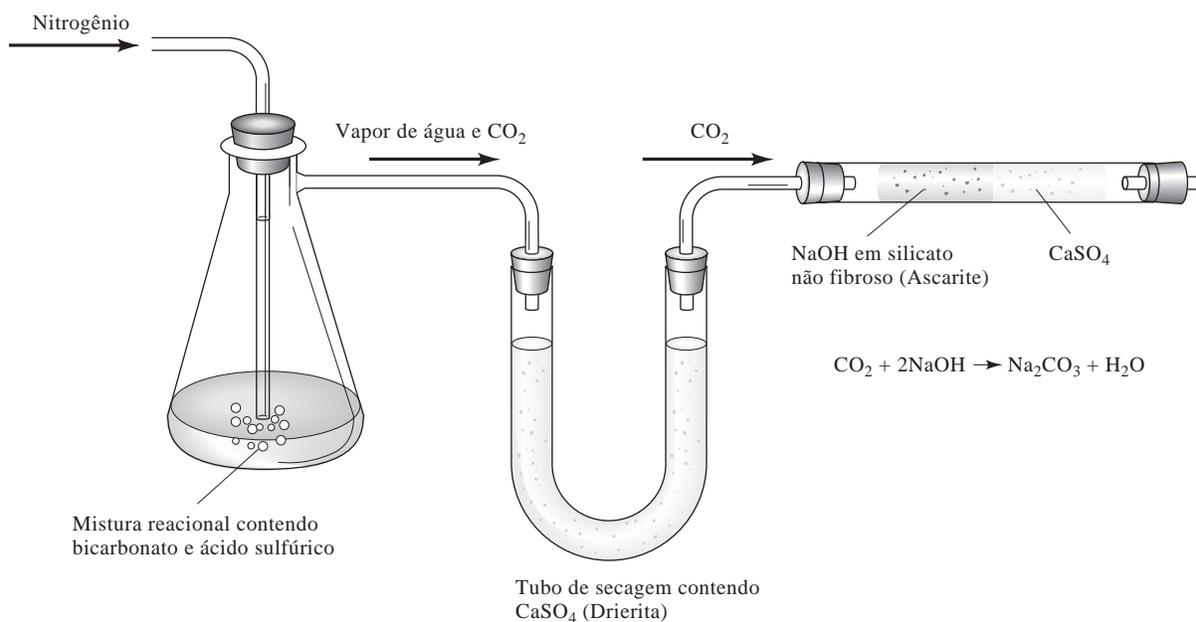
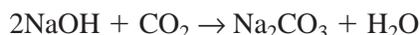


Figura 12-8 Aparato para a determinação da quantidade de bicarbonato de sódio em comprimidos de antiácidos por um procedimento de volatilização gravimétrica.

⁷ Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.

O tubo de absorção também precisa ser precedido por um dessecante para reter o vapor d'água produzido pela reação.

Os sulfetos e sulfitos também podem ser determinados por volatilização. O sulfeto de hidrogênio ou dióxido de enxofre evoluído da amostra após o tratamento com o ácido é coletado em um absorvente adequado.

Finalmente, o método clássico de determinação de carbono e hidrogênio em compostos orgânicos é o procedimento de volatilização gravimétrica no qual os produtos da combustão (H_2O e CO_2) são coletados seletivamente em absorventes previamente pesados. O aumento da massa serve como parâmetro analítico.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar-se a <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção referente ao *Chapter 12* e clique no *link* para os artigos sobre análises clássicas de C. M. Beck. Nesses artigos, que foram originalmente publicados na literatura científica,⁸ Beck faz uma forte defesa em nome do renascimento da análise clássica. Qual a definição de Beck de análise clássica? Por que Beck sustenta que a análise clássica deveria ser cultivada nessa época de instrumentação automatizada e computadorizada? Que solução ele propõe para o problema da redução do número de analistas clássicos qualificados? Liste três razões pelas quais, na opinião de Beck, deve-se manter um contingente de analistas clássicos.

XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- 12-1.** Explique a diferença entre:
- *(a) um precipitado coloidal e um cristalino.
 - (b) um método de precipitação gravimétrico e um método de volatilização gravimétrico.
 - *(c) precipitação e co-precipitação.
 - (d) peptização e coagulação de um colóide.
 - *(e) oclusão e formação de cristal misto.
 - (f) nucleação e crescimento de partícula.
- 12-2.** Defina:
- *(a) digestão.
 - (b) adsorção.
 - *(c) reprecipitação.
 - (d) precipitação a partir de uma solução homogênea.
 - *(e) camada do contra-íon.
 - (f) solução-mãe.
 - *(g) supersaturação.
- *12-3.** Quais as características estruturais de um agente quelante?
- 12-4.** Como a supersaturação relativa pode variar durante a formação do precipitado.
- *12-5.** Uma solução aquosa contém $NaNO_3$ e KBr . Os íons brometo são precipitados como $AgBr$ pela adição de $AgNO_3$. Após a adição de um excesso do reagente precipitante,
- (a) qual a carga na superfície das partículas coaguladas do colóide?
 - (b) qual a fonte da carga?
 - (c) que íon compõe a camada do contra-íon?
- 12-6.** Sugira um método de precipitação pelo qual Ni^{2+} pode ser precipitado homoganeamente como NiS .
- *12-7.** O que é peptização e como pode ser evitada?
- 12-8.** Sugira um método de precipitação para a separação de K^+ de Na^+ e Li^+ .
- 12-9.** Escreva uma equação mostrando como a massa de uma substância desejada pode ser convertida em uma massa da substância apresentada à direita na tabela.

⁸ C. M. Beck, *Anal. Chem.*, 1991, v. 63, n. 20, p. 993A-1003A, e C. M. Beck, *Metrologia*, 1997, v. 34, n. 1, p. 19-30.

Forma desejada	Forma pesada	Forma desejada	Forma pesada
*(a) SO ₂	BaSO ₄	(f) MnCl ₂	Mn ₃ O ₄
(b) Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	(g) Pb ₃ O ₄	PbO ₂
*(c) In	In ₂ O ₃	(h) U ₂ P ₂ O ₁₁	P ₂ O ₅
(d) K	K ₂ PtCl ₆	*(i) Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	B ₂ O ₃
*(e) CuO	Cu ₂ (SCN) ₂	(j) Na ₂ O	†

†NaZn(UO₂)₃(C₂H₃O₂)₉ · 6H₂O

***12-10.** O tratamento de uma amostra de 0,2500 g de cloreto de potássio impuro com um excesso de AgNO₃ resultou na formação de 0,2912 g de AgCl. Calcule a porcentagem de KCl na amostra.

12-11. O alumínio presente em uma amostra com 0,910 g de sulfato de alumínio e amônio impuro foi precipitado com amônia aquosa como Al₂O₃ · xH₂O. O precipitado foi filtrado e calcinado a 1.000 °C para formar o Al₂O₃ anidro, que pesou 0,2001 g. Expresse o resultado dessa análise em termos de
(a) % NH₄Al(SO₄)₂.
(b) % Al₂O₃.
(c) % Al.

***12-12.** Que massa de Cu(IO₃)₂ pode ser formada a partir de 0,500 g de CuSO₄ · 5H₂O?

12-13. Que massa de KIO₃ é necessária para converter o cobre presente em 0,2000 g de CuSO₄ · 5H₂O a Cu(IO₃)₂?

***12-14.** Que massa de AgI pode ser produzida a partir de uma amostra com 0,512 g que foi dosada em 20,1% de AlI₃?

12-15. Os precipitados empregados na determinação gravimétrica de urânio incluem Na₂U₂O₇ (634,0 g/mol), (UO₂)₂P₂O₇ (714,0 g/mol) e V₂O₅ · 2UO₃ (753,9 g/mol). Qual dessas formas de pesagem fornece a maior massa de precipitado a partir de uma dada quantidade de urânio?

12-16. Uma amostra de 0,8102 g de Al₂(CO₃)₃ impuro foi decomposta com HCl; o CO₂ liberado foi coletado em óxido de cálcio e pesou 0,0515 g. Calcule a porcentagem de alumínio presente na amostra.

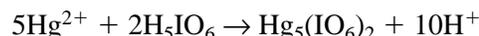
12-17. O sulfeto de hidrogênio presente em uma amostra de 75,0 g de petróleo cru foi removido por destilação e coletado em uma solução de CdCl₂. Então, o CdS precipitado foi filtrado, lavado e calcinado a CdSO₄. Calcule a porcentagem de H₂S na amostra se 0,117 g de CdSO₄ foi recuperado.

***12-18.** Uma amostra de 0,2121 g de um composto orgânico foi queimada em um fluxo de oxigênio e o CO₂ produzido foi coletado em

uma solução de hidróxido de bário. Calcule a porcentagem de carbono na amostra se 0,6006 g de BaCO₃ foi formado.

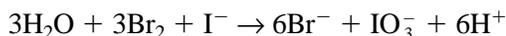
12-19. Uma amostra de 0,5000 g de um pesticida foi decomposta com sódio metálico em álcool e os íons cloreto liberados foram precipitados como AgCl. Expresse o resultado dessa análise em termos da porcentagem de DDT (C₁₄H₉Cl₅) com base na obtenção de 0,1606 g de AgCl.

***12-20.** O mercúrio presente em uma amostra de 0,8142 g foi precipitado com um excesso de ácido paraperiódico, H₅IO₆:

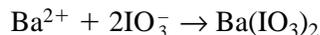


O precipitado foi filtrado, lavado até ficar livre do agente precipitante, seco e pesado, e foi recuperado 0,4114 g. Calcule a porcentagem de Hg₂Cl₂ na amostra.

12-21. O iodo presente em uma amostra que também continha cloreto foi convertido a iodato por tratamento com um excesso de bromo:

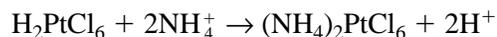


O bromo restante foi removido por ebulição; um excesso de íons bário então foi adicionado para precipitar o iodato:

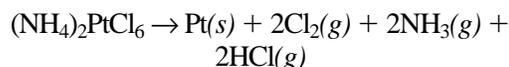


Na análise de uma amostra de 1,97 g, 0,0612 g de iodato de bário foi recuperado. Expresse os resultados dessa análise como porcentagem de iodeto de potássio.

***12-22.** O nitrogênio amoniacal pode ser determinado pelo tratamento da amostra com ácido cloroplátinico; o produto é o cloroplatinato de amônio muito pouco solúvel:

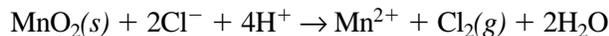


O precipitado se decompõe sob calcinação gerando platina metálica e produtos gasosos:



Calcule a porcentagem de amônia na amostra se 0,2115 g originou 0,4693 g de platina.

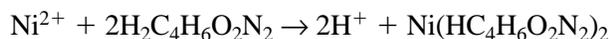
12-23. Uma porção de 0,6447 g de dióxido de manganês foi adicionada a uma solução na qual 1,1402 g de uma amostra contendo cloreto foi dissolvida. A evolução de cloro ocorreu como consequência da seguinte reação:



Após a reação ter se completado, o excesso de MnO_2 foi coletado por filtração, lavado e pesado, e 0,3521 g foi recuperado. Expresse os resultados em termos da porcentagem de cloreto de alumínio.

*12-24. Uma série de amostras de sulfato está para ser analisada por meio de precipitação como BaSO_4 . Sabendo-se que o teor de sulfato nessas amostras varia entre 20% e 55%, qual massa mínima de amostra deveria ser tomada para garantir que a massa de precipitado produzida não seja menor que 0,200 g? Qual o peso máximo esperado para o precipitado se essa quantidade de amostra for tomada?

12-25. A adição de dimetilglioxima, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$, a uma solução contendo íons níquel(II) forma o precipitado:



O complexo de níquel com dimetilglioxima é um precipitado volumoso muito difícil de ser manipulado em quantidades maiores que 175 mg. A quantidade de níquel em um tipo de liga magnética permanentemente varia entre 24% e 35%. Calcule a massa da amostra que não deve ser excedida quando se analisam essas ligas.

*12-26. A eficiência de um certo catalisador é altamente dependente do seu teor em zircônio. O material de partida usado na sua preparação é recebido em bateladas que são dosadas entre 68% e 84% em ZrCl_4 . A análise de rotina baseada na precipitação de AgCl é viável, desde que se tenha conhecimento de que não há outra fonte de cloreto que não seja o ZrCl_4 presente na amostra.

(a) Que massa de amostra deve ser tomada para garantir que qualquer quantidade de precipitado pese pelo menos 0,400 g?

(b) Se essa massa da amostra for empregada, qual o peso máximo de AgCl deverá ser esperado nessa análise?

(c) Para simplificar os cálculos, que massa da amostra deverá ser tomada para que a porcentagem de ZrCl_4 exceda a massa de AgCl produzida por um fator de 100?

12-27. Uma amostra de 0,8720 g de uma mistura que consiste apenas em brometo de sódio e brometo de potássio gera 1,505 g de brometo de prata. Quais as porcentagens dos dois sais na amostra?

*12-28. Uma amostra de 0,6407 g contendo os íons cloreto e iodeto gerou um precipitado de haleto de prata que pesou 0,4430 g. Esse precipitado foi então fortemente aquecido em um fluxo de gás Cl_2 para converter o AgI a AgCl ; após completada essa etapa, o precipitado pesou 0,3181 g. Calcule a porcentagem de cloreto e iodeto na amostra.

12-29. O fósforo presente em uma amostra de 0,1969 g foi precipitado na forma de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Esse precipitado foi filtrado, lavado e então redissolvido em ácido. O tratamento da solução resultante com um excesso de Pb^{2+} deu origem à formação de 0,2554 g de PbMoO_4 . Expresse os resultados dessa análise em termos da porcentagem de P_2O_5 .

*12-30. Quantos gramas de CO_2 são liberados de uma amostra de 1,500 g que tem 38,0% de MgCO_3 e 42,0% de K_2CO_3 em massa?

12-31. Uma amostra de 6,881 g contendo cloreto de magnésio e cloreto de sódio foi dissolvida em água suficiente para dar 500 mL de solução. A análise do teor de cloreto de uma alíquota de 50,0 mL resultou na formação de 0,5923 g de AgCl . O magnésio presente em uma segunda alíquota de 50,0 mL foi precipitado na forma de MgNH_4PO_4 ; sob calcinação, 0,1796 g de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ foi encontrado. Calcule as porcentagens de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de NaCl presentes na amostra.

*12-32. Uma porção de 50,0 mL de uma solução contendo 0,200 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é misturada com 50,0 mL de uma solução com 0,300 g de NaIO_3 . Considere que a solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ em água seja desprezível e calcule:

(a) a massa do precipitado de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

(b) a massa de composto que não reagiu e que permanece em solução.

12-33. Quando uma porção de 100,0 mL de uma solução contendo 0,500 g de AgNO_3 é misturada com 100,0 mL de uma solução com 0,300 g de K_2CrO_4 , um precipitado vermelho-brilhante de Ag_2CrO_4 é formado.

- (a) Considerando que a solubilidade do Ag_2CrO_4 seja desprezível, calcule a massa do precipitado.
- (b) Calcule a massa do composto que não reagiu e permaneceu em solução.

- 12-34. Problema Desafiador.** Os cálculos formam-se no trato urinário quando certos compostos químicos se tornam muito concentrados na urina. De longe, os cálculos renais mais comuns são aqueles formados por oxalato de cálcio. O magnésio é conhecido por inibir a formação de cálculos renais.
- (a) A solubilidade do oxalato de cálcio (CaC_2O_4) na urina é $9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Qual é o produto de solubilidade, K_{ps} , do CaC_2O_4 na urina?
- (b) A solubilidade do oxalato de magnésio (MgC_2O_4) na urina é $0,0093 \text{ mol L}^{-1}$. Qual é o produto de solubilidade, K_{ps} , do MgC_2O_4 na urina?
- (c) A concentração de cálcio na urina é de aproximadamente 5 mmol L^{-1} . Qual a concentração máxima de oxalato que pode ser tolerada de forma que não precipite o CaC_2O_4 ?
- (d) O pH da urina de um indivíduo A é 5,9. Que fração total do oxalato, c_{T} , está presente como o íon oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, a pH 5,9? Os valores de K_{a} para o ácido

oxálico na urina são os mesmos que em água. *Dica:* Encontre a razão $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/c_{\text{T}}$ a pH 5,9.

- (e) Se a concentração total do oxalato na urina do indivíduo A for de $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$, haverá formação do precipitado de oxalato de cálcio?
- (f) Na verdade, o indivíduo A não mostra a presença de cristais de oxalato de cálcio na urina. Dê uma explicação plausível para esse fato.
- (g) Por que o magnésio deve inibir a formação de cristais de CaC_2O_4 ?
- (h) Por que os pacientes com cálculos renais de CaC_2O_4 são freqüentemente aconselhados a beber grandes quantidades de água?
- (i) O cálcio e o magnésio presentes em uma amostra de urina foram precipitados como oxalato. Resultou um precipitado misto de CaC_2O_4 e MgC_2O_4 que foi analisado por um procedimento termogravimétrico. A mistura de precipitados foi aquecida para gerar CaCO_3 e MgO . Essa segunda mistura pesou $0,0433 \text{ g}$. Após a calcinação que formou CaO e MgO , o sólido resultante pesou $0,0285 \text{ g}$. Qual a massa de Ca na amostra original?

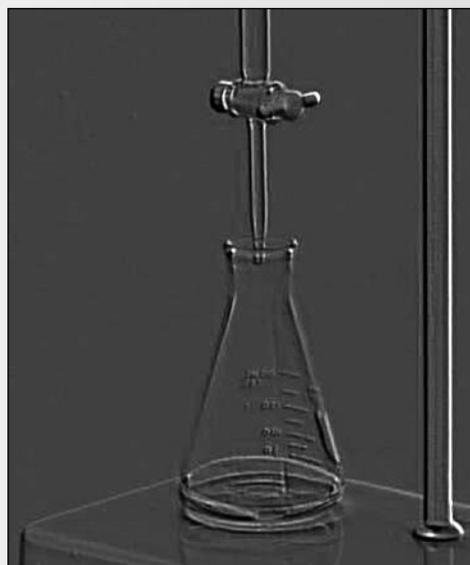
CAPÍTULO 13

Métodos Titulométricos; Titulometria de Precipitação

As titulações são amplamente utilizadas em química analítica para determinar ácidos, bases, oxidantes, redutores, íons metálicos, proteínas e muitas outras espécies. As titulações são baseadas em uma reação entre o analito e um reagente padrão conhecido como titulante. A reação é de estequiometria conhecida e reprodutível. O volume, ou a massa, do titulante, necessário para reagir essencial e completamente com o analito, é determinado e usado para obter a quantidade do analito. Uma titulação baseada em volume é mostrada nessa figura, na qual a solução padrão é adicionada de uma bureta e a reação ocorre em um frasco Erlenmeyer. Em algumas titulações, conhecidas como titulações coulométricas, é obtida a quantidade de cargas necessária para consumir completamente o analito. Em qualquer titulação, o ponto de equivalência química, experimentalmente chamado ponto final, é assinalado pela variação da cor de um indicador ou da resposta de um instrumento.

Este capítulo introduz o princípio da titulação e dos cálculos nela envolvidos. São introduzidas as curvas de titulação, que mostram o progresso da titulação. O processo de titulação é ilustrado por reações que envolvem a formação de precipitados.

Charles D. Wilmer



Os métodos titulométricos incluem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito. A **titulometria volumétrica** envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito. A **titulometria gravimétrica** difere unicamente em relação ao fato de que a massa do reagente é medida em vez do seu volume. Na **titulometria coulométrica**, o “reagente” é uma corrente elétrica direta constante de grandeza conhecida que consome o analito. Nesse caso, o tempo requerido (e assim a carga total) para completar a reação eletroquímica é medido.

Este capítulo fornece material introdutório que se aplica a todos os tipos de métodos titulométricos de análise, empregando a titulometria de precipitação para ilustrar os vários aspectos teóricos do processo de titulação. Os capítulos 14, 15 e 16 são devotados a vários tipos de titulações de neutralização, na qual o analito e o titulante são submetidos a reações ácido/base. O Capítulo 17 fornece

A **Titulometria** inclui um grupo de métodos analíticos baseados na determinação da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é requerida para reagir completamente com o analito. O reagente pode ser uma solução padrão de uma substância química ou uma corrente elétrica de grandeza conhecida.

A **titulação volumétrica** corresponde a um tipo de titulometria no qual o volume de um reagente padrão é a quantidade medida.

A **titulometria coulométrica** é um tipo de titulometria no qual a quantidade de cargas em Coulomb requerida para completar a reação com o analito é a quantidade medida.

informação a respeito de titulações nas quais as reações analíticas envolvem formação de complexos. Esses métodos são de particular importância para a determinação de uma variedade de cátions. Finalmente, os capítulos 18 e 19 são dedicados a métodos volumétricos, nos quais as reações analíticas envolvem transferência de elétrons. Alguns outros métodos titulométricos são explorados em

capítulos posteriores. Esses métodos incluem as **titulações amperométricas**, na Seção 23B-4, e as **titulações espectrofotométricas**, na Seção 26A-4.

13A ALGUNS TERMOS USADOS EM TITULOMETRIA VOLUMÉTRICA¹

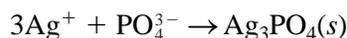
Uma **solução padrão** compreende um reagente de concentração exatamente conhecida utilizado na análise titulométrica.

A **titulação** refere-se a um processo no qual o reagente padrão é adicionado à solução de um analito até que a reação entre os dois seja julgada completa.

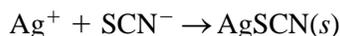
A **retrotitulação** é um processo no qual o excesso de uma solução padrão usado para consumir o analito é determinado por uma segunda solução padrão. As retrotitulações são freqüentemente requeridas quando a velocidade de reação entre o analito e o reagente é lenta ou quando falta estabilidade à solução padrão.

Uma **solução padrão** (ou um **titulante padrão**) refere-se a um reagente de concentração conhecida que é usado para se fazer uma análise volumétrica. Uma **titulação** é realizada pela lenta adição de uma solução padrão de uma bureta, ou outro aparelho dosador de líquidos, a uma solução de analito até que a reação entre os dois seja julgada completa. O volume, ou massa, de reagente necessário para completar a titulação é determinado pela diferença entre as leituras inicial e final. Uma titulação volumétrica é descrita na Figura 13-1.

Às vezes é necessário adicionar um excesso de titulante padrão e então determinar a quantidade excedente por **retrotitulação** com um segundo titulante padrão. Por exemplo, a quantidade de fosfato na amostra pode ser determinada pela adição de excesso medido de nitrato de prata padrão a uma solução da amostra, a qual leva à formação de um fosfato de prata insolúvel:



O excesso de nitrato de prata é então retrotitulado com uma solução padrão de tiocianato de potássio:



Nesse caso, a quantidade de nitrato de prata é quimicamente equivalente à quantidade de fosfato mais a quantidade de tiocianato usada para a retrotitulação.

13A-1 Pontos de Equivalência e Pontos Finais

O **ponto de equivalência** em uma titulação é um ponto teórico alcançado quando a quantidade adicionada de titulante é quimicamente equivalente à quantidade de analito na amostra. Por exemplo, o

O **ponto de equivalência** corresponde a um ponto na titulação quando a quantidade de reagente padrão adicionada é exatamente equivalente à quantidade de analito.

ponto de equivalência na titulação de cloreto de sódio com nitrato de prata ocorre exatamente depois da adição de 1 mol de íons prata para cada mol de íon cloreto na amostra. O ponto de equivalência na titulação do ácido sulfúrico com hidróxido de sódio é alcançado após a introdução de 2 mols de base para cada mol de ácido.

¹ Para uma discussão detalhada dos métodos volumétricos, ver J. I. Watters, in *Treatise on Analytical Chemistry*; I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte 1, v. 11, Capítulo 114. New York: Wiley, 1975.



© Charles D. Winters

Arranjo típico para a realização de uma titulação. O aparelho consiste em uma bureta, um suporte de bureta com base de porcelana para fornecer um fundo apropriado para se ver as alterações do indicador, e um frasco Erlenmeyer de boca larga contendo um volume precisamente conhecido da solução a ser titulada. A solução é normalmente transferida para o frasco utilizando-se uma pipeta, como mostra a Figura 2-22.



© Charles D. Winters

Detalhe da graduação de uma bureta. Normalmente a bureta é preenchida com uma solução titulante dentro de 1 ou 2 mL da posição zero do topo. O volume inicial da bureta pode ser visualizado com o valor mais próximo dentro de $\pm 0,01$ mL. O ponto de referência no menisco e a posição apropriada do olho para a leitura são descritos na Figura 2-21.



© Charles D. Winters

Antes do começo da titulação. A solução a ser titulada, de um ácido neste exemplo, é colocada no frasco e o indicador é adicionado, como pode ser visto na foto. O indicador nesse caso é a fenolftaleína, que se converte na cor rosa em soluções básicas.



© Charles D. Winters

Durante a titulação. O titulante é adicionado ao frasco com a agitação até que a cor do indicador torne-se persistente. No início da titulação, o titulante pode ser adicionado um pouco mais rapidamente, mas, quando se aproxima do ponto final, são acrescentadas porções cada vez menores; no ponto final, menos da metade de uma gota de titulante pode causar uma alteração da cor.



© Charles D. Winters

Ponto final da titulação. O ponto final da titulação pode ser alcançado quando persistir uma cor perceptível levemente rósea da fenolftaleína. O frasco da esquerda revela uma titulação com menos da metade de uma gota antes do ponto final; o frasco do meio indica o ponto final. A leitura final da bureta é feita nesse ponto, e o volume da base transferida na titulação é calculado a partir da diferença entre as leituras inicial e final na bureta. O frasco da direita mostra o que acontece quando um leve excesso de base é adicionado à mistura de titulação. A solução se torna rosa-escura, e o ponto final foi excedido. Na ilustração colorida 9 (ver caderno colorido), a variação de cor no ponto final é muito mais fácil de se ver do que na versão em preto-e-branco.

Figura 13-1 O processo da titulação.

Não podemos determinar o ponto de equivalência de uma titulação experimentalmente. Em vez disso, podemos apenas estimar sua posição pela observação de algumas variações físicas associadas com a

O **ponto final** é um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.

Nos métodos volumétricos, o **erro de titulação** E_t é dado por

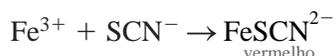
$$E_t = V_{pf} - V_{pe}$$

em que V_{pf} é o volume real de reagente requerido para alcançar o ponto final e V_{pe} , o volume teórico para alcançar o ponto de equivalência.

Essa alteração é chamada **ponto final** da titulação. Todo esforço é feito para se assegurar que qualquer diferença de massa ou volume entre o ponto de equivalência e o ponto final seja pequena. Entretanto, essas diferenças existem como resultado da inadequação das alterações físicas e da nossa habilidade em observá-las. A diferença no volume ou massa entre o ponto de equivalência e o ponto final é o **erro de titulação**.

Os **indicadores** são freqüentemente adicionados à solução de analito para produzir uma alteração física visível (o ponto final) próximo ao ponto de equivalência. As grandes alterações na concentração relativa ao analito ou ao titulante ocorrem na região do ponto de equivalência. Essas alterações nas concentrações causam uma alteração na aparência do indicador. As alterações típicas do indicador incluem o aparecimento ou desaparecimento de uma cor, uma alteração na cor ou aparecimento e desaparecimento de turbidez. Como exemplo, o indicador

usado na titulação de precipitação do íon prata com tiocianato de potássio é uma pequena quantidade de cloreto férrico, que reage como o tiocianato produzindo uma cor vermelha. A reação do indicador é



Freqüentemente usamos instrumentos para detectar os pontos finais. Esses instrumentos respondem a propriedades da solução que variam em um modo característico durante a titulação. Entre esses instrumentos estão colorímetros, turbidímetros, monitores de temperatura, refratômetros, voltímetros, medidores de correntes e medidores de condutividade.

13A-2 Padrões Primários

Um **padrão primário** é um composto ultrapuro que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise.

Um **padrão primário** é um composto altamente purificado que serve como material de referência em métodos titulométricos volumétricos ou de massa. A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto. Os seguintes requisitos são importantes para um padrão primário:

1. Alta pureza. Os métodos estabelecidos para confirmar a pureza devem estar disponíveis.
2. Estabilidade à atmosfera.
3. Ausência de água de hidratação para que a composição do sólido não se altere com as variações na umidade.
4. Custo baixo.
5. Solubilidade razoável no meio de titulação.
6. Massa molar razoavelmente grande para que o erro relativo associado com a pesagem do padrão seja minimizado.

Um **padrão secundário** é um composto cuja pureza pode ser estabelecida por análise química e que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise.

Poucos compostos preenchem ou mesmo aproximam-se desses critérios, e somente um número limitado de substâncias padrão primário está disponível comercialmente. Como conseqüência, os compostos menos puros são, às vezes, utilizados no lugar de um padrão primário. A pureza desses **padrões secundários** deverá ser estabelecida por análise cuidadosa.

13B SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções padrão desempenham um papel central nos métodos titulométricos de análise. Portanto, necessitamos considerar as propriedades desejáveis dessas soluções, da forma como são preparadas e como suas concentrações são expressas. A solução padrão ideal para um método titulométrico deve:

1. ser suficientemente estável para que seja necessário determinar sua concentração apenas uma vez;
2. reagir rapidamente com o analito para que o tempo requerido entre as adições de titulante seja mínimo;
3. reagir de forma mais ou menos completa com o analito para que o ponto final possa ser obtido satisfatoriamente;
4. sofrer uma reação seletiva com o analito que possa ser descrita por uma reação balanceada.

Poucos reagentes apresentam-se de forma perfeitamente ideal.

A exatidão de um método titulométrico não pode ser melhor que aquela da concentração da solução padrão utilizada na titulação. Dois métodos básicos são empregados para estabelecer a concentração dessas soluções. O primeiro é pelo **método direto**, no qual uma quantidade cuidadosamente pesada de padrão primário é dissolvida em um solvente adequado e diluída em um volume exatamente conhecido em um balão volumétrico. O segundo é por **padronização**, no qual o titulante a ser padronizado é usado para titular (1) uma quantidade pesada de padrão primário, (2) uma quantidade pesada de um padrão secundário ou (3) um volume medido de outra solução padrão primário. Um titulante que é padronizado contra um padrão secundário ou outra solução padrão é, às vezes, denominado **solução padrão secundário**. A concentração de uma solução padrão secundário está sujeita a incertezas maiores que a da solução padrão primário. Então, se houver escolha, as soluções serão mais bem preparadas por meio do método direto. Entretanto, muitos reagentes não possuem as propriedades requeridas para um padrão primário e dessa forma requerem a padronização.

Em uma **padronização**, a concentração de uma solução volumétrica é determinada pela sua titulação contra uma quantidade cuidadosamente medida de um padrão primário ou secundário ou um volume exatamente conhecido de outra solução padrão.

13C CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS

Como indicamos na Seção 4B-1, expressamos a concentração das soluções de vários modos. Para as soluções padrões usadas em titulometria, geralmente empregamos a **concentração molar** c ou **normalidade** c_N . O primeiro termo nos dá o número de mols de um reagente contido em um litro de solução, e o segundo fornece o número de **equivalentes** do reagente no mesmo volume.

Ao longo desse texto, baseamos os cálculos volumétricos exclusivamente na concentração molar e massa molar. Também incluímos no Apêndice 6 uma discussão de como os cálculos volumétricos são realizados, baseados na normalidade e pesos equivalentes, porque você pode encontrar esses termos e seus usos na literatura industrial e da ciência da saúde.

13C-1 Algumas Relações Algébricas Úteis

A maioria dos cálculos volumétricos é baseada em dois pares de equações simples que são derivadas das definições de milimol, de mol e concentração molar. Para a espécie química A, podemos escrever

$$\text{quantidade de A (mmol)} = \frac{\text{massa de A (g)}}{\text{massa milimolar de A (g/mmol)}} \quad (13-1)$$

$$\text{quantidade A (mol)} = \frac{\text{massa A (g)}}{\text{massa molar de A (g/mol)}} \quad (13-2)$$

$$\leftarrow n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

em que n_A é a quantidade de A, m_A a massa de A, e M_A a massa molar de A.

$$\leftarrow c_A = \frac{n_A}{V} \quad \text{ou} \quad n_A = V \times c_A$$

► Qualquer combinação de gramas, mols e litros pode ser substituída por qualquer combinação análoga expressa em miligrama, milimols e mililitros. Por exemplo, uma solução 0,1 mol L⁻¹ contém 0,1 mol de uma espécie por litro ou 0,1 milimol por mililitro. Similarmente, o número de mols de um composto é igual à massa em grama desse composto dividido pela sua massa molar em gramas ou à massa em miligramas dividida pela sua massa milimolar em miligramas.

O segundo par é derivado da definição da concentração molar. Isto é,

$$\text{quantidade de A (mmol)} = V (\text{mL}) \times c_A (\text{mmol A/mL}) \quad (13-3)$$

$$\text{quantidade de A (mol)} = V (\text{L}) \times c_A (\text{mol A/L}) \quad (13-4)$$

em que V é o volume da solução.

Utilize as Equações 13-1 e 13-3 quando os volumes forem medidos em mililitros e as Equações 13-2 e 13-4 quando as unidades se referirem a litros.

13C-2 Cálculos da Concentração Molar da Solução Padrão

Os três exemplos seguintes ilustram como as concentrações dos reagentes volumétricos são calculadas.

EXEMPLO 13-1

Descrever a preparação de 2,000 L de AgNO₃ 0,0500 mol L⁻¹ (169,87 g/mol) a partir de um sólido de grau padrão primário.

Uma vez que o volume está em litros, baseamos nossos cálculos em mols e não em milimol. Assim, para obter a quantidade de AgNO₃ necessária, tem-se

$$\begin{aligned} \text{quantidade AgNO}_3 &= V_{\text{solução}}(\text{L}) \times c_{\text{AgNO}_3}(\text{mol/L}) \\ &= 2,000 \text{ L} \times \frac{0,0500 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L}} = 0,1000 \text{ mol AgNO}_3 \end{aligned}$$

Para obter a massa de AgNO₃, rearranjamos a Equação 13-2 para dar

$$\begin{aligned} \text{massa AgNO}_3 &= 0,1000 \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{169,87 \text{ g AgNO}_3}{\text{mol AgNO}_3} \\ &= 16,98 \text{ g AgNO}_3 \end{aligned}$$

Então, a solução é preparada pela dissolução de 16,98 g de AgNO₃ em água e diluição até exatamente 2,000 L.

EXEMPLO 13-2

Uma solução padrão 0,0100 mol L⁻¹ de Na⁺ é requerida a fim de calibrar um método fotométrico em chama para determinar esse elemento. Descrever como 500 mL dessa solução podem ser preparados com um padrão primário de Na₂CO₃ (105,99 g/mol)

Desejamos calcular a massa do reagente necessária para se obter uma concentração molar igual a 0,0100 da espécie. Nesse caso, usaremos milimols, uma vez que o volume está em mililitros. Visto que o Na₂CO₃ se dissocia para fornecer íons Na⁺, podemos escrever que o número de milimols de Na₂CO₃ necessário é

$$\text{quantidade Na}_2\text{CO}_3 = 500 \text{ mL} \times \frac{0,0100 \text{ mmol Na}^+}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mmol Na}^+} = 2,50 \text{ mmol}$$

Da definição de milimol, obtém-se

$$\text{massa Na}_2\text{CO}_3 = 2,50 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 \times 0,10599 \frac{\text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} = 0,265 \text{ g}$$

A solução é então preparada pela dissolução de 0,265 g de Na₂CO₃ em água e diluição até 500 mL.

EXEMPLO 13-3

Como você prepararia porções de 50,0 mL de soluções padrão que sejam 0,00500 mol L⁻¹, 0,00200 mol L⁻¹, e 0,00100 mol L⁻¹ em Na⁺ a partir da solução do Exemplo 13-2?

O número de milimols de Na⁺ tomado a partir da solução concentrada deve ser igual ao número de milimols na solução diluída. Assim,

$$\text{quantidade de Na}^+ \text{ da solução concentrada} = \text{quantidade de Na}^+ \text{ na solução diluída}$$

Lembre-se de que o número de milimols é igual ao número de milimols por mililitro vezes o número de mililitros. Isto é,

$$V_{\text{concentrada}} \times c_{\text{concentrada}} = V_{\text{diluída}} \times c_{\text{diluída}}$$

◀ Uma relação algébrica útil é

$$\frac{V_{\text{concentrada}} \times c_{\text{concentrada}}}{V_{\text{diluída}} \times c_{\text{diluída}}} =$$

em que $V_{\text{concentrada}}$ e $V_{\text{diluída}}$ são os volumes em mililitros das soluções concentrada e diluída, respectivamente; e $c_{\text{concentrada}}$ e $c_{\text{diluída}}$ referem-se às concentrações molares de Na⁺. Para as soluções 0,00500 mol L⁻¹, essa reação se rearranja para

$$V_{\text{concentrada}} = \frac{V_{\text{diluída}} \times c_{\text{diluída}}}{c_{\text{concentrada}}} = \frac{50,0 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol Na}^+/\text{mL}}{0,0100 \text{ mmol Na}^+/\text{mL}} = 25,0 \text{ mL}$$

Assim, para se produzir 50,0 mL de Na⁺ 0,00500 mol L⁻¹, 25,0 mL da solução concentrada devem ser diluídos exatamente a 50,0 mL.

Repita os cálculos para as demais molaridades, a fim de confirmar que, por meio da diluição de 10,0 e 5,00 mL da solução concentrada a 50,0 mL, produzem-se as soluções desejadas.

13C-3 Tratamento de Dados de Titulação

Nesta seção, descreveremos dois tipos de cálculos volumétricos. O primeiro envolve o cálculo da molaridade de soluções que devem ser padronizadas contra uma solução padrão primário ou secundário. O segundo abrange os cálculos da quantidade de analito na amostra a partir dos dados da titulação. Ambos os tipos são baseados em três relações algébricas. Duas destas são as Equações 13-1 e 13-3, as quais são baseadas em milimols e mililitros. A terceira relação é a proporção estequiométrica entre o número de milimols do analito e o número de milimols do titulante.

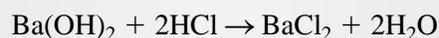
Cálculo da Concentração Molar a Partir dos Dados da Padronização

Os Exemplos 13-4 e 13-5 ilustram como os dados da padronização são tratados.

EXEMPLO 13-4

Uma porção de 50,0 mL de solução de HCl requereu 29,71 mL de Ba(OH)₂ 0,01963 mol L⁻¹ para alcançar o ponto final usando o verde de bromocresol como indicador. Calcular a molaridade do HCl.

Na titulação, 1 mmol de Ba(OH)₂ reage com 2 mmols de HCl:



(continua)

Assim, a proporção estequiométrica é

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

O número de milimols do padrão é obtido pela substituição na Equação 13-3:

$$\text{quantidade de Ba(OH)}_2 = 29,71 \text{ mL Ba(OH)}_2 \times 0,01963 \frac{\text{mmol Ba(OH)}_2}{\text{mL Ba(OH)}_2}$$

Para se obter o número de milimols de HCl, multiplicamos esse resultado pela proporção estequiométrica determinada inicialmente:

$$\text{quantidade de HCl} = (29,71 \times 0,01963) \text{ mmol Ba(OH)}_2 \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

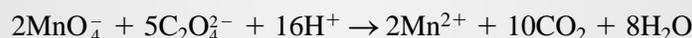
► Na determinação do número de algarismos significativos a ser mantido em cálculos volumétricos, pressupõe-se que a proporção estequiométrica seja conhecida exatamente, sem incertezas.

Para se conseguir o número de milimols de HCl por mL, dividimos pelo volume do ácido. Assim,

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \frac{(29,71 \times 0,01963 \times 2) \text{ mmol HCl}}{50,0 \text{ mL HCl}} \\ &= 0,023328 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 0,02333 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

EXEMPLO 13-5

A titulação de 0,2121 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ puro (134,00 g/mol) requereu 43,31 mL de KMnO_4 . Qual é a concentração molar da solução de KMnO_4 ? A reação química é



Dessa equação, vemos que

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

A quantidade de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é dada pela Equação 13-1:

$$\text{quantidade de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0,13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

Para se obter o número de milimols de KMnO_4 , multiplicamos esse resultado pela proporção estequiométrica:

$$\text{quantidade de KMnO}_4 = \frac{0,2121}{0,1340} \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

A concentração molar é então obtida dividindo-se o resultado pelo volume de KMnO_4 consumido.

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{\left(\frac{0,2121}{0,13400} \times \frac{2}{5} \right) \text{ mmol KMnO}_4}{43,31 \text{ mL KMnO}_4} = 0,01462 \text{ mol L}^{-1}$$

Observe que as unidades são transportadas em todos os cálculos, permitindo uma verificação da correção das relações utilizadas nos Exemplos 13-4 e 13-5.

Cálculo da Quantidade de Analito a Partir dos Dados da Titulação

Como pode ser visto pelos exemplos a seguir, a mesma aproximação sistemática, há pouco descrita, é também utilizada para se calcular a concentração do analito a partir dos dados da titulação.

EXEMPLO 13-6

Uma amostra de 0,8040 g de uma liga de ferro é dissolvida em ácido. O ferro é então reduzido a Fe^{2+} e titulado com 47,22 mL de uma solução de KMnO_4 0,02242 mol L^{-1} . Calcular o resultado dessa análise em termos de (a) % de Fe (55,847 g/mol) e (b) % de Fe_3O_4 (231,54 g/mol). A reação do analito com o reagente é descrita pela equação



$$(a) \quad \text{proporção estequiométrica} = \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol KMnO}_4}$$

$$\text{quantidade de KMnO}_4 = 47,22 \text{ mL KMnO}_4 \times \frac{0,02242 \text{ mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4}$$

$$\text{quantidade de Fe}^{2+} = (47,22 \times 0,02242) \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol KMnO}_4}$$

A massa de Fe^{2+} é então dada por

$$\text{massa de Fe}^{2+} = (47,22 \times 0,02242 \times 5) \text{ mmol Fe}^{2+} \times 0,055847 \frac{\text{g Fe}^{2+}}{\text{mmol Fe}^{2+}}$$

A porcentagem de Fe^{2+} é

$$\% \text{ Fe}^{2+} = \frac{(47,22 \times 0,02242 \times 5 \times 0,55847) \text{ g Fe}^{2+}}{0,8040 \text{ g da amostra}} \times 100\% = 36,77\%$$

(b) Para se determinar a proporção estequiométrica correta, notamos que



Então,



(continua)

e

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{5 \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mmol KMnO}_4}$$

Como na parte (a),

$$\text{quantidade KMnO}_4 = \frac{47,22 \text{ mL KMnO}_4 \times 0,02242 \text{ mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4}$$

$$\text{quantidade de Fe}_3\text{O}_4 = (47,22 \times 0,02242) \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mmol KMnO}_4}$$

$$\text{massa de Fe}_3\text{O}_4 = \left(47,22 \times 0,02242 \times \frac{5}{3} \right) \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4 \times 0,23154 \frac{\text{g Fe}_3\text{O}_4}{\text{mmol Fe}_3\text{O}_4}$$

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = \frac{\left(47,22 \times 0,02242 \times \frac{5}{3} \right) \times 0,23154 \text{ g Fe}_3\text{O}_4}{0,8040 \text{ g da amostra}} \times 100\% = 50,81\%$$

DESTAQUE 13-1

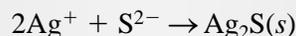
Outra Abordagem para o Exemplo 13-6(a)

Algumas pessoas acham mais fácil escrever a solução para um problema de modo que as unidades no denominador de cada termo sucessivo eliminem as unidades no numerador do precedente até que as unidades da resposta sejam obtidas. Por exemplo, a solução da parte (a) do Exemplo 13-6 pode ser escrita

$$47,22 \text{ mL KMnO}_4 \times \frac{0,02242 \text{ mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4} \times \frac{5 \text{ mmol Fe}}{1 \text{ mmol KMnO}_4} \times \frac{0,05585 \text{ g Fe}}{\text{mmol Fe}} \times \frac{1}{0,8040 \text{ g da amostra}} \times 100\% = 36,77\% \text{ Fe}$$

EXEMPLO 13-7

Uma amostra de 100,0 mL de água salobra foi alcalinizada com amoníaco, e o sulfeto nela contido foi titulado com 16,47 mL de AgNO_3 0,02310 mol L⁻¹. A reação analítica é



Calcular a concentração de H_2S na água em partes por milhão.

No ponto final

$$\text{proporção estequiométrica} = \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{S}}{2 \text{ mmol AgNO}_3}$$

$$\text{quantidade AgNO}_3 = 16,47 \text{ mL AgNO}_3 \times 0,02310 \frac{\text{mmol AgNO}_3}{\text{mL AgNO}_3}$$

$$\begin{aligned} \text{quantidade de H}_2\text{S} &= (16,47 \times 0,02310) \text{ mmol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{S}}{2 \text{ mmol AgNO}_3} \\ \text{massa de H}_2\text{S} &= \left(16,47 \times 0,02310 \times \frac{1}{2}\right) \text{ mmol H}_2\text{S} \times 0,034802 \frac{\text{g H}_2\text{S}}{\text{mmol H}_2\text{S}} \\ &= 6,620 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{S} \\ \text{concentração de H}_2\text{S} &= \frac{6,620 \times 10^{-3} \text{ g H}_2\text{S}}{100,0 \text{ mL amostra} \times 1,000 \text{ g amostra/mL amostra}} \times 10^6 \text{ ppm} \\ &= 6,62 \text{ ppm H}_2\text{S} \end{aligned}$$

DESTAQUE 13-2

Arredondamento das Respostas do Exemplo 13-7

Observe que todos os dados de entrada para o Exemplo 13-7 contêm quatro ou mais algarismos significativos, mas as respostas foram arredondadas para três. Por quê?

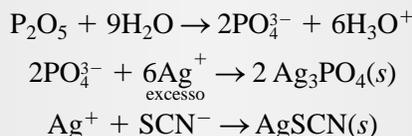
Podemos decidir o arredondamento por um par de cálculos grosseiros feitos de cabeça. Pressuponha que os dados de entrada tenham uma incerteza de 1 parte no último algarismo significativo. Então, o maior erro *relativo* estará associado com o tamanho da amostra. Nesse caso, a incerteza relativa é 0,1/100,0. Assim, a incerteza é de cerca de 1 parte em 1.000 (comparado com 1 parte em 1.647 para o volume de AgNO₃ e 1 parte em 2.300 para a molaridade do reagente). Então presumimos que o resultado calculado seja incerto em cerca da mesma quantidade como para as medidas menos precisas, ou 1 parte em 1.000. A incerteza absoluta do resultado final é então 6,62 ppm × 1/1.000 = 0,0066 ou cerca de 0,01 ppm, e arredondamos o segundo algarismo à direita do ponto decimal. Assim, relatamos 6,62 ppm.

Pratique como tomar esse tipo de decisão de arredondamento sempre que você realizar cálculos.

EXEMPLO 13-8

O fósforo em 4,258 g de um alimento vegetal foi convertido a PO₄³⁻ e precipitado como Ag₃PO₄ pela adição de 50,00 mL de AgNO₃ 0,0820 mol L⁻¹. O excesso de AgNO₃ foi retrotitulado com 4,86 mL de KSCN 0,0625 mol L⁻¹. Expressar o resultado dessa análise em termos de % de P₂O₅.

As reações químicas são



Assim, as proporções estequiométricas são

$$\frac{1 \text{ mmol P}_2\text{O}_5}{6 \text{ mmol AgNO}_3} \quad \text{e} \quad \frac{1 \text{ mmol KSCN}}{1 \text{ mmol AgNO}_3}$$

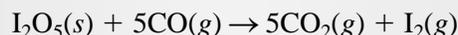
$$\text{quantidade total de AgNO}_3 = 50,00 \text{ mL} \times 0,0820 \frac{\text{mmol AgNO}_3}{\text{mL}} = 4,100$$

(continua)

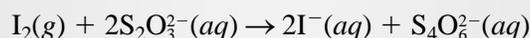
$$\begin{aligned} \text{quantidade de AgNO}_3 \text{ consumida pelo KSCN} &= 4,06 \text{ mL} \times 0,0625 \frac{\text{mmol KSCN}}{\text{mL}} \\ &\times \frac{1 \text{ mmol AgNO}_3}{\text{mmol KSCN}} \\ &= 0,2538 \text{ mmol} \\ \text{quantidade de P}_2\text{O}_5 &= (4,100 - 0,254) \text{ mmol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol P}_2\text{O}_5}{6 \text{ mmol AgNO}_3} \\ &= 0,6410 \text{ mmol P}_2\text{O}_5 \\ \text{\% de P}_2\text{O}_5 &= \frac{0,6410 \text{ mmol} \times \frac{0,1419 \text{ g P}_2\text{O}_5}{\text{mmol}}}{4,258 \text{ g amostra}} \times 100\% = 2,14\% \end{aligned}$$

EXEMPLO 13-9

O CO em uma amostra de 20,3 L de gás foi convertido para CO₂ pela passagem do gás por pentóxido de iodo aquecido a 150 °C:



O iodo foi destilado nessa temperatura e coletado em um absorvente que contém 8,25 mL de Na₂S₂O₃ 0,01101 mol L⁻¹.



O excesso de Na₂S₂O₃ foi retrotitulado com 2,16 mL de solução de I₂ 0,00947 mol L⁻¹. Calcular a concentração em miligramas de CO (28,01 g/mol) por litro de amostra.

Baseando-se nas duas reações, as proporções estequiométricas são

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol I}_2} \quad \text{e} \quad \frac{2 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ mmol I}_2}$$

Dividimos a primeira razão pela segunda para obter uma terceira proporção útil:

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Essa relação revela que 5 mmols de CO são responsáveis pelo consumo de 2 mmols de Na₂S₂O₃. A quantidade total de Na₂S₂O₃ é

$$\begin{aligned} \text{quantidade de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 8,25 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0,01101 \frac{\text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \\ &= 0,09083 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

A quantidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumida na retrotitulação é

$$\begin{aligned} \text{quantidade de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 2,16 \text{ mL } \text{I}_2 \times 0,00947 \frac{\text{mmol } \text{I}_2}{\text{mL } \text{I}_2} \times \frac{2 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mmol } \text{I}_2} \\ &= 0,04091 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

O número de milimols de CO pode então ser obtido usando-se a terceira proporção estequiométrica:

$$\begin{aligned} \text{quantidade de CO} &= (0,09083 - 0,04091) \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times \frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \\ &= 0,1248 \text{ mmol CO} \end{aligned}$$

$$\text{massa de CO} = 0,1248 \text{ mmol CO} \times \frac{28,01 \text{ mg CO}}{\text{mmol CO}} = 3,4956 \text{ mg}$$

$$\frac{\text{massa CO}}{\text{volume amostra}} = \frac{3,4956 \text{ mg CO}}{20,3 \text{ L amostra}} = 0,172 \frac{\text{mg CO}}{\text{L amostra}}$$

13D TITULOMETRIA GRAVIMÉTRICA

A **titulometria gravimétrica** ou **por peso** difere da sua correlata volumétrica pelo fato de que uma *massa* de um titulante é medida em vez de um volume. Assim, na titulação por peso, a bureta e suas marcações são substituídas por uma balança e um dosador de massa. A titulometria por peso de fato antecedeu historicamente a titulometria volumétrica por mais de 50 anos.² Com o advento de buretas mais confiáveis, entretanto, a titulação por peso foi suplantada pelos métodos volumétricos porque requeria equipamento relativamente complexo, era tediosa e consumia um tempo longo. A disponibilidade de balanças analíticas digitais de pesagem do topo e de prato único, sensíveis e de baixo custo e de dosadores de plástico convenientes mudaram essa situação completamente, e a titulação por peso pode agora ser realizada mais fácil e rapidamente que as titulações volumétricas.

13D-1 Cálculos Associados com a Titulação por Peso

A unidade mais conveniente de concentração para titulação por peso é a concentração molar em massa, M_p , que é o número de mols de um reagente em um quilograma de solução ou o número de milimols em um grama de solução. Assim, o NaCl aquoso $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ contém $0,1 \text{ mol}$ do sal em 1 kg de solução ou $0,1 \text{ mmol}$ em 1 g de solução.

A concentração molar em massa $c_{m(A)}$ de uma solução de um soluto A é calculada por meio de qualquer uma das duas equações análogas à Equação 4-1:

$$\text{concentração molar em massa} = \frac{n^\circ \text{ de mol A}}{n^\circ \text{ kg solução}} = \frac{n^\circ \text{ de mmol A}}{n^\circ \text{ g solução}} \quad (13-5)$$

$$c_{m(A)} = \frac{n_A}{m_{\text{solução}}}$$

Os dados da titulação por peso podem então ser tratados usando-se os métodos ilustrados nas Seções 13C-2 e 13C-3 após a substituição da concentração molar por concentração molar em massa e mililitros e litros por gramas e quilogramas.

² Para um breve histórico de titulometria gravimétrica e volumétrica, ver B. Kratochvil e C. Maitra, *Amer. Lab.*, 1982, n. 1, p. 22.

13D-2 Vantagens da Titulação Gravimétrica

Além da maior rapidez e conveniência, a titulação gravimétrica oferece outras vantagens sobre a correlata volumétrica:

1. São eliminadas as calibrações e a cansativa limpeza das vidrarias para assegurar a drenagem apropriada.
2. São desnecessárias as correções de temperatura porque a molaridade em peso não se altera com a temperatura, em contraste com a molaridade volumétrica. Essa vantagem é particularmente importante em titulações não-aquosas em virtude do alto coeficiente de expansão da maioria dos líquidos orgânicos (cerca de dez vezes maior que o da água).
3. As medidas de peso podem ser feitas com precisão e exatidão consideravelmente maiores que com as medidas de volumes. Por exemplo, 50 g ou 100 g de uma solução aquosa podem ser rapidamente medidos com precisão de ± 1 mg, o que corresponde a $\pm 0,001$ mL. Essa sensibilidade maior torna possível trabalhar-se com quantidades de amostra que podem levar a um consumo de reagentes padrão significativamente menor.
4. As titulações por peso são mais facilmente automatizadas que as titulações volumétricas.

13E CURVAS DE TITULAÇÃO NOS MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Como visto na Seção 13A-1, um ponto final é uma alteração física visível que ocorre próximo ao ponto de equivalência de uma titulação. Os dois pontos finais mais amplamente utilizados envolvem (1) a alteração na cor devido ao reagente, ao analito, ou a um indicador e (2) uma alteração no potencial de um eletrodo que responde à concentração do reagente ou do analito.

► As curvas de titulação são representadas por gráficos de uma variável relacionada com a concentração em função do volume do reagente.

Para se entender as bases teóricas dos pontos finais e as fontes de erros das titulações, calculamos os pontos necessários para construir uma **curva de titulação** para os sistemas sob consideração. As curvas de titulação são construídas por meio de um gráfico dos dados sobre o volume de reagente no eixo horizontal e alguma função da concentração do analito ou reagente no eixo vertical.

13E-1 Tipos de Curvas de Titulação

► O eixo vertical em uma curva de titulação sigmóide é uma função p do analito ou reagente ou o potencial de um eletrodo sensível ao reagente ou ao analito.

► O eixo vertical de uma curva com segmentos lineares é sinal de um instrumento que é proporcional à concentração do analito ou do reagente.

Dois tipos gerais de curvas de titulação (e, portanto, dois tipos de pontos finais) são encontrados nos métodos titulométricos. No primeiro tipo, chamado curva sigmóide, as observações importantes são confinadas a uma pequena região (tipicamente de $\pm 0,1$ a $\pm 0,5$ mL) ao redor do ponto de equivalência. Uma **curva sigmóide**, na qual a função p do analito (ou às vezes do reagente) é representada na forma de um gráfico como uma função do volume de reagente, é mostrada na Figura 13-2a. Em um segundo tipo de curva, denominada **curva com segmentos lineares**, as medidas são feitas nos dois lados, mas distante do ponto de equivalência. As medidas perto do ponto de equivalência são evitadas.

Nesse tipo de curva, o eixo vertical representa uma leitura instrumental que é diretamente proporcional à concentração do analito ou reagente. Uma curva típica com segmentos lineares pode ser encontrada na Figura 13-2b. A curva do tipo sigmóide oferece a vantagem da velocidade e conveniência. A curva com segmentos lineares é vantajosa para as reações que se completam apenas na presença de considerável excesso de reagente ou analito.

Neste capítulo e em vários que se seguem, trataremos exclusivamente da curva de titulação do tipo sigmóide. Exploramos as curvas com segmentos lineares na Seção 26A-5.

13E-2 Alterações de Concentração Durante a Titulação

O ponto de equivalência em uma titulação é caracterizado por alterações significativas na concentração relativa do reagente e do analito. A Tabela 13-1 ilustra esse fenômeno. Os dados na segunda coluna da tabela mostram a concentração dos íons prata em uma alíquota de 50,00 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de nitrato de prata acidificado, à medida que este é titulado com uma solução de tiocianato de potássio 0,1000 mol L⁻¹. A reação de precipitação é descrita pela equação

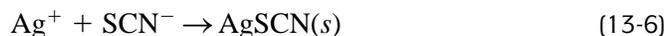
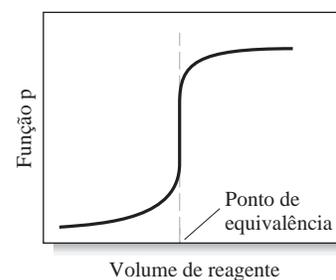
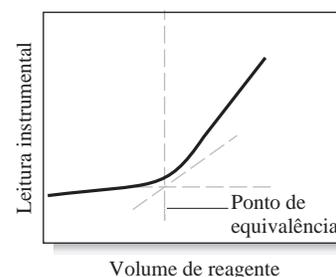


TABELA 13-1

Alterações nas Concentrações Durante a Titulação de 50,00 mL de AgNO ₃ 0,1000 mol L ⁻¹ com KSCN 0,1000 mol L ⁻¹					
Volume de KSCN 0,1000 mol L ⁻¹	[Ag ⁺] mmol/L ⁻¹	Mililitros KSCN para Causar um Decréscimo de Dez Vezes em [Ag ⁺]	pAg	pSCN	
0,00	1,0 × 10 ⁻¹		1,0		
40,91	1,0 × 10 ⁻²	40,91	2,0	10,0	
49,01	1,0 × 10 ⁻³	8,10	3,0	9,0	
49,90	1,0 × 10 ⁻⁴	0,89	4,0	8,0	
49,99	1,0 × 10 ⁻⁵	0,09	5,0	7,0	
50,00	1,0 × 10 ⁻⁶	0,01	6,0	6,0	
50,01	1,0 × 10 ⁻⁷	0,01	7,0	5,0	
50,10	1,0 × 10 ⁻⁸	0,09	8,0	4,0	
51,01	1,0 × 10 ⁻⁹	0,91	9,0	3,0	
61,11	1,0 × 10 ⁻¹⁰	10,10	10,0	2,0	



(a) Curva sigmóide



(b) Curva de segmento linear

Figura 13-2 Dois tipos de curvas de titulação.

◀ No início da titulação descrita na Tabela 13-1, cerca de 41 mL de reagente causam uma diminuição de dez vezes na concentração de Ag⁺; foi requerido somente 0,001 mL para causar esta mesma diminuição no ponto de equivalência.

Para enfatizar as alterações nas concentrações *relativas* que ocorrem na região do ponto de equivalência, foram calculados os incrementos de volume necessários para causar uma diminuição de dez vezes na concentração de Ag⁺. Assim, vemos na terceira coluna que uma adição de 40,91 mL de KSCN é necessária para diminuir a concentração dos íons prata de uma ordem de grandeza, de 0,10 mol L⁻¹ para 0,010 mol L⁻¹. Uma adição de apenas 8,1 mL é requerida para diminuir a concentração por um outro fator de 10, para 0,0010 mol L⁻¹; 0,89 mL causam ainda outro decréscimo de dez vezes. Simultaneamente, ocorre um aumento correspondente na concentração de íons tiocianato. Dessa forma, a detecção do ponto final é baseada nessa grande diferença nas concentrações *relativas* do analito (ou reagente) que ocorre próximo ao ponto de equivalência para cada tipo de titulação.

As grandes variações nas concentrações relativas que ocorrem na região de equivalência química são mostradas pelo gráfico do logaritmo negativo da concentração do analito ou do reagente (função p) contra o volume do reagente, como na Figura 13-3. Os dados desses gráficos podem ser encontrados na quarta e quinta colunas da Tabela 13-1. As curvas de titulação para as reações envolvendo a formação de complexo, precipitação e oxidação/redução exibem o mesmo aumento ou diminuição acentuada na função p na região do ponto de equivalência, como pode ser visto na Figura 13-3. As curvas de titulação definem as propriedades requeridas para um indicador e permitem-nos estimar o erro associado com os métodos de titulação. Por exemplo, como exposto na Figura 13-3, o ponto de equivalência se localiza no centro da parte abruptamente ascendente da curva em pAg próximo de 6,0. Qualquer sinal do ponto final que ocorra em um pAg entre 4,0 e 8,0 produzirá um erro de titulação de aproximadamente ±0,01 mL ou menor, o que corresponde a um erro relativo de ±0,02% para uma análise baseada nessa reação.

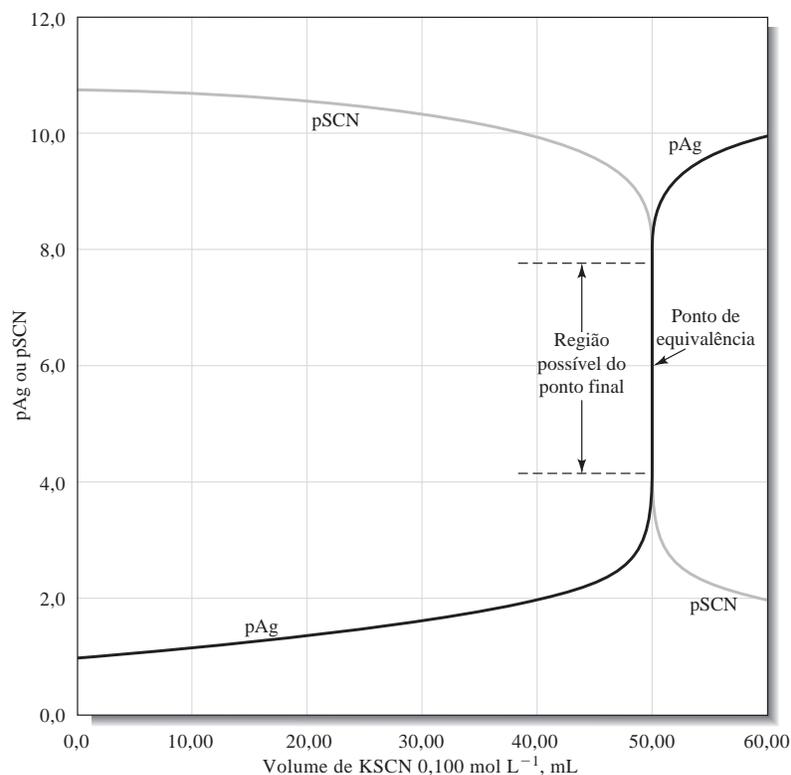


Figura 13-3 Curva de titulação para a titulação de 50,00 mL de AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com KSCN $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

13F TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

A titulometria de precipitação, que é baseada nas reações que produzem os compostos iônicos de solubilidade limitada, é uma das mais antigas técnicas analíticas, datando de meados de 1800. Entretanto, em razão da baixa velocidade de formação da maioria dos precipitados, existem poucos agentes precipitantes que podem ser usados em titulometria. Sem dúvida o mais amplamente utilizado e o reagente precipitante mais importante é o nitrato de prata, que é empregado para a determinação dos haletos, ânions semelhantes aos haletos (SCN^- , CN^- , CNO^-), mercaptanas, ácidos graxos e vários ânions inorgânicos bivalentes e trivalentes. Os

► A palavra argentométrico tem origem no nome latino *argentum*, que significa prata.

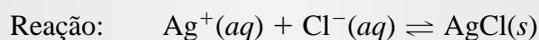
métodos titulométricos com base no nitrato de prata são às vezes chamados **métodos argentométricos**. Neste livro-texto, limitamos nossa discussão da titulometria de precipitação aos métodos argentométricos.

13F-1 Curvas de Titulação de Precipitação Envolvendo os Íons Prata

O método mais comum para a determinação da concentração de haletos em soluções aquosas é a titulação com uma solução padrão de nitrato de prata. O produto da reação é o haleto de prata sólido. Uma curva de titulação para esse método normalmente consiste em um gráfico de pAg contra o volume de nitrato de prata adicionado. Para se construir curvas de titulação, são requeridos três tipos de cálculos, cada um dos quais corresponde a um estágio distinto da reação: (1) pré-equivalência, (2) na equivalência e (3) pós-equivalência. O Exemplo 13-10 demonstra como o pAg é determinado para cada um desses estágios.

EXEMPLO 13-10

Realizar os cálculos necessários para gerar uma curva de titulação para uma alíquota de 50,00 mL de solução de NaCl $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ (para o AgCl , $K_{\text{ps}} = 1,82 \times 10^{-10}$)



(1) Dados dos Pontos de Pré-equivalência

Aqui a concentração molar analítica c_{NaCl} é rapidamente calculada. Por exemplo, quando 10,0 mL de AgNO_3 é adicionado,

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{\text{número original de mmol NaCl} - \text{número mmol de AgNO}_3 \text{ adicionado}}{\text{volume total da solução}}$$

Mas

$$\text{número original de mmols NaCl} = 50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \frac{\text{mmol NaCl}}{\text{mL}} = 2,500$$

$$\text{número de mmols de AgNO}_3 \text{ adicionado} = 10,00 \text{ mL} \times 0,1000 \frac{\text{mmol AgNO}_3}{\text{mL}} = 1,000$$

$$\text{número de mmols NaCl restante} = 1,500$$

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{1,500 \text{ mmol NaCl}}{(50,00 + 10,00) \text{ mL}} = 0,02500 \frac{\text{mmol NaCl}}{\text{mL}} = 0,02500 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,02500 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}/[\text{Cl}^-] = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,02500} = 7,28 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log(7,28 \times 10^{-9}) = 8,14$$

Os pontos adicionais que definem a curva na região de pré-equivalência são obtidos do mesmo modo. Os resultados desse tipo de cálculo são mostrados na segunda coluna da Tabela 13-2.

(2) pAg no Ponto de Equivalência

Aqui,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad \text{e} \quad [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,349 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{e} \quad \text{pAg} = -\log(1,349 \times 10^{-5}) = 4,87$$

(3) Dados dos Pontos de Pós-equivalência

Com a adição de 26,00 mL de AgNO_3 , o Ag^+ está em excesso, então

$$[\text{Ag}^+] = c_{\text{AgNO}_3} = \frac{26,00 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,0500}{50,00 - 26,00} = 1,316 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log(1,316 \times 10^{-3}) = 2,88$$

Os dados de pontos de pós-equivalência adicionais são obtidos da mesma forma e mostrados na Tabela 13-2.

TABELA 13-2

Alterações em pAg na Titulação do Cl^- com AgNO_3 Padrão

Volume de AgNO_3	pAg	
	50,00 mL de NaCl 0,0500 mol L^{-1} com AgNO_3 0,1000 mol L^{-1}	50,00 mL de NaCl 0,0500 mol L^{-1} com AgNO_3 0,01000 mol L^{-1}
10,00	8,14	7,14
20,00	7,59	6,59
24,00	6,87	5,87
25,00	4,87	4,87
26,00	2,88	3,88
30,00	2,20	3,20
40,00	1,78	2,78

O Efeito da Concentração nas Curvas de Titulação

O efeito da concentração do reagente e do analito sobre as curvas de titulação foi mostrado pelos dois conjuntos de dados na Tabela 13-2 e pelas duas curvas de titulação da Figura 13-4. Com AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (curva A), a alteração em pAg na região do ponto de equivalência é grande. Com o reagente $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a alteração é notavelmente menor, mas ainda pronunciada. Assim, um indicador de Ag^+ que produza um sinal na faixa de pAg entre 4,0 e 6,0 deve resultar em um erro mínimo para a solução mais concentrada. Para as soluções de cloreto mais diluídas, a variação em pAg na região do ponto de equivalência pode ser muito pequena para ser detectada precisamente por um indicador visual.

O Efeito da Extensão da Reação nas Curvas de Titulação

► Você pode derivar uma equação útil tomando o logaritmo negativo de ambos os lados da expressão do produto de solubilidade. Assim, para o cloreto de prata,

$$\begin{aligned} -\log K_{\text{sp}} &= -\log([\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]) \\ &= -\log[\text{Ag}^+] - \log[\text{Cl}^-] \\ \text{p}K_{\text{sp}} &= \text{pAg} + \text{pCl} \\ &= -\log(1,82 \times 10^{-10}) \\ &= 9,74 = \text{pAg} + \text{pCl} \end{aligned}$$

A Figura 13-5 ilustra o efeito do produto de solubilidade na nitidez do ponto final em titulações com o nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Claramente, a variação em pAg no ponto de equivalência torna-se maior à medida que o produto de solubilidade fica menor, isto é, quando a reação entre o analito e o nitrato de prata torna-se mais completa. Por escolha cuidadosa de um indicador – que mude de cor em uma região de pAg de 4 a 6 –, a titulação do íon cloreto seria possível com o mínimo de erro de titulação possível. Observe que os íons que formam precipitados com produtos de solubilidade muito maiores que 10^{-10} não produzem pontos finais satisfatórios.

13F-2 Curvas de Titulação para Misturas de Ânions

Os métodos desenvolvidos na seção anterior para a derivação de curvas de titulação podem ser estendidos para uma mistura que forma precipitados com diferentes solubilidades. Para ilustrar, consideremos a titulação de $50,00 \text{ mL}$ de uma solução que contém $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ de íon iodeto e $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$ de íon cloreto com nitrato de prata $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. A curva para o estágio inicial dessa titulação é idêntica à curva mostrada para o iodeto na Figura 13-5, porque o cloreto de prata, cujo produto de solubilidade é muito maior, não começa a precipitar até esse ponto da titulação.

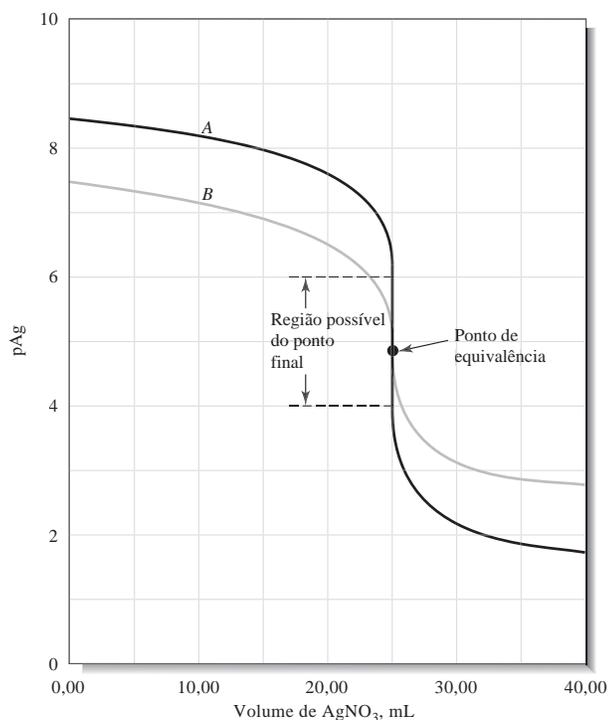


Figura 13-4 Curva de titulação para A, $50,00 \text{ mL}$ de NaCl $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, e B, $50,00 \text{ mL}$ de NaCl $0,00500 \text{ mol L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$.

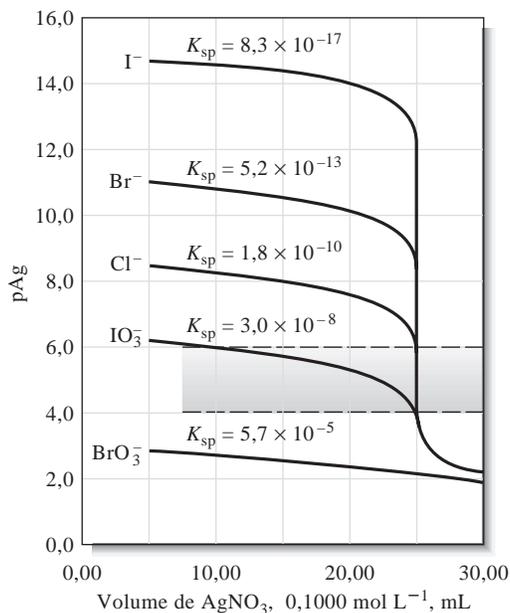


Figura 13-5 O efeito da extensão da reação nas curvas de titulação de precipitação. Para cada curva, 50,00 mL de uma solução 0,0500 mol L⁻¹ de um ânion foram titulados com o AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹. Observe que os valores menores de K_{ps} fornecem variações muito mais acentuadas no ponto final.

É interessante determinar quanto iodeto foi precipitado antes que uma quantidade apreciável de cloreto de prata se forme. Com o aparecimento da menor quantidade de cloreto de prata sólido, as expressões dos produtos de solubilidade para ambos os precipitados se aplicam e, dividindo-se uma pela outra, obtém-se a relação útil

$$\frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{1,82 \times 10^{-10}} = 4,56 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = (4,56 \times 10^{-7}) [Cl^-]$$

Dessa relação, vemos que a concentração total de iodeto diminui até uma fração mínima da concentração de íons cloreto antes que o cloreto de prata comece a precipitar. Assim, para propósitos práticos, o cloreto de prata forma-se, nessa titulação, apenas após a adição de 25,00 mL de titulante. Nesse ponto, a concentração do íon cloreto é aproximadamente

$$c_{Cl} = [Cl^-] = \frac{50,00 \times 0,0800}{50,00 + 25,00} = 0,0533 \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo-se na equação anterior produz

$$[I^-] = 4,56 \times 10^{-7} \times 0,0533 = 2,43 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

A porcentagem de iodeto não precipitado neste ponto pode ser calculada como segue:

$$n^\circ \text{ de mmol } I^- = (75,00 \text{ mL}) (2,43 \times 10^{-8} \text{ mmol } I^-/\text{mL}) = 1,82 \times 10^{-6}$$

$$n^\circ \text{ original de mmol } I^- = (50,00 \text{ mL}) (0,0500 \text{ mmol/mL}) = 2,50$$

$$I^- \text{ não precipitado} = \frac{1,82 \times 10^{-6}}{2,50} \times 100\% = 7,3 \times 10^{-5} \%$$

Assim, dentro de aproximadamente $7,3 \times 10^{-5} \%$ do ponto de equivalência para o iodeto, nenhum cloreto de prata se forma; até este ponto, a curva de titulação é indistinguível daquela obtida somente para o iodeto (Figura 13-6). Os dados para a primeira parte da curva de titulação, indicados pela linha sólida na Figura 13-6, são calculados considerando-se esse fato.

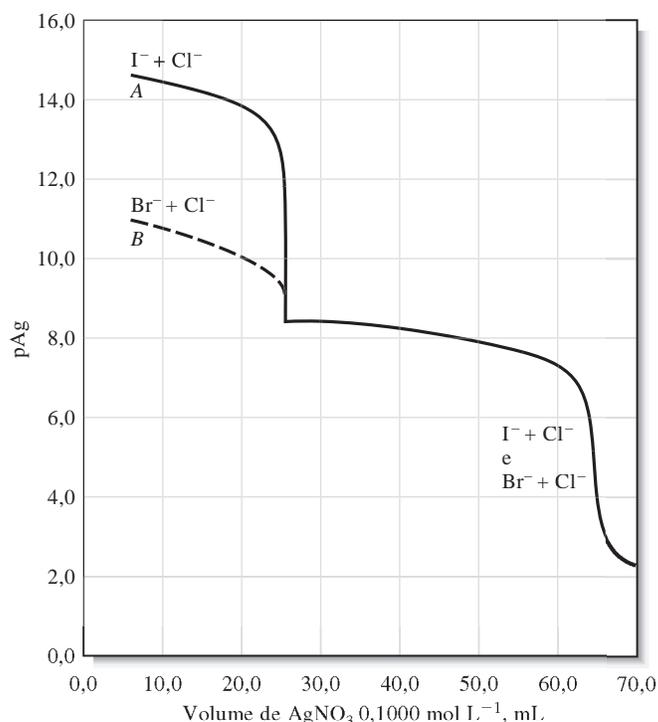


Figura 13-6 Curvas de titulação para 50,00 mL de uma solução que contém $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- e $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ de I^- ou Br^- .

Quando o íon cloreto começa a precipitar, o rápido decréscimo em pAg termina abruptamente em um nível que pode ser calculado a partir da constante do produto de solubilidade para o cloreto de prata e da concentração calculada do íon cloreto:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0533} = 3,41 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log(3,41 \times 10^{-9}) = 8,47$$

Mais adições de nitrato de prata diminuem a concentração de íon cloreto, e a curva então se torna igual àquela para a titulação só de cloreto. Por exemplo, após a adição de 30,00 mL de titulante

$$c_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] = \frac{50,00 \times 0,0800 + 50,00 \times 0,0500 - 30,00 \times 0,100}{50,00 + 30,00}$$

Nesse caso, os dois primeiros termos no numerador fornecem o número de milimols de cloreto e iodeto, respectivamente, e o terceiro é o número de milimols de titulante adicionado. Assim,

$$[\text{Cl}^-] = 0,0438 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0438} = 4,16 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = 8,38$$

O restante dos pontos para esta curva podem ser calculados do mesmo modo como para a curva de titulação de cloreto somente.

A curva A na Figura 13-6, que é a titulação para a mistura cloreto/iodeto há pouco considerada, é uma combinação das curvas individuais para as duas espécies aniônicas. Os dois pontos de equivalência são evidentes. A curva B é aquela de titulação para uma mistura de íons cloreto e brometo. Claramente, a variação

associada com o primeiro ponto de equivalência torna-se menos distinta quando as solubilidades dos dois precipitados são próximas uma da outra. Na titulação brometo/cloreto, os valores de pAg iniciais são mais baixos que aqueles da titulação cloreto/iodeto porque a solubilidade do brometo de prata excede a do iodeto de prata. Após o primeiro ponto de equivalência, entretanto, quando o íon cloreto está sendo titulado, as duas curvas de titulação são idênticas.

Como mostrado na Seção 37J-2, as curvas similares àquelas na Figura 13-6 podem ser obtidas experimentalmente por medidas do potencial de um eletrodo de prata imerso na solução dos analitos. Essas curvas podem então ser empregadas para a determinação da concentração de cada um dos íons em misturas desse tipo.

13F-3 Indicadores para as Titulações Argentométricas

Três tipos de pontos finais são encontrados em titulações com nitrato de prata: (1) químico, (2) potenciométrico e (3) amperométrico. Três indicadores químicos são descritos nas seções seguintes. Os pontos finais potenciométricos são obtidos pela medida de potencial entre um eletrodo de prata e um eletrodo de referência cujo potencial é constante e independente do reagente adicionado. São obtidas curvas de titulação semelhantes àquelas apresentadas nas Figuras 13-3, 13-4 e 13-5. Os pontos finais potenciométricos são discutidos na Seção 21C. Para se obter um ponto final amperométrico, a corrente gerada entre um par de microeletrodos de prata na solução do analito é medida e representada em forma de gráfico em função do volume do reagente. Os métodos amperométricos são considerados na Seção 23B-4.

O ponto final produzido por um indicador químico consiste geralmente em uma variação de cor ou, ocasionalmente, no aparecimento ou desaparecimento de uma turbidez na solução titulada. Os requisitos para um indicador ser empregado em uma titulação de precipitação são: (1) a variação de cor deve ocorrer em uma faixa limitada da função p do reagente ou do analito e (2) a alteração de cor deve acontecer dentro da parte de variação abrupta da curva de titulação do analito. Por exemplo, na Figura 13-5 vemos que a titulação do iodeto com qualquer indicador que fornecesse um sinal na faixa de pAg de 4,0 a 12,0 daria um ponto final satisfatório. Ao contrário, um sinal de ponto final para a reação de íons cloreto seria limitado para pAg de aproximadamente 4,0 a 6,0.

Íon Cromato; O Método de Mohr

O cromato de sódio pode servir como um indicador para as determinações argentométricas de íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata para formar um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4) na região do ponto de equivalência. A concentração da prata na equivalência química em uma titulação do cloreto com o nitrato de prata é dada por

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

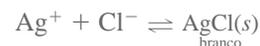
A concentração de íon cromato requerida para iniciar a formação do cromato de prata sob essas condições pode ser computada a partir da constante de solubilidade para o cromato de prata.

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

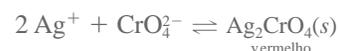
Então, a princípio, o íon cromato deve ser adicionado em uma quantidade na qual o precipitado vermelho apareça apenas após o ponto de equivalência. Na verdade, entretanto, uma concentração de íons cromato de $6,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ confere à solução uma intensa cor amarela, de maneira que a formação do cromato de prata vermelho não pode ser prontamente detectada e, por essa razão, concentrações menores de

◀ O método de Mohr foi descrito pela primeira vez em 1865 por K. F. Mohr, um químico farmacêutico alemão, que foi um pioneiro no desenvolvimento da titulometria. Com a descoberta de que o Cr(VI) é carcinogênico, atualmente o método de Mohr é raramente empregado.

◀ O método de Mohr para cloreto. Reação de titulação



Reação do indicador



íons cromato são geralmente utilizadas. Como conseqüência, um excesso de nitrato de prata é necessário antes que a precipitação se inicie. Um excesso adicional do reagente também deve ser adicionado para produzir cromato de prata suficiente para ser visto. Esses dois fatores geram um erro sistemático positivo no método de Mohr que se torna significativo em concentrações de reagentes menores que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Uma correção para esse erro pode ser facilmente realizada por titulação de um branco constituído por uma suspensão de carbonato de cálcio livre de cloreto. Alternativamente, a solução de nitrato de prata pode ser padronizada contra o cloreto de sódio de grau padrão primário usando-se as mesmas condições da análise. Essa técnica compensa não apenas o consumo excessivo de reagente, mas também a acuidade do analista em detectar o aparecimento da cor.

A titulação de Mohr deve ser realizada em pH de 7 a 10 porque o íon cromato é a base conjugada do ácido crômico fraco. Conseqüentemente, em soluções mais ácidas, a concentração dos íons cromato é muito pequena para se produzir o precipitado nas proximidades do ponto de equivalência. Normalmente, um pH adequado é obtido saturando-se a solução do analito com hidrogênio carbonato de sódio.

Indicadores de Adsorção: O Método de Fajans

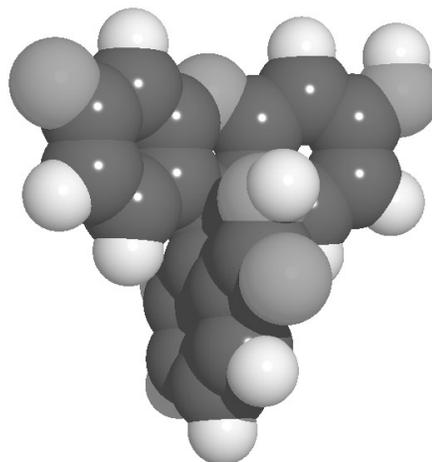
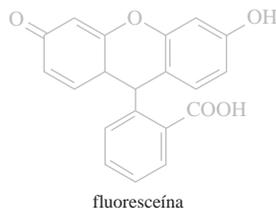
► Os indicadores de adsorção foram descritos inicialmente por K. Fajans, um químico polonês, em 1926. Seu nome é pronunciado como Fai'ians.

Um **indicador de adsorção** é um composto orgânico que tende a ser adsorvido sobre a superfície do sólido em uma titulação de precipitação. Idealmente, a adsorção (ou dessorção) ocorre próximo do ponto de equivalência e resulta não apenas em uma alteração de cor, como também em uma transferência de cor da solução para o sólido (ou vice-versa).

A fluoresceína é um indicador de adsorção típico, que é útil para a titulação do íon cloreto com nitrato de prata. Em solução aquosa, a fluoresceína se dissocia parcialmente em íons hidrônio e íons fluoresceinato negativamente carregados que são verde-amarelados. O íon fluoresceinato forma um sal de prata de cor vermelha intensa. Entretanto, sempre que esse corante é utilizado como indicador, *sua concentração nunca é grande o suficiente para que ele precipite como fluoresceinato de prata.*

Na fase inicial da titulação de íon cloreto com nitrato de prata, as partículas de cloreto de prata coloidal encontram-se negativamente carregadas em virtude da adsorção do excesso de íons cloreto (ver Seção 5B-2). Os ânions do corante são afastados dessa superfície por repulsão eletrostática e conferem à solução uma cor verde-amarelada. Após o ponto de equivalência, entretanto, as partículas de cloreto de prata adsorvem fortemente os íons prata e então adquirem uma carga positiva. Os ânions fluoresceinato são agora atraídos *pela camada de contra-íons* que envolve cada partícula de cloreto de prata coloidal. O resultado líquido é o aparecimento da cor vermelha do fluoresceinato de prata *na camada superficial da solução ao redor do sólido*. É importante enfatizar que a alteração da cor é um processo de *adsorção* (e não uma precipitação), porque o produto de solubilidade do fluoresceinato de prata nunca é excedido. A adsorção é reversível e o corante pode ser dessorvido em uma retrotitulação com íon cloreto.

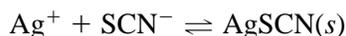
Fórmula estrutural e modelo molecular da fluoresceína. Esse corante fortemente fluorescente tem muitas aplicações. É largamente utilizado para se estudar a circulação retinal e várias doenças envolvendo a retina. A técnica é conhecida como angiografia de fluoresceína. A fluoresceína pode ser ligada ao DNA e outras proteínas e sua fluorescência usada como sonda dessas moléculas e suas interações. A fluoresceína é também empregada como traçador de água para fornecer informações sobre a contaminação de poços subterrâneos. Além disso, ela tem sido utilizada como corante de laser.



As titulações que envolvem os indicadores de adsorção são rápidas, precisas e seguras, mas sua aplicação é limitada a relativamente poucas reações de precipitação nas quais um precipitado coloidal se forma rapidamente.

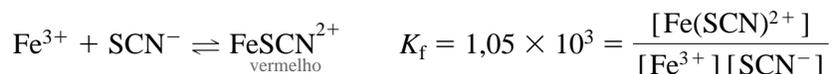
Íons Ferro(III); O Método de Volhard

No método de Volhard, os íons prata são titulados com uma solução padrão do íon tiocianato:

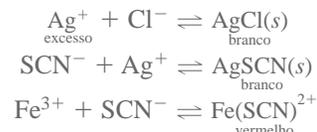


◀ O método de Volhard foi descrito pela primeira vez por Jacob Volhard, um químico alemão, em 1874.

O íon ferro(III) serve como um indicador. A solução torna-se vermelha com um leve excesso de íon tiocianato:



◀ Método de Volhard para cloreto.



A titulação dever ser realizada em solução ácida para prevenir a precipitação dos íons ferro(III) como hidróxido.

DESTAQUE 13-3

Cálculo da Concentração da Solução Indicadora

Os experimentos mostram que, em média, um observador pode detectar a cor vermelha do $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ somente quando sua concentração for $6,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Na titulação de 50,0 mL de Ag^+ $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ com KSCN $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, qual concentração de Fe^{3+} deveria ser empregada para reduzir o erro de titulação para próximo de zero?

Para zerar o erro de titulação, a cor do $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ deveria aparecer quando a concentração de Ag^+ restante na solução fosse idêntica à soma das duas espécies de tiocianato. Isto é, no ponto de equivalência

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

Substituindo-se o valor da concentração detectável de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, temos

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + 6,4 \times 10^{-6}$$

ou

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6,4 \times 10^{-6}$$

que se rearranja para

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-]^2 + 6,4 \times 10^{-6} [\text{SCN}^-] - 1,1 \times 10^{-12} &= 0 \\ [\text{SCN}^-] &= 1,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

A constante de formação para $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ é

$$K_f = 1,05 \times 10^3 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

Se substituirmos agora o $[\text{SCN}^-]$ necessário para gerar uma concentração detectável de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ no ponto de equivalência, obtemos

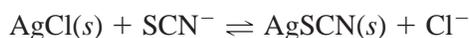
$$\begin{aligned} 1,05 \times 10^3 &= \frac{6,4 \times 10^{-6}}{[\text{Fe}^{3+}]1,7 \times 10^{-7}} \\ [\text{Fe}^{3+}] &= 0,036 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

A concentração do indicador não é crítica na titulação de Volhard. De fato, os cálculos similares àqueles apresentados no Destaque 13-3 demonstram que um erro de titulação de uma parte em mil ou menor é possível se a concentração de ferro(III) estiver entre $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,6 \text{ mol L}^{-1}$. Na prática, uma concentração de indicador maior que $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ confere cor suficiente à solução para dificultar a detecção do complexo em razão da cor amarela do Fe^{3+} . Então, são utilizadas concentrações menores (geralmente cerca de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de íons ferro(III).

► O procedimento de Volhard requer que a solução de analito seja distintamente ácida.

A mais importante aplicação do método de Volhard é na determinação indireta dos íons haleto. Um excesso medido de solução de nitrato de prata padrão é adicionado a uma amostra, o excesso de prata é determinado por retrotitulação com uma solução padrão de tiocianato. O meio fortemente ácido necessário ao procedimento de Volhard representa uma vantagem que o distingue dos outros métodos titulométricos de análise de haletos porque íons como carbonato, oxalato e arsenato (que formam sais de prata pouco solúveis em meio neutro, mas não em meio ácido) não causam interferência.

O cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata. Conseqüentemente, nas determinações dos cloretos pelo método de Volhard, a reação



ocorre com extensão significativa próximo do final da retrotitulação do excesso de íon prata. Essa reação torna a localização do ponto final menos nítida, o que resulta em um consumo excessivo de íons tiocianato, que, por sua vez, conduz a menores valores para a análise de cloretos. Esse erro pode ser evitado pela filtração do cloreto de prata antes de se realizar a retrotitulação. A filtração não é necessária na determinação de outros haletos, pois estes formam sais de prata que são menos solúveis que o do tiocianato de prata.

13F-4 Aplicações das Soluções Padrão de Nitrato de Prata

A Tabela 13-3 lista algumas aplicações típicas das titulações de precipitação nas quais o nitrato de prata é a solução padrão. Na maioria desses métodos, o analito é precipitado com um excesso medido de nitrato de prata, que, por sua vez, é determinado pela titulação de Volhard com uma solução padrão de tiocianato de potássio.

TABELA 13-3

Métodos de Precipitação Argentométricos Típicos		
Substância a ser Determinada	Ponto Final	Observações
AsO_4^{3-} , Br^- , I^- , CNO^- , SCN^-	Volhard	Não requer a remoção de sais de prata
CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} , NCN^{2-}	Volhard	Requer a remoção de sais de prata antes da retrotitulação do excesso de Ag^+
BH_4^-	Volhard modificado	Titulação de excesso de Ag^+ como segue $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag}(s) + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Epóxido	Volhard	Titulação do excesso Cl^- seguido por hidro-halogenação
K^+	Volhard modificado	Precipitação de K^+ com excesso conhecido de $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, adição de excesso de Ag^+ formando $\text{AgB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(s)$, retrotitulação do excesso
Br^- , Cl^-	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ vermelho	Em solução neutra
Br^- , Cl^- , I^- , SeO_3^{2-}	Indicador de adsorção	Titulação direta com Ag^+
$\text{V}(\text{OH})_4^+$, ácidos graxos, mercaptanas	Eletroanalítico	Precipitação como $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$, filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag^+ , retrotitulação do excesso de Ag^+
Zn^{2+}	Volhard modificado	
F^-	Volhard modificado	Precipitação como PbClF , filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag^+ , retrotitulação do excesso de Ag^+

O nitrato de prata e o tiocianato de potássio podem ser obtidos com qualidade de um padrão primário. O último, entretanto, é um pouco higroscópico, e as soluções de tiocianato são geralmente padronizadas contra o nitrato de prata. As duas soluções são estáveis indefinidamente.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar-se com o *site* deste livro em <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*, localize a seção do *Chapter 13* e clique no link *Virtual Titrator*. Clique no quadro indicado para chamar o aplicativo Java *Virtual Titrator* e abrir duas janelas: o *menu Panel* e a janela principal do Titulador Virtual. Para iniciar, clique em *Acids* na barra de menu da janela principal, e selecione o ácido diprótico o-ftálico. Examine a curva de titulação resultante. Então clique em *Graphs/Alpha Plot versus PH* e observe o resultado. Clique em *Graphs/Alpha Plot versus ML de base*. Repita o processo para diversos ácidos monoproticos e poliproticos e observe os resultados.

www
www
www

QUESTÕES E PROBLEMAS

13-1. Escrever duas equações que – junto com o fator estequiométrico – constituam a base para os cálculos da titulometria volumétrica.

13-2. Definir.

- *(a) milimol.
- (b) titulação.
- *(c) razão estequiométrica.
- (d) erro de titulação.

13-3. Distinguir entre

- *(a) o ponto de equivalência e o ponto final de uma titulação.
- (b) um padrão primário e um padrão secundário.

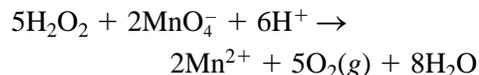
*13-4. Em que o método Fajans é superior ao método Volhard considerando-se a titulação de íons cloreto?

13-5. Os cálculos em análise volumétrica geralmente consistem em transformar a quantidade de titulante utilizada (em unidades químicas) em quantidades quimicamente equivalentes do analito (também em unidades químicas) por meio do uso de um fator estequiométrico. Usar as fórmulas químicas (NENHUM CÁLCULO É EXIGIDO) para expressar essa relação para o cálculo da porcentagem de

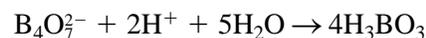
- *(a) Hidrazina em combustível de foguetes por meio de titulação com iodeto padrão. Reação:



(b) peróxido de hidrogênio em uma preparação cosmética pela titulação com permanganato padrão. Reação:



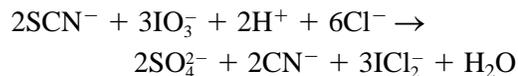
*(c) boro em uma amostra de bórax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, pela titulação com ácido padrão. Reação:



(d) o enxofre em uma aspersão agrícola que foi convertido em tiocianato com um excesso não medido de cianeto. Reação:



Após a remoção do excesso de cianeto, o tiocianato foi titulado com uma solução padrão de iodato de potássio em HCl concentrado. Reação:



- *13-6. Por que a determinação do íon iodeto pelo método Volhard requer menos passos que a determinação pelo método de Volhard de:
 - (a) íon carbonato?
 - (b) íon cianeto?

13-7. Por que as cargas na superfície das partículas de precipitados mudam de sinal no ponto de equivalência em uma titulação?

- *13-8. Descrever a preparação de
- 500 mL de AgNO_3 0,0750 mol L^{-1} a partir de um reagente sólido.
 - 2,00 L de HCl 0,325 mol L^{-1} , a partir de uma solução 6,00 mol L^{-1} do reagente.
 - 750 mL de uma solução de íon K^+ 0,0900 mol L^{-1} , a partir do sólido $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.
 - 600 mL de BaCl_2 aquoso 2% (m/v) a partir de uma solução de BaCl_2 0,500 mol L^{-1} .
 - 2,00 L de HClO_4 0,120 mol L^{-1} de um reagente comercial (HClO_4 60% (m/m) gravidade específica = 1,60).
 - 9,00 L de uma solução de Na^+ 60,0 ppm a partir de Na_2SO_4 sólido.

13-9. Descrever a preparação de

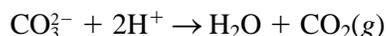
- 1,00 L de KMnO_4 0,150 mol L^{-1} a partir do reagente sólido.
- 2,50 L de HClO_4 0,500 mol L^{-1} , a partir de uma solução 9,00 mol L^{-1} do reagente.
- 400 mL de uma solução que contém 0,0500 mol L^{-1} de I^- a partir de MgI_2 .
- 200 mL de solução aquosa de CuSO_4 1,00% (m/v) a partir de uma solução de CuSO_4 0,218 mol L^{-1} .
- 1,50 L de NaOH 0,215 mol L^{-1} a partir de reagente comercial concentrado (50% NaOH (m/m), gravidade específica = 1,525).
- 1,50 L de solução que contém 12,0 ppm de K^+ , a partir do sólido $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

- *13-10. Uma solução de HClO_4 foi padronizada pela dissolução de 0,4125 g de HgO grau padrão primário em uma solução de KBr :



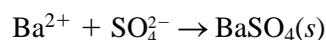
O OH^- liberado consumiu 46,51 mL de ácido. Calcular a molaridade do HClO_4 .

- 13-11. Uma amostra com 0,4512 g de Na_2CO_3 com grau padrão primário requereu 36,44 mL de uma solução de H_2SO_4 para alcançar o ponto final na reação:



Qual é a concentração molar do H_2SO_4 ?

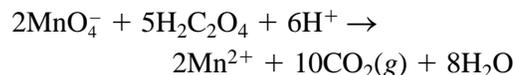
- *13-12. Uma amostra com 0,4000 g de Na_2SO_4 de pureza igual a 96,4% requereu 41,25 mL de uma solução de cloreto de bário.



Calcular a concentração analítica molar do BaCl_2 na solução.

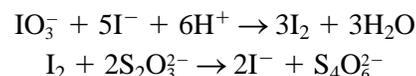
- *13-13. Uma amostra com 0,3125 g de Na_2CO_3 padrão primário foi tratada com 40,00 mL de ácido perclórico diluído. A solução foi fervida para remover o CO_2 e, a seguir, o excesso de HClO_4 foi retrotitulado com 10,12 mL de NaOH diluído. Em um experimento separado, foi estabelecido que 27,43 mL do HClO_4 neutralizou uma alíquota de 25,00 mL de NaOH . Calcular a molaridade do HClO_4 e do NaOH .

- 13-14. A titulação de 50,00 mL de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05251 mol L^{-1} requereu 36,75 mL de uma solução de permanganato de potássio.



Calcular a concentração molar da solução de KMnO_4 .

- *13-15. A titulação do I_2 produzido de 0,1045 g de KIO_3 padrão primário requereu 30,72 mL de tiosulfato de sódio.



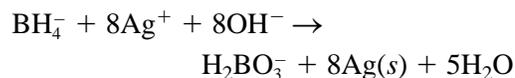
Calcular a concentração do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

- *13-16. O ácido monocloroacético (ClCH_2COOH) utilizado como conservante em 100,0 mL de uma bebida carbonatada foi extraído em éter dietílico e então retornado à solução aquosa como $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ pela extração com NaOH 1 mol L^{-1} . Esse extrato aquoso foi acidificado e tratado com 50,00 mL de AgNO_3 0,04521 mol L^{-1} . A reação é



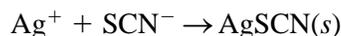
Após a filtração do AgCl , a titulação do filtrado e das lavagens requereu 10,43 mL de uma solução de NH_4SCN . A titulação de um branco, submetido ao mesmo processo, empregou 22,98 mL do NH_4SCN . Calcular a massa (em miligramas) de ClCH_2COOH na amostra.

- 13-17. Uma análise para o íon borohidreto é baseada na sua reação com Ag^+



A pureza de uma quantidade de KBH_4 a ser utilizada em uma síntese orgânica foi estabelecida diluindo-se 3,213 g do material em exatamente 500,0 mL, tratando-se uma alíquota de 100,0 mL com 50,0 mL de AgNO_3 $0,2221 \text{ mol L}^{-1}$, e o excesso de íon prata foi titulado com 3,36 mL de KSCN $0,0397 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular a porcentagem de pureza do KBH_4 (53,941 g/mol).

- *13-18. O arsênio em 1,010 g de amostra de pesticida foi convertido a H_3AsO_4 por tratamento adequado. O ácido foi então neutralizado, e exatamente 40,00 mL de AgNO_3 $0,06222 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados para precipitar quantitativamente o arsênio como Ag_3AsO_4 . O excesso de Ag^+ no filtrado e nas lavagens do precipitado foi titulado com 10,76 mL de KSCN $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$; a reação foi



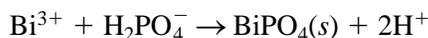
Calcular a porcentagem de As_2O_3 na amostra.

- *13-19. A Associação de Analistas Químicos Oficiais recomenda a titulação pelo método Volhard, para a análise do inseticida *heptacloro*, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7$. A porcentagem do *heptacloro* é dada por

$$\% \text{ heptacloro} = \frac{(\text{mL}_{\text{Ag}} \times c_{\text{Ag}} - \text{mL}_{\text{SCN}} \times c_{\text{SCN}}) \times 37,33}{\text{massa de amostra}}$$

O que esse cálculo revela a respeito da estequiometria dessa titulação?

- 13-20. Uma fusão com carbonato foi necessária para liberar o Bi de 0,6423 g de uma amostra que contém o mineral eulitita ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$). A massa fundida foi dissolvida em ácido diluído e a seguir o Bi^{3+} foi titulado com 27,36 mL de NaH_2PO_4 $0,03369 \text{ mol L}^{-1}$. A reação é



Calcular a porcentagem de pureza da eulitita (1.112 g/mol) na amostra.

- *13-21. Uma solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi padronizada contra 0,1175 g de ácido benzóico grau padrão primário, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (122,12 g/mol). O ponto final foi observado após a adição de 40,42 mL de base.
- (a) Calcular a molaridade da base.
- (b) Calcular o desvio padrão da molaridade se o desvio padrão para a pesagem foi

de $\pm 0,2 \text{ mg}$ e que para a medida de volume foi de $\pm 0,03 \text{ mL}$.

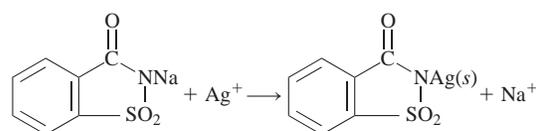
- (c) Pressupondo um erro de $-0,3 \text{ mg}$ na pesagem, calcular os erros sistemático absoluto e relativo na molaridade.

- 13-22. Uma solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $0,1475 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada para titular o ácido acético (60,05 g/mol) em uma solução aquosa diluída. Os seguintes resultados foram obtidos.

Amostra	Volume de Amostra, mL	Volume de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, mL
1	50,00	43,17
2	49,50	42,68
3	25,00	21,47
4	50,00	43,33

- (a) Calcular a média da porcentagem m/v do ácido acético na amostra.
- (b) Calcular o desvio padrão para os resultados.
- (c) Calcular o intervalo de 90% de confiança para a média.
- (d) No nível de 90% de confiança, algum resultado pode ser descartado?
- (e) Suponha que a bureta usada para medir o ácido acético tenha um erro sistemático de $-0,05 \text{ mL}$ em todos os volumes dispensados. Calcular o erro sistemático no resultado médio.

- *13-23. Uma amostra de 20 tabletes de sacarina foi tratada com 20,00 mL de AgNO_3 $0,08181 \text{ mol L}^{-1}$. A reação é



Após a remoção do sólido, a titulação do filtrado e do lavado requereu 2,81 mL de KSCN $0,04124 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular o número médio de miligramas de sacarina (205,17g/mol) em cada tablete.

- 13-24. (a) Uma amostra com 0,1752 g de AgNO_3 , padrão primário, foi dissolvida em 502,3 g de água destilada. Calcular a concentração molar em massa de Ag^+ nessa solução.
- (b) A solução padrão descrita na parte (a) foi usada para titular 25,171 g de amostra de uma solução de KSCN . O ponto final foi obtido após a adição de 23,765 g de solução de AgNO_3 . Calcular a con-

centração molar em massa da solução de KSCN.

- (c) As soluções descritas nas partes (a) e (b) foram utilizadas para determinar o $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 0,7120 g de uma amostra. Uma amostra com 20,102 g de AgNO_3 foi adicionada à solução da amostra, e o excesso de AgNO_3 foi retrotitulado com 7,543 g de solução de KSCN. Calcular a porcentagem de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na amostra.

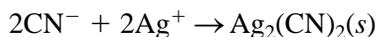
13-25. Uma solução foi preparada dissolvendo-se 10,12 g de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (277,85 g/mol) em água suficiente para 2,000 L. Calcular:

- (a) a concentração molar analítica de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ nessa solução.
 (b) a concentração molar de Mg^{2+} .
 (c) a concentração molar de Cl^- .
 (d) a porcentagem massa/volume de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 (e) o número de milimols de Cl^- em 25,0 mL dessa solução.
 (f) ppm de K^+ .

***13-26.** O formaldeído em 5,00 g de uma amostra de um desinfetante de sementes foi destilado por arraste com vapor, e o destilado aquoso foi coletado em um balão volumétrico de 500,0 mL. Após a diluição, uma alíquota de 25,0 mL foi tratada com 30,0 mL de solução KCN 0,121 mol L^{-1} para converter o formaldeído em cianohidrina de potássio.

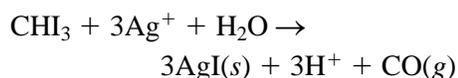


O excesso de KCN foi então removido pela adição de 40,0 mL de AgNO_3 0,100 mol L^{-1} .



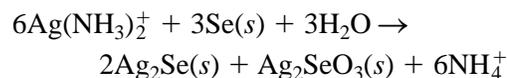
O excesso de Ag^+ no filtrado e nas lavagens requereu uma titulação com 16,1 mL de NH_4SCN 0,134 mol L^{-1} . Calcular a porcentagem de CH_2O na amostra.

***13-27.** A ação de uma solução alcalina de I_2 sobre o raticida *warfarine*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (308,34 g/mol), resulta na formação de 1 mol de iodofórmio, CHI_3 (393,73 g/mol), para cada mol do composto precursor reagido. A análise do *warfarine* pode então ser baseada na reação entre CHI_3 e Ag^+ .



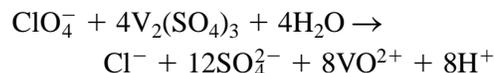
O CHI_3 produzido a partir de 13,96 g da amostra foi tratado com 25,00 mL de AgNO_3 0,02979 mol L^{-1} e o excesso de Ag^+ foi então titulado com 2,85 mL de KSCN 0,05411 mol L^{-1} . Calcular a porcentagem de *warfarine* na amostra.

13-28. 5,00 mL de uma suspensão aquosa de selênio elementar foi tratado com 25,00 mL de AgNO_3 0,0360 mol L^{-1} amoniacal. Reação:



Após se completar essa reação, o ácido nítrico foi adicionado para dissolver o Ag_2SeO_3 , mas não o Ag_2Se . O Ag^+ do Ag_2SeO_3 dissolvido e o excesso de reagente requereu 16,74 mL de KSCN 0,01370 mol L^{-1} para ser titulado segundo o método de Volhard. Quantos miligramas de Se estavam contidos em cada mililitro de amostra?

***13-29.** 1,998 g de amostra contendo Cl^- e ClO_4^- foi dissolvido em água o suficiente para preparar 250,0 mL de solução. Uma alíquota de 50,00 mL requereu 13,97 mL de AgNO_3 0,08551 mol L^{-1} para titular o Cl^- . Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi tratada com $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ para reduzir o ClO_4^- a Cl^- :



A titulação da amostra reduzida requereu 40,12 mL da solução de AgNO_3 . Calcular a porcentagem de Cl^- e ClO_4^- na amostra.

13-30. Para cada uma das seguintes titulações de precipitação, calcular as concentrações dos cátions e ânions na equivalência, assim como nos volumes de reagente correspondentes a $\pm 20,00$ mL, $\pm 10,00$ mL e $\pm 1,00$ mL da equivalência. Construa uma curva de titulação a partir dos dados, representando em forma de gráfico a função p dos cátions *versus* o volume do reagente.

- (a) 25,00 mL de AgNO_3 0,05000 mol L^{-1} com NH_4SCN 0,02500 mol L^{-1} .
 (b) 20,00 mL de AgNO_3 0,06000 mol L^{-1} com KI 0,03000 mol L^{-1} .
 (c) 30,00 mL de AgNO_3 0,07500 mol L^{-1} com NaCl 0,07500 mol L^{-1} .
 (d) 35,00 mL de Na_2SO_4 0,4000 mol L^{-1} com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,2000 mol L^{-1} .
 (e) 40,00 mL de BaCl_2 0,02500 mol L^{-1} com Na_2SO_4 0,05000 mol L^{-1} .

(f) 50,00 mL de NaI 0,2000 mol L⁻¹ com TiNO₃ 0,4000 mol L⁻¹ (K_{ps} para TII = 6,5 × 10⁻⁸).

 **13-31.** Calcular a concentração de íons prata após a adição de 5,00*; 15,00; 25,00; 30,00; 35,00; 39,00; 40,00*; 41,00; 45,00*; e 50,00 mL de AgNO₃ 0,05000 mol L⁻¹ a 50,0 mL de KBr 0,0400 mol L⁻¹. Construir a curva de titulação a partir desses dados por meio de um gráfico de pAg em função do volume do titulante.

13-32. Problema Desafiador. A titulação pelo método de Volhard para o Ag⁺ está sendo avaliada para ser empregada na determinação de prata em um banho fixador fo-

tográfico de tios-sulfato. Uma análise independente da solução do banho por espectrometria de absorção atômica forneceu a concentração de prata para comparação. Na titulação de Volhard, um observador típico pode detectar apenas 1 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ de Fe(SCN)²⁺. A constante de formação para o Fe(SCN)²⁺ é 1,05 × 10³. Se um volume de 50,00 mL da solução do banho for retirado e titulado com SCN⁻ 0,025 mol L⁻¹, qual é o erro de titulação resultante se a concentração de prata conhecida fosse:

*(a) 0,250%.

(b) 0,100%.

*(c) 0,050%.

CAPÍTULO 14

Princípios das Titulações de Neutralização

As titulações de neutralização são largamente empregadas para determinar as quantidades de ácidos e bases. Além disso, podem ser utilizadas para monitorar o progresso das reações que produzem ou consomem íons hidrogênio. Em química clínica, por exemplo, a pancreatite pode ser diagnosticada pela medida da atividade da lipase sérica. As lipases hidrolisam as cadeias longas dos triglicerídeos. A reação libera dois mols de ácido graxo e um mol de β -monoglicerídeo para cada mol de triglicerídeo presente de acordo com:



Deixa-se a reação ocorrer por certo tempo, e então o ácido graxo liberado é titulado com o NaOH empregando-se fenolftaleína como indicador ou um pHmetro. A quantidade de ácido graxo produzido em um tempo fixo está relacionada com a atividade da lipase (ver Capítulo 29). Todo o processo pode ser automatizado utilizando-se um titulador automático.

Os equilíbrios ácidos/bases são onipresentes na química e na ciência em geral. Por exemplo, você notará que o material deste capítulo e do Capítulo 15 é de relevância direta para reações ácido/base que são tão importantes em bioquímica e em outras ciências biológicas.

As soluções padrões de ácidos e bases fortes são utilizadas extensivamente na determinação de analitos por si mesmo ácidos ou bases ou que podem ser convertidos nessas espécies por tratamento químico. Este capítulo introduz a titulação de neutralização, trata dos princípios da titulação e discute os indicadores comuns que são utilizados. Além disso, as curvas de titulação, que são os gráficos de pH *versus* volume de titulante, são exploradas e vários exemplos de cálculos de pH são apresentados. As curvas de titulação para os ácidos e bases fracos e fortes são descritas.

14A SOLUÇÕES E INDICADORES PARA TITULAÇÕES ÁCIDO/BASE

Como todas as outras, as titulações de neutralização dependem da reação química entre o analito e um reagente padrão. O ponto de equivalência química é localizado por um indicador químico ou um método instrumental. A discussão aqui enfoca os tipos de soluções padrão e os indicadores químicos que são empregados nas titulações de neutralização.

14A-1 Soluções Padrão

As soluções padrão utilizadas nas titulações de neutralização são ácidos ou bases fortes porque essas substâncias reagem de forma mais completa com o analito do que as suas correlatas mais fracas, portanto,

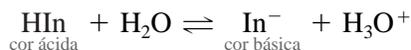
fornecem pontos finais mais nítidos. As soluções padrão de ácidos são preparadas por diluição de ácido clorídrico, perclórico ou sulfúrico concentrados. O ácido nítrico é raramente utilizado em virtude de suas propriedades oxidantes que o potencializam a promover reações laterais indesejáveis. *O ácido perclórico e o ácido sulfúrico concentrados a quente são potentes agentes oxidantes e muito perigosos.* Felizmente, as soluções diluídas e frias desses reagentes são relativamente seguras e podem ser utilizadas no laboratório analítico sem qualquer precaução especial, a não ser apenas a proteção dos olhos.

As soluções padrão de bases são geralmente preparadas a partir dos hidróxidos sólidos de sódio, de potássio e, ocasionalmente, de bário. Novamente, a proteção dos olhos deve sempre ser usada quando da manipulação de soluções diluídas desses reagentes.

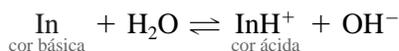
14A-2 Indicadores Ácido/Base

Muitas substâncias, que ocorrem naturalmente ou são sintéticas, exibem cores que dependem do pH da solução na qual estão dissolvidas. Algumas dessas substâncias, que têm sido utilizadas por séculos para indicar a acidez ou alcalinidade da água, ainda são empregadas em titulações ácido/base.

Um indicador ácido/base é um ácido ou base orgânicos fracos cuja forma não dissociada difere da cor de sua base ou ácido conjugados. Por exemplo, o comportamento de um indicador do tipo ácido, HIn, é descrito pelo equilíbrio



Nesse caso, as alterações estruturais internas acompanham a dissociação e causam a mudança de cor (Figura 14-1). O equilíbrio para um indicador do tipo básico, In, é



No parágrafo seguinte, enfocamos o comportamento dos indicadores do tipo ácido. Os princípios, entretanto, podem ser facilmente estendidos também para os indicadores do tipo básico.

A expressão da constante de equilíbrio para a dissociação de um indicador do tipo ácido tem a forma

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (14-1)$$

Rearranjando-a chega-se a

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (14-2)$$

Vemos, então, que a concentração do íon hidrônio determina a razão entre a forma ácida e a forma conjugada básica do indicador, que, por sua vez, controla a cor da solução.

O olho humano não é muito sensível à diferença de cores em uma solução contendo uma mistura de HIn e In⁻, particularmente quando a razão [HIn]/[In⁻] for maior que 10 e menor que 0,1. Conseqüentemente, a alteração de cor detectada por um observador geralmente ocorre dentro de uma faixa-limite de razões de concentração de 10 a 0,1. Em razões maiores ou menores, a cor mostra-se essencialmente constante ao nosso olho e é independente da razão. Como resultado, podemos escrever que um indicador típico, HIn, exibe sua cor ácida pura quando

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq \frac{10}{1}$$

◀ Os reagentes padrão utilizados nas titulações ácido/base são sempre ácidos ou bases fortes, mais comumente HCl, HClO₄, H₂SO₄, NaOH e KOH. Os ácidos e bases fracos nunca são empregados como reagentes padrão porque reagem de forma incompleta com os analitos.

◀ Para uma lista de indicadores ácido/base mais comuns e suas cores, ver o encarte colorido ao final deste livro. Ver também, nesse encarte, as fotografias que mostram as cores e as faixas de transição de 12 indicadores comuns.

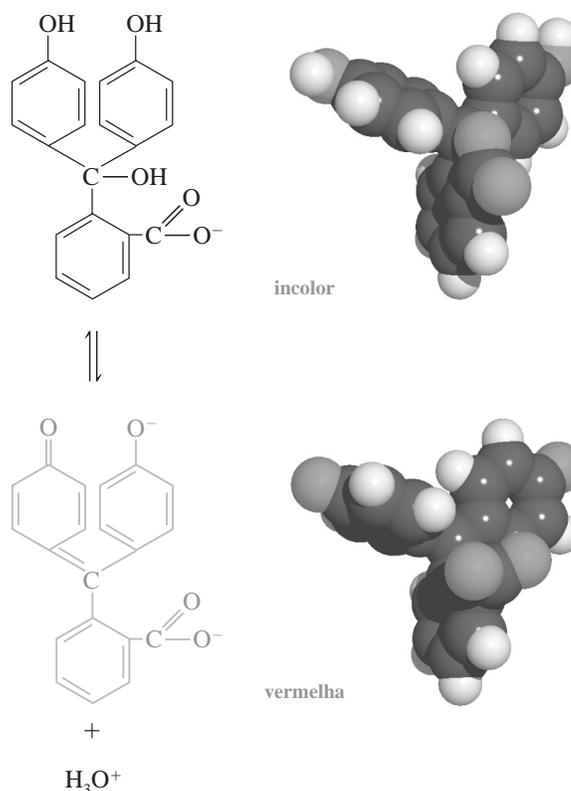


Figura 14-1 Alteração das cores e modelo molecular da fenolftaleína.

e sua cor básica quando

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$$

A cor parece ser intermediária para razões entre esses dois valores. As razões, é claro, variam consideravelmente de indicador para indicador. Além disso, as pessoas diferenciam-se significativamente em suas habilidades em distinguir as cores; de fato, uma pessoa daltônica pode ser incapaz de distinguir qualquer tipo de alteração de cor.

Se as duas razões de concentração forem substituídas na Equação 14-2, a faixa de concentração de íon hidrônio necessária para alterar a cor do indicador pode ser avaliada. Assim, para se observar a cor ácida,

$$[H_3O^+] = 10K_a$$

e do mesmo modo, para a observação da cor básica,

$$[H_3O^+] = 0,1K_a$$

Para se obter a faixa de pH do indicador, tomamos o logaritmo negativo das duas expressões:

► A faixa de transição de pH da maioria dos indicadores tipo ácido é de aproximadamente $pK_a \pm 1$.

$$pH(\text{cor ácida}) = -\log(10K_a) = pK_a + 1$$

$$pH(\text{cor básica}) = -\log(0,1K_a) = pK_a - 1$$

$$\text{faixa de pH do indicador} = pK_a \pm 1 \quad (14-3)$$

Essa expressão mostra que um indicador com uma constante de dissociação ácida de 1×10^{-5} ($pK_a = 5$), tipicamente, revela uma alteração de cor quando o pH da solução na qual estiver dissolvido mudar de 4 para 6 (Figura 14-2). Com um pouco de álgebra, podemos derivar uma relação semelhante para um indicador tipo básico.

Erros de Titulação com Indicadores Ácido/Base

Podemos encontrar dois tipos de erros em titulações ácido/base. O primeiro é o erro determinado que ocorre quando o pH no qual o indicador muda de cor difere do pH do ponto de equivalência. Esse tipo de erro pode geralmente ser minimizado pela escolha cuidadosa do indicador ou fazendo uma correção com um branco.

O segundo tipo corresponde a um erro indeterminado, que é originado da habilidade limitada da nossa visão em distinguir reproduzivelmente a cor intermediária do indicador. A grandeza desse erro depende da variação do pH por mililitro de reagente no ponto de equivalência, da concentração do indicador e da sensibilidade da visão do analista para as duas cores do indicador. Na média, a incerteza visual para um indicador ácido/base situa-se na faixa de $\pm 0,5$ a ± 1 unidade de pH. Essa incerteza pode frequentemente ser reduzida para o mínimo de $\pm 0,1$ unidade de pH pela comparação da cor da solução que está sendo titulada com a de uma padrão de referência contendo quantidades similares de indicador em pH apropriado. Essas incertezas são, é claro, aproximações que variam consideravelmente de indicador para indicador, como também de pessoa para pessoa.

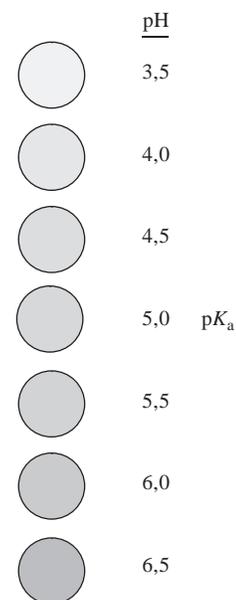


Figura 14-2 Cores de um indicador em função do pH ($pK_a = 5,0$).

Variáveis que Influenciam o Comportamento dos Indicadores

O intervalo de pH sobre o qual um dado indicador exibe a variação de cor é influenciado pela temperatura, pela força iônica e pela presença de solventes orgânicos e partículas coloidais. Alguns desses efeitos, particularmente os dois últimos, podem causar o deslocamento da faixa de transição em uma ou mais unidades de pH.¹

Os Indicadores Ácido/Base Comuns

A lista de indicadores ácido/base é grande e inclui um número significativo de compostos orgânicos. Estão disponíveis indicadores para quase todas as faixas de pH. Na Tabela 14-1 são listados alguns indicadores comuns e suas propriedades. Observe que a faixa de transição varia de 1,1 a 2,2 com uma média de 1,6 unidades. Esses indicadores e muitos outros são mostrados juntamente com suas faixas de transição na figura colorida, no encarte ao final deste livro.

TABELA 14-1

Alguns Indicadores Ácido/Base Importantes					
Nome Comum	Faixa de Transição de pH	pK_a^*	Mudança de Cor [†]	Tipo de Indicador [‡]	
Azul de timol	1,2–2,8	1,65§	V–A	1	
	8,0–9,6	8,96§	A–Az		
Amarelo de metila	2,9–4,0		V–A	2	
Alaranjado de metila	3,1–4,4	3,46§	V–L		
Verde de bromocresol	3,8–5,4	4,66§	A–Az	1	
Vermelho de metila	4,2–6,3	5,00§	V–A		
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	6,12§	A–P	1	
Azul de bromotimol	6,2–7,6	7,10§	A–Az		
Vermelho fenol	6,8–8,4	7,81§	A–V	1	
Púrpura de cresol	7,6–9,2		A–P		
Fenolftaleína	8,3–10,0		I–V	1	
Timolftaleína	9,3–10,5		I–Az		
Amarelo de alizarina GG	10–12		I–A	2	

*Em força iônica de 0,1.

[†]Az = azul; I = incolor; L = laranja; P = púrpura; V = vermelho; A = amarelo.

[‡](1) Tipo ácido: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Tipo básico: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$.

§Para a reação $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$.

¹ Para uma discussão desses efeitos, ver H. A. Latinen e W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2. ed., p. 48-51. Nova York: McGraw-Hill, 1975.

14B TITULAÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FORTES

Os íons hidrônio em uma solução aquosa de um ácido forte originam-se a partir de duas fontes: (1) a reação do ácido com a água e (2) a dissociação da própria água. Entretanto, em todas as soluções, exceto nas mais diluídas, a contribuição do ácido forte excede de longe a do solvente. Assim, para uma solução de HCl com uma concentração maior que $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, podemos escrever

► Nas soluções de ácidos fortes que são mais concentradas do que aproximadamente $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, podemos presumir que a concentração de equilíbrio de H_3O^+ seja igual à concentração analítica do ácido. O mesmo é verdadeiro para $[\text{OH}^-]$ em soluções de bases fortes.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-] \approx c_{\text{HCl}}$$

em que $[\text{OH}^-]$ representa a contribuição dos íons hidrônio da dissociação da água. Uma relação análoga é aplicada para a solução de uma base forte, como o hidróxido de sódio. Isto é,

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_{\text{NaOH}}$$

14B-1 Titulação de um Ácido Forte com uma Base Forte

Estamos interessados aqui, e nos próximos capítulos, no cálculo *hipotético* de curvas de titulação do pH *versus* volume de titulante. Iremos mostrar a diferença entre as curvas construídas por meio do cálculo dos valores de pH e as curvas de titulação *experimentais* obtidas no laboratório. Três tipos de cálculos devem ser feitos para se construir a curva hipotética para a titulação de um ácido forte com uma base forte. Cada um deles corresponde a um estágio distinto da titulação: (1) pré-equivalência; (2) na equivalência e (3) pós-equivalência. No estágio da pré-equivalência, computamos a concentração do ácido de sua concentração

► Antes do ponto de equivalência, calculamos o pH da concentração molar do ácido que não reagiu.

► Após o ponto de equivalência, primeiro calculamos pOH e então o pH. Lembre-se de que $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14,00 - \text{pOH}$.

inicial e a quantidade da base adicionada. No ponto de equivalência, os íons hidrônio e hidróxido estão presentes em concentração igual, e a concentração de íons hidrônio é derivada diretamente da constante do produto iônico da água. No estágio da pós-equivalência, a concentração analítica do excesso de base é calculada, e supõe-se que a concentração do íon hidróxido seja igual ou um múltiplo de sua concentração analítica. Nossa abordagem é semelhante ao método que utilizamos para a titulação de cloreto de prata no Exemplo 13-10.

Um modo conveniente de converter as concentrações de hidróxido a valores de pH consiste em tomar o logaritmo negativo de ambos os lados da expressão da constante do produto iônico da água. Assim,

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ -\log K_w &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-] \\ \text{p}K_w &= \text{pH} + \text{pOH} \\ -\log 10^{-14} &= \text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \end{aligned}$$

EXEMPLO 14-1

Gerar a curva de titulação hipotética para a titulação de 50,00 mL de HCl $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ com o NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

Ponto Inicial

Antes de adicionarmos qualquer quantidade de base, a solução contém $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3O^+ e

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0500 = 1,30$$

Após a Adição de 10,00 mL de Reagente

A concentração do íon hidrônio diminuiu como resultado da reação com a base e da diluição. Assim a concentração analítica do HCl é

$$\begin{aligned}
 c_{\text{HCl}} &= \frac{\text{número de mmol de HCl restante após a adição de NaOH}}{\text{volume total da solução}} \\
 &= \frac{\text{número de mmol original de HCl} - \text{número de mmols de NaOH adicionado}}{\text{volume total da solução}} \\
 &= \frac{(50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ mol L}^{-1}) - (10,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mol L}^{-1})}{50,00 \text{ mL} + 10,00 \text{ mL}} \\
 &= \frac{(2,500 \text{ mmol} - 1,000 \text{ mmol})}{60,00 \text{ mL}} = 2,500 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,500 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{e } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2,500 \times 10^{-2}) = 1,60$$

TABELA 14-2**Variações no pH durante a Titulação de Ácido Forte com uma Base Forte**

Volume de NaOH, mL	pH	
	50,00 mL de HCl 0,0500 mol L ⁻¹ com o NaOH 0,100 mol L ⁻¹	50,00 mL de HCl 0,000500 mol L ⁻¹ com o NaOH 0,00100 mol L ⁻¹
0,00	1,30	3,30
10,00	1,60	3,60
20,00	2,15	4,15
24,00	2,87	4,87
24,90	3,87	5,87
25,00	7,00	7,00
25,10	10,12	8,12
26,00	11,12	9,12
30,00	11,80	9,80

Calculamos pontos adicionais que definem a curva na região antes do ponto de equivalência do mesmo modo. Os resultados desses cálculos são apresentados na segunda coluna da Tabela 14-2.

Após a Adição de 25,00 mL do Reagente: O Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, nem o HCl nem o NaOH estão em excesso e, assim, a concentração dos íons hidrônio e hidróxido devem ser iguais. Substituindo-se essa igualdade na constante do produto iônico da água, temos

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_w} = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \\
 \text{pH} &= -\log(1,00 \times 10^{-7}) = 7,00
 \end{aligned}$$

◀ No ponto de equivalência, a solução é neutra, e o pH = 7,00.

Após a adição de 25,10 mL de Reagente

A solução agora contém um excesso de NaOH, e podemos escrever

$$\begin{aligned}
 c_{\text{NaOH}} &= \frac{\text{número de mmol de NaOH adicionado} - \text{número original de mmol HCl}}{\text{volume total da solução}} \\
 &= \frac{25,10 \times 0,100 - 50,00 \times 0,0500}{75,10} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}
 \end{aligned}$$

(continua)

e a concentração de equilíbrio do íon hidróxido é

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(1,33 \times 10^{-4}) = 3,88$$

e

$$\text{pH} = 14,00 - 3,88 = 10,12$$

Calculamos os dados adicionais que definem a curva após o ponto de equivalência do mesmo modo. Os resultados destes cálculos são mostrados na Tabela 14-2.

DESTAQUE 14-1

Uso da Equação de Balanço de Cargas para Construir as Curvas de Titulação

No Exemplo 14-1, geramos uma curva de titulação ácido/base a partir da estequiometria da reação. Podemos mostrar que todos os pontos da curva também podem ser calculados partindo-se da equação de balanço de cargas.

Para o sistema tratado no Exemplo 14-1, a equação de balanço de cargas é dada por

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

em que as concentrações dos íons sódio e cloreto são determinadas por

$$[\text{Na}^+] = \frac{V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{HCl}}c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}$$

Podemos reescrever a primeira equação na forma

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

Para os volumes de NaOH antes do ponto de equivalência, $[\text{OH}^-] \ll [\text{Cl}^-]$, assim

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]$$

e

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{V_{\text{HCl}}c_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} - \frac{V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{V_{\text{HCl}}c_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

No ponto de equivalência, $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ e

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w}$$

Após o ponto de equivalência $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Na}^+]$ e a equação original é rearranjada para

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &\approx [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] \\ &= \frac{V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} - \frac{V_{\text{HCl}}c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} = \frac{V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} \end{aligned}$$

O Efeito da Concentração

Os efeitos das concentrações do reagente e do analito nas curvas de titulação de neutralização para os ácidos fortes são mostrados por dois conjuntos de dados na Tabela 14-2 e pelos gráficos na Figura 14-3. Observe que com o titulante NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a variação do pH na região do ponto de equivalência é grande. Com o NaOH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, a variação é significativamente menor, mas ainda pronunciada.

Escolha do Indicador

A Figura 14-3 mostra que a escolha de um indicador não é crítica quando a concentração do reagente é de aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Nesse caso, as diferenças de volumes na titulação com os três indicadores expostos são da mesma grandeza das incertezas associadas com a leitura da bureta; portanto, são negligenciáveis. Note, entretanto, que o verde de bromocresol é inadequado para a titulação envolvendo o reagente $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ porque a variação de cor ocorre dentro de uma faixa de 5 mL, bem antes do ponto de equivalência. O uso da fenolftaleína está sujeito a objeções similares. Dos três indicadores, então, somente o azul de bromotimol fornece um ponto final satisfatório com um erro sistemático mínimo em titulações de soluções mais diluídas.

14B-2 Titulação de uma Base Forte com um Ácido Forte

As curvas de titulação de bases fortes são derivadas de modo análogo àquele usado para os ácidos fortes. Antes do ponto de equivalência, a solução é fortemente alcalina, a concentração de íons hidróxido está numericamente relacionada com a molaridade analítica da base. A solução é neutra no ponto de equivalência e torna-se ácida na região após o ponto de equivalência; então a concentração do íon hidrônio é igual à concentração analítica do excesso de ácido forte.

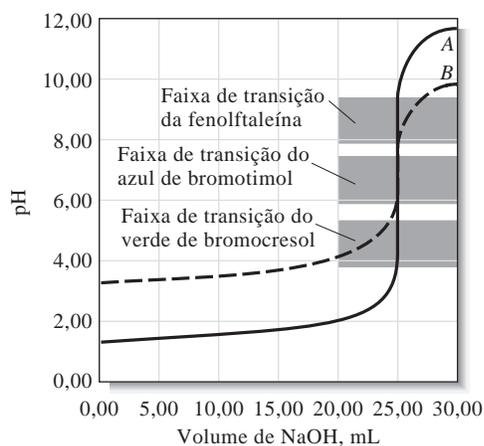


Figura 14-3 Curvas de titulação de HCl com NaOH. Curva A: 50,00 mL de HCl $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Curva B: 50,00 mL de HCl $0,000500 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,001000 \text{ mol L}^{-1}$.

EXEMPLO 14-2

Calcular o pH durante a titulação de 50,00 mL de NaOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ com HCl $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, após a adição dos seguintes volumes de reagente: (a) 24,50 mL; (b) 25,00 mL; (c) 25,50 mL.

(a) Com a adição de 24,50 mL, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é muito pequena e não pode ser calculada com base em considerações estequiométricas, mas pode ser obtida a partir da $[\text{OH}^-]$

(continua)

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} = \frac{\text{número de mmol original de NaOH} - \text{número de mmol HCl adicionado}}{\text{volume total da solução}}$$

$$= \frac{50,00 \times 0,0500 - 24,50 \times 0,100}{50,00 + 24,50} = 6,71 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / (6,71 \times 10^{-4}) = 1,00 \times 10^{-14} / (6,71 \times 10^{-4})$$

$$= 1,49 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1,49 \times 10^{-11}) = 10,83$$

(b) Este é o ponto de equivalência, no qual $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1,00 \times 10^{-7}) = 7,00$$

(c) Com a adição de 25,50 mL,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} = \frac{(25,50 \times 0,100 - 50,00 \times 0,0500)}{75,50}$$

$$= 6,62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(6,62 \times 10^{-4}) = 3,18$$

As curvas de titulação de NaOH 0,0500 mol L⁻¹ e 0,00500 mol L⁻¹ com HCl 0,1000 mol L⁻¹ e 0,0100 mol L⁻¹ são mostradas na Figura 14-4. A seleção do indicador é baseada nas mesmas considerações descritas para a titulação de um ácido forte com uma base forte.

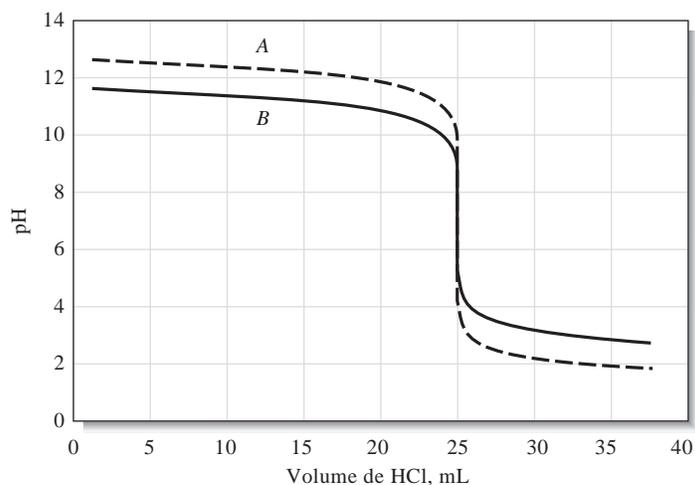


Figura 14-4 Curvas de titulação para NaOH com HCl. Curva A: 50,00 mL de NaOH 0,0500 mol L⁻¹ com HCl 0,1000 mol L⁻¹. Curva B: 50,00 mL de NaOH 0,00500 mol L⁻¹ com HCl 0,0100 mol L⁻¹.

DESTAQUE 14-2

Quantos Algarismos Significativos Devem Ser Mantidos nos Cálculos das Curvas de Titulação?

As concentrações calculadas na região do ponto de equivalência das curvas são geralmente de baixa precisão porque são baseadas em pequenas diferenças entre números grandes. Por exemplo, no cálculo de c_{NaOH} após a introdução de 25,10 mL de NaOH no Exemplo 14-1, o numerador ($2,510 - 2,500 = 0,010$) é conhecido apenas com dois algarismos significativos. Para minimizar o erro de arredondamento, entretanto, três dígitos foram considerados em c_{NaOH} ($1,33 \times 10^{-4}$), e o arredondamento foi adiado até que o pH e o pOH fossem calculados.

No arredondamento os valores calculados para a função p, você deve lembrar-se (ver Seção 6D-2) que é a *mantissa de um logaritmo* (isto é, o número à direita do ponto decimal) *que deve ser arredondado de forma que inclua apenas os algarismos significativos* porque a característica (o número à esquerda do ponto decimal) serve meramente para localizar o ponto decimal. Felizmente, as grandes variações características da função p da maioria dos pontos de equivalência não são ocultadas pela precisão limitada dos dados calculados. Geralmente, em dados calculados para curvas de titulação, arredondamos as funções p até duas casas à direita do ponto decimal, independentemente do fato de o arredondamento ser ou não necessário.

14C CURVAS DE TITULAÇÃO PARA ÁCIDOS FRACOS

Quatro tipos marcadamente diferentes de cálculos são necessários para derivar uma curva de titulação de um ácido fraco (ou uma base fraca):

1. No início, a solução contém somente um ácido fraco ou uma base fraca, e o pH é calculado a partir da concentração do soluto e sua constante de dissociação.
2. Após a adição de vários incrementos de titulante (em quantidades próximas, mas não iguais, a uma quantidade equivalente), a solução consiste em uma série de tampões. O pH de cada tampão pode ser calculado da concentração analítica da base ou do ácido conjugados e a concentração residual do ácido ou da base fracos.
3. No ponto de equivalência, a solução possui apenas o conjugado do ácido ou da base fracos que estão sendo tituladas (isto é, um sal), e o pH é calculado a partir da concentração desse produto.
4. Após o ponto de equivalência, o excesso de titulante ácido ou básico fortes reprime o caráter ácido ou alcalino do produto da reação em tal extensão que o pH é controlado em grande parte pela concentração do excesso do titulante.

◀ As curvas de titulação para os ácidos fracos e fortes tornam-se idênticas logo após o ponto de equivalência. O mesmo ocorre com as bases fortes e fracas.

EXEMPLO 14-3

Gerar uma curva para a titulação de 50,00 mL de ácido acético $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com hidróxido de sódio $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

pH Inicial

Primeiro, devemos calcular o pH de uma solução $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ de HAc usando a Equação 9-22.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HAc}}} = \sqrt{1,75 \times 10^{-5} \times 0,100} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1,32 \times 10^{-3}) = 2,88$$

(continua)

pH Após a Adição de 5,00 mL de Reagente

Foi produzida, agora, uma solução tampão que consiste em NaAc e HAc. As concentrações analíticas dos dois constituintes são

$$c_{\text{HAc}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol L}^{-1} - 5,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol L}^{-1}}{55,00 \text{ mL}} = \frac{4,500}{60,00} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaAc}} = \frac{5,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol L}^{-1}}{55,00 \text{ mL}} = \frac{0,500}{60,00} \text{ mol L}^{-1}$$

Agora para o volume de 5,00 mL, substituímos a concentração de HAc e Ac^- na expressão da constante de dissociação para o ácido acético e obtemos

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](0,500/60,00)}{4,500/60,00} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3,80$$

Observe que o volume total da solução está presente no numerador e no denominador e assim é cancelado na expressão para o $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Os cálculos similares a esse fornecem os pontos da curva ao longo da região tamponada. Os resultados desses cálculos são mostrados na coluna 2 da Tabela 14-3.

TABELA 14-3**Variações no pH Durante a Titulação de um Ácido Fraco com uma Base Forte**

Volume de NaOH, mL	pH	
	50,00 mL de HAc 0,1000 mol L ⁻¹ NaOH 0,1000 mol L ⁻¹	50,00 mL de HAc 0,001000 mol L ⁻¹ com NaOH 0,001000 mol L ⁻¹
0,00	2,88	3,91
10,00	4,16	4,30
25,00	4,76	4,80
40,00	5,36	5,38
49,00	6,45	6,46
49,90	7,46	7,47
50,00	8,73	7,73
50,10	10,00	8,09
51,00	11,00	9,00
60,00	11,96	9,96
70,00	12,22	10,25

pH Após a Adição de 25,00 mL de Reagente

Como no cálculo anterior, as concentrações analíticas dos dois constituintes são

$$c_{\text{HAc}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol L}^{-1} - 25,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol L}^{-1}}{60,00 \text{ mL}} = \frac{2,500}{60,00} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaAc}} = \frac{25,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol L}^{-1}}{60,00 \text{ mL}} = \frac{2,500}{60,00} \text{ mol L}^{-1}$$

Agora para um volume de 25,00 mL, substituímos as concentrações de HAc e Ac^- na expressão da constante de dissociação do ácido acético e obtemos

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](2,500/60,00)}{2,500/60,00} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 4,76$$

Nesse ponto da titulação, as concentrações do ácido e da base conjugados bem como o volume total da solução são cancelados na expressão para $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

pH no Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, todo o ácido acético foi convertido em acetato de sódio. Portanto, a solução é similar àquela formada pela dissolução do sal em água e o cálculo de pH é idêntico ao mostrado no Exemplo 9-10 (página 236) para uma base fraca. No presente exemplo, a concentração de NaAc é $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$. Assim,



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

$$[\text{Ac}^-] = 0,0500 - [\text{OH}^-] \approx 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo-se na expressão da constante de dissociação da base para Ac^- , temos

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0500} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = 5,71 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0,0500 \times 5,71 \times 10^{-10}} = 5,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,00 - (-\log 5,34 \times 10^{-6}) = 8,73$$

pH Após a Adição de 50,01 mL de Base

Após a adição de 50,01 mL de NaOH, o excesso de base e o íon acetato são fontes de íons hidróxido. Entretanto, a contribuição do íon acetato é pequena, porque o excesso de base forte reprime a reação do acetato com a água. Esse fato torna-se evidente quando consideramos que a concentração do íon hidróxido é apenas $5,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ no ponto de equivalência; assim que um leve excesso da base forte seja adicionado, a contribuição da reação do acetato é ainda menor. Temos então

$$[\text{OH}^-] \approx c_{\text{NaOH}} = \frac{50,01 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mol L}^{-1} - 50,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ mol L}^{-1}}{100,01 \text{ mL}}$$

$$= 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,00 - [-\log (1,00 \times 10^{-5})] = 9,00$$

Note que a curva de titulação de um ácido fraco por uma base forte é idêntica àquela para um ácido forte com uma base forte na região logo após o ponto de equivalência.

A Tabela 14-3 e a Figura 14-5 comparam os valores de pH calculados nesse exemplo com uma titulação de uma solução mais diluída. O efeito da concentração é discutido na Seção 14C-1.

◀ Note que o pH no ponto de equivalência dessa titulação é maior que 7. A solução é alcalina.

Observe, do Exemplo 14-3, que as concentrações analíticas do ácido e da base conjugados são idênticas quando um ácido é neutralizado à metade (após a adição de exatamente 25,00 mL da base, nesse caso). Assim, esses termos são cancelados na expressão da constante de equilíbrio, e o íon hidrônio é numericamente igual à constante de

◀ No ponto de meia titulação na titulação de um ácido fraco, $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ ou $\text{pH} = \text{p}K_a$.

dissociação. Da mesma forma, na titulação de uma base fraca, a concentração do íon hidróxido é numericamente igual à constante de dissociação da base no ponto médio da curva de titulação. Além disso, as

► No ponto de meia-titulação na titulação da base fraca, $[\text{OH}^-] = K_b$ ou $\text{pOH} = \text{p}K_b$.

capacidades tampão de cada uma das soluções estão no máximo nesse ponto. Esses pontos são freqüentemente chamados **pontos de meia-titulação**.

DESTAQUE 14-3

Determinando a Constante de Dissociação para Ácidos e Bases Fracos

As constantes de dissociação de ácidos e bases fracos são freqüentemente determinadas pelo monitoramento do pH de uma solução enquanto o ácido ou a base está sendo titulado. Um pHmetro com um eletrodo de vidro para a medida de pH (ver Seção 21D-3) é utilizado. Para um ácido, o pH medido quando este é neutralizado exatamente à metade é numericamente igual ao $\text{p}K_a$. Para uma base fraca, o pH na metade da titulação precisa ser convertido a pOH , que é então igual ao $\text{p}K_b$.

14C-1 O Efeito da Concentração

► DESAFIO: Mostre que os valores de pH dados na terceira coluna da Tabela 14-3 estão corretos.

ma das aproximações mostradas no Exemplo 14-3 é válida, sendo necessária a resolução de uma equação quadrática até se ultrapassar o ponto de equivalência. Na região posterior ao ponto de equivalência, predomina o excesso de OH^- e um cálculo simples é suficiente.

A Figura 14-5 é uma representação do gráfico dos dados contidos na Tabela 14-3. Note que os valores de pH iniciais são maiores e o pH do ponto de equivalência é menor para as soluções mais diluídas (curva B). Para os volumes intermediários de titulante, entretanto, os valores de pH diferem apenas ligeiramente em virtude da ação tamponante do sistema ácido acético/acetato de sódio que está presente nessa região. A Figura 14-5 confirma em forma de gráfico que o pH dos tampões é altamente independente da diluição. Observe que a alteração em OH^- na vizinhança do ponto de equivalência torna-se menor com menores concentrações de analito e reagente. Esse efeito é análogo ao observado na titulação de um ácido forte com uma base forte (ver Figura 14-3).

A segunda e terceira colunas da Tabela 14-3 contêm dados de pH para a titulação de ácido acético $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,001000 \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de hidróxido de sódio com as mesmas duas concentrações.

Nos cálculos dos valores para as soluções ácidas mais diluídas, nenhuma das aproximações mostradas no Exemplo 14-3 é válida, sendo necessária a resolução de uma equação quadrática até se ultrapassar o ponto de equivalência. Na região posterior ao ponto de equivalência, predomina o excesso de OH^- e um cálculo simples é suficiente.

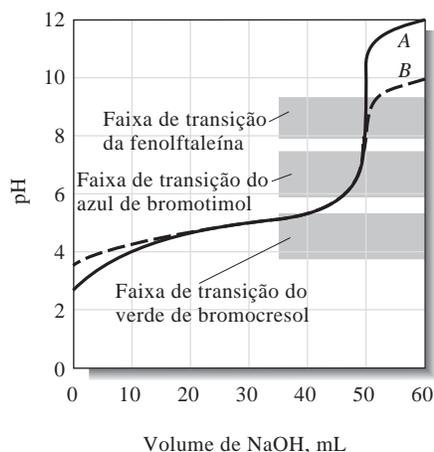


Figura 14-5 Curva para a titulação de ácido acético com hidróxido de sódio. Curva A: ácido $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com uma base $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Curva B: ácido $0,001000 \text{ mol L}^{-1}$ com uma base $0,001000 \text{ mol L}^{-1}$.

14C-2 O Efeito da Extensão da Reação

As curvas de titulação para as soluções de ácidos $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes constantes de dissociação são exibidas na Figura 14-6. Note que a variação do pH na região do ponto de equivalência torna-se menor quanto mais fraco for o ácido – isto é, quando a reação entre o ácido e a base tornar-se menos completa.

14C-3 Escolha do Indicador: Viabilidade da Titulação

As Figuras 14-5 e 14-6 mostram que a escolha do indicador é mais limitada para a titulação de um ácido fraco que para a titulação de um ácido forte. Por exemplo, a Figura 14-5 revela que o verde de bromocresol é totalmente inadequado para a titulação de ácido acético $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. O azul de bromotimol também não funciona porque sua mudança de cor ocorre em uma faixa de volume da base titulante $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ que se estende de aproximadamente 47 mL até 50 mL. Um indicador que exiba uma alteração de cor na região básica, como a fenolftaleína, entretanto, deve fornecer um ponto final nítido com um erro mínimo de titulação.

A variação do pH do ponto final associada com a titulação de ácido acético $0,001000 \text{ mol L}^{-1}$ (curva B, Figura 14-5) é tão pequena que um erro de titulação significativo será provavelmente introduzido não importando o indicador. Entretanto, o uso de um indicador com uma faixa de transição entre a da fenolftaleína e a do azul de bromotimol, em conjunto com um padrão de comparação de cor adequado, torna possível estabelecer o ponto final nessa titulação com uma reprodutibilidade relativa de poucas partes por cento.

A Figura 14-6 ilustra que problemas semelhantes ocorrem quando a força do ácido a ser titulado diminui. A precisão da ordem de ± 2 pp mil pode ser alcançada na titulação de uma solução ácida $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com uma constante de dissociação de 10^{-8} , contanto que um padrão de comparação de cores adequado esteja disponível. Em soluções mais concentradas, os ácidos um pouco mais fracos podem ser titulados com precisão razoável.

14D CURVAS DE TITULAÇÕES PARA BASES FRACAS

Os cálculos necessários para gerar a curva de titulação de uma base fraca são análogos àqueles para o ácido fraco.

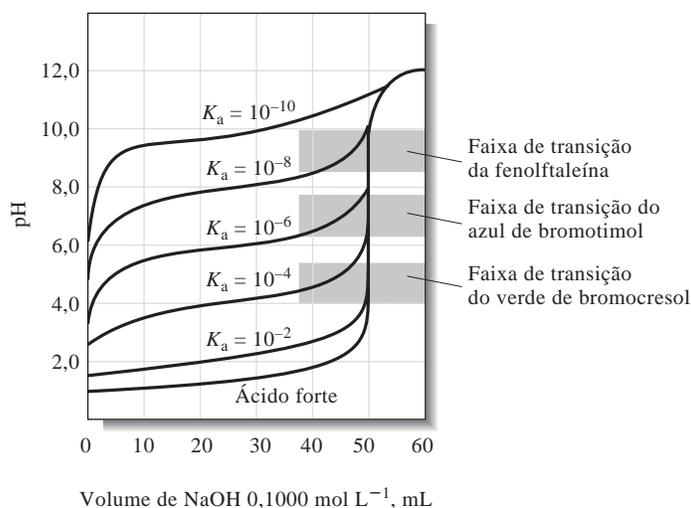
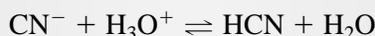


Figura 14-6 O efeito da força do ácido (constante de dissociação) nas curvas de titulação. Cada curva representa a titulação de 50,00 mL de ácido $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com uma base $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

EXEMPLO 14-4

Uma alíquota de 50,00 mL de NaCN é titulada com o HCl 0,1000 mol L⁻¹. A reação é



Calcular o pH após a adição de (a) 0,00; (b) 10,00; (c) 25,00; e (d) 26,00 mL de ácido.

(a) 0,00 mL de Reagente

O pH de uma solução de NaCN pode ser derivado pelo método mostrado no Exemplo 9-10, na página 236:

$$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,61 \times 10^{-5}$$

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

$$[\text{CN}^-] = c_{\text{NaCN}} - [\text{OH}^-] \approx c_{\text{NaCN}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

A substituição na expressão da constante de dissociação fornece, após rearranjo,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_{\text{NaCN}}} = \sqrt{1,61 \times 10^{-5} \times 0,0500} = 8,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,00 - (-\log 8,97 \times 10^{-4}) = 10,95$$

(b) 10,00 mL de Reagente

A adição de ácido produz um tampão com uma composição dada por

► DESAFIO: Mostrar que o pH do tampão pode ser calculado com o K_a do HCN, como foi feito aqui, ou com o K_b . Usamos K_a porque fornece diretamente a $[\text{H}_3\text{O}^+]$; K_b fornece $[\text{OH}^-]$.

$$c_{\text{NaCN}} = \frac{50,00 \times 0,0500 - 10,00 \times 0,1000}{60,00} = \frac{1,500}{60,00} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{HCN}} = \frac{10,00 \times 0,1000}{60,00} = \frac{1,000}{60,00} \text{ mol L}^{-1}$$

Esses valores são então substituídos na expressão da constante de dissociação do HCN para produzir $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diretamente (ver a Nota de Margem):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{6,2 \times 10^{-10} \times (1,000/60,00)}{1,500/60,00} = 4,13 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(4,13 \times 10^{-10}) = 9,38$$

(c) 25,00 mL de Reagente

Esse volume corresponde ao ponto de equivalência, no qual a espécie principal de soluto é o ácido fraco HCN. Assim,

► Uma vez que a espécie principal de soluto no ponto de equivalência é o HCN, o pH é ácido.

$$c_{\text{HCN}} = \frac{25,00 \times 0,1000}{75,00} = 0,03333 \text{ mol L}^{-1}$$

Aplicando a Equação 9-22 temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HCN}}} = \sqrt{6,2 \times 10^{-10} \times 0,03333} = 4,45 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(4,45 \times 10^{-6}) = 5,34$$

(d) 26,00 mL de Reagente

O excesso de ácido forte presente reprime a dissociação do HCN a ponto de sua contribuição ao pH ser desprezível. Assim,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} = \frac{26,00 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,0500}{76,00} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1,32 \times 10^{-3}) = 2,88$$

A Figura 14-7 mostra as curvas de titulação hipotéticas para uma série de bases fracas de forças diferentes. As curvas mostram que o indicador com uma faixa de transição *ácida* deve ser usado para as bases fracas.

◀ Quando você titular uma base fraca, utilize um indicador com uma faixa de transição *ácida*. Quando titular um ácido fraco, use um indicador com faixa de transição *alcalina*.

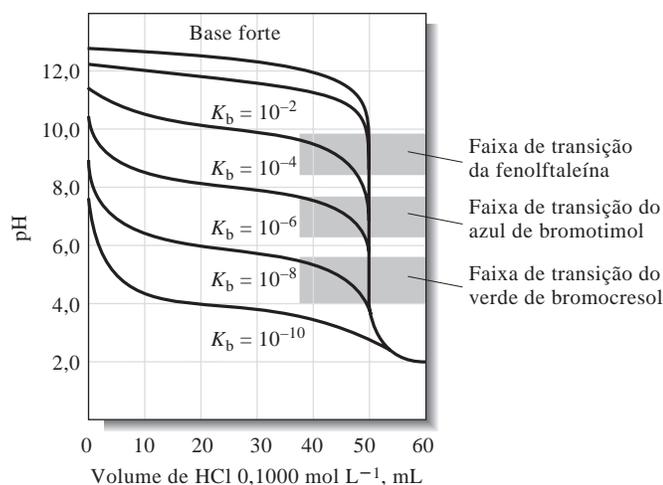


Figura 14-7 O efeito da força da base (K_b) em curvas de titulação. Cada curva representa a titulação de 50,00 mL de base 0,1000 mol L⁻¹ com HCl 0,1000 mol L⁻¹.

DESTAQUE 14-4

Determinação de Valores de pK para os Aminoácidos

Os aminoácidos contêm um grupo ácido e um grupo básico. Por exemplo, a estrutura da alanina é representada pela Figura 14D-1.

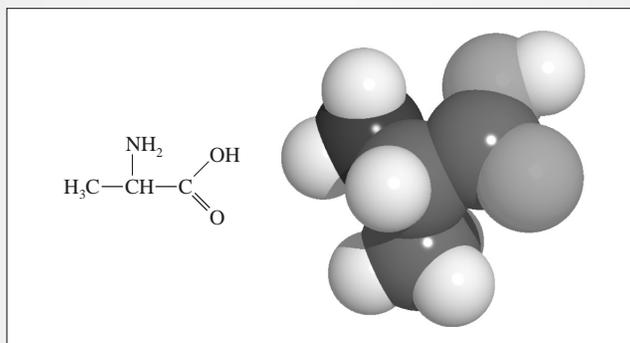


Figura 14D-1 Estrutura e modelo molecular da alanina. A alanina é um aminoácido. Esse aminoácido pode existir em duas formas como imagens especulares, a forma levógira (L) e a forma destrógira (D). Todos os aminoácidos que ocorrem naturalmente são levógiros.

(continua)

O grupo amina se comporta como uma base, enquanto o grupo carboxílico atua como um ácido. Em solução aquosa, o aminoácido é uma molécula internamente ionizada, ou “*zwitterion*”, na qual o grupo amina adquire um próton e se torna positivamente carregado, ao passo que o grupo carboxílico, tendo perdido um próton, torna-se negativamente carregado.

Os valores de pK para os aminoácidos podem ser determinados convenientemente empregando-se o procedimento geral descrito no Destaque 14-3. Uma vez que um “*zwitterion*” tem um caráter ácido e básico, dois pK s podem ser estipulados. O pK para a desprotonação do grupo amina protonado pode ser determinado pela adição de base, enquanto o pK para a protonação do grupo carboxílico pode ser estabelecido pela adição de um ácido. Na prática, a solução é preparada contendo uma concentração conhecida de aminoácido. Conseqüentemente, conhecemos a quantidade da base ou do ácido adicionado para alcançar a metade do caminho ao ponto de equivalência. Uma curva de pH *versus* volume de ácido ou base adicionado é mostrada na Figura 14D-2. Nesse caso, a titulação se inicia no meio do gráfico (0,00 mL adicionado) e é apenas levada até a metade do volume requerido para a equivalência. Observe que nesse exemplo para a alanina, são necessários 20,00 mL de HCl para a protonação completa do grupo carboxílico. A curva à esquerda é obtida pela adição do ácido ao “*zwitterion*”. No volume de 10,00 mL de HCl, o pH é igual ao pK_a para o grupo carboxila, 2,35.

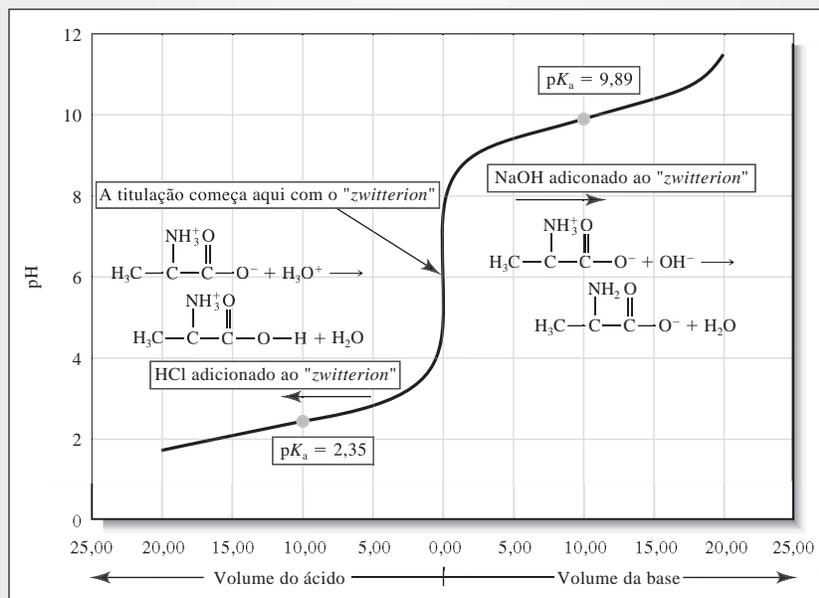


Figura 14D-2 Curvas de titulação de 20,00 mL de alanina $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Note que o “*zwitterion*” está presente antes que qualquer ácido ou base tenha sido adicionado. A adição de ácido protona o grupo carboxilato com um pK_a igual a 2,35. A base adicionada reage com o grupo amínico protonado com um pK_a igual a 9,89.

Pela adição de NaOH ao “*zwitterion*”, o pK de desprotonação do grupo NH_3^+ pode ser determinado. Agora 20,00 mL de base são necessários para a completa desprotonação. Na adição de 10,00 mL de NaOH, o pH é igual ao pK_a para o grupo amina, ou seja, 9,89. Os valores de pK_a para outros aminoácidos e biomoléculas mais complexas como os peptídeos e as proteínas podem com frequência ser obtidos de maneira similar. Alguns aminoácidos têm mais de um grupo carboxílico ou amina. O ácido aspártico é um exemplo (Figura 14D-3).

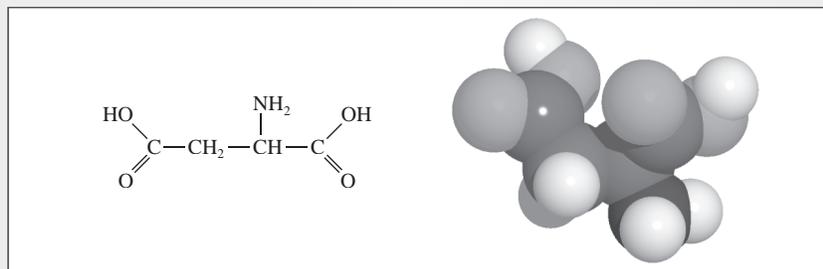


Figura 14D-3 O ácido aspártico é um aminoácido com dois grupos carboxílicos. Esse aminoácido pode ser combinado com a fenilalanina para produzir o adoçante artificial aspartame, que é mais doce e menos calórico que o açúcar comum (sacarose).

É importante observar que, em geral, os aminoácidos não podem ser quantitativamente determinados pela titulação direta porque o ponto final para a completa protonação ou desprotonação do “*zwitterion*” é freqüentemente difícil de ser observado. Os aminoácidos são normalmente determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (ver Capítulo 32) ou métodos espectroscópicos (ver Parte V).

14E A COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DURANTE AS TITULAÇÕES ÁCIDO/BASE

Estamos freqüentemente interessados nas alterações na composição que ocorrem enquanto uma solução de um ácido ou de uma base fraca está sendo titulada. Essas alterações podem ser visualizadas pelo gráfico da concentração *relativa* de equilíbrio α_0 do ácido fraco, bem como da concentração relativa de equilíbrio da base conjugada α_1 , em função do pH da solução.

As linhas retas sólidas rotuladas α_0 e α_1 na Figura 14-8 foram calculadas com as Equações 9-35 e 9-36 empregando-se os valores para $[H_3O^+]$ mostrados na coluna 2 da Tabela 14-3. A curva de titulação real é apresentada como a linha curvada na Figura 14-8. Note que no início da titulação, α_0 está próximo de 1 (0,987), significando que 98,7% das espécies que contêm acetato estão presentes na forma de HAc e apenas 1,3% encontra-se como Ac^- . No ponto de equivalência, α_0 diminui para $1,1 \times 10^{-4}$ e α_1 se aproxima de 1. Assim, apenas 0,011% das espécies de acetato está na forma de HAc. Observe que na metade da titulação (25,00 mL), α_0 e α_1 são ambos iguais a 0,5.

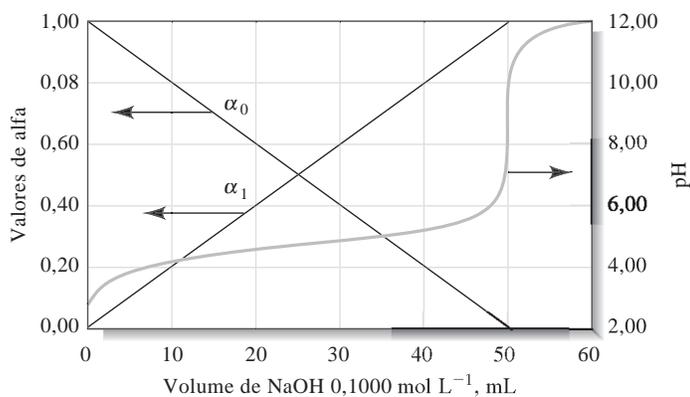


Figura 14-8 Gráficos das quantidades relativas de ácido acético e de íons acetato durante uma titulação. As linhas retas mostram a variação das quantidades relativas de HAc (α_0) e Ac^- (α_1) durante uma titulação de 50,00 mL de ácido acético 0,1000 mol L⁻¹. A linha curvada representa a titulação para o sistema.

DESTAQUE 14-5

Localizando os Pontos Finais de Titulação a Partir de Medidas de pH

Embora os indicadores ainda sejam utilizados nas titulações ácido/base, o eletrodo de vidro para pH e o pHmetro permitem medidas diretas do pH em função do volume do titulante. O eletrodo de vidro para pH é discutido em detalhes no Capítulo 21. A curva de titulação para a titulação de 50,00 mL de um ácido fraco $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ ($K_a = 1,0 \times 10^{-5}$) com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ é exposta na Figura 14D-4a. O ponto final pode ser localizado de várias maneiras a partir dos dados de pH *versus* volume.

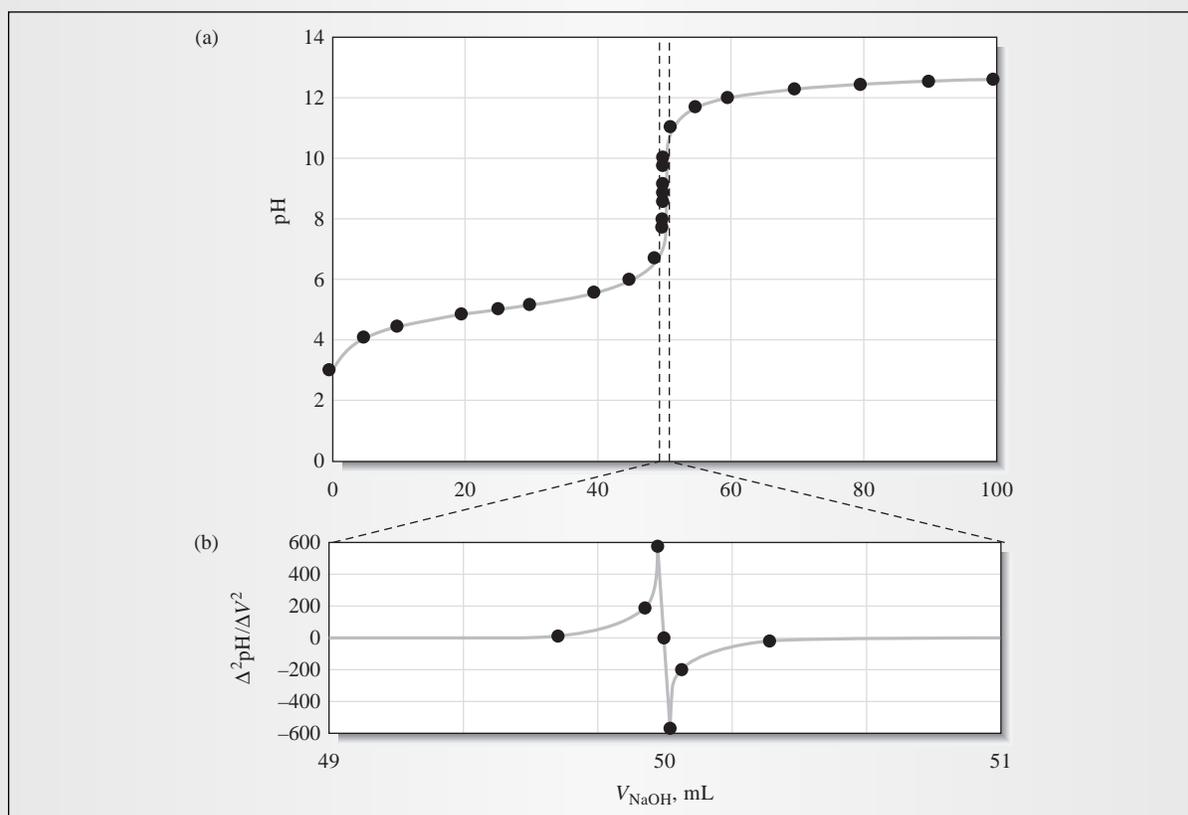


Figura 14D-4 Em (a) a curva de titulação de 50,00 mL de um ácido fraco com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ é exibida da forma como obtida com o uso de um pHmetro. Em (b) a segunda derivada é mostrada em escala expandida. Note que a segunda derivada cruza o zero no ponto final. Esse fato pode ser utilizado para se localizar com muita precisão o ponto final.

O ponto final pode ser tomado como o **ponto de inflexão** da curva de titulação. Em uma curva de titulação sigmóide, o ponto de inflexão é a parte de variação mais acentuada da curva de titulação, na qual a sua alteração com o volume é máxima. Isso pode ser estimado visualmente a partir do gráfico ou utilizando-se cálculos para encontrar a primeira e a segunda derivadas da curva de titulação. A primeira derivada, $\Delta \text{pH} / \Delta V$, nos dá a inclinação da curva de titulação. Ela parte de próximo de zero antes do ponto final até atingir o máximo no ponto final, voltando a quase zero após o ponto final. Podemos diferenciar uma segunda vez para localizar o máximo da primeira derivada, uma vez que a inclinação da primeira derivada vai de positivo a negativo quando passamos pelo máximo. Isso constitui a base para a localização do ponto final pelo cálculo da segunda derivada. A segunda derivada, $\Delta^2 \text{pH} / \Delta V^2$, é zero no ponto final, como mostrado na Figura 14D-4b. Observe que a escala foi expandida para facilitar a localização do cruzamento pelo zero da segunda derivada. Os detalhes dos cálculos de derivadas são dados na Seção 21G.

O gráfico de Gran é um método alternativo para a localização do ponto final em uma titulação. Nesse método, produz-se um gráfico linear que pode revelar a constante de dissociação do ácido e o volume de base requerido para alcançar o ponto final. Ao contrário da curva de titulação normal e das curvas derivadas, que encontram o ponto final somente a partir de dados localizados na região do ponto final, o gráfico de Gran utiliza os dados distantes do ponto final. Isso pode diminuir o trabalho de se ter de tomar muitas medidas após a adição de volumes muito pequenos de titulante na região do ponto final.

Antes do ponto de equivalência da titulação de um ácido fraco com uma base forte, a concentração do ácido restante, c_{HA} , é dada por

$$c_{\text{HA}} = \frac{n^\circ \text{ de mmols de HA inicial}}{\text{volume total de solução}} - \frac{n^\circ \text{ de mmols de NaOH adicionado}}{\text{volume total de solução}}$$

ou

$$c_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{HA}}^0 V_{\text{HA}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{NaOH}}} - \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{NaOH}}}$$

em que c_{HA}^0 é a concentração analítica inicial de HA. O volume de NaOH no ponto de equivalência, V_{eq} , pode ser encontrado a partir da estequiometria que, para uma reação 1:1, é dado por

$$c_{\text{HA}}^0 V_{\text{HA}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{eq}}$$

Substituindo-se $c_{\text{HA}}^0 V_{\text{HA}}$ na equação para c_{HA} e rearranjando, temos

$$c_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{NaOH}}} (V_{\text{eq}} - V_{\text{NaOH}})$$

Se K_a não for muito grande, a concentração de equilíbrio do ácido na região de pré-equivalência é aproximadamente igual à concentração analítica (ver Equação 9-27). Isto é,

$$[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{NaOH}}} (V_{\text{eq}} - V_{\text{NaOH}})$$

Com uma dissociação moderada do ácido, a concentração de equilíbrio de A^- em qualquer ponto é aproximadamente o número de milimols de base adicionado dividido pelo volume total da solução.

$$[\text{A}^-] \approx \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{NaOH}}}$$

A concentração de H_3O^+ pode ser encontrada pela constante de equilíbrio como

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_a (V_{\text{eq}} - V_{\text{NaOH}})}{V_{\text{NaOH}}}$$

Multiplicando-se ambos os lados por V_{NaOH} , obtemos,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] V_{\text{NaOH}} = K_a V_{\text{eq}} - K_a V_{\text{NaOH}}$$

(continua)

Um gráfico do lado esquerdo dessa equação *versus* o volume de titulante V_{NaOH} deve produzir uma linha reta com uma inclinação de $-K_a$ e uma intersecção em $K_a V_{\text{eq}}$. Na Figura 14D-5, um gráfico de Gran da titulação de 50,00 mL de ácido fraco ($K_a = 1,0 \times 10^{-5}$) 0,1000 mol L⁻¹ com o NaOH 0,1000 mol L⁻¹ é mostrado juntamente com a equação obtida por quadrados mínimos. Do valor do intercepto 0,0005, calculamos o volume do ponto final de 50,00 mL dividindo-o pelo valor de K_a . Geralmente, pontos nos estágios intermediários da titulação são representados em forma de gráfico e utilizados para se obter os valores da inclinação e do intercepto. O gráfico de Gran pode exibir uma curvatura nos estágios iniciais se o K_a for muito grande, e pode curvar nas proximidades do ponto de equivalência.

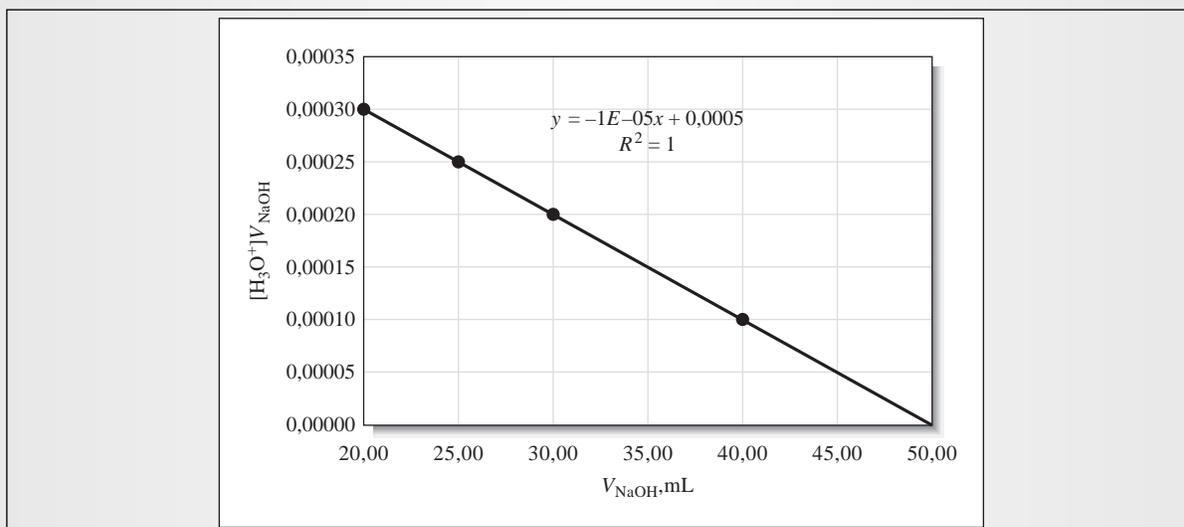


Figura 14D-5 Gráfico de Gran para a titulação de 50,00 mL de ácido fraco 0,1000 mol L⁻¹ ($K_a = 1,0 \times 10^{-5}$) com NaOH 0,1000 mol L⁻¹. A equação obtida por quadrados mínimos para a reta é dada na figura.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use o *site* de busca *Google* para localizar na Web o documento *The Fall of the Proton: Why Acids React with Bases* por Stephen Lower. Esse documento explica o comportamento ácido/base em termos do conceito de energia livre dos prótons. Como uma titulação ácido/base é descrita sob esse ponto de vista? Em uma titulação de ácido forte com uma base forte, qual é o sorvedouro de energia livre? Em uma mistura complexa de sistemas ácido/base fracos, como o soro sanguíneo, o que acontece com os prótons?

XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

Neste capítulo, todos os valores calculados para o pH e o pOH devem ser arredondados para duas casas decimais, salvo instruções em contrário.

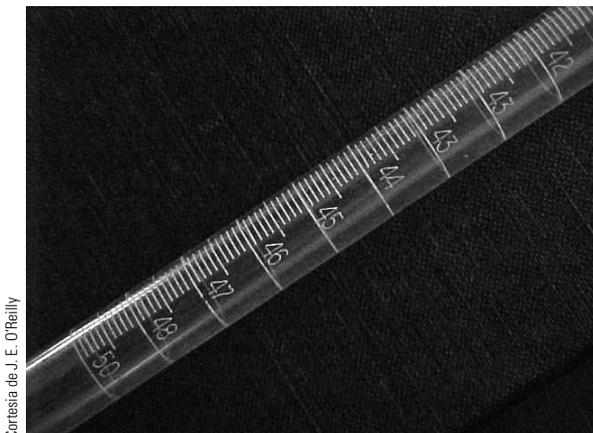
- *14-1. Considerar as curvas de titulação de NaOH 0,10 mol L⁻¹ e NH₃ 0,010 mol L⁻¹ com HCl 0,10 mol L⁻¹.
- (a) Aponte sucintamente as diferenças entre as curvas para as duas titulações.
- (b) Sob que aspecto as duas curvas serão indistinguíveis?
- 14-2. Que fatores afetam a nitidez do ponto final em uma titulação ácido/base?
- *14-3. Por que os indicadores ácido/base exibem sua alteração de cor em uma faixa de 2 unidades de pH?
- 14-4. Quais variáveis podem causar o deslocamento da faixa de pH de um indicador?
- *14-5. Por que os reagentes padrão utilizados nas titulações de neutralização são geralmente ácidos ou bases fortes em vez de ácidos ou bases fracas?
- 14-6. Qual soluto pode fornecer um ponto final mais nítido na titulação com HCl 0,10 mol L⁻¹:
- *(a) o NaOCl 0,10 mol L⁻¹ ou a hidroxilamina 0,10 mol L⁻¹?
- (b) a NH₃ 0,10 mol L⁻¹ ou o fenolato de sódio 0,10 mol L⁻¹?
- *(c) a metilamina 0,10 mol L⁻¹ ou a hidroxilamina 0,10 mol L⁻¹?
- (d) a hidrazina 0,10 mol L⁻¹ ou o NaCN 0,10 mol L⁻¹?
- 14-7. Qual soluto pode fornecer um ponto final mais nítido na titulação com o NaOH 0,10 mol L⁻¹:
- *(a) o ácido nitroso 0,10 mol L⁻¹ ou o ácido iódico 0,10 mol L⁻¹?
- (b) o cloridrato de anilina 0,10 mol L⁻¹ (C₆H₅NH₃Cl) ou o ácido benzóico 0,10 mol L⁻¹?
- *(c) o ácido hipocloroso 0,10 mol L⁻¹ ou o ácido pirúvico 0,10 mol L⁻¹?
- (d) o ácido salicílico 0,10 mol L⁻¹ ou o ácido acético 0,10 mol L⁻¹?
- 14-8. Antes de os eletrodos de vidro e o pHmetro tornarem-se tão amplamente utilizados, o pH era frequentemente determinado pela medida de concentração das formas ácida e básica de um indicador colorimetricamente. Se o azul de bromotimol for introduzido em uma solução e a razão da concentração das formas ácida e básica for igual a 1,43, qual é o pH da solução?
- *14-9. O procedimento descrito no Problema 14-8 foi utilizado para determinar o pH com o alaranjado de metila como indicador. A razão de concentração das formas ácida e básica do indicador era de 1,64. Calcular o pH da solução.
- 14-10. Os valores para K_w a 0 °C, 50 °C, e 100 °C são $1,14 \times 10^{-15}$; $5,47 \times 10^{-14}$; e $4,9 \times 10^{-13}$, respectivamente. Calcular o pH para uma solução neutra em cada uma dessas temperaturas.
- 14-11. Usando os dados do Problema 14-10, calcular pK_w a:
- *(a) 0 °C.
- (b) 50 °C.
- (c) 100 °C.
- 14-12. Utilizando os dados do Problema 14-10, calcular o pH de uma solução de NaOH $1,00 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ a:
- *(a) 0 °C.
- (b) 50 °C.
- (c) 100 °C.
- *14-13. Qual é o pH de uma solução aquosa de HCl 14,0% em peso e que tem uma densidade de 1,054 g/mL?
- 14-14. Calcular o pH de uma solução de NaOH 9,00% (m/m) e cuja densidade é de 1,098 g/mL.
- *14-15. Qual é o pH de uma solução de NaOH $2,00 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹? (Sugestão: em uma solução diluída, você deve considerar a contribuição da água na concentração do íon hidróxido).
- 14-16. Qual é o pH de uma solução de HCl $2,00 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹?
- 14-17. Qual é o pH resultante da solução quando 0,102 g de Mg(OH)₂ é misturado com
- (a) 75,00 mL de HCl 0,0600 mol L⁻¹?
- (b) 15,00 mL de HCl 0,0600 mol L⁻¹?
- (c) 30,00 mL de HCl 0,0600 mol L⁻¹?
- (d) 30,00 mL de MgCl₂ 0,0600 mol L⁻¹?
- *14-18. Calcular o pH resultante da solução quando 20,0 mL de HCl 0,2000 mol L⁻¹ é misturado com 25,0 mL de
- (a) água destilada.
- (b) AgNO₃ 0,132 mol L⁻¹.
- (c) NaOH 0,132 mol L⁻¹.
- (d) NH₃ 0,132 mol L⁻¹.
- (e) NaOH 0,232 mol L⁻¹.
- *14-19. Calcular a concentração de íon hidrônio e o pH de uma solução de HCl 0,0500 mol L⁻¹

- (a) desprezando as correções pela atividade.
(b) usando os coeficientes de atividade.
- 14-20.** Calcular a concentração do íon hidróxido e o pH a $0,0167 \text{ mol L}^{-1}$ de uma solução de Ba(OH)_2
- (a) desprezando as correções pela atividade.
(b) usando os coeficientes de atividade.
- *14-21.** Calcular o pH de uma solução de HOCl
- (a) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
(b) $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
(c) $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-22.** Calcular o pH de uma solução de NaOCl
- (a) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
(b) $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
(c) $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- *14-23.** Calcular o pH de uma solução de amônia
- (a) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
(b) $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
(c) $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-24.** Calcular o pH de uma solução de NH_4Cl
- (a) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
(b) $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
(c) $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- *14-25.** Calcular o pH de uma solução na qual a concentração de piperidina é
- (a) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
(b) $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
(c) $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-26.** Calcular o pH de uma solução de ácido iódico
- (a) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
(b) $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
(c) $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- *14-27.** Calcular o pH de uma solução preparada
- (a) dissolvendo-se 43,0 g de ácido láctico em água e diluindo-se para 500 mL.
(b) diluindo-se 25,0 mL da solução em (a) para 250 mL.
(c) diluindo-se 10,0 mL da solução em (b) para 1,00 L.
- 14-28.** Calcular o pH de uma solução preparada
- (a) dissolvendo-se 1,05 g de ácido pícrico ($\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ (229,11 g/mol), em 100 mL de água.
(b) diluindo-se 10,0 mL da solução em (a) para 100 mL.
(c) diluindo-se 10,0 mL da solução em (b) para 1 L.
- *14-29.** Calcular o pH de uma solução que resulta quando 20,0 mL de ácido fórmico $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ são
- (a) diluídos a 45,0 mL com água destilada.
(b) misturados com 25,0 mL de solução de $\text{NaOH } 0,160 \text{ mol L}^{-1}$.
- (c) misturados com 25,0 mL de solução de $\text{NaOH } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$.
(d) misturados com 25,0 mL de solução de formiato de sódio $0,200 \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-30.** Calcular o pH da solução que resulta quando 40,0 mL de NH_3 $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ são
- (a) diluídos a 20,0 mL com água destilada.
(b) misturados com 20,0 mL de solução de $\text{HCl } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$.
(c) misturados com 20,0 mL de solução de $\text{HCl } 0,250 \text{ mol L}^{-1}$.
(d) misturados com 20,0 mL de solução de $\text{NH}_4\text{Cl } 0,200 \text{ mol L}^{-1}$.
(e) misturados com 20,0 mL de solução de $\text{HCl } 0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-31.** Uma solução contém $\text{NH}_4\text{Cl } 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_3 $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular a concentração de OH^- e o seu pH
- (a) desprezando as correções pela atividade.
(b) considerando os coeficientes de atividade.
- *14-32.** Qual é o pH de uma solução que
- (a) foi preparada pela dissolução de 9,20 g de ácido láctico (90,08 g/mol) e 11,15 g de lactato de sódio (112,06 g/mol) em água destilada e diluindo-se a 1,00 L.
(b) contém ácido acético $0,0550 \text{ mol L}^{-1}$ e acetato de sódio $0,0110 \text{ mol L}^{-1}$?
(c) foi preparada pela dissolução de 3,00 g de ácido salicílico $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ (138,12 g/mol) em 50,0 mL de $\text{NaOH } 0,1130 \text{ mol L}^{-1}$ e diluída 500,0 mL?
(d) contém ácido pícrico $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ e picrato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$?
- 14-33.** Qual é o pH de uma solução que
- (a) foi preparada pela dissolução de 3,30 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em água, adicionando-se 125,0 mL de $\text{NaOH } 0,1011 \text{ mol L}^{-1}$ e diluindo-se a 500,0 mL?
(b) contém piperidina $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ e seu cloreto $0,080 \text{ mol L}^{-1}$?
(c) contém etilamina $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e seu cloreto $0,167 \text{ mol L}^{-1}$?
(d) foi preparada pela dissolução de 2,32 g de anilina (93,13 g/mol) em 100,0 mL de $\text{HCl } 0,0200 \text{ mol L}^{-1}$ e diluído a 250,0 mL?
- 14-34.** Calcular a variação no pH que ocorre em cada uma das soluções listadas a seguir como resultado de uma diluição de dez vezes com água. Arredonde os valores de pH calculados para três algarismos significativos.

- *(a) H_2O .
 (b) HCl $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.
 *(c) NaOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.
 (d) CH_3COOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.
 *(e) CH_3COONa $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.
 (f) CH_3COOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COONa $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.
 *(g) CH_3COOH $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COONa $0,500 \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-35.** Calcular a variação no pH que ocorre quando $1,00 \text{ mmol}$ de ácido forte é adicionado em 100 mL das soluções listadas no Problema 14-34.
- 14-36.** Calcular a variação no pH que ocorre quando $1,00 \text{ mmol}$ de base forte é adicionado em 100 mL das soluções listadas no Problema 14-34. Calcular os valores com três casas decimais.
- 14-37.** Calcular a variação de pH, com três casas decimais, que ocorre quando $0,50 \text{ mmol}$ de ácido forte é adicionado a 100 mL de
- (a) ácido láctico $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$ + lactato de sódio $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$
- *(b) ácido láctico $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$ + lactato de sódio $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$
- (c) ácido láctico $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ + lactato de sódio $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.
- ***14-38.** Uma alíquota de $50,00 \text{ mL}$ de NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ foi titulada com o HCl $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular o pH da solução após a adição de $0,00$; $10,00$; $25,00$; $40,00$; $45,00$; $49,00$; $50,00$; $51,00$; $55,00$; e $60,00 \text{ mL}$ de ácido e elaborar uma curva de titulação a partir desses dados.
- ***14-39.** Em uma titulação de $50,00 \text{ mL}$ de ácido fórmico $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ com KOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, o erro de titulação deve ser menor que $0,05 \text{ mL}$. Que indicador pode ser selecionado para se atingir essa meta?
- 14-40.** Em uma titulação de $50,00 \text{ mL}$ de etilamina $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com HClO_4 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, o erro de titulação deve ser menor que $0,05 \text{ mL}$. Que indicador pode ser escolhido para se atingir essa meta?
- 14-41.** Calcular o pH após a adição de $0,00$; $5,00$; $15,00$; $25,00$; $40,00$; $45,00$; $49,00$; $50,00$; $51,00$; $55,00$; e $60,00 \text{ mL}$ de NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ na titulação de $50,00 \text{ mL}$ de:
- *(a) HNO_2 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 (b) ácido láctico $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 *(c) cloreto de piridina $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-42.** Calcular o pH após a adição de $0,00$; $5,00$; $15,00$; $25,00$; $40,00$; $45,00$; $49,00$; $50,00$; $51,00$; $55,00$; e $60,00 \text{ mL}$ de HCl $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ na titulação de $50,00 \text{ mL}$ de:
- *(a) amônia $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 (b) hidrazina $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 (c) cianeto de sódio $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
- 14-43.** Calcular o pH após a adição de $0,00$; $5,00$; $15,00$; $25,00$; $40,00$; $49,00$; $50,00$; $51,00$; $55,00$; e $60,00 \text{ mL}$ de reagente na titulação de $50,00 \text{ mL}$ de:
- *(a) cloreto de anilina $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 (b) ácido cloroacético $0,01000 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 *(c) ácido hipocloroso $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 (d) hidroxilamina $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com HCl $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.
 Construa as curvas de titulação com os dados.
- 14-44.** Calcular α_0 e α_1 para
- *(a) as espécies do ácido acético em uma solução com um pH igual a $5,320$.
 (b) as espécies de ácido pícrico em uma solução com um pH igual a $1,250$.
 *(c) as espécies de ácido hipocloroso em uma solução com um pH igual a $7,000$.
 (d) as espécies ácidas de hidroxilamina em uma solução com pH igual a $5,120$.
 *(e) as espécies de piperidina em uma solução com pH igual a $10,080$.
- ***14-45.** Calcular a concentração de equilíbrio de HCOOH não dissociado em uma solução de ácido fórmico com uma concentração analítica de $0,0850 \text{ mol L}^{-1}$ e com um pH de $3,200$.
- 14-46.** Calcular a concentração de equilíbrio de metilamônia em uma solução de CH_3NH_2 com uma concentração analítica de $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ e com um pH de $11,471$.
- 14-47.** Complete com os dados que faltam na tabela a seguir.

Ácido	Concentração					
	Molar					
	Analítica, c_T					
($c_T = c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}$)	pH	[HA]	[A ⁻]	α_0	α_1	
*Lático	0,120	—	—	—	0,640	—
Iódico	0,200	—	—	—	—	0,765
Butanóico	—	5,00	0,644	—	—	—
Hipocloroso	0,280	7,00	—	—	—	—
Nitroso	—	—	—	0,105	0,413	0,587
Cianeto de hidrogênio	—	—	0,145	0,221	—	—
*Sulfâmico	0,250	1,20	—	—	—	—

14-48. Problema desafiador. Esta foto mostra uma bureta que apresenta pelo menos dois defeitos na escala que foram originados durante a sua fabricação.



Cortesia de J. E. O'Reilly

Bureta erroneamente graduada.

Responda às seguintes perguntas a respeito da bureta, sua origem e seu uso.

- Sob quais condições a bureta pode ser utilizada?
- Pressupondo-se que o usuário não note o defeito na bureta, que tipo de erro poderia ocorrer se o nível do líquido estiver entre a segunda marca de 43 mL e a marca de 48 mL?
- Supondo que a leitura inicial na titulação seja 0,00 mL (muito improvavelmente), calcule o erro relativo no volume se a leitura final for 43,00 mL

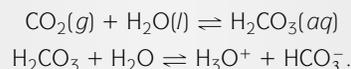
(marca superior). Qual é o erro relativo se a mesma leitura for feita na marca inferior? Realize o mesmo cálculo para uma leitura final realizada na marca de 48,00 mL. O que esses cálculos mostram com relação ao tipo de erro causado pelo defeito na bureta?

- Especule sobre a época em que essa bureta foi construída. Como você imagina que as marcas foram feitas na bureta? Seria provável que o mesmo defeito aparecesse nas buretas feitas atualmente? Explique sua resposta.
- Presume-se que os instrumentos químicos eletrônicos modernos, como pHmetros, balanças, tituladores e espectrofotômetros, estejam livres de defeitos análogos aos mostrados na foto. Comente sobre a correção dessa suposição.
- As buretas nos tituladores automáticos contêm um motor conectado a um pistão tipo parafuso que libera o titulante do mesmo modo que as seringas hipodérmicas liberam os líquidos. A distância deslocada pelo pistão é proporcional ao volume de líquido liberado. Que tipo de defeitos de fabricação pode conduzir a uma inexatidão ou imprecisão no volume de líquido liberado por esses aparelhos?
- Que providências você deve tomar para evitar erros de medida ao utilizar instrumentos químicos modernos?

CAPÍTULO 15

Curvas de Titulação para Sistemas Ácido/Base Complexos

Ácidos e bases polifuncionais desempenham um papel importante em muitos sistemas químicos e biológicos. O corpo humano contém um sistema complexo de tampões no interior das células e nos fluidos corporais, como o sangue. O pH do sangue humano está dentro da faixa de 7,35 a 7,45, principalmente devido ao sistema tampão ácido carbônico/bicarbonato.



Este capítulo descreve os sistemas ácido/base polifuncionais, incluindo as soluções tampão. Os cálculos de pH e curvas de titulação também são descritos.

Neste capítulo, descrevemos os métodos de cálculo das curvas de titulação para sistemas ácido/base complexos. Para o propósito desta discussão, os sistemas complexos são definidos como soluções constituídas de (1) dois ácidos ou duas bases de forças diferentes, (2) um ácido ou uma base que tem dois ou mais grupos funcionais ácidos ou básicos, ou (3) uma substância anfiprótica, que é capaz de agir como um ácido ou como uma base. Equações para mais de um equilíbrio são requeridas para se descrever as características de qualquer um desses sistemas.

15A MISTURAS DE ÁCIDOS FORTES E FRACOS OU BASES FORTES E FRACAS

É possível determinar-se cada um dos componentes de uma mistura contendo um ácido forte e um fraco (ou uma base forte e uma fraca) contanto que as concentrações dos dois sejam da mesma ordem de grandeza e que a constante de dissociação do ácido fraco ou da base seja algo menor que 10^{-4} . Para demonstrar que essa afirmação é verdadeira, vamos mostrar como uma curva de titulação pode ser construída para uma solução que contém concentrações aproximadamente iguais de HCl e HA, em que HA é um ácido fraco com uma constante de dissociação de 10^{-4} .

EXEMPLO 15-1

Calcular o pH de uma mistura de ácido clorídrico $0,1200 \text{ mol L}^{-1}$ com o ácido fraco HA $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$ ($K_a = 1,00 \times 10^{-4}$) durante sua titulação com KOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule os resultados para a adição dos seguintes volumes de base: (a) $0,00 \text{ mL}$ e (b) $5,00 \text{ mL}$.

(a) Adição de 0,00 mL de KOH

A concentração molar do íon hidrônio nessa mistura é igual à concentração do HCl mais a concentração do íon hidrônio que resulta da dissociação do HA e da H_2O . Na presença dos dois ácidos, porém, podemos ter a certeza de que a concentração do íon hidrônio proveniente da dissociação da água é muito pequena. Devemos, portanto, levar em consideração somente as duas outras fontes dos prótons. Assim, podemos escrever

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{A}^-] = 0,1200 + [\text{A}^-]$$

Observe que $[\text{A}^-]$ é igual à concentração dos íons hidrônio da dissociação do HA.

Agora supomos que a presença de ácido forte reprima tanto a dissociação de HA que $[\text{A}^-] \ll 0,1200 \text{ mol L}^{-1}$; então

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,1200 \text{ mol L}^{-1}, \text{ e o pH é } 0,92$$

Para checar essa suposição, o valor provisório para $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é substituído na expressão da constante de dissociação para HA. Quando esta expressão é rearranjada, obtemos

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,00 \times 10^{-4}}{0,1200} = 8,33 \times 10^{-4}$$

Essa expressão pode ser rearranjada para

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-]/(8,33 \times 10^{-4})$$

Da concentração do ácido fraco, podemos escrever a expressão de balanço de massa

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 0,0800 \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo-se o valor de $[\text{HA}]$ da equação anterior, temos

$$\begin{aligned} [\text{A}^-]/(8,33 \times 10^{-4}) + [\text{A}^-] &\approx (1,20 \times 10^3)[\text{A}^-] = 0,0800 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{A}^-] &= 6,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Vemos que $[\text{A}^-]$ é de fato, como foi pressuposto, muito menor que $0,1200 \text{ mol L}^{-1}$.

(b) Após a Adição de 5,00 mL de Base

$$c_{\text{HCl}} = \frac{25,00 \times 0,1200 - 5,00 \times 0,1000}{25,00 + 5,00} = 0,0833 \text{ mol L}^{-1}$$

e podemos escrever

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0,0833 + [\text{A}^-] \approx 0,0833 \text{ mol L}^{-1} \\ \text{pH} &= 1,08 \end{aligned}$$

Para determinar se nossa suposição é ainda válida, calculamos $[A^-]$ como fizemos na parte (a). Sabemos que a concentração de HA é agora $0,0800 \times 25,00/30,00 = 0,0667$, e encontramos

$$[A^-] = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

que ainda é muito menor que 0,0833.

O Exemplo 15-1 demonstra que o ácido clorídrico reprime a dissociação do ácido fraco nos estágios iniciais da titulação em tal extensão que podemos presumir que $[A^-] \ll c_{\text{HCl}}$ e $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}}$. Em outras palavras, a concentração do íon hidrônio é simplesmente a concentração molar do ácido forte.

As aproximações empregadas no Exemplo 15-1 podem ser aplicadas até que a maior parte do ácido clorídrico tenha sido neutralizada pelo titulante. Então, a curva nessa região é *idêntica à curva de titulação para uma solução 0,1200 mol L⁻¹ contendo somente um ácido forte*.

Como mostrado no Exemplo 15-2, a presença de HA deve ser considerada à medida que nos aproximamos do primeiro ponto final da titulação.

EXEMPLO 15-2

Calcular o pH da solução resultante quando 29,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹ são adicionados a 25,00 mL da solução descrita no Exemplo 15-1.

Então,

$$c_{\text{HCl}} = \frac{25,00 \times 0,1200 - 29,00 \times 0,1000}{54,00} = 1,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{HA}} = \frac{25,00 \times 0,0800}{54,00} = 3,70 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Um resultado provisório baseado (como no exemplo anterior) na suposição de que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,85 \times 10^{-3}$ produz um valor de $1,90 \times 10^{-3}$ para $[A^-]$. Claramente, $[A^-]$ não é muito menor do que $[\text{H}_3\text{O}^+]$, e devemos escrever

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} + [A^-] = 1,85 \times 10^{-3} + [A^-] \quad (15-1)$$

Além disso, por considerações de balanço de massa, sabemos que

$$[\text{HA}] + [A^-] = c_{\text{HA}} = 3,70 \times 10^{-2} \quad (15-2)$$

Rearranjamos a expressão da constante de dissociação do ácido HA para obtermos

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][A^-]}{1,00 \times 10^{-4}}$$

A substituição dessa expressão na Equação 15-2 produz

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][A^-]}{1,00 \times 10^{-4}} + [A^-] = 3,70 \times 10^{-2}$$

$$[A^-] = \frac{3,70 \times 10^{-6}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + 1,00 \times 10^{-4}}$$

(continua)

Substituindo $[A^-]$ e c_{HCl} na Equação 15-1 resulta

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,85 \times 10^{-3} + \frac{3,70 \times 10^{-6}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + 1,00 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (1,00 \times 10^{-4}) [\text{H}_3\text{O}^+] = (1,85 \times 10^{-3}) [\text{H}_3\text{O}^+] + 1,85 \times 10^{-7} + 3,7 \times 10^{-6}$$

Reunindo os termos, temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (1,75 \times 10^{-3}) [\text{H}_3\text{O}^+] - 3,885 \times 10^{-6} = 0$$

Resolvendo a equação quadrática, obtemos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2,52$$

Observe que as contribuições do HCl ($1,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do HA ($3,03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) para a concentração do íon hidrônio são comparáveis.

Quando a quantidade de base adicionada é equivalente à quantidade de ácido clorídrico originalmente presente, a solução é idêntica em todos os aspectos àquela preparada pela dissolução de quantidades apropriadas de ácido fraco e de cloreto de sódio em um volume de água adequado. No entanto, o cloreto de sódio não afeta o pH (desprezando-se a influência no aumento da força iônica); assim, o restante da curva de titulação é idêntico àquela de uma solução diluída de HA.

A forma da curva para a mistura de ácido fraco e forte, e conseqüentemente as informações obtidas dela, depende em larga escala da força do ácido fraco. A Figura 15-1 descreve as variações de pH que ocorrem durante a titulação de misturas de ácido clorídrico com vários ácidos fracos.

► A composição de uma mistura de um ácido forte com um ácido fraco pode ser determinada por meio de titulação com indicadores adequados se o ácido fraco tiver uma constante de dissociação entre 10^{-4} e 10^{-8} e a concentração dos dois ácidos forem da mesma ordem de grandeza.

Note que o aumento do pH no primeiro ponto de equivalência é pequeno ou essencialmente não existente quando o ácido fraco tem uma constante de dissociação relativamente grande (curvas A e B). Para as titulações como essas, apenas o número total de milimols do ácido fraco e forte pode ser determinado precisamente. Por outro lado, quando o ácido fraco possui uma constante de dissociação muito pequena, apenas o teor do ácido forte pode ser determinado. Para os ácidos fracos

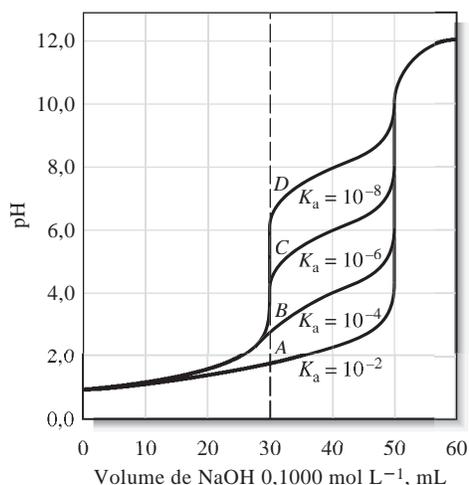


Figura 15-1 Curvas para a titulação de misturas de ácidos fracos/fortes com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Cada titulação é de $25,00 \text{ mL}$ de uma solução de HCl $0,1200 \text{ mol L}^{-1}$ contendo HA $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$.