

de força intermediária ( $K_a$  algo menor que  $10^{-4}$ , porém maior que  $10^{-8}$ ), normalmente se observam dois pontos finais úteis.

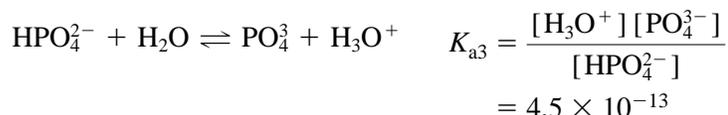
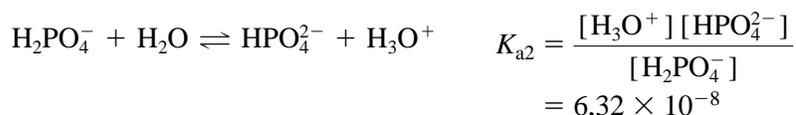
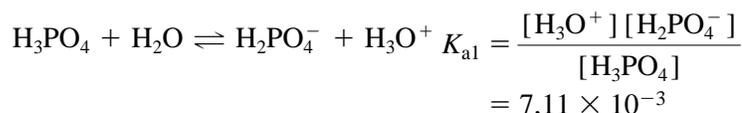
A determinação da quantidade de cada componente em uma mistura de bases forte e fraca é também possível, sujeita aos obstáculos já descritos para o sistema ácido forte/ácido fraco. Os cálculos da curva para essa titulação são análogos àqueles para uma mistura de ácidos.

## 15B ÁCIDOS E BASES POLIFUNCIONAIS

Muitas espécies com dois ou mais grupos funcionais ácidos ou básicos são encontradas em química analítica. Geralmente, os dois grupos diferem na sua força e, como consequência, exibem dois ou mais pontos finais na titulação de neutralização.

### 15B-1 O Sistema Ácido Fosfórico

O ácido fosfórico é um ácido polifuncional típico. Em solução aquosa, sofre as três reações de dissociação seguintes:



Para esse ácido, como para outros ácidos polipróticos  $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ .

Quando *adicionamos* dois equilíbrios sequenciais, *multiplicamos* as duas constantes de equilíbrio para obter a constante de equilíbrio para a reação global resultante. Assim, para os dois primeiros equilíbrios de dissociação para  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , escrevemos

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,11 \times 10^{-3} \times 6,32 \times 10^{-8} = 4,49 \times 10^{-10}$$

Similarmente, para a reação



podemos escrever

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,11 \times 10^{-3} \times 6,32 \times 10^{-8} \times 4,5 \times 10^{-13} = 2,0 \times 10^{-22}$$

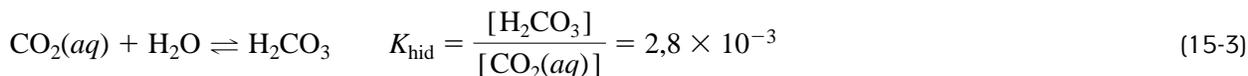
◀ Ao longo do restante deste capítulo, empregamos  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  para representar a primeira e a segunda constantes de dissociação do ácido e  $K_{b1}$  e  $K_{b2}$  para as constantes sucessivas da base.

◀ Geralmente,  $K_{a1} > K_{a2}$  difere por um fator de  $10^4$  a  $10^5$  em virtude de forças eletrostáticas. Isto é, a primeira dissociação envolve a separação de um hidrônio com uma única carga positiva de um ânion também com uma única carga. Na segunda etapa, o íon hidrônio é separado de um ânion duplamente carregado, um processo que requer consideravelmente mais energia.

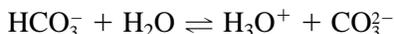
◀ Uma segunda razão do porquê de  $K_{a1} > K_{a2}$  é estatística. Na primeira etapa, um próton pode ser removido de dois locais; na segunda, apenas um pode ser removido. Assim, a primeira dissociação é duas vezes mais provável de acontecer que a segunda.

## 15B-2 O Sistema Dióxido de Carbono/Ácido Carbônico

Quando o dióxido de carbono está dissolvido em água, um sistema ácido dibásico é formado pelas seguintes reações:

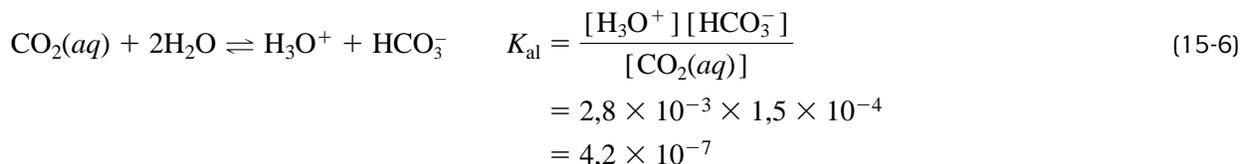


$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1,5 \times 10^{-4} \quad (15-4)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \times 10^{-11} \quad (15-5)$$

As primeiras reações descrevem a hidratação do  $\text{CO}_2$  aquoso para formar o ácido carbônico. Observe que a grandeza de  $K_{\text{hid}}$  indica que a concentração de  $\text{CO}_2(aq)$  é muito maior que a concentração de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (isto é,  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  é apenas 0,3% da concentração de  $\text{CO}_2(aq)$ ). Assim, um modo mais útil de se discutir a acidez de soluções de dióxido de carbono consiste em combinar as Equações 15-3 e 15-4 para fornecer



## EXEMPLO 15-3

Calcular o pH de uma solução de  $\text{CO}_2$   $0,02500 \text{ mol L}^{-1}$ . Das considerações do balanço de massa,

$$c_{\text{CO}_2} = 0,02500 = [\text{CO}_2(aq)] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

A pequena grandeza de  $K_{\text{hid}}$ ,  $K_1$  e  $K_2$  (ver Equações 15-3, 15-4 e 15-5) sugere que

$$([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]) \ll [\text{CO}_2(aq)]$$

e podemos escrever

$$[\text{CO}_2(aq)] \approx c_{\text{CO}_2} = 0,02500 \text{ mol L}^{-1}$$

Das considerações de balanço de cargas,

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

Então pressupomos

$$2([\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]) \ll [\text{HCO}_3^-]$$

Assim,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

Substituindo-se essas aproximações na Equação 15-6, temos

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,02500} = K_{a1} = 4,2 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{0,02500 \times 4,2 \times 10^{-7}} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1,02 \times 10^{-4}) = 3,99$$

Os valores calculados para  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  e  $[\text{OH}^-]$  indicam que as suposições são válidas.

O pH de sistemas polifuncionais, como o ácido fosfórico ou carbonato de sódio, pode ser calculado rigorosamente pelo uso da abordagem sistemática de problemas de multiequilíbrios descrita no Capítulo 11. Entretanto, a solução de várias equações simultâneas que estão envolvidas é difícil e consome muito tempo. Felizmente, as suposições que permitem realizar simplificações podem ser empregadas quando as constantes de equilíbrio sucessivas para o ácido (ou base) diferem por um fator de cerca de  $10^3$  (ou mais). Com uma exceção, essas suposições tornam possível o cálculo dos dados de pH para as curvas de titulação por meio das técnicas que foram discutidas nos capítulos anteriores.

◀ **DESAFIO:** Escreva um número suficiente de equações para tornar possível o cálculo de todas as espécies em uma solução de concentrações analíticas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$  conhecidas.

## SOLUÇÕES TAMPÃO ENVOLVENDO ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

15C

Dois sistemas tampão podem ser preparados a partir de um ácido fraco dibásico e seu sal. O primeiro consiste no ácido livre  $\text{H}_2\text{A}$  e na sua base conjugada  $\text{NaHA}$ , e o segundo faz uso do ácido  $\text{NaHA}$  e da sua base conjugada  $\text{Na}_2\text{A}$ . O pH do último sistema é maior que o do primeiro porque a constante de dissociação para  $\text{HA}^-$  é sempre menor que para  $\text{H}_2\text{A}$ .

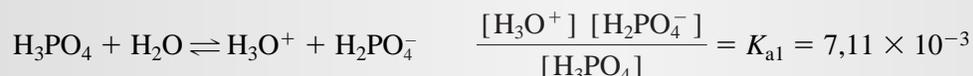
Equações independentes e em número suficiente são prontamente escritas para permitir uma avaliação rigorosa da concentração do íon hidrônio nesses sistemas. Ordinariamente, entretanto, é possível introduzir-se a simplificação de que apenas um dos equilíbrios é importante na determinação da concentração do íon hidrônio da solução. Assim, para um tampão preparado a partir de  $\text{H}_2\text{A}$  e  $\text{NaHA}$ , a dissociação de  $\text{HA}^-$  para produzir  $\text{A}^{2-}$  é desprezada, e o cálculo é baseado apenas na primeira dissociação. Com essa simplificação, a concentração do íon hidrônio é calculada por meio do método descrito na Seção 9C-1 para uma solução tampão simples. Como mostrado no Exemplo 15-4, é fácil verificar a validade das suposições, calculando-se uma concentração aproximada de  $\text{A}^{2-}$  e comparando-se esse valor com a concentração de  $\text{H}_2\text{A}$  e  $\text{HA}^-$ .

### EXEMPLO 15-4

Calcular a concentração do íon hidrônio em uma solução tampão de ácido fosfórico  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$  e diidrogênio fosfato de potássio  $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ .

(continua)

O equilíbrio principal nessa solução é a dissociação do  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



Presumimos que a dissociação de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  seja desprezível; isto é,  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  e  $[\text{PO}_4^{3-}] \ll [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  e  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ . Então,

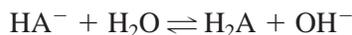
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{PO}_4] &\approx c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2,00 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &\approx c_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 1,50 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{7,11 \times 10^{-3} \times 2,00}{1,50} = 9,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Agora usamos a expressão da constante de equilíbrio para  $K_{a2}$  para mostrar que  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  pode ser desprezado

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= \frac{9,48 \times 10^{-3}[\text{HPO}_4^{2-}]}{1,50} = K_{a2} = 6,34 \times 10^{-8} \\ [\text{HPO}_4^{2-}] &= 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

e nossas suposições são válidas. Observe que  $[\text{PO}_4^{3-}]$  é menor até mesmo que  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ .

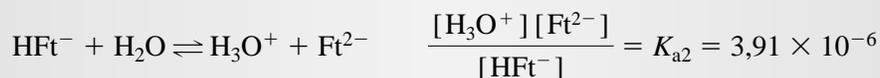
Para um tampão preparado a partir de  $\text{NaHA}$  e  $\text{Na}_2\text{A}$ , a segunda dissociação, de forma geral, predominará, e o equilíbrio



é desconsiderado. A concentração do  $\text{H}_2\text{A}$  é desprezível quando comparada com a de  $\text{A}^-$  ou  $\text{A}^{2-}$ . O íon hidrônio pode ser calculado a partir da segunda constante de dissociação, novamente empregando-se as técnicas para uma solução tampão convencional. Para testar a suposição, comparamos uma concentração estimada de  $\text{H}_2\text{A}$  com as concentrações de  $\text{HA}^-$  e  $\text{A}^{2-}$ , como no Exemplo 15-5.

### EXEMPLO 15-5

Calcular a concentração do íon hidrônio em um tampão de ftalato ácido de potássio ( $\text{KFt}$ )  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  e ftalato de potássio  $0,150 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{K}_2\text{Ft}$ ).



Pressupondo que a concentração de  $\text{H}_2\text{Ft}$  nessa solução seja desprezível,

$$\begin{aligned} [\text{HFt}^-] &\approx c_{\text{KHP}} \approx 0,0500 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{Ft}^{2-}] &\approx c_{\text{K}_2\text{P}} = 0,150 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{3,91 \times 10^{-6} \times 0,0500}{0,150} = 1,30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Para checar a primeira suposição, um valor aproximado para  $[H_2Ft]$  é calculado pela substituição dos valores numéricos para  $[H_3O^+]$  e  $[HFt^-]$  na expressão para  $K_{a1}$ :

$$\frac{(1,30 \times 10^{-6})(0,0500)}{[H_2Ft]} = K_{a1} = 1,12 \times 10^{-3}$$

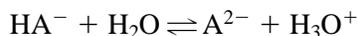
$$[H_2Ft] = 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Esse resultado justifica a suposição de que  $[H_2Ft] \ll [HFt^-]$  e  $[Ft^{2-}]$ , isto é, que a reação do  $HFt^-$  atuando como uma base pode ser desprezada.

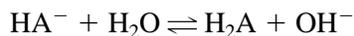
Em todas, menos em algumas poucas ocasiões, a suposição de um equilíbrio principal simples, como nos Exemplos 15-4 e 15-5, fornece uma estimativa satisfatória do pH de misturas tampão derivadas de ácidos polibásicos. Entretanto, erros apreciáveis ocorrem quando a concentração do ácido ou do seu sal é muito baixa ou quando as duas constantes de dissociação são numericamente próximas uma da outra. Então, um cálculo mais trabalhoso e rigoroso faz-se necessário.

## 15D CÁLCULOS DE pH DE SOLUÇÕES DE NaHA

Até o momento, não consideramos como calcular o pH das soluções de sais que têm as duas propriedades ácida e básica – isto é, os sais que são *anfipróticos*. Esses sais são formados durante a titulação de neutralização de ácidos polifuncionais ácidos e básicos. Por exemplo, quando 1 mol de NaOH for adicionado a uma solução que contém 1 mol de ácido  $H_2A$ , é formado 1 mol de NaHA. O pH dessa solução é determinado por dois equilíbrios estabelecidos entre  $HA^-$  e a água:



e



Uma dessas reações produz íons hidrônio e a outra, íons hidróxido. Uma solução de NaHA será ácida ou básica dependendo da grandeza relativa das constantes de equilíbrio para esses processos:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (15-8)$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \quad (15-9)$$

em que  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  são constantes de dissociação do ácido  $H_2A$  e  $K_{b2}$  é a constante de dissociação *básica* para  $HA^-$ . Se  $K_{b2}$  for maior que  $K_{a2}$ , a solução será alcalina, de outro modo será ácida.

Para derivar uma expressão para a concentração do íon hidrônio de uma solução de  $HA^-$ , empregamos a abordagem sistemática descrita na Seção 11A. Escrevemos primeiro a equação de balanço de massa. Isto é,

$$c_{NaHA} = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \quad (15-10)$$

A equação de balanço de cargas é:

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

Uma vez que a concentração de íons sódio é igual à concentração molar analítica do sal, a última equação pode ser reescrita como

$$c_{\text{NaHA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (15-11)$$

Agora temos quatro equações algébricas (Equações 15-10 e 15-11 e as duas expressões das constantes de dissociação para  $\text{H}_2\text{A}$ ) e necessitamos de uma expressão adicional para resolver as cinco incógnitas. A constante de produto iônico da água serve ao propósito:

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

O cálculo rigoroso da concentração do íon hidrônio com o uso dessas cinco equações é difícil. Entretanto, uma aproximação razoável, aplicável à maior parte das soluções de sais ácidos, pode ser obtida como segue.

Primeiro subtraímos a equação de balanço de massas da equação de balanço de cargas.

$$\begin{aligned} c_{\text{NaHA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] && \text{balanço de cargas} \\ c_{\text{NaHA}} &= [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] && \text{balanço de massa} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}] && \end{aligned} \quad (15-12)$$

Então rearranjamos a expressão da constante de dissociação do ácido do  $\text{H}_2\text{A}$  para obter

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

e para  $\text{HA}^-$  para dar

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2} [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Substituindo-se essas expressões e a expressão para  $K_w$  na Equação 15-12, temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2} [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

Multiplicando por  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , resulta

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

Combinamos as condições para obter

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left( \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}} + 1 \right) = K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w$$

Finalmente, essa equação é rearranjada para

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-]/K_{a1}}} \quad (15-13)$$

Sob muitas circunstâncias, podemos realizar a aproximação que

$$[\text{HA}^-] \approx c_{\text{NaHA}} \quad (15-14)$$

Introduzindo-se essa relação na Equação 15-13, temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{\text{NaHA}} + K_w}{1 + c_{\text{NaHA}}/K_{a1}}} \quad (15-15)$$

A aproximação mostra como a Equação 15-14 requer que  $[\text{HA}^-]$  seja muito maior que qualquer outra concentração de equilíbrio nas Equações 15-10 e 15-11. Essa suposição não é válida para as soluções muito diluídas de NaHA ou quando  $K_{a2}$  ou  $K_w/K_{a1}$  é relativamente grande.

Freqüentemente, a razão  $c_{\text{NaHA}}/K_{a1}$  é muito maior que a unidade no denominador da Equação 15-15, e  $K_{a2}c_{\text{NaHA}}$  é consideravelmente maior que  $K_w$  no numerador. Com essas considerações, a equação pode ser simplificada para

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (15-16) \quad \blacktriangleleft \text{Sempre checar as suposições que são inerentes à Equação 15-16.}$$

Observe que a Equação 15-16 não contém  $c_{\text{NaHA}}$ , implicando que o pH das soluções desse tipo permanece constante em uma faixa considerável de concentrações do soluto.

#### EXEMPLO 15-6

Calcular a concentração de íons hidrônio de uma solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

As constantes de dissociação pertinentes são  $K_{a2}$  e  $K_{a3}$ , as quais contêm  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ . Seus valores são  $K_{a2} = 6,32 \times 10^{-8}$  e  $K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$ . Considerando novamente as suposições que levaram à Equação 15-16, descobrimos que  $(1,0 \times 10^{-3})/(6,32 \times 10^{-8})$  é muito maior que 1, assim o denominador pode ser simplificado. Contudo, o produto  $K_{a2}c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$  não é de forma alguma muito maior que  $K_w$ . Então usamos uma versão parcialmente simplificada da Equação 15-15:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{4,5 \times 10^{-13} \times 1,00 \times 10^{-3} + 1,00 \times 10^{-14}}{(1,00 \times 10^{-3})/(6,32 \times 10^{-8})}} = 8,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Utilizando a Equação 15-16 obtemos um valor de  $1,7 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### EXEMPLO 15-7

Encontre a concentração do íon hidrônio em uma solução de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ .

As duas constantes de dissociação de importância (aquelas que contêm  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ) são  $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$  e  $K_{a2} = 6,32 \times 10^{-8}$ . Vemos que o denominador da Equação 15-15 não pode ser simplificado, mas podemos reduzir o numerador para  $K_{a2}c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ . Assim, a Equação 15-15 se torna

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{6,32 \times 10^{-8} \times 1,00 \times 10^{-2}}{1,00 + (1,00 \times 10^{-2})/(7,11 \times 10^{-3})}} = 1,62 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

## EXEMPLO 15-8

Calcular a concentração do íon hidrônio de uma solução de  $\text{NaHCO}_3$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .

Presumimos que, como anteriormente (página 380),  $[\text{H}_2\text{CO}_3] \ll [\text{CO}_2(\text{aq})]$  e assim o seguinte equilíbrio descreve adequadamente o sistema:



$$= 4,2 \times 10^{-7}$$



$$= 4,69 \times 10^{-11}$$

Claramente,  $c_{\text{NaHA}}/K_{a1}$  no denominador da Equação 15-15 é muito maior que a unidade; além disso,  $K_{a2}c_{\text{NaHA}}$  tem um valor de  $4,69 \times 10^{-12}$ , que é substancialmente maior que  $K_w$ . Assim a Equação 15-16 se aplica, e

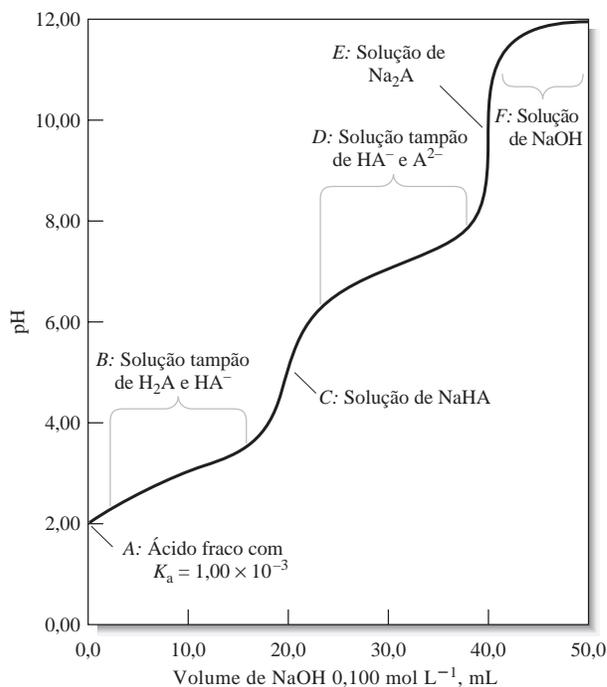
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{4,2 \times 10^{-7} \times 4,69 \times 10^{-11}} = 4,4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

## 15E

CURVAS DE TITULAÇÃO PARA  
ÂCIDOS POLIFUNCIONAIS

Os compostos com dois ou mais grupos funcionais ácidos produzem múltiplos pontos finais em uma titulação contanto que os grupos funcionais difiram suficientemente em suas forças como ácidos. As técnicas computacionais descritas no Capítulo 14 permitem construir curvas de titulação teóricas com razoável precisão para os ácidos polipróticos se a razão  $K_{a1}/K_{a2}$  for algo maior que  $10^3$ . Se essa razão for menor, os erros se tornam significativos, particularmente na região do primeiro ponto de equivalência e um tratamento mais rigoroso das relações de equilíbrio é requerido.

A Figura 15-2 mostra a curva de titulação para um ácido diprótico  $\text{H}_2\text{A}$  com uma constante de dissociação  $K_{a1} = 1,00 \times 10^{-3}$  e  $K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$ . Uma vez que a razão  $K_{a1}/K_{a2}$  é significativamente maior que  $10^3$ , podemos calcular essa curva (exceto para o primeiro ponto de equivalência) usando as técnicas desenvolvidas no Capítulo 14 para os ácidos monopróticos simples. Assim, para obtermos o pH inicial (ponto A), tratamos o sistema como se contivesse um único ácido fraco monoprótico com uma constante de dissociação de  $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-3}$ . Na região B, temos o equivalente a um tampão simples consistindo em um ácido fraco  $\text{H}_2\text{A}$  e sua base conjugada  $\text{NaHA}$ . Isto é, pressupomos que a concentração de  $\text{A}^{2-}$  seja desprezível quando comparada com as de outras espécies que contêm A e empregamos a Equação 9-28 (página 237) para obter  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . No primeiro ponto de equivalência (ponto C), temos uma solução de um sal ácido e usamos a Equação 15-15 ou uma de suas simplificações para calcular a concentração dos íons hidrônio. Na região D, obtemos um segundo tampão que consiste em um ácido fraco  $\text{HA}^-$  e sua base conjugada  $\text{Na}_2\text{A}$ , e calculamos o pH empregando a segunda constante de dissociação,  $K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$ . No ponto E, a solução contém a base conjugada de um ácido fraco com uma constante de dissociação de  $1,00 \times 10^{-7}$ . Isto é, presumimos que a concentração do hidróxido da solução seja determinada somente pela reação do  $\text{A}^{2-}$  com a água para formar  $\text{HA}^-$  e  $\text{OH}^-$ . Finalmente, na região F, calculamos a concentração de hidróxido a partir da molaridade do  $\text{NaOH}$  e estabelecemos o pH a partir dessa quantidade.



**Figura 15-2** Titulação de 20,00 mL de  $\text{H}_2\text{A}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{NaOH}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Para  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $K_{a1} = 1,00 \times 10^{-3}$  e  $K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$ . O método de cálculo do pH é mostrado para vários pontos e regiões da curva de titulação.

### EXEMPLO 15-9

Construir uma curva de titulação de 25,00 mL de ácido maleico,  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ,  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{NaOH}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ .

Simbolizando o ácido por  $\text{H}_2\text{M}$ , podemos escrever os dois equilíbrios de dissociação como



Em virtude de a razão  $K_{a1}/K_{a2}$  ser muito grande, procedemos como já descrito anteriormente.

#### pH inicial

Somente a primeira dissociação efetua uma contribuição apreciável para a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ; assim,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HM}^-]$$

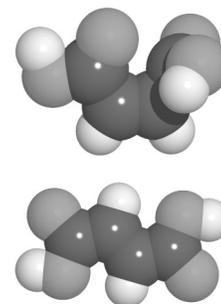
O balanço de massa requer que

$$c_{\text{H}_2\text{M}} \approx [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$$

ou

$$[\text{H}_2\text{M}] = 0,1000 - [\text{HM}^-] = 0,1000 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

(continua)



O modelo molecular do ácido maleico, ou ácido (Z)-butenodióico (acima), e ácido fumárico, ou ácido (E)-butenodióico (abaixo). Esses isômeros geométricos exibem notáveis diferenças em suas propriedades físicas e químicas. Como o isômero *cis* (ácido maleico) tem dois grupos carboxílicos de um mesmo lado da molécula, o composto elimina água para formar o anidrido maleico cíclico, que é uma matéria-prima muito reativa utilizada em plásticos, corantes, fármacos e agroquímicos. O ácido fumárico, que é essencial à respiração animal e vegetal, é usado industrialmente como antioxidante, na síntese de resinas e para fixar cores em tingimento. É interessante comparar os valores de  $pK_a$  para os dois ácidos; para o ácido fumárico,  $pK_{a1} = 3,05$  e  $pK_{a2} = 4,49$ ; para o ácido maleico,  $pK_{a1} = 1,89$  e  $pK_{a2} = 6,23$ . Desafio: Explique as diferenças nos valores de  $pK_a$  com base nas diferenças das estruturas moleculares.

Substituindo-se essas relações nas expressões de  $K_{a1}$ , temos

$$K_{a1} = 1,3 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,1000 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

O rearranjo produz

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

Como  $K_{a1}$  do ácido maleico é muito grande, precisamos resolver a equação quadrática de forma exata ou por meio de aproximações sucessivas. Quando assim o fazemos, obtemos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,01 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2 - \log 3,01 = 1,52$$

### Primeira Região Tamponada

A adição de 5,00 mL de base resulta na formação de um tampão do ácido fraco  $\text{H}_2\text{M}$  e sua base conjugada  $\text{HM}^-$ . Dentro da suposição de que a dissociação de  $\text{HM}^-$  para formar  $\text{M}^{2-}$  seja desprezível, a solução pode ser tratada como um sistema tampão simples. Assim, aplicando-se as Equações 9-26 e 9-27 (página 237), temos

$$c_{\text{NaHM}} \approx [\text{HM}^-] = \frac{5,00 \times 0,1000}{30,00} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{H}_2\text{M}} \approx [\text{H}_2\text{M}] = \frac{25,00 \times 0,1000 - 5,00 \times 0,1000}{30,00} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

A substituição desses valores na expressão da constante de equilíbrio para  $K_{a1}$  produz um valor estimado de  $5,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . É claro, entretanto, que a aproximação  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{H}_2\text{M}}$  ou  $c_{\text{HM}^-}$  não é válida, portanto, as Equações 9-24 e 9-25 devem ser utilizadas, e

$$[\text{HM}^-] = 1,67 \times 10^{-2} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{M}] = 6,67 \times 10^{-2} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

Como a solução é bastante ácida, a aproximação de que  $[\text{OH}^-]$  é muito pequena é seguramente justificada. A substituição dessas expressões nas relações das constantes de dissociação nos fornece

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](1,67 \times 10^{-2} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{6,67 \times 10^{-2} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,3 \times 10^{-2} = K_{a1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (2,97 \times 10^{-2}) [\text{H}_3\text{O}^+] - 8,67 \times 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,81 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log (1,81 \times 10^{-2}) = 1,74$$

Os pontos adicionais na primeira região tamponada podem ser calculados do mesmo modo.

### Logo Antes do Primeiro Ponto de Equivalência

Logo antes do primeiro ponto de equivalência, a concentração de  $\text{H}_2\text{M}$  é tão pequena que se torna comparável à concentração de  $\text{M}^{2-}$  e o segundo equilíbrio precisa também ser considerado. Dentro de aproximadamente 0,1 mL do primeiro ponto de equivalência, temos primariamente uma solução

de  $\text{HM}^-$  com uma pequena quantidade de  $\text{H}_2\text{M}$  restante e uma pequena quantidade de  $\text{M}^{2-}$  formado. Por exemplo, com 24,90 mL de NaOH adicionados,

$$[\text{HM}^-] \approx c_{\text{NaHM}} = \frac{24,90 \times 0,1000}{49,90} = 4,99 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{H}_2\text{M}} = \frac{25,00 \times 0,1000}{49,90} - \frac{24,90 \times 0,1000}{49,90} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

O balanço de massas nos dá

$$c_{\text{H}_2\text{M}} + c_{\text{NaHM}} = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}]$$

O balanço de cargas nos dá

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

Uma vez que a solução consiste primariamente no ácido  $\text{HM}^-$  no primeiro ponto de equivalência, podemos desprezar  $[\text{OH}^-]$  na equação anterior e substituir  $[\text{Na}^+]$  por  $c_{\text{NaHM}}$ . Após o rearranjo, obtemos

$$c_{\text{NaHM}} = [\text{HM}^-] + 2[\text{M}^{2-}] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Substituindo-se na expressão de balanço de massas e isolando  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{H}_2\text{M}} + [\text{M}^{2-}] - [\text{H}_2\text{M}]$$

Se expressarmos  $[\text{M}^{2-}]$  e  $[\text{H}_2\text{M}]$  em termos de  $[\text{HM}^-]$  e  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , o resultado será

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{H}_2\text{M}} + \frac{K_{a2}[\text{HM}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HM}^-]}{K_{a1}}$$

Multiplicando-se por  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , temos, após o rearranjo

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left( 1 + \frac{[\text{HM}^-]}{K_{a1}} \right) - c_{\text{H}_2\text{M}} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a2} [\text{HM}^-] = 0$$

Substituindo-se  $[\text{HM}^-] \approx 4,99 \times 10^{-2}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{M}} = 2,00 \times 10^{-4}$  e os valores de  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$ , levamos a

$$4,838 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 2,00 \times 10^{-4} [\text{H}_3\text{O}^+] - 2,94 \times 10^{-8}$$

A solução para essa equação é

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,014 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = 3,99$$

O mesmo raciocínio foi aplicado para 24,99 mL de titulante, no qual encontramos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,10$$

### Primeiro Ponto de Equivalência

No primeiro ponto de equivalência,

$$[\text{HM}^-] \approx c_{\text{NaHM}} = \frac{25,00 \times 0,1000}{50,00} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

(continua)

Nossa simplificação do numerador da Equação 15-15 é facilmente justificada. Por outro lado, o segundo termo no denominador não é  $\ll 1$ . Assim,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{\text{HM}^-}}{1 + c_{\text{HM}^-}/K_{a1}}} = \sqrt{\frac{5,9 \times 10^{-7} \times 5,00 \times 10^{-2}}{1 + (5,00 \times 10^{-2})/(1,3 \times 10^{-2})}}$$

$$= 7,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(7,80 \times 10^{-5}) = 4,11$$

### Logo Após o Primeiro Ponto de Equivalência

Até o segundo ponto de equivalência, podemos obter a concentração analítica de  $\text{HM}^-$  e  $\text{M}^{2-}$  da estequiometria da titulação. A 25,01 mL, os valores são calculados como

$$c_{\text{HM}^-} = \frac{\text{mmol NaHM formado} - (\text{mmol NaOH adicionado} - \text{mmol NaHM formado})}{\text{volume total de solução}}$$

$$= \frac{25,00 \times 0,1000 - (25,01 - 25,00) \times 0,100}{50,01} = 0,04997$$

$$c_{\text{M}^{2-}} = \frac{(\text{mmol NaOH adicionado} - \text{mmol NaHM formado})}{\text{volume total de solução}} = 1,996 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Na região referente a poucos décimos de mililitros, além do primeiro ponto de equivalência, a solução é constituída primariamente por  $\text{HM}^-$  com algum  $\text{M}^{2-}$  formado como resultado da titulação. Dessa forma, o balanço de massas é

$$c_{\text{Na}_2\text{M}} + c_{\text{NaHM}} = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}] = 0,04997 + 1,996 \times 10^{-5}$$

$$= 0,049999$$

e o balanço de cargas é

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

Novamente, a solução deve ser ácida e assim podemos desprezar o  $[\text{OH}^-]$  desconsiderando-o como espécie importante. A concentração de  $\text{Na}^+$  se iguala aos milimols de NaOH adicionados divididos pelo volume total, ou

$$[\text{Na}^+] = \frac{25,01 \times 0,1000}{50,01} = 0,05001 \text{ mol L}^{-1}$$

Subtraindo-se o balanço de massas do balanço de cargas e isolando  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{M}^{2-}] - [\text{H}_2\text{M}] - (0,05001 - 0,049999)$$

Expressando-se as concentrações  $[\text{M}^{2-}]$  e  $[\text{H}_2\text{M}]$  em termos da espécie predominante  $\text{HM}^-$  obtemos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HM}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HM}^-]}{K_{a1}} - 1,9996 \times 10^{-5}$$

Uma vez que  $[\text{HM}^-] \approx c_{\text{NaHM}} = 0,04997$ , podemos isolar  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  como

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-1,9996 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1,9996 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 4,8438 \times (-2,948 \times 10^{-8})}}{2 \times 4,8438}$$

$$= 7,40 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,13$$

### Segunda Região Tamponada

As adições posteriores de base à solução criam um novo sistema tampão que consiste em  $\text{HM}^-$  e  $\text{M}^{2-}$ . Quando uma quantidade de base suficiente for adicionada de forma que a reação de  $\text{HM}^-$  com água para formar  $\text{OH}^-$  possa ser desconsiderada (a poucos décimos de mililitro do primeiro ponto de equivalência), o pH da mistura é prontamente obtido a partir de  $K_{a2}$ . Quando introduzimos 25,50 mL de NaOH, por exemplo,

$$[\text{M}^{2-}] \approx c_{\text{Na}_2\text{M}} \approx \frac{(25,50 - 25,00)(0,1000)}{50,50} = \frac{0,050}{50,50} \text{ mol L}^{-1}$$

e a concentração molar de NaHM é

$$[\text{HM}^-] \approx c_{\text{NaHM}} \approx \frac{(25,00 \times 0,1000) - (25,50 - 25,00)(0,1000)}{50,50} = \frac{2,45}{50,50} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo esses valores na expressão de  $K_{a2}$  nos dá

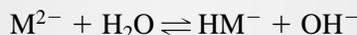
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](0,050/50,50)}{2,45/50,50} = 5,9 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

A suposição de que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  é pequena em relação a  $c_{\text{HM}^-}$  e  $c_{\text{M}^{2-}}$  é válida e o pH é igual a 4,54.

### Pouco antes do Segundo Ponto de Equivalência

Em 49,90 mL e 49,99 mL, a razão  $\text{M}^{2-}/\text{HM}^-$  torna-se grande, e a equação para os tampões simples não mais se aplica. A 49,90 mL,  $c_{\text{HM}^-} = 1,335 \times 10^{-4}$  e  $c_{\text{M}^{2-}} = 0,03324$ . O equilíbrio dominante agora é



Podemos escrever a constante de equilíbrio como

$$\begin{aligned} K_{b1} &= \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HM}^-]}{[\text{M}^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-](1,335 \times 10^{-4} + [\text{OH}^-])}{(0,03324 - [\text{OH}^-])} \\ &= \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,9 \times 10^{-7}} = 1,69 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

É mais fácil efetuar os cálculos para  $[\text{OH}^-]$  que para  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Isso nos dá

$$[\text{OH}^-]^2 + (1,335 \times 10^{-4} + K_{b1}) [\text{OH}^-] - 0,03324 K_{b1} = 0$$

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

$$\text{pOH} = 5,39$$

e

$$\text{pH} = 14 - 5,39 = 8,61$$

O mesmo raciocínio é usado para 49,99 mL, que leva a  $[\text{OH}^-] = 1,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 9,26$ .

### Segundo Ponto de Equivalência

Após a adição de 50,00 mL de solução de hidróxido  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ , a solução é  $0,0333 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{M}$ . A reação da base  $\text{M}^{2-}$  com a água é o equilíbrio predominante no sistema e o único que precisamos levar em consideração. Assim,

(continua)

$$\begin{aligned}
 & \text{M}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HM}^- \\
 & \frac{[\text{OH}^-][\text{HM}^-]}{[\text{M}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,9 \times 10^{-7}} = 1,69 \times 10^{-8} = K_{b1} \\
 & [\text{OH}^-] \approx [\text{HM}^-] \\
 & [\text{M}^{2-}] = 0,0333 - [\text{OH}^-] \approx 0,0333 \text{ mol L}^{-1} \\
 & \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0333} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,9 \times 10^{-7}} \\
 & [\text{OH}^-] = 2,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \\
 & \text{pOH} = -\log(2,38 \times 10^{-5}) = 4,62 \\
 & \text{pH} = 14,00 - 4,62 = 9,38
 \end{aligned}$$

### pH Logo Após o Segundo Ponto de Equivalência

Na região logo após o segundo ponto de equivalência (50,01 mL, por exemplo), ainda necessitamos levar em consideração a reação de  $\text{M}^{2-}$  com a água. A concentração analítica de  $\text{M}^{2-}$  é o número de milimols de  $\text{M}^{2-}$  produzido dividido pelo volume total da solução.

$$c_{\text{M}^{2-}} = \frac{25,00 \times 0,1}{75,01} = 0,03333 \text{ mol L}^{-1}$$

A  $[\text{OH}^-]$  agora vem da reação de  $\text{M}^{2-}$  com a água e do excesso de  $\text{OH}^-$  adicionado como titulante. O excesso de  $\text{OH}^-$  é então o número de milimols de NaOH adicionado menos o número requerido para alcançar o segundo ponto de equivalência dividido pelo volume total de solução. Ou,

$$\text{excesso de OH}^- = \frac{(50,01 - 50,00) \times 0,1}{75,01} = 1,3333 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

É relativamente fácil realizar os cálculos para  $[\text{HM}^-]$  a partir de  $K_{b1}$ .

$$\begin{aligned}
 [\text{M}^{2-}] &= c_{\text{M}^{2-}} - [\text{HM}^-] = 0,0333 - [\text{HM}^-] \\
 [\text{OH}^-] &= 1,3333 \times 10^{-5} + [\text{HM}^-] \\
 K_{b1} &= \frac{[\text{HM}^-][\text{OH}^-]}{[\text{M}^{2-}]} = \frac{[\text{HM}^-](1,3333 \times 10^{-5} + [\text{HM}^-])}{0,03333 - [\text{HM}^-]}
 \end{aligned}$$

A fórmula quadrática para  $[\text{HM}^-]$  é

$$\begin{aligned}
 & [\text{HM}^-]^2 + (1,33 \times 10^{-5} + K_{b1}) [\text{HM}^-] - 0,03333 K_{b1} = 0 \\
 & [\text{HM}^-] = 1,807 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \\
 & [\text{OH}^-] = 1,333 \times 10^{-5} + 1,807 \times 10^{-5} = 3,14 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \\
 & \text{pOH} = 4,50 \quad \text{e} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,50
 \end{aligned}$$

O mesmo raciocínio é aplicado para 50,10 mL, e os cálculos nos dão

$$\text{pH} = 10,14$$

### pH Após o Segundo Ponto de Equivalência

Mais adições de hidróxido de sódio reprimem a dissociação de  $\text{M}^{2-}$ . O pH é calculado da concentração de NaOH adicionado em excesso ao necessário para a completa neutralização do  $\text{H}_2\text{M}$ .

Assim, quando 51,00 mL de NaOH forem adicionados, temos 1,00 mL de excesso de NaOH 0,1000 mol L<sup>-1</sup> e

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \times 0,1000}{76,00} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

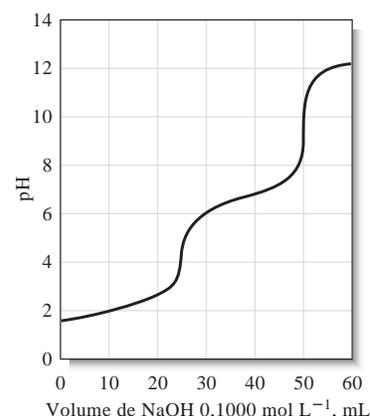
$$\text{pOH} = -\log(1,32 \times 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 11,12$$

A Figura 15-3 apresenta a curva de titulação do ácido maleico 0,1000 mol L<sup>-1</sup> construída como mostrado no Exemplo 15-9. Dois pontos finais são aparentes; qualquer um dos quais poderia, em princípio, ser utilizado como uma medida da concentração do ácido. Claramente, o segundo ponto final é o mais satisfatório, já que a variação de pH é mais pronunciada.

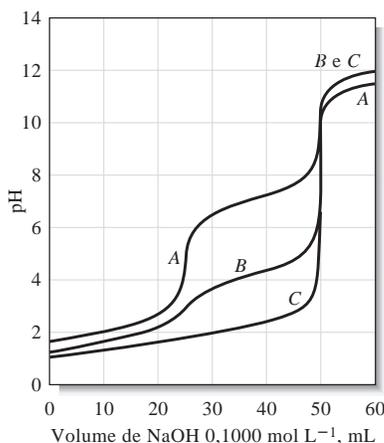
A Figura 15-4 mostra as curvas de titulação para três outros ácidos polipróticos. Essas curvas ilustram que um ponto final bem definido, correspondente ao primeiro ponto de equivalência, é observado apenas quando o grau de dissociação dos dois ácidos é suficientemente diferente. A razão entre  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  do ácido oxálico (curva B) é de aproximadamente 1.000. A curva para essa titulação aponta uma inflexão correspondente ao primeiro ponto de equivalência. A grandeza da alteração do pH é muito pequena para permitir uma localização precisa da equivalência com um indicador; entretanto, o segundo ponto final permite a determinação precisa do ácido oxálico.

A curva A na Figura 15-4 representa a titulação teórica para o ácido fosfórico triprótico. Nesse caso, a razão  $K_{a1}/K_{a2}$  é aproximadamente igual a  $10^5$ , assim como  $K_{a2}/K_{a3}$ . Essas razões resultam em dois pontos finais bem definidos, qualquer um deles é satisfatório para as finalidades analíticas. Um indicador de viragem em faixa ácida proverá uma alteração de cor quando 1 mol de base for introduzido para cada mol de ácido. O terceiro hidrogênio do ácido fosfórico é tão pouco dissociado ( $K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$ ) que nenhum ponto final prático pode ser associado com



**Figura 15-3** Curva de titulação para 25,00 mL de ácido maleico 0,1000 mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>M, com NaOH 0,1000 mol L<sup>-1</sup>.

◀ Na titulação de um ácido poliprótico ou base, dois pontos finais úteis são obtidos se a razão das constantes de dissociação for maior do que  $10^4$  e se o ácido ou base mais fraco tiver uma constante de dissociação maior do que  $10^{-8}$ .



**Figura 15-4** Curvas de titulações de ácidos polipróticos. Uma solução de NaOH 0,1000 mol L<sup>-1</sup> foi empregada para titular 25,00 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1000 mol L<sup>-1</sup> (curva A), ácido oxálico 0,1000 mol L<sup>-1</sup> (curva B) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1000 mol L<sup>-1</sup> (curva C).

sua neutralização. Entretanto, o efeito tamponante da terceira dissociação é notável e faz que o pH da curva *A* esteja mais abaixo que o das outras curvas na região além do segundo ponto de equivalência.

► DESAFIO: Construa a curva para a titulação de 50,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0500 mol  $\text{L}^{-1}$  com NaOH 0,1000 mol  $\text{L}^{-1}$ .

A curva *C* é aquela de titulação para o ácido sulfúrico, uma substância que tem um próton completamente dissociado e um que se dissocia em extensão relativamente grande ( $K_{a2} = 1,02 \times 10^{-2}$ ). Em razão da similaridade na força dos dois ácidos, somente um único ponto final, correspondendo à titulação dos dois prótons, é observado.

Em geral, a titulação de ácidos e bases que apresentam dois grupos reativos produzem pontos finais individuais que são de valor prático apenas quando a razão entre as duas constantes de dissociação é de pelo menos  $10^4$ . Se a razão for muito menor que isso, a variação do pH no primeiro ponto de equivalência vai se mostrar menos satisfatória em uma análise.

### DESTAQUE 15-1

#### A Dissociação do Ácido Sulfúrico

O ácido sulfúrico é incomum sob o aspecto em que um dos prótons se comporta como um ácido forte e o outro como um ácido fraco ( $K_{a2} = 1,02 \times 10^{-2}$ ). Como exemplo, consideremos como a concentração do íon hidrônio das soluções de ácido sulfúrico é calculada usando-se uma solução 0,0400 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Primeiro, presumimos que a dissociação de  $\text{HSO}_4^-$  seja desprezível em virtude do grande excesso de  $\text{H}_3\text{O}^+$  resultante da completa dissociação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , então,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HSO}_4^-] \approx 0,0400 \text{ mol L}^{-1}$$

Uma estimativa de  $[\text{SO}_4^{2-}]$  baseada nessa aproximação e a expressão para  $K_{a2}$  revelam que

$$\frac{0,0400[\text{SO}_4^{2-}]}{0,0400} = 1,02 \times 10^{-2}$$

Claramente,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  não é menor em relação a  $[\text{HSO}_4^-]$ , e uma solução mais rigorosa é requerida.

Das considerações estequiométricas, é necessário que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0400 + [\text{SO}_4^{2-}]$$

O primeiro termo à direita é a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  proveniente da dissociação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HSO}_4^-$ . O segundo termo é a contribuição da dissociação do  $\text{HSO}_4^-$ . O rearranjo produz

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] - 0,0400$$

As considerações do balanço de massas requerem que

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0400 = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

Combinando-se as duas últimas equações e rearranjando, temos

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,0800 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A introdução dessas equações para  $[\text{SO}_4^{2-}]$  e  $[\text{HSO}_4^-]$  na expressão de  $K_{a2}$  fornece

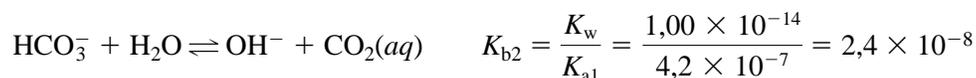
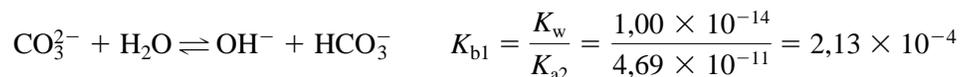
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]( [\text{H}_3\text{O}^+] - 0,0400 )}{0,0800 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,02 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (0,0298) [\text{H}_3\text{O}^+] - 8,16 \times 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0471 \text{ mol L}^{-1}$$

## 15F CURVAS DE TITULAÇÃO PARA AS BASES POLIFUNCIONAIS

A construção da curva de titulação para uma base polifuncional não envolve nenhum novo princípio. Para ilustrar, consideremos a titulação de carbonato de sódio com ácido clorídrico padrão. As constantes de equilíbrio importantes são



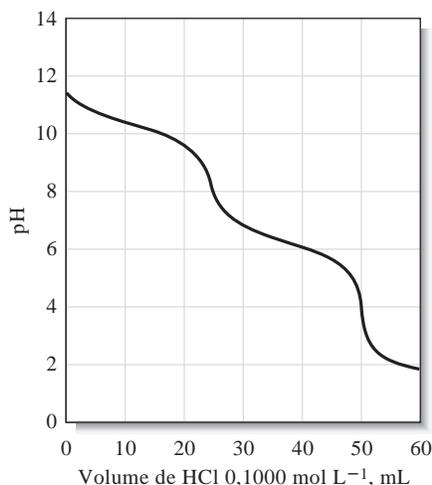
A reação do íon carbonato com a água governa o pH inicial da solução, que pode ser calculado pelo método para o segundo ponto de equivalência, mostrado no Exemplo 15-9. Com as primeiras adições de ácido, é estabelecido um sistema tampão carbonato/hidrogênio carbonato. Nessa região, o pH pode ser calculado pela concentração do íon hidróxido estipulado por  $K_{b1}$  ou pela concentração do íon hidrônio determinada de  $K_{a2}$ . Como estamos interessados geralmente no cálculo de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e do pH, a expressão para  $K_{a2}$  é mais fácil de se usar.

O hidrogênio carbonato de sódio é a principal espécie de soluto no primeiro ponto de equivalência e a Equação 15-16 é utilizada para calcular a concentração do íon hidrônio (ver Exemplo 15-8). Com a adição de mais ácido, um novo tampão consistindo em hidrogênio carbonato de sódio e ácido carbônico é formado. O pH desse tampão é prontamente obtido tanto de  $K_{b2}$  como de  $K_{a1}$ .

No segundo ponto de equivalência, a solução consiste em dióxido de carbono e cloreto de sódio. O dióxido de carbono pode ser tratado como um ácido fraco simples com uma constante de dissociação  $K_{a1}$ . Após ter sido adicionado um excesso de ácido clorídrico, a dissociação do ácido fraco é reprimida até o ponto em que a concentração molar do íon hidrônio é essencialmente a concentração molar do ácido forte.

A Figura 15-5 mostra que dois pontos finais são observados na titulação de carbonato de sódio, o segundo sendo apreciavelmente mais nítido que o primeiro. É aparente que os componentes individuais em misturas de carbonato de sódio e hidrogênio carbonato de sódio podem ser determinados pelo método de neutralização.

► DESAFIO: Mostrar que tanto  $K_{b2}$  como  $K_{a1}$  podem ser utilizados para calcular o pH de um tampão de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaHCO}_3$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 15-5** Curva de titulação de 25,00 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{HCl}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ .

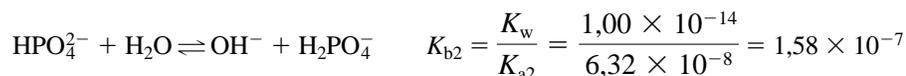
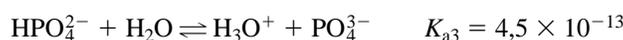
## 15G CURVAS DE TITULAÇÃO PARA ESPÉCIES ANFIPRÓTICAS

Como notado anteriormente, uma substância anfiprótica, quando dissolvida em um solvente adequado, comporta-se tanto como um ácido fraco quanto como uma base fraca. Se suas características ácidas ou básicas predominam suficientemente, a titulação das espécies com uma base forte ou um ácido forte pode ser realizada. Por exemplo, na solução de diidrogênio fosfato de sódio, os principais equilíbrios são



Observe que  $K_{b3}$  é muito pequena para permitir a titulação de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  com um ácido, mas  $K_{a2}$  é grande o suficiente para possibilitar uma titulação com sucesso do íon com uma solução padrão de base.

Uma situação diferente prevalece em soluções contendo hidrogênio fosfato dissódico, na qual os equilíbrios análogos são:



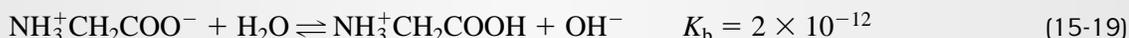
A grandeza das constantes indica que o  $\text{HPO}_4^{2-}$  pode ser titulado com ácido padrão, mas não com base padrão.

### DESTAQUE 15-2

#### Comportamento Ácido/Base de Aminoácidos

Os aminoácidos simples constituem uma classe importante de compostos anfipróticos que contêm grupos funcionais de ácido e bases fracos. Em uma solução aquosa de um aminoácido típico, como a glicina, operam três importantes equilíbrios:

► Os aminoácidos são anfipróticos.



O primeiro equilíbrio constitui um tipo de reação ácido/base interna e é análogo à reação que se observa entre um ácido carboxílico e uma amina:



Uma amina alifática típica possui uma constante de dissociação básica de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  (ver Apêndice 3), enquanto muitos ácidos carboxílicos têm uma constante de dissociação ácida aproximadamente da mesma grandeza. A consequência disso é que as duas Reações 15-18 e 15-19 se processam para a direita, com o produto ou produtos sendo as espécies predominantes na solução.

Um “**zwitterion**” é uma espécie iônica que possui uma carga positiva e uma negativa.

A espécie de aminoácido na Equação 15-17, que apresenta carga positiva e negativa, é chamada “**zwitterion**”. Como mostrado pelas Equações 15-18 e 15-19, o “**zwitterion**” da glicina é mais forte como um ácido que como uma base. Assim, uma solução aquosa de glicina é levemente ácida.

O “*zwitterion*” de um aminoácido, contendo uma carga positiva e uma negativa, não tem tendência a migrar em um campo elétrico, ao passo que as espécies puramente catiônicas ou aniônicas são atraídas para os eletrodos de cargas opostas. Nenhuma migração *líquida* de um aminoácido ocorre em um campo elétrico quando o pH do solvente é tal que as concentrações das formas aniônicas e catiônicas são idênticas. O pH no qual nenhuma migração líquida ocorre é denominado **ponto isoelétrico** e é uma importante constante física para a caracterização dos aminoácidos. O ponto isoelétrico é diretamente relacionado com a constante de dissociação das espécies. Assim, para a glicina,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

No ponto isoelétrico,

$$[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] = [\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}]$$

Assim, se dividirmos  $K_a$  por  $K_b$  e substituirmos essa relação, obtemos para o ponto isoelétrico

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]}$$

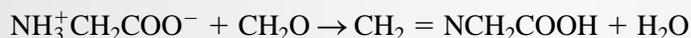
A substituição de  $[\text{OH}^-]$  por  $K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$  e o rearranjo produzem

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}}$$

O ponto isoelétrico para a glicina ocorre em pH 6,0, como mostrado a seguir:

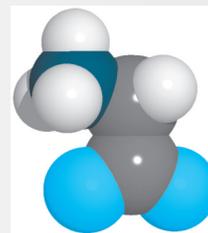
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-10})(1 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-12}}} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Para os aminoácidos simples,  $K_a$  e  $K_b$  geralmente são tão pequenos que sua determinação por meio de neutralização direta é impossível. Contudo, a adição de aldeído fórmico remove o grupo funcional amina e deixa o ácido carboxílico disponível para ser titulado com uma base padrão. Por exemplo, com a glicina,



A curva de titulação para o produto é típica de um ácido carboxílico.

O **ponto isoelétrico** é o pH no qual nenhuma migração líquida de aminoácidos ocorre quando eles são colocados em um campo elétrico.



A estrutura molecular do “*zwitterion*” glicina,  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ . A glicina é um dos aminoácidos denominados não essenciais; esse aminoácido não é essencial no sentido de que é sintetizado pelos mamíferos e, portanto, geralmente não é importante na alimentação. Por causa de sua estrutura compacta, a glicina atua como um bloco versátil na síntese protéica e na biossíntese da hemoglobina. Uma fração significativa do colágeno – ou proteínas fibrosas constituintes do osso, da cartilagem, do tendão e de outros tecidos conectivos no corpo humano – é formada por glicina. A glicina também é um *neurotransmissor* inibitório e, por isso, tem sido sugerida como possível agente terapêutico para doenças do sistema nervoso central, como a esclerose múltipla e a epilepsia. O efeito calmante da glicina está sendo investigado para assegurar sua utilidade no tratamento da esquizofrenia.

## 15H A COMPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES DE UM ÁCIDO POLIPRÓTICO EM FUNÇÃO DO pH

Na Seção 14E, mostramos como os valores alfa são úteis na visualização das variações da concentração de diversas espécies que ocorrem em uma titulação de um ácido fraco comum. Os valores alfa também podem ser calculados para os ácidos e as bases polifuncionais. Por exemplo, se considerássemos que  $c_T$  fosse a soma das concentrações molares de espécies contendo o maleato na solução ao longo da titulação descrita no Exemplo 15-9, o valor alfa para o ácido livre  $\alpha_0$  seria definido como

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{M}]}{c_T}$$

em que

$$c_T = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}] \quad (15-21)$$

Os valores alfa para  $\text{HM}^-$  e  $\text{M}^{2-}$  são dados por equações similares:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HM}^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{M}^{2-}]}{c_T}$$

Como se observou na Seção 9C-2, a soma dos valores alfa para o sistema deve ser igual a unidade:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Os valores alfa para o sistema ácido maleico são expressos em termos de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$ . Para se obter essas expressões, seguimos o método usado para derivar as Equações 9-35 e 9-36 na Seção 9C-2, e as seguintes equações resultam:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15-22)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15-23)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15-24)$$

► DESAFIO: Derivar as Equações 15-22, 15-23 e 15-24.

Observe que o denominador é o mesmo para cada expressão. Note também que a fração de cada espécie é fixa para qualquer pH e é *independente* da concentração total,  $c_T$ .

**DESTAQUE 15-3**

## Uma Expressão Geral para os Valores Alfa

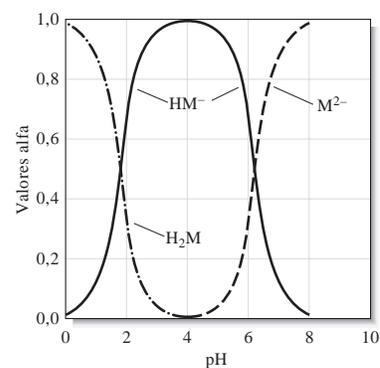
Para o ácido fraco  $H_nA$ , o denominador em todas as expressões de valores alfa toma a forma de:

$$[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{(n-2)} + \cdots + K_{a1}K_{a2} \cdots K_{an}$$

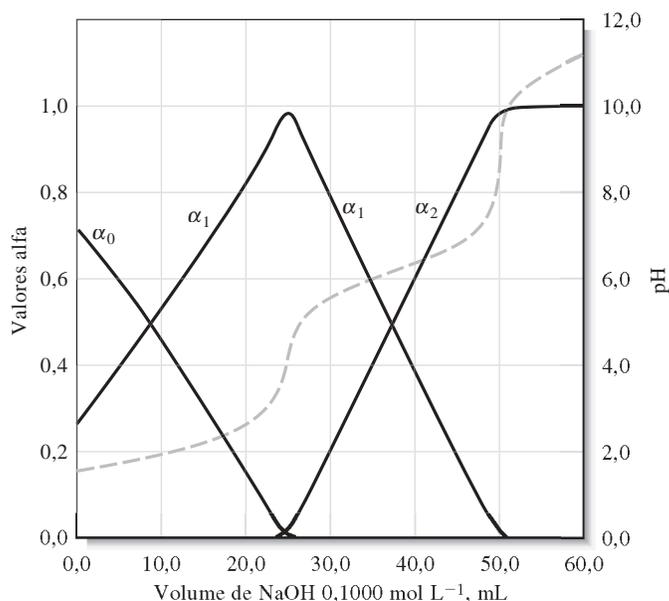
O numerador para  $\alpha_0$  é o primeiro termo no denominador; para  $\alpha_1$ , é o segundo termo, e assim por diante. Dessa forma, se considerarmos  $D$  como o denominador,  $\alpha_0 = [H_3O^+]^n/D$  e  $\alpha_1 = K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)}/D$ .

Os valores alfa para as bases polifuncionais são gerados de um modo análogo, com a equação sendo escrita em termos da constante de dissociação da base e  $[OH^-]$ .

As três curvas na Figura 15-6 apresentam os valores alfa para cada espécie de maleato em função do pH. As curvas sólidas na Figura 15-7 descrevem o mesmo valor alfa, mas agora representado por gráfico em função do volume de hidróxido de sódio à medida que o ácido é titulado. A curva de titulação é também mostrada por meio da linha tracejada na Figura 15-17. A análise dessas curvas dá uma idéia clara de todas as alterações de concentrações que ocorrem durante a titulação. Por exemplo, a Figura 15-17 revela que antes da adição de qualquer base,  $\alpha_0$  para  $H_2M$  é mais ou menos 0,7, e  $\alpha_1$  para  $HM^-$  é aproximadamente 0,3. Para todos os propósitos práticos,  $\alpha_2$  é zero. Assim, cerca de 70% do ácido maleico existe como  $H_2M$  e 30% como  $HM^-$ . Com a adição da base, o pH aumenta, como o faz a fração de  $HM^-$ . No primeiro ponto de equivalência (pH = 4,11), essencialmente todo maleato está presente como  $HM^-$  ( $\alpha_1 \rightarrow 1$ ). Após o primeiro ponto de equivalência,  $HM^-$  diminui e  $M^{2-}$  aumenta. No segundo ponto de equivalência (pH = 9,38) e, mais além, fundamentalmente todo o maleato existe como  $M^{2-}$ .



**Figura 15-6** Composição de soluções de  $H_2M$  em função do pH.



**Figura 15-7** Titulação de 25,00 mL de ácido maleico 0,1000 mol  $L^{-1}$  com NaOH 0,1000 mol  $L^{-1}$ . As curvas contínuas correspondem aos valores alfa em função do volume. A curva tracejada é uma representação em forma de pH em função do volume.

## DESTAQUE 15-4

## Diagramas Logarítmicos de Concentração

Um diagrama logarítmico de concentração é um gráfico do log da concentração *versus* uma variável principal como o pH. Esses diagramas são úteis porque expressam a concentração de todas as espécies em uma solução de ácido poliprótico em função do pH. Isso nos permite observar facilmente as espécies que são importantes a um determinado pH. A escala logarítmica é usada, uma vez que as concentrações podem variar de muitas ordens de grandeza.

Os diagramas logarítmicos de concentração se aplicam apenas a um ácido específico e a uma concentração inicial particular do ácido. Esses diagramas podem ser prontamente obtidos a partir dos diagramas de distribuição discutidos anteriormente. Os detalhes da construção dos diagramas logarítmicos de concentração são dados no Capítulo 8 sobre as *Aplicações do Microsoft® Excel em Química Analítica*.

Os diagramas logarítmicos de concentração podem ser obtidos a partir da concentração do ácido e das constantes de dissociação. Usamos como exemplo o sistema do ácido maleico discutido anteriormente. O diagrama mostrado na Figura 15D-1 é um diagrama logarítmico de concentração para uma concentração de ácido ma-

leico de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  ( $c_T = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido maleico). O diagrama expressa a concentração de todas as formas de ácido maleico  $\text{H}_2\text{M}$ ,  $\text{HM}^-$  e  $\text{M}^{2-}$ , em função do pH. Geralmente incluímos também as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ . O diagrama está baseado na condição de balanço de massas e nas constantes de dissociação do ácido. As variações nas inclinações nos diagramas para as espécies do ácido maleico ocorrem próximo aos denominados **pontos de sistema**. Esses são definidos pela concentração total do ácido,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  no nosso caso e dos valores de  $\text{p}K_a$ . Para o ácido maleico, o primeiro ponto de sistema ocorre em  $\log c_T = -1$  e  $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = -\log(1,30 \times 10^{-2}) = 1,89$ , enquanto o segundo ponto de sistema está no  $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = -\log(5,90 \times 10^{-7}) = 6,23$  e  $\log c_T = -1$ . Observe que quando  $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$ , as concentrações de  $\text{H}_2\text{M}$  e  $\text{HM}^-$  são iguais, como mostrado pelo cruzamento das linhas que indicam essas concentrações. Note, também, que nesse primeiro ponto de sistema,  $[\text{M}^{2-}] \ll [\text{HM}^-]$  e  $[\text{M}^{2-}] \ll [\text{H}_2\text{M}]$ . Próximo a esse primeiro ponto de sistema, podemos, portanto, desprezar os íons maleato não protonados e expressar o balanço de massas como  $c_T \approx [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-]$ .

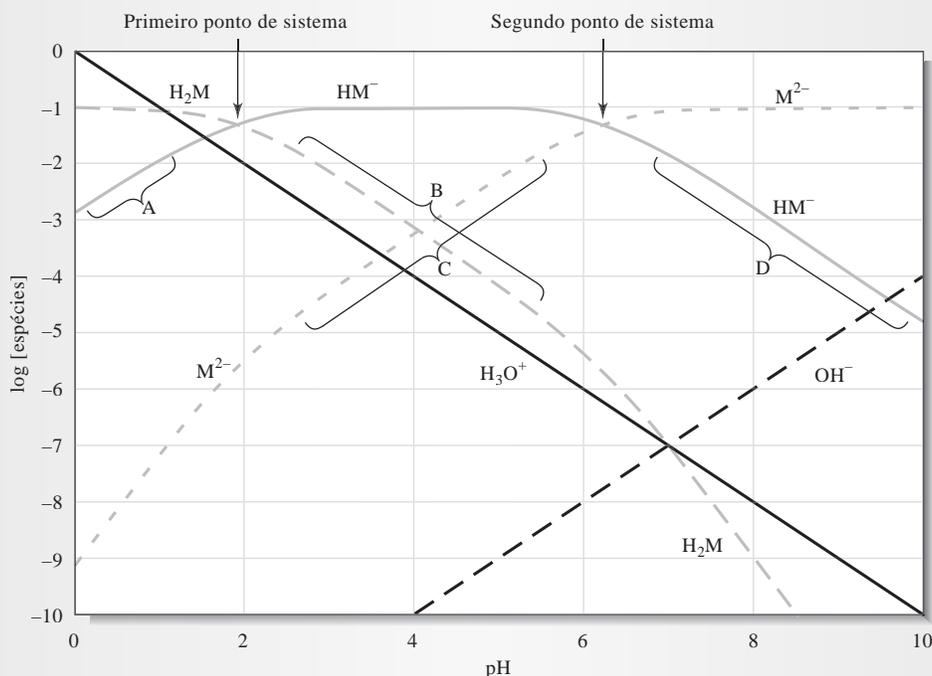


Figura 15D-1 Diagrama logarítmico de concentração para o ácido maleico  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .

À esquerda desse primeiro ponto de sistema,  $[H_2M] \gg [HM^-]$  e assim  $c_T \approx [H_2M]$ . Isso é indicado no diagrama pela inclinação igual a 0 para a linha  $H_2M$  entre os valores de  $pH = 0$  até aproximadamente 1. Nessa região, a concentração de  $HM^-$  eleva-se abruptamente com o aumento do  $pH$ , uma vez que os prótons são removidos de  $H_2M$  à medida que o  $pH$  aumenta. Da expressão para  $K_{a1}$ , podemos escrever

$$[HM^-] = \frac{[H_2M]K_{a1}}{[H_3O^+]} \approx \frac{c_T K_{a1}}{[H_3O^+]}$$

Tomando o logaritmo dos dois lados dessa equação, obtém-se

$$\begin{aligned} \log [HM^-] &= \log c_T + \log K_{a1} - \log [H_3O^+] \\ &= \log c_T + \log K_{a1} + pH \end{aligned}$$

Portanto, à esquerda do primeiro ponto de sistema (região A), o gráfico de  $\log [HM^-]$  versus  $pH$  é constituído por uma linha reta de inclinação +1.

Usando argumentos semelhantes, concluímos que à direita do primeiro ponto de sistema,  $c_T \approx [HM^-]$ , e

$$[H_2M] \approx \frac{c_T [H_3O^+]}{K_{a1}}$$

Tomando-se o logaritmo dos dois lados dessa equação revela-se que o gráfico de  $\log [H_2M]$  versus  $pH$  (região B) deve ser linear com uma inclinação de -1. Isso se mantém dessa forma até próximo do segundo ponto de sistema, o qual ocorre em  $pH = pK_{a2} = -\log(5,90 \times 10^{-7}) = 6,23$  e  $\log c_T = -1$ .

No segundo ponto de sistema, as concentrações de  $HM^-$  e  $H^{2-}$  são iguais. Observe que à esquerda do segundo ponto de sistema,  $[HM^-] \approx c_T$  e  $\log [M^{2-}]$  se elevam com o aumento do  $pH$  com uma inclinação de +1 (região C). À direita do segundo ponto de sistema,  $[M^{2-}] \approx c_T$  e  $\log [HM^-]$  diminuem com o aumento do  $pH$  com uma inclinação de -1 (região D). A linha do  $H_3O^+$  e a do  $OH^-$  são fáceis de se desenhar, pois

$$\log [H_3O^+] = -pH \quad \text{e} \quad \log [OH^-] = pH - 14$$

Podemos desenhar o diagrama logarítmico de concentração facilmente, observando as

relações há pouco determinadas. Um método mais fácil consiste em modificar o diagrama de distribuição de maneira que produza o diagrama logarítmico de concentração. Note que o gráfico é específico para uma concentração analítica total de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e para o ácido maleico, uma vez que as constantes de dissociação do ácido estão incluídas.

### Estimativa das Concentrações a um Determinado Valor de pH

O diagrama do log da concentração pode ser muito útil para se realizar cálculos mais exatos e na determinação de quais espécies são importantes a um dado  $pH$ . Por exemplo, se estamos interessados em calcular as concentrações no  $pH$  5,7, podemos usar o diagrama na Figura 15D-1 para nos mostrar quais espécies incluir no cálculo. Em  $pH$  5,7, as concentrações das espécies de maleato são  $[H_2M] \approx 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[HM^-] \approx 0,07 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[M^{2-}] \approx 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . Então, as únicas espécies de maleato de importância nesse  $pH$  são  $HM^-$  e  $M^{2-}$ . Uma vez que  $[OH^-]$  é quatro ordens de grandeza menor que  $[H_3O^+]$ , podemos realizar um cálculo mais preciso que a estimativa prévia, considerando-se apenas essas três espécies. Se assim o fizermos, acharemos as seguintes concentrações:  $[H_2M] \approx 1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[HM^-] \approx 0,077 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[M^{2-}] \approx 0,023 \text{ mol L}^{-1}$ .

### Determinação de Valores de pH

Se não conhecemos o  $pH$ , o diagrama logarítmico de concentração pode também ser usado para fornecer um valor de  $pH$  aproximado. Por exemplo, encontre o  $pH$  de uma solução de ácido maleico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Já que o diagrama do log da concentração expressa o balanço de massas e as constantes de equilíbrio, necessitamos apenas de uma equação adicional, como o balanço de cargas, para resolver o problema exatamente. A equação do balanço de cargas para esse sistema é

$$[H_3O^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

O  $pH$  é encontrado sobrepondo-se, em forma de gráfico, essa equação no diagrama do log da concentração, como descrito mais tarde. Iniciando com um  $pH$  de 0, mover da esquerda para a direi-

(continua)

ta ao longo da linha de concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  até que ela intercepte uma linha que represente uma das espécies do lado direito da equação de balanço de cargas. Vemos que a linha de  $\text{H}_3\text{O}^+$  primeiro intercepta a linha do  $\text{HM}^-$  em um pH aproximadamente igual a 1,5. Nesse ponto  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HM}^-]$ . Vemos também que a concentração de outras espécies negativamente carregadas,  $\text{M}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ , são desprezíveis se comparadas com a concentração de  $\text{HM}^-$ . Portanto, o pH de uma solução de ácido maleico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  é de aproximadamente 1,5. Um cálculo mais preciso, utilizando a equação quadrática, fornece um  $\text{pH} = 1,52$ .

Podemos fazer uma outra pergunta: Qual é o pH de uma solução  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaHM}$ ? Nesse caso, a equação de balanço de cargas é

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

A concentração de  $\text{Na}^+$  é a concentração total das espécies de maleato:

$$[\text{Na}^+] = c_T = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}]$$

Substituindo-se essa última equação naquela de balanço de cargas, temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{M}] = [\text{M}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Agora sobrepomos essa equação no diagrama de log da concentração. Se novamente começarmos à esquerda a  $\text{pH} = 0$  e movermos ao longo da linha do  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou da linha do  $\text{H}_2\text{M}$ , vemos que para os valores de pH maiores que 2, a concentração de  $\text{H}_2\text{M}$  excede a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  em cerca de uma ordem de grandeza. Portanto, nos movemos

ao longo da linha  $\text{H}_2\text{M}$  até que ela cruze a linha  $\text{M}^{2-}$  ou a linha  $\text{OH}^-$ . Vemos que ela cruza primeiro a linha  $\text{M}^{2-}$  em  $\text{pH} \approx 4,1$ . Assim,  $[\text{H}_2\text{M}] \approx [\text{M}^{2-}]$  e as concentrações de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e de  $[\text{OH}^-]$  são relativamente pequenas se comparadas com  $\text{H}_2\text{M}$  e  $\text{M}^{2-}$ . Concluímos que o pH de uma solução de  $\text{NaHM}$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  é de aproximadamente 4,1. Um cálculo mais exato, utilizando uma equação quadrática, revela que o pH dessa solução é 4,08.

Finalmente, encontre o pH de uma solução de  $\text{Na}_2\text{M}$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ . A equação de balanço de cargas é a mesma anterior:

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

Agora, entretanto, a concentração de  $\text{Na}^+$  é dada por

$$[\text{Na}^+] = 2c_T = 2[\text{H}_2\text{M}] + 2[\text{HM}^-] + 2[\text{M}^{2-}]$$

Substituindo-se na equação de balanço de cargas, temos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] = [\text{OH}^-]$$

Nesse caso, é mais fácil achar a concentração de  $\text{OH}^-$ . Novamente, nos movemos na linha do  $\text{OH}^-$ , agora da direita para a esquerda, até que ela cruze a linha  $\text{HM}^-$  em um pH aproximado de 9,7. Uma vez que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e  $[\text{H}_2\text{M}]$  são pequenos e podem ser desprezados nessa interseção,  $[\text{HM}^-] \approx [\text{OH}^-]$ , concluímos que 9,7 é o pH aproximado de uma solução de  $\text{Na}_2\text{M}$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ . Um cálculo mais exato, usando a equação quadrática, fornece um valor de pH igual a 9,61.

## EXERCÍCIOS NA WEB

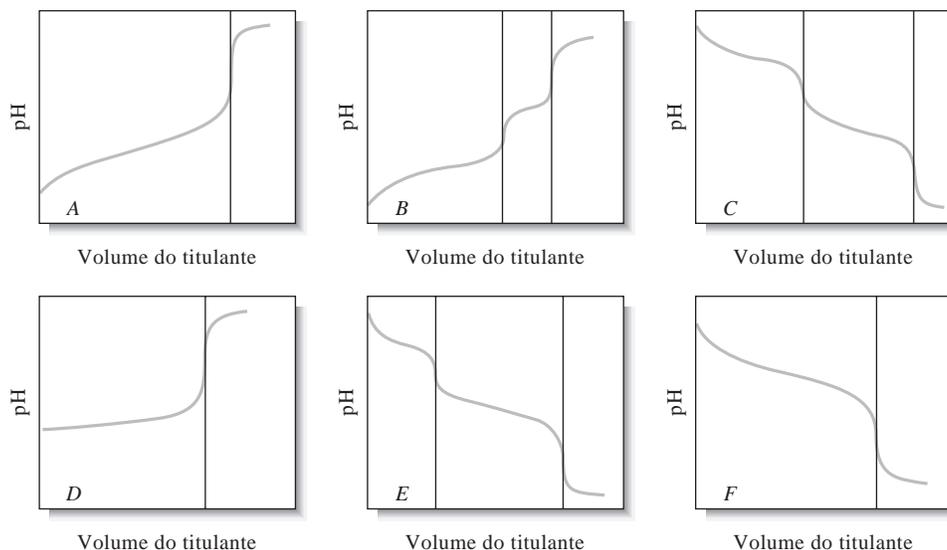
Use seu navegador para se conectar a <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*, localize a seção referente ao *Chapter 15*, e clique no link *Virtual Titrator*. Clique no *frame* indicado para invocar o aplicativo Java *Virtual Titrator* e abra duas janelas: o menu *Panel* e a janela principal *Virtual Titrator*. Para iniciar, clique em *Acids* na barra de menu da janela principal, e selecione o ácido diprótico *i-ftálico*. Examine a curva de titulação resultante. Então clique em *Graphs/Alfa Plot versus PH* e observe o resultado. Clique em *Graphs/Alfa Plot versus ML de base*. Repetir o processo para vários ácidos monopróticos e polipróticos e observar os resultados.

www  
www  
www

## QUESTÕES E PROBLEMAS

- \*15-1. Por que é impossível titular todos os três prótons do ácido fosfórico em solução aquosa?
- 15-2. Indicar se uma solução aquosa dos seguintes compostos é ácida, neutra ou básica. Explique sua resposta:
- \*(a)  $\text{NH}_4\text{OAc}$
  - (b)  $\text{KNO}_2$
  - \*(c)  $\text{KNO}_3$
  - (d)  $\text{KHC}_2\text{O}_4$
  - \*(e)  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
  - (f)  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$
  - \*(g)  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$
  - (h)  $\text{K}_3\text{AsO}_4$
- 15-3. Sugerir um indicador que possa ser utilizado para determinar o ponto final para a titulação do primeiro próton no  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- \*15-4. Propor um indicador que possa ser utilizado para determinar o ponto final para a titulação dos primeiros dois prótons no  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- 15-5. Fornecer um indicador que possa ser usado na determinação das quantidades de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  em uma solução aquosa.
- 15-6. Proporcionar um indicador adequado para as titulações baseadas nas seguintes reações; usar  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  se for necessária a concentração no ponto de equivalência.
- \*(a)  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  - (b)  $\text{H}_2\text{P} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$   
( $\text{H}_2\text{P}$  = ácido *o*-ftálico)
  - \*(c)  $\text{H}_2\text{T} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{T} + 2\text{H}_2\text{O}$   
( $\text{H}_2\text{T}$  = ácido tartárico)
  - (d)  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$
  - \*(e)  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CINH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$
  - (f)  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
  - \*(g)  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 15-7. Calcular o pH de uma solução  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  de
- \*(a)  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .
  - (b)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ .
  - \*(c)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .
  - (d)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .
  - \*(e)  $\text{H}_2\text{S}$ .
  - (f)  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ .
- 15-8. Calcular o pH de uma solução  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  de
- \*(a)  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ .
  - (b)  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ .
  - \*(c)  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ .
  - (d)  $\text{NaHSO}_3$ .
  - \*(e)  $\text{NaHS}$ .
  - (f)  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ .
- 15-9. Calcular o pH de uma solução  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  de
- \*(a)  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .
  - (b)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
  - \*(c)  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ .
  - (d)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .
  - \*(e)  $\text{Na}_2\text{S}$ .
  - (f)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3^+\text{Cl}^-)_2$ .
- \*15-10. Calcular o pH de uma solução que é preparada para conter as seguintes concentrações analíticas
- (a)  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
  - (b)  $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  e  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ .
  - (c)  $0,0600 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaHCO}_3$ .
  - (d)  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
  - (e)  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaHSO}_4$  e  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- 15-11. Calcular o pH de uma solução que é preparada para conter as seguintes concentrações analíticas:
- (a)  $0,240 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $0,480 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .
  - (b)  $0,0670 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e  $0,0315 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaHSO}_3$ .
  - (c)  $0,640 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$  e  $0,750 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$ .
  - (d)  $0,0240 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ácido oxálico) e  $0,0360 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
  - (e)  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ .
- \*15-12. Calcular o pH de uma solução que é
- (a)  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HCl}$  e  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido pícrico.
  - (b)  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HCl}$  e  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido benzóico.
  - (c)  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaOH}$  e  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
  - (d)  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaOH}$  e  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_3$ .
- 15-13. Calcular o pH de uma solução que é
- (a)  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HClO}_4$  e  $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido monocloracético.
  - (b)  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HCl}$  e  $0,0150 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- (c) 0,0100 mol L<sup>-1</sup> em NaOH e 0,0300 mol L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>S.  
 (d) 0,0100 mol L<sup>-1</sup> em NaOH e 0,0300 mol L<sup>-1</sup> em acetato de sódio.
- \*15-14.** Identificar o par ácido/base conjugado principal e calcular a razão entre eles em uma solução que é tamponada em pH 6,00 e que contém  
 (a) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.  
 (b) ácido cítrico.  
 (c) ácido malônico.  
 (d) ácido tartárico.
- 15-15.** Identificar o par ácido/base conjugado principal e calcular a razão entre eles em uma solução que é tamponada em pH 9,00 e que contém  
 (a) H<sub>2</sub>S.  
 (b) Dicloreto de etilenodiamina.  
 (c) H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>.  
 (d) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- \*15-16.** Quantos gramas de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O precisam ser adicionados a 400 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,200 mol L<sup>-1</sup> para se preparar um tampão a pH 7,30?
- 15-17.** Quantos gramas de ftalato dipotássico precisam ser adicionados a 750 mL de ácido ftálico 0,0500 mol L<sup>-1</sup> para se preparar um tampão a pH 5,75?
- \*15-18.** Qual é o pH de um tampão formado pela mistura de 50,0 mL de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,200 mol L<sup>-1</sup> com  
 (a) 50,0 mL de HCl 0,120 mol L<sup>-1</sup>?  
 (b) 50,0 mL de NaOH 0,120 mol L<sup>-1</sup>?
- 15-19.** Qual é o pH de um tampão formado pela mistura de 100 mL de ftalato ácido de potássio 0,150 mol L<sup>-1</sup> com  
 (a) 100 mL de NaOH 0,0800 mol L<sup>-1</sup>?  
 (b) 100 mL de HCl 0,0800 mol L<sup>-1</sup>?
- \*15-20.** Como você prepararia 1,00 L de um tampão com um pH 9,60 a partir de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,300 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,200 mol L<sup>-1</sup>?
- 15-21.** Como você prepararia 1,00 L de um tampão com um pH 7,00 a partir de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,200 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,160 mol L<sup>-1</sup>?
- \*15-22.** Como você prepararia 1,00 L de um tampão com um pH 6,00 a partir de Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 0,500 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,400 mol L<sup>-1</sup>?
- 15-23.** Identificar pela letra a curva (ver figura abaixo) que você esperaria na titulação de uma solução que contém  
 (a) maleato dissódico, Na<sub>2</sub>M, com ácido padrão.  
 (b) ácido pirúvico, HP, com base padrão.  
 (c) carbonato de sódio, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, com ácido padrão.
- 15-24.** Descrever a composição de uma solução que produziria uma curva de titulação que se assemelharia à (ver figura abaixo):  
 (a) curva B.  
 (b) curva A.  
 (c) curva E.
- \*15-25.** Explique resumidamente por que a curva B não pode descrever a titulação de uma mistura de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.
- 15-26.** Construir uma curva para a titulação de 50,00 mL de uma solução 0,1000 mol L<sup>-1</sup>



Curvas de Titulação para o Problema 15-23.

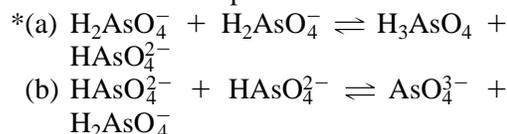
de um composto A com uma solução 0,2000 mol L<sup>-1</sup> de um composto B na seguinte lista. Para cada titulação, calcular o pH após a adição de 0,00; 12,50; 20,00; 24,00; 25,00; 26,00; 37,50; 45,00; 49,00; 50,00; 51,00 e 60,00 mL do composto B:

A	B
(a) H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	NaOH
(b) etilenodiamina	HCl
(c) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH

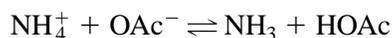
\*15-27. Gerar uma curva para a titulação de 50,00 mL de uma solução na qual a concentração de NaOH é 0,1000 mol L<sup>-1</sup> e que para a hidrazina é 0,0800 mol L<sup>-1</sup>. Calcular o pH após a adição de 0,00; 10,00; 20,00; 24,00; 25,00; 26,00; 35,00; 44,00; 45,00; 46,00; 50,00 mL de HClO<sub>4</sub> 0,2000 mol L<sup>-1</sup>.

15-28. Gerar uma curva para a titulação de 50,00 mL de uma solução na qual a concentração de HClO<sub>4</sub> é 0,1000 mol L<sup>-1</sup> e a do ácido fórmico é 0,0800 mol L<sup>-1</sup>. Calcular o pH após a adição de 0,00; 10,00; 20,00; 24,00; 25,00; 26,00; 35,00; 44,00; 45,00; 46,00; 50,00 mL de KOH 0,2000 mol L<sup>-1</sup>.

15-29. Formular as constantes de equilíbrio para os seguintes equilíbrios, fornecendo os valores numéricos para as constantes:



\*15-30. Calcular o valor numérico das constantes de equilíbrio para a reação:



15-31. Para os valores de pH de 2,0, 6,0 e 10,0, calcular os valores alfa para cada espécie em uma solução aquosa de

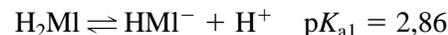
- \*(a) ácido ftálico.  
 (b) ácido fosfórico.

- \*(c) ácido cítrico.  
 (d) ácido arsênico.  
 \*(e) ácido fosforoso.  
 (f) ácido oxálico.

15-32. Derivar equações que definam  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , e  $\alpha_3$  para o ácido H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>.

15-33. **Problema desafiador.** O ácido malônico HOOC—CH<sub>2</sub>—COOH, (H<sub>2</sub>MI)

é um ácido diprótico que sofre as seguintes reações de dissociações ácidas:



- (a) Construa um diagrama logarítmico de concentração para uma concentração total do ácido malônico de 0,050 mol L<sup>-1</sup>  
 (b) A partir do diagrama logarítmico de concentração, determinar as concentrações de todas as espécies nos valores de pH de 2,00; 3,60; 4,80; e 6,10.  
 (c) Determinar o pH de uma solução de malonato de sódio, Na<sub>2</sub>MI, 0,050 mol L<sup>-1</sup>.  
 (d) Encontre o pH de uma solução de malonato ácido de sódio, NaHMI, 0,050 mol L<sup>-1</sup>. Encontre o pH de uma solução de malonato ácido de sódio, NaHMI, 0,050 mol L<sup>-1</sup>.  
 (e) Discutir como você poderia modificar o diagrama logarítmico de concentração de modo que ele mostre o pH em termos de atividade do íon hidrogênio  $a_{\text{H}^+}$ , em vez de concentração de íon hidrogênio (pH = -log  $a_{\text{H}^+}$  em vez de pH = -log  $c_{\text{H}^+}$ ). Seja específico em sua discussão e mostre quais poderão ser as dificuldades.

# CAPÍTULO 16

## Aplicações das Titulações de Neutralização

Os ácidos e as bases são muito importantes no meio ambiente, em nosso organismo e em muitos outros sistemas. No meio ambiente, a chuva ácida que cai na superfície das águas de lagos e rios pode fazer estas se tornarem ácidas. No leste dos Estados Unidos, o número de lagos ácidos aumentou entre 1930 e 1970 como resultado da chuva ácida. Muitos lagos do meio-oeste, porém, não apresentam problemas com a acidificação, ainda que a região do meio-oeste industrial seja, presumivelmente, uma fonte importante de ácidos encontrados na chuva ácida. Nessa região, as rochas superficiais são principalmente de origem calcária (carbonato de cálcio), as quais reagem com o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{H}_2\text{O}$  para formar bicarbonato. O bicarbonato por sua vez neutraliza os ácidos para manter um pH relativamente constante. Esse efeito é caracterizado pela **capacidade de neutralização de acidez** dos lagos, que é geralmente muito grande em áreas ricas em calcário. Ao contrário, muitos lagos do leste e rios são rodeados de granito, que é uma rocha muito menos reativa. Esses corpos d'água apresentam uma pequena capacidade de neutralização e assim são mais suscetíveis à acidificação. Para combater esse problema, pedras calcárias são freqüentemente importadas de estados ricos em calcário pelo leste dos Estados Unidos e depositadas em lagos e rios. A capacidade de neutralização de acidez é freqüentemente determinada pela titulação com uma solução padrão de um ácido.

As titulações de neutralização são largamente utilizadas para se determinar a concentração de analitos constituídos de ácidos ou bases ou que podem ser convertidos nessas espécies por meio de tratamento adequado.<sup>1</sup> A água é o solvente usual para as titulações de neutralização porque está facilmente disponível, é barata e atóxica. Seu coeficiente de expansão a

► Solventes não aquosos, como o álcool metílico e etílico, o ácido acético glacial e a metil isopropil cetona, com freqüência tornam possíveis as titulações de ácidos ou bases que se mostram muito fracos para serem titulados em soluções aquosas.

baixas temperaturas é uma vantagem adicional. Entretanto, alguns analitos não são tituláveis em meio aquoso, pois sua solubilidade é muito baixa ou suas forças como ácidos ou como bases não são suficientemente grandes para fornecer pontos finais satisfatórios. Essas substâncias podem freqüentemente ser tituladas em outro solvente diferente da água.<sup>2</sup> Restringiremos nossas discussões a sistemas aquosos.

<sup>1</sup> Para uma revisão sobre as aplicações de titulações de neutralização, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 3.2, p. 3.28. Nova York: McGraw-Hill, 1995; D. Rosenthal e P. Zuman, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed.; I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte 1, v. 2, Capítulo 48. Nova York: Wiley, 1979.

<sup>2</sup> Para uma revisão de titulometria ácido/base não aquosa, ver J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Seção 3.3, p. 3.48. Nova York: McGraw-Hill, 1995; *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed.; I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte 1, v. 2, Capítulo 19A-19E. Nova York: Wiley, 1979.

## 16A REAGENTES PARA TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

No Capítulo 14, notamos que os ácidos e as bases fortes causam as alterações mais pronunciadas no pH nos pontos de equivalência. Por essa razão, as soluções padrão para as titulações de neutralização são sempre preparadas com esses reagentes.

### 16A-1 Preparação de Soluções Padrão de Ácidos

O ácido clorídrico é largamente utilizado para a titulação de bases. As soluções diluídas desse reagente são estáveis indefinidamente e não causam reações indesejáveis de precipitação com a maioria dos cátions. É relatado que as soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl podem ser fervidas por aproximadamente uma hora sem a perda do ácido, desde que a água perdida por evaporação seja periodicamente recolocada; as soluções 0,5 mol L<sup>-1</sup> podem ser fervidas por pelo menos dez minutos sem perdas significativas.

As soluções de ácidos perclórico e sulfúrico são também estáveis e são úteis para as titulações em que o íon cloreto interfere em decorrência da formação de precipitados. As soluções padrão de ácido nítrico são raramente utilizadas em virtude de suas propriedades oxidantes.

As soluções padrão ácidas são geralmente preparadas pela diluição de um volume aproximado do reagente concentrado e subsequentemente padronizadas contra uma base padrão primário. Menos frequentemente, a composição do ácido concentrado é estabelecida por meio de uma medida cuidadosa da densidade; uma quantidade pesada é então diluída a um volume conhecido. (As tabelas que relacionam a densidade dos reagentes com a sua composição são encontradas na maioria dos manuais técnicos (*hand-books*) de química e engenharia química.) Uma solução-estoque, de concentração exatamente conhecida de ácido clorídrico, também pode ser preparada pela diluição de uma quantidade de reagente concentrado com um volume igual de água e destilando-se depois essa solução. Sob condições controladas, o quarto final do destilado, que é conhecido como HCl de *ponto de ebulição constante*, tem uma composição fixa e definida, seu teor de ácido é dependente somente da pressão atmosférica. Para a pressão  $P$  entre 670 e 780 torr, a massa do ar do destilado que contém exatamente um mol de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> é<sup>3</sup>

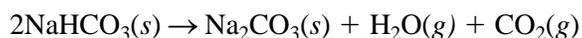
$$\frac{\text{Massa de HCl de ponto de ebulição constante em g}}{\text{mol de H}_3\text{O}^+} = 164,673 + 0,02039 P \quad (16-1)$$

As soluções padrão são preparadas pela diluição de massas desse ácido a volumes exatamente conhecidos.

### 16A-2 Padronização de Ácidos

#### Carbonato de Sódio

Os ácidos são frequentemente padronizados contra quantidades pesadas de carbonato de sódio. O carbonato de sódio de grau padrão primário está disponível comercialmente ou pode ser preparado por meio de aquecimento do hidrogênio carbonato de sódio purificado entre 270 °C e 300 °C por 1 hora:

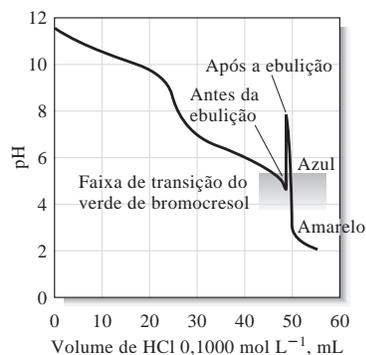


Como mostrado na Figura 15-5, dois pontos finais são obtidos na titulação do carbonato de sódio. O primeiro corresponde à conversão do carbonato para hidrogênio carbonato, que ocorre aproximadamente em a pH 8,3; o segundo, envolvendo a formação de dióxido de carbono, é observado ao redor do pH 3,8.

◀ As soluções de HCl, HClO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são estáveis indefinidamente. Não é necessária uma repadronização a menos que ocorra uma evaporação.

◀ O carbonato de sódio ocorre naturalmente em grandes depósitos de *soda*, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O, e como *trona*, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · NaHCO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Esses minerais encontram largo uso tanto na indústria de vidros como em muitas outras. O carbonato de sódio de grau padrão primário é manufaturado pela purificação extensiva destes minerais.

<sup>3</sup> *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 15. ed., p. 692. Washington, D.C.: Associação Oficial de Químicos Analíticos, 1990.



**Figura 16-1** Titulação de 25,00 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{HCl}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Após a adição de cerca de 49 mL de  $\text{HCl}$ , a solução é aquecida, causando um aumento do pH, como mostrado. A variação do pH, quando mais  $\text{HCl}$  é adicionado, é muito maior.

Sempre se utiliza o segundo ponto final para a padronização porque a alteração no pH é maior que a que ocorre no primeiro. Um ponto final mais nítido pode ser obtido por uma breve ebulição da solução de forma que elimine os produtos da reação, ácido carbônico e dióxido de carbono. A amostra é titulada até o aparecimento da cor ácida do indicador (como o verde de bromocresol ou o alaranjado de metila). No ponto final, a solução contém uma grande quantidade de dióxido de carbono dissolvido e pequenas quantidades de ácido carbônico e hidrogênio carbonato não reativo. A ebulição destrói efetivamente esse tampão pela eliminação do ácido carbônico:



A solução então se torna alcalina novamente em razão do íon hidrogênio carbonato residual. A titulação é finalizada após o resfriamento da solução. Entretanto, agora, ocorre um substancial decréscimo no pH durante as adições finais do ácido, causando assim uma alteração mais abrupta de cor (Figura 16-1).

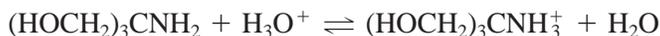
Como alternativa, o ácido pode ser introduzido em pequeno excesso para converter o carbonato de sódio a ácido carbônico. A solução é fervida como antes para remover o dióxido de carbono e resfriada; o excesso do ácido é então retrotitulado com uma solução diluída de base. Pode ser utilizado qualquer indicador disponível para a titulação de ácidos e de bases fortes. A proporção entre o volume do ácido e o da base deve, é claro, ser estabelecida por uma titulação independente.

### Outros Padrões Primários para Ácidos

► Uma alta massa por próton consumido é desejável para um padrão primário porque uma massa maior de reagente pode ser utilizada, diminuindo assim o erro relativo de pesagem.

► O *bórax*,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , é um mineral extraído no deserto e é largamente utilizado em preparados de limpeza. Uma forma altamente purificada de bórax é empregada como um padrão primário para bases.

O *tris*-(hidroximetil) aminometano,  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ , também conhecido como TRIS ou THAM, está disponível, com pureza de padrão primário, a partir de fontes comerciais. Essa substância apresenta a vantagem de possuir uma massa substancialmente maior por mol de prótons consumidos (121,1) que o carbonato de sódio (53,0) (ver Exemplo 16-1). A reação do TRIS com o ácido é



O tetraborato de sódio deca-hidratado e o óxido de mercúrio(II) também têm sido recomendados como padrão primário. A reação de um ácido com o tetraborato é



### EXEMPLO 16-1

Usar uma planilha de cálculo para comparar as massas de (a) TRIS (121 g/mol), (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (106 g/mol) e (c)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (381 g/mol) que devem ser pesadas para padronizar uma solução de aproximadamente  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  para os seguintes volumes de  $\text{HCl}$ : 20,00 mL, 30,00 mL, 40,00 mL e 50,00 mL. Se o desvio padrão associado à pesagem da base padrão primária for de 0,1 mg, utilizar a planilha para calcular o desvio padrão percentual relativo que essa incerteza introduziria em cada uma das concentrações molares calculadas.

A planilha é mostrada na Figura 16-2. Inserimos a molaridade do  $\text{HCl}$  na célula B2 e os pesos moleculares dos três padrões primários nas células B3, B4 e B5. Os textos identificadores apropriados são colocados nas colunas A e C. Os volumes de  $\text{HCl}$  para os quais os cálculos são desejados são inseridos

nas células de A8 a A11. Faremos aqui um exemplo de um cálculo para o volume de 20,00 mL e mostraremos a entrada da planilha. Em cada caso, o número de milimols de HCl é calculado a partir de

$$\text{mmol HCl} = \text{mL HCl} \times 0,020 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}}$$

(a) Para TRIS,

massa TRIS =

$$\text{mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol TRIS}}{\text{mmol HCl}} \times \frac{121 \text{ g TRIS/mol TRIS}}{1.000 \text{ mmol TRIS/mol TRIS}}$$

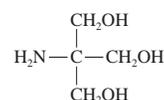
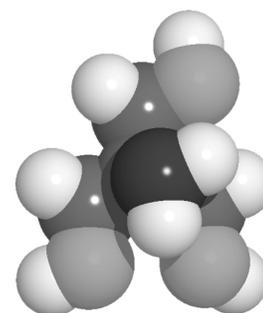
Para o volume de 20,00 mL de HCl, a entrada apropriada na célula B8 é  $=B2*A8*B3/1.000$ , como mostrado na seção de documentação da Figura 16-2. O resultado retornado é 0,048 g. A fórmula na célula B8 é então copiada para as células de B9 a B11 para completar a coluna. A incerteza relativa na molaridade em virtude da pesagem deveria ser igual à incerteza relativa no processo de pesagem. Para 0,048 g de TRIS, o desvio padrão relativo porcentual (DPR%) é igual a  $(0,0001 \text{ g}/0,048 \text{ g}) \times 100\%$ , então a inserção na célula C8 é aquela mostrada na Figura 16-2. Essa fórmula da célula C8 é então copiada para C9:C11.

(b) Para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

$$\text{massa Na}_2\text{CO}_3 = \text{mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mmol HCl}} \times \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{mol Na}_2\text{CO}_3}{1.000 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3/\text{mol Na}_2\text{CO}_3}$$

Esse resultado é inserido na célula D8 como mostrado na Figura 16-2 e é copiado para D9:D11. O desvio padrão relativo na célula E8 é calculado como  $(0,0001/D8) \times 100$ . A fórmula em E8 é copiada para E9:E11.

(continua)



Modelo molecular e estrutura do TRIS.

	A	B	C	D	E	F	G
1	<b>Planilha de cálculo para a comparação das massas requeridas para várias bases na padronização de HCl 0,20 mol L<sup>-1</sup></b>						
2	HCl, mol L <sup>-1</sup>	0,020					
3	PM TRIS	121 g/mol		<b>Nota:</b> Todas as pesagens têm um desvio padrão de 0,1 mg (0,0001 g)			
4	PM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106 g/mol					
5	PM Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> •10H <sub>2</sub> O	381 g/mol					
6							
7	<b>mL HCl</b>	<b>g TRIS</b>	<b>DPR TRIS</b>	<b>g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>DPR Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>	<b>RSD Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>•10H<sub>2</sub>O</b>
8	20,00	0,048	0,21	0,021	0,47	0,08	0,13
9	30,00	0,073	0,14	0,032	0,31	0,11	0,09
10	40,00	0,097	0,10	0,042	0,24	0,15	0,07
11	50,00	0,121	0,08	0,053	0,19	0,19	0,05
12							
13	<b>Documentação</b>						
14	Célula B8= $B2*A8*B3/1000$						
15	Célula C8= $(0,0001/B8)*100$						
16	Célula D8= $B2*A8*1/2*B4/1000$						
17	Célula E8= $(0,0001/D8)*100$						
18	Célula F8= $B2*A8*1/2*B5/1000$						
19	Célula G8= $(0,0001/F8)*100$						

**Figura 16-2** Planilha de cálculo para a comparação das massas e erros relativos associados com o uso de diferentes padrões primários para padronização de soluções HCl.

(c) Similarmente, para  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,

$$\text{massa de bórax} = \text{mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol bórax}}{2 \text{ mmol HCl}} \times \frac{381 \text{ g bórax/mol bórax}}{1.000 \text{ mmol bórax/mol bórax}}$$

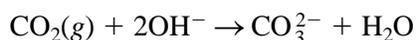
Observe na Figura 16-2 que o desvio padrão relativo para o TRIS é de 0,10% ou menos se o volume de HCl tomado for maior que 40,00 mL. Para o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mais de 50,00 mL de HCl seriam requeridos para esse mesmo nível de incerteza. Para o bórax, qualquer volume maior que aproximadamente 26,00 mL seria suficiente.

### 16A-3 Preparação de Soluções Padrão de Bases

O hidróxido de sódio é a base mais utilizada no preparo de soluções padrão, embora os hidróxidos de potássio e de bário sejam também empregados. Uma padronização dessas soluções é requerida após a sua preparação, porque nenhum desses hidróxidos pode ser obtido com a pureza de um padrão primário.

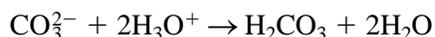
#### *O Efeito do Dióxido de Carbono nas Soluções Padrão de Base*

Na solução, assim como no estado sólido, os hidróxidos de sódio, de potássio e de bário reagem rapidamente com o dióxido de carbono atmosférico para produzir o carbonato correspondente:



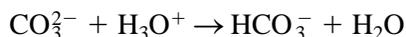
► A absorção do dióxido de carbono pela solução padrão de hidróxido de sódio ou potássio leva a um erro sistemático negativo em uma análise na qual um indicador com faixa de transição básica é utilizado; não ocorre nenhum erro sistemático quando se utiliza um indicador de faixa ácida.

Embora a produção de cada íon carbonato consuma dois íons hidróxidos, a absorção do dióxido de carbono pela solução da base não altera, necessariamente, sua capacidade de combinação com íons hidrônio. Assim, no ponto final de uma titulação, que requer um indicador de faixa ácida (como o verde de bromocresol), cada íon carbonato produzido a partir do hidróxido de sódio ou potássio terá reagido com dois íons hidrônio do ácido (ver Figura 16-1):



Não ocorre nenhum erro, nesse caso, porque a quantidade de íons hidrônio consumida por essa reação é idêntica à quantidade de hidróxido perdida durante a formação do íon carbonato.

Infelizmente, a maioria das aplicações de bases padrão requer um indicador com faixa de transição básica (fenolftaleína, por exemplo). Nesse caso, cada íon carbonato reage somente com um íon hidrônio quando a mudança da cor do indicador é observada:



A concentração efetiva da base é assim diminuída pela absorção do dióxido de carbono, resultando em um erro sistemático (chamado **erro de carbonato**).

### EXEMPLO 16-2

Uma solução de NaOH livre de carbonato teve sua concentração determinada imediatamente após a sua preparação como igual a  $0,05118 \text{ mol L}^{-1}$ . Exatamente 1,000 L dessa solução foi exposto ao ar por

algum tempo e absorveu 0,1962 g de  $\text{CO}_2$ . Calcular o erro de carbonato relativo que surgiria na determinação de ácido acético com a solução contaminada se for utilizada a fenolftaleína como indicador.

$$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1962 \text{ g CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,01 \text{ g CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \times \frac{1}{1,000 \text{ L sol}}$$

$$= 4,458 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração efetiva do NaOH,  $c_{\text{NaOH}}$ , para o ácido acético é então

$$c_{\text{NaOH}} = 0,05118 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L}} - \frac{4,458 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{\text{mol HCl}}$$

$$= 0,04672 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{erro relativo} = \frac{0,04672 - 0,05118}{0,05118} \times 100 \% = -8,7\%$$

Os reagentes sólidos utilizados para se preparar as soluções padrões de bases estão sempre contaminados com quantidades significativas de íon carbonato. A presença desse contaminante não causa um erro de carbonato contanto que seja usado o mesmo indicador na padronização e na análise, porém conduz a pontos finais menos nítidos. Por conseguinte, normalmente os íons carbonatos são removidos antes da padronização da solução de uma base.

O melhor método de preparação de soluções de hidróxido de sódio livre de carbonato tira proveito da solubilidade muito baixa do carbonato de sódio em soluções concentradas de base. Uma solução aquosa de aproximadamente 50% de hidróxido de sódio é preparada (ou comprada de fontes comerciais). Deixa-se sedimentar o carbonato de sódio sólido para produzir um líquido claro que é decantado e diluído a uma concentração desejada. (Alternativamente, o sólido é removido por filtração a vácuo.)

A água utilizada para preparar soluções de base livre de carbonato também deve ser livre de dióxido de carbono. A água destilada, que está às vezes supersaturada com o dióxido de carbono, deve ser fervida brevemente para eliminar o gás. A água é então resfriada à temperatura ambiente antes da adição da base, porque as soluções alcalinas quentes absorvem rapidamente o dióxido de carbono. A água desionizada geralmente não contém quantidades significantes de dióxido de carbono.

Um frasco de polietileno, tampado firmemente, em geral fornece a curto prazo uma proteção adequada contra a absorção de dióxido de carbono atmosférico. Antes de tampar, o frasco é comprimido para minimizar o espaço de ar no interior. Cuidados também devem ser tomados para se manter o frasco fechado, exceto durante os curtos períodos quando os conteúdos estão sendo transferidos para uma bureta. As soluções de hidróxido de sódio farão, com o tempo, que os frascos de polietileno se tornem quebradiços.

◀ O íon carbonato é indesejável nas soluções padrão de base porque diminui a nitidez do ponto final.

◀ **ATENÇÃO:** As soluções concentradas de NaOH (e KOH) são extremamente corrosivas para a pele. No preparo de soluções padrão de NaOH, **deve-se usar durante todo o tempo** uma proteção facial, luvas de borracha e vestimentas adequadas (aventais).

◀ A água que está em equilíbrio com constituintes atmosféricos contém somente cerca de  $1,5 \times 10^{-5}$  mols  $\text{CO}_2/\text{L}$ , uma quantidade que tem um efeito desprezível na força da maioria das bases padrão. Como alternativa da fervura para a remoção do  $\text{CO}_2$  de soluções supersaturadas, o excesso de gás pode ser removido borbulhando-se ar na água por várias horas. Esse processo é chamado purga (*sparging*) e produz uma solução que apresenta a concentração de equilíbrio do  $\text{CO}_2$ .

A **purga** (*sparging*) é o processo de remoção de um gás de uma solução realizado borbulhando-se um gás inerte pela solução.

► As soluções de base são preferencialmente estocadas em frascos de polietileno em vez de vidro por causa da reação entre as bases e o vidro. Essas soluções não devem ser estocadas em frascos com tampa de vidro; após certo período, torna-se impossível a remoção da tampa.

Finalmente, para evitar o mesmo tipo de problema, as buretas com torneiras de vidro devem ser prontamente esvaziadas e enxaguadas vigorosamente com água após o uso com soluções padrão de bases. As buretas equipadas com torneiras de Teflon não apresentam esse problema.

A concentração de uma solução de hidróxido de sódio diminuirá lentamente (0,1% a 0,3% por semana) se a base for estocada em garrafas de vidro. A perda da força é causada pela reação da base com o vidro para formar silicatos de sódio. Por essa razão, as soluções padrão de base não devem ser estocadas por extensos períodos (mais longos que uma ou duas semanas) em frascos de vidro. Além disso, as bases não devem ser guardadas em frascos com tampas de vidro porque a reação entre a base e o vidro pode “colar” rapidamente a tampa no frasco.

### 16A-4 Padronização de Bases

Muitos padrões primários excelentes estão disponíveis para a padronização de bases. A maioria é constituída por ácidos orgânicos fracos que requerem o uso de um indicador com uma faixa de transição básica.

#### *Ftalato Ácido de Potássio*

► Soluções padrão de bases fortes não devem ser preparadas diretamente por meio de pesagem e devem ser sempre padronizadas contra um padrão primário com propriedades ácidas.

O ftalato ácido de potássio,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , é um padrão primário ideal. Trata-se de um sólido não higroscópico cristalino com alta massa molar (204,2 g/mol). O sal de grau analítico comercial pode ser usado sem purificação adicional, para a maioria dos propósitos. Para trabalhos mais exatos, dispõe-se do ftalato ácido de potássio de pureza certificada pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology – NIST).

#### *Outros Padrões Primários para Bases*

O ácido benzóico é obtido com pureza de padrão primário e pode ser utilizado para a padronização de bases. Em virtude de sua limitada solubilidade em água, esse reagente é geralmente dissolvido em etanol

► O  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ , ao contrário de todos os outros padrões primários para bases, tem a vantagem de ser um ácido forte, fazendo que a escolha do indicador seja menos crítica.

antes da diluição com a água e da titulação. Deve-se obter simultaneamente um branco na padronização, pois o álcool comercial é levemente ácido algumas vezes.

O hidrogênio iodato de potássio,  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ , é um excelente padrão primário com uma alta massa molar por mol de prótons. Também é um ácido forte que pode ser titulado utilizando-se virtualmente qualquer indicador com uma faixa de transição entre pH de 4 e 10.

## 16B APLICAÇÕES TÍPICAS DAS TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

As titulações de neutralização são utilizadas para determinar inumeráveis espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas que possuem propriedades ácidas ou básicas inerentes. Igualmente importante, entretanto, são as muitas aplicações que envolvem a conversão de um analito em um ácido ou em uma base por meio de tratamento químico adequado, seguido pela titulação com um padrão de ácido ou base forte.

Há dois tipos principais de pontos finais de uso difundido nas titulações de neutralização. O primeiro é um ponto final visual baseado em indicadores como aqueles apresentados na Seção 14A. O segundo é o ponto final *potenciométrico*, no qual o potencial de um sistema de eletrodo de vidro/calomelano é determinado com um dispositivo de medida de voltagem. O potencial medido é diretamente proporcional ao pH. Os pontos finais potenciométricos são descritos na Seção 21G.

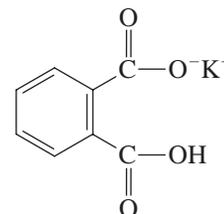
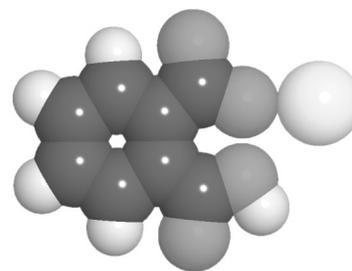
### 16B-1 Análise Elementar

Vários elementos importantes que ocorrem em sistemas orgânicos e biológicos são convenientemente determinados por métodos que envolvem uma titulação ácido/base como etapa final. Geralmente, os elementos suscetíveis a esse tipo de análise são não-metálicos e incluem o carbono, o nitrogênio, o cloro, o bromo e o flúor, bem como alguns outros menos comuns. Os pré-tratamentos convertem o elemento em um ácido ou uma base inorgânicos que são então titulados. Alguns poucos exemplos são mostrados a seguir.

#### Nitrogênio

O nitrogênio ocorre em uma grande variedade de substâncias de interesse na área de pesquisa, na indústria e na agricultura. Os exemplos incluem os aminoácidos, proteínas, drogas sintéticas, fertilizantes, explosivos, solos, suprimento de água potável e corantes. Assim, os métodos analíticos para a determinação de nitrogênio, particularmente em substratos orgânicos, são de importância singular.

O método mais comum para a determinação de nitrogênio orgânico é o *método de Kjeldahl*, que é baseado em uma titulação de neutralização. O procedimento é direto, não requer equipamentos especiais, e é facilmente adaptado para a rotina de análises de um grande número de amostras. Esse (ou uma de suas modificações) é o método padrão de determinação de proteínas contidas em grãos, carnes e outros materiais biológicos. Uma vez que a maioria das proteínas contém aproximadamente a mesma porcentagem de nitrogênio, a multiplicação desta porcentagem por um fator adequado (6,25 para carnes, 6,38 para laticínios e 5,70 para cereais) fornece a porcentagem de proteína na amostra.



Modelo molecular e estrutura do hidrogênio ftalato de potássio.

◀ As titulações de neutralização ainda estão entre os métodos analíticos mais largamente utilizados.

◀ Kjeldahl é pronunciado Kieldal. Centenas de milhares de determinações de nitrogênio Kjeldahl são realizadas a cada ano, para fornecer uma medida do teor de proteínas de carnes, grãos e rações animais.

#### DESTAQUE 16-1

##### Determinação de Proteína Total em Soro Sangüíneo

A determinação de proteína total no soro é uma medida clínica importante utilizada no diagnóstico da disfunção hepática. Embora o método Kjeldahl seja capaz de alta precisão e exatidão, ele é muito lento e trabalhoso para ser utilizado rotineiramente na determinação de proteína total no soro. O procedimento Kjeldahl, entretanto, tem sido historicamente o método de referência em relação ao qual os outros métodos são comparados. Os métodos comumente empregados incluem o *método do Biureto* e o *método de Lowry*.

No método do Biureto, um reagente contendo íons cúprico é utilizado para promover a formação de um complexo de cor violeta entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e as ligações peptídicas. O aumento na absorção da radiação visível é usado para medir as proteínas no soro. Esse método é facilmente automatizado. No procedimento de Lowry, a amostra de soro é pré-tratada com uma solução alcalina de cobre seguida por um reagente fenólico. Uma cor é desenvolvida em decorrência da redução dos ácidos fosfotúngstico e fosfomolibdico para um heteropoliácido azul. Ambos os métodos, do Biureto e de Lowry, usam a espectrofotometria (ver Capítulo 26) para as medidas quantitativas.

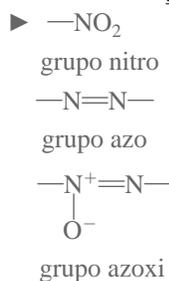
**DESTAQUE 16-2**

## Outros Métodos de Determinação de Nitrogênio Orgânico

Vários outros métodos são usados para determinar o teor de nitrogênio de materiais orgânicos. No *método Dumas*, a amostra é misturada com um óxido de cobre(II), pulverizada e queimada em um tubo de combustão para produzir dióxido de carbono, água, nitrogênio e pequenas quantidades de óxidos de nitrogênio. Um fluxo de dióxido de carbono arrasta esses produtos por um cartucho contendo cobre aquecido, que reduz qualquer óxido de nitrogênio a nitrogênio elementar. A mistura então é passada por uma bureta de gás preenchida com o hidróxido de potássio concentrado. O único componente não absorvido pela base é o nitrogênio e seu volume é medido diretamente.

O mais novo método para determinação de nitrogênio orgânico envolve a combustão da amostra a 1.100 °C por alguns minutos, para converter o nitrogênio em óxido nítrico, NO. O ozônio é então introduzido na mistura gasosa, oxidando o óxido nítrico para dióxido de nitrogênio. Essa reação emite radiação visível (*quimiluminescência*) e mede-se a sua intensidade, que é proporcional ao teor de nitrogênio da amostra. A quimiluminescência será discutida posteriormente no Capítulo 27. Um instrumento para realizar esse procedimento está disponível comercialmente.

No método Kjeldahl, a amostra é decomposta em meio de ácido sulfúrico concentrado a quente para converter o nitrogênio das ligações em íons amônio. A solução resultante é então resfriada, diluída e alcalinizada. A amônia liberada é destilada, coletada em uma solução ácida, e determinada por titulação de neutralização.



O passo crítico do método de Kjeldahl é a decomposição com ácido sulfúrico que oxida o carbono e o hidrogênio da amostra para dióxido de carbono e água. O destino do nitrogênio, entretanto, depende do seu estado de combinação na amostra original. Os nitrogênios nas aminas e amidas são convertidos quantitativamente em íons amônia. Ao contrário, os grupos nitro, azo, azoxi provavelmente produzem o elemento ou seus vários óxidos, que são todos perdidos no meio ácido aquecido. Essa perda pode ser evitada pelo pré-tratamento da amostra com um agente redutor que leve à formação de produtos cujo nitrogênio se comporta como o nitrogênio das aminas e amidas. Em um desses esquemas pré-redutores, o ácido salicílico e o tiosulfato de sódio são adicionados à solução de ácido sulfúrico concentrado que contém a amostra. Após um breve período, a digestão é realizada do modo usual.

Certos compostos aromáticos heterocíclicos, como a piridina e seus derivados, são particularmente resistentes a uma completa decomposição pelo ácido sulfúrico. Esses compostos produzem resultados baixos como consequência (Figura 5-3) a menos que se tomem precauções especiais.

A decomposição é o aspecto que frequentemente consome mais tempo na determinação de Kjeldahl. Algumas amostras podem requerer períodos de aquecimento de mais de uma hora. Numerosas modificações do procedimento original foram propostas com o objetivo de reduzir o tempo de digestão. Na modificação mais utilizada, um sal neutro, como o sulfato de potássio, é adicionado para aumentar o ponto de ebulição da solução de ácido sulfúrico e assim a temperatura na qual a decomposição ocorre. Em outra modificação, uma solução de peróxido de hidrogênio é adicionada à mistura após a digestão ter decomposto a maior parte da matriz orgânica.

Muitas substâncias catalisam a decomposição de compostos orgânicos pelo ácido sulfúrico. O mercúrio, o cobre e o selênio, combinados ou no estado elementar, são efetivos. O mercúrio(II), se presente, pode ser precipitado com o sulfeto de hidrogênio antes da destilação para prevenir a retenção da amônia na forma de um complexo amino de mercúrio(II).

**EXEMPLO 16-3**

Uma amostra de 0,7121 g de farinha de trigo foi analisada pelo método Kjeldahl. A amônia formada pela adição de uma base concentrada após a digestão com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi destilada em 25,00 mL de HCl  $0,04977 \text{ mol L}^{-1}$ . O excesso de HCl foi retrotitulado com 3,97 mL de NaOH  $0,04012 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcular a porcentagem de proteína na farinha.

$$\text{quantidade de HCl} = 25,00 \text{ mL HCl} \times 0,04977 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 1,2443 \text{ mmol}$$

$$\text{quantidade de NaOH} = 3,97 \text{ mL NaOH} \times 0,04012 \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} = 0,1593 \text{ mmol}$$

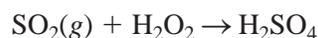
$$\text{quantidade de N} = 1,0850 \text{ mmol}$$

$$\% \text{ N} = \frac{1,0850 \text{ mmol N} \times \frac{0,014007 \text{ g N}}{\text{mmol N}}}{\text{amostra de } 0,7121 \text{ g}} \times 100 \% = 2,1341$$

$$\% \text{ de proteína} = 2,1341 \% \text{ N} \times \frac{5,70 \% \text{ de proteína}}{\% \text{ N}} = 12,16$$

*Enxofre*

O enxofre em materiais orgânicos e biológicos é determinado convenientemente pela queima da amostra em um fluxo de oxigênio. O dióxido de enxofre (bem como o trióxido de enxofre) formado durante a oxidação é coletado por destilação em uma solução diluída de peróxido de hidrogênio:



O ácido sulfúrico é então titulado com uma base padrão.

*Outros Elementos*

A Tabela 16-1 lista outros elementos que podem ser determinados pelos métodos de neutralização.

◀ O dióxido de enxofre na atmosfera é com frequência determinado passando-se a amostra através de uma solução de peróxido de hidrogênio e então titulando-se o ácido sulfúrico que é produzido.

**TABELA 16-1****Análise Elementar Baseada em Titulações de Neutralização**

Elemento	Convertido em	Produtos de Adsorção ou Precipitação	Titulação
N	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	Excesso HCl com NaOH
S	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	NaOH
C	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{CO}_3)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	Excesso $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com HCl
Cl(Br)	HCl	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	NaOH
F	$\text{SiF}_4$	$\text{SiF}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$	NaOH
P	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$12\text{H}_2\text{MoO}_4 + 3\text{NH}_4^+ + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3(\text{s}) + 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3(\text{s}) + 26\text{OH}^- \rightarrow$ $\text{HPO}_4^{2-} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3(\text{g})$	Excesso NaOH com HCl

## 16B-2 Determinação de Substâncias Inorgânicas

Numerosas espécies inorgânicas podem ser determinadas por titulação com ácidos ou bases fortes. A seguir são mostrados alguns exemplos.

### Sais de Amônio

Os sais de amônio são convenientemente determinados pela conversão à amônia com uma base forte seguida por destilação. A amônia é coletada e titulada como no método de Kjeldahl.

### Nitratos e Nitritos

O método anteriormente descrito para os sais de amônio pode ser estendido para a determinação de nitrato ou nitrito inorgânicos. Esses íons são primeiramente reduzidos a íon amônio pela liga de Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn). Os grânulos da liga são introduzidos em uma solução fortemente alcalina da amostra contida em um frasco Kjeldahl. A amônia é destilada depois do término da reação. A liga de Arnd (60% Cu, 40% Mg) também tem sido usada como agente redutor.

### Carbonato e Misturas de Carbonatos

A determinação qualitativa e quantitativa dos constituintes em uma solução que contém carbonato de sódio, hidrogênio carbonato de sódio e hidróxido de sódio, isoladamente ou misturados, fornece exemplos interessantes de como as titulações de neutralização podem ser empregadas para a análise de misturas. Não mais que dois desses três constituintes podem existir em quantidade apreciável em qualquer solução porque uma reação elimina o terceiro.

Assim, a mistura de hidróxido de sódio e hidrogênio carbonato de sódio resulta na formação de carbonato de sódio até que um ou outro (ou ambos) reagente original seja consumido. Se o hidróxido de sódio for consumido, a solução conterá carbonato de sódio e hidrogênio carbonato de sódio; se o hidrogênio carbonato de sódio for consumido, o carbonato de sódio e o hidróxido de sódio vão permanecer; se quantidades equimolares de hidrogênio carbonato de sódio e hidróxido de sódio forem misturadas, a espécie principal de soluto será o carbonato de sódio.

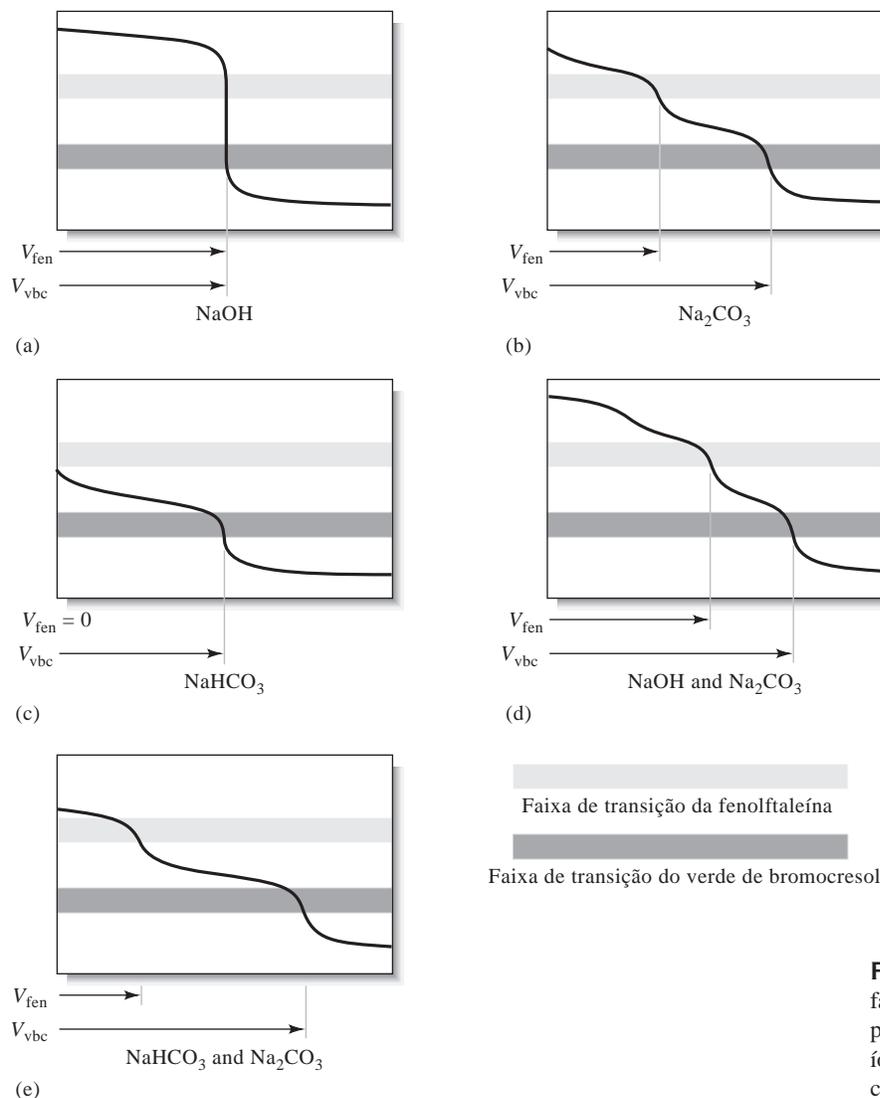
A análise dessas misturas requer duas titulações. Uma contendo um indicador com uma faixa de transição alcalina, como a fenolftaleína, e a outra com uma faixa de transição ácida, como o verde de bromocresol. A composição da solução pode ser deduzida do volume relativo de ácido necessário para titular volumes iguais de amostra (Tabela 16-2 e Figura 16-3). Uma vez que a composição da solução tenha sido estabelecida, os dados de volume podem ser utilizados para determinar a concentração de cada componente na amostra.

TABELA 16-2

### Relações de Volumes na Análise de Misturas Contendo Íons Hidróxido, Carbonato e Hidrogênio Carbonato

Constituintes na Amostra	Relação Entre $V_{\text{fen}}$ e $V_{\text{vbc}}$ na Titulação de um Volume Igual de Amostra*
NaOH	$V_{\text{fen}} = V_{\text{vbc}}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_{\text{fen}} = \frac{1}{2} V_{\text{vbc}}$
$\text{NaHCO}_3$	$V_{\text{fen}} = 0; V_{\text{vbc}} > 0$
NaOH, $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_{\text{fen}} > \frac{1}{2} V_{\text{vbc}}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$	$V_{\text{fen}} < \frac{1}{2} V_{\text{vbc}}$

\* $V_{\text{fen}}$  = volume de ácido necessário para o ponto final com a fenolftaleína;  $V_{\text{vbc}}$  = volume de ácido necessário para o ponto final com o verde de bromocresol.



**Figura 16-3** Curvas de titulação e faixas de transição dos indicadores para a análise de misturas contendo íons hidróxido, carbonato e hidrogênio carbonato.

### EXEMPLO 16-4

► Misturas compatíveis contendo duas das seguintes espécies podem ser analisadas de maneira similar:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

► Como você poderia analisar uma mistura de  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ? Uma mistura de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ? Veja a Figura 15-4, curva A.

Uma solução contém  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaOH}$ , isoladamente ou em uma combinação permitida. A titulação de uma alíquota de 50,00 mL requer, empregando-se a fenolftaleína como indicador de ponto final, 22,1 mL de  $\text{HCl}$  0,100 mol  $\text{L}^{-1}$ . Uma segunda alíquota de 50,0 mL necessita de 48,4 mL de  $\text{HCl}$  quando titulada com indicador verde de bromocresol. Deduzir a composição e calcular as concentrações molares dos solutos na solução original.

Se a solução contivesse apenas  $\text{NaOH}$ , o volume requerido de ácido seria o mesmo, independente do indicador utilizado (ver Figura 16-3a). Similarmente, podemos descartar a presença de somente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , porque a titulação desse composto com verde de bromocresol consumiria justamente duas vezes o volume de ácido

necessário para alcançar o ponto final com a fenolftaleína (ver Figura 16-3b). De fato, porém, a segunda

(continua)

titulação requereu 48,4 mL. Uma vez que menos da metade desse volume está envolvida na primeira titulação, a solução deve conter um pouco de  $\text{NaHCO}_3$  juntamente com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ver Figura 16-3e). Podemos agora calcular a concentração dos dois constituintes.

Quando o ponto final com a fenolftaleína for alcançado, o  $\text{CO}_3^{2-}$  originalmente presente será convertido em  $\text{HCO}_3^-$ . Assim,

$$n^\circ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 = 22,1 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} = 2,21$$

A titulação entre o ponto final da fenolftaleína até o de verde de bromocresol ( $48,4 - 22,1 = 26,3 \text{ mL}$ ) envolve o hidrogênio carbonato originalmente presente e aquele formado pela titulação do carbonato. Dessa forma,

$$n^\circ \text{ mmol NaHCO}_3 + n^\circ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 = 26,3 \times 0,100 = 2,63$$

Conseqüentemente,

$$n^\circ \text{ mmol NaHCO}_3 = 2,63 - 2,21 = 0,42$$

As concentrações molares são prontamente calculadas desses dados:

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2,21 \text{ mmol}}{50,0 \text{ mL}} = 0,0442 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0,42 \text{ mmol}}{50,0 \text{ mL}} = 0,084 \text{ mol L}^{-1}$$

O método descrito no Exemplo 16-4 não é inteiramente satisfatório, porque a alteração de pH correspondente ao ponto de equivalência do hidrogênio carbonato não é suficiente para causar uma variação de cor nítida com um indicador químico (Figura 15-5). Como conseqüência, erros relativos de 1% ou maiores podem ser esperados.

A exatidão dos métodos analíticos para as soluções contendo uma mistura de íons carbonato e hidrogênio carbonato ou íons carbonato e hidróxido pode ser melhorada, tirando-se partido da solubilidade limitada do carbonato de bário em soluções neutras e básicas. Por exemplo, no **método Winkler** para a análise de misturas carbonato/hidróxido, ambos os componentes são titulados com um padrão ácido, empregando-se um indicador de transição ácida para o ponto final, como o verde de bromocresol. (O ponto final é estabelecido após a solução ter sido aquecida para remover o dióxido de carbono.) Um excesso não medido de cloreto de bário neutro é então adicionado a uma segunda alíquota da solução da amostra para precipitar o íon carbonato, após o que o íon hidróxido é titulado empregando-se fenolftaleína como indicador. A presença de carbonato de bário pouco solúvel não interfere contanto que a concentração de íon bário seja superior a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os íons carbonato e hidrogênio carbonato podem ser exatamente determinados em misturas, titulando-se ambos os íons na primeira titulação com um padrão ácido e um indicador de transição ácida (com aquecimento para eliminar o dióxido de carbono). O hidrogênio carbonato na segunda alíquota é convertido em carbonato pela adição de um excesso conhecido de base padrão. Após a introdução de um grande excesso de cloreto de bário, o excesso de base é titulado com um padrão ácido e fenolftaleína como indicador.

A presença de carbonato de bário sólido não impede a detecção do ponto final em qualquer um desses dois métodos.

### 16B-3 Determinação de Grupos Orgânicos Funcionais

As titulações de neutralização fornecem métodos convenientes para a determinação direta e indireta de vários grupos funcionais orgânicos. A seguir breves descrições de métodos para os grupos mais comuns são apresentadas.

#### Grupos Ácidos Carboxílico e Sulfônico

Os grupos ácidos carboxílico e sulfônico são as duas estruturas mais comuns que conferem acidez aos compostos orgânicos. A maioria dos ácidos carboxílicos tem uma constante de dissociação que varia entre  $10^{-4}$  e  $10^{-6}$  e, assim, esses compostos são prontamente titulados. Requer-se o uso de um indicador que tenha sua transição de cor em uma faixa básica, como, por exemplo, a fenolftaleína.

Muitos ácidos carboxílicos não são suficientemente solúveis em água para permitir sua titulação direta nesse meio. Quando esse problema existir, o ácido pode ser dissolvido em etanol e titulado com base aquosa. Alternativamente, o ácido pode ser dissolvido em um excesso de padrão básico e retrotitulado a seguir com um padrão ácido.

Os ácidos sulfônicos são geralmente ácidos fortes e se dissolvem facilmente em água. Portanto, suas titulações com uma base são muito fáceis.

As titulações de neutralização são freqüentemente empregadas para determinar o peso equivalente de ácidos orgânicos puros (Destaque 16-3). Os pesos equivalentes auxiliam a identificação qualitativa de ácidos orgânicos.

#### Grupos Amina

As aminas alifáticas geralmente têm uma constante de dissociação básica da ordem de  $10^{-5}$  e podem assim ser tituladas diretamente com uma solução de ácido forte. Ao contrário, as aminas aromáticas, como a anilina e seus derivados são normalmente muito fracos para serem titulados em meio aquoso ( $K_b \approx 10^{-10}$ ). O mesmo é verdadeiro para as aminas cíclicas com caráter aromático, como a piridina e seus derivados. Muitas aminas cíclicas saturadas, tal como a piperidina, tendem a se assemelhar a aminas alifáticas em seu comportamento ácido/base e assim podem ser tituladas em meio aquoso.

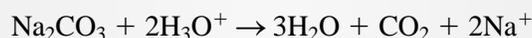
Muitas aminas que são muito fracas para serem tituladas como bases em água são tituladas em solventes não aquosos, como o ácido acético anidro, que realçam a sua basicidade.

O **peso equivalente** de um ácido ou de uma base é a massa do ácido ou da base em gramas que reage com ou que contém um mol de prótons. Assim, o peso equivalente de KOH (56,11 g/mol) é a sua massa molar; para o  $Ba(OH)_2$  é a massa molar dividida por 2 ( $\frac{1}{2} \times 171,3$  g/mol).

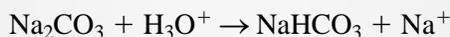
#### DESTAQUE 16-3

##### Pesos Equivalentes de Ácidos e Bases

O peso equivalente de uma espécie participante em uma reação de neutralização é aquele que reage com ou fornece um mol de prótons em uma *reação em particular*. Por exemplo, o peso equivalente do  $H_2SO_4$  é a metade da sua fórmula grama. O equivalente grama do  $Na_2CO_3$  é geralmente a metade de sua fórmula grama porque na maioria das aplicações sua reação é



Quando titulado com alguns indicadores, entretanto, consome apenas um único próton:

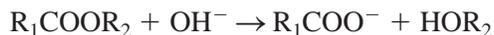
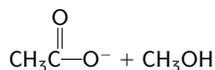
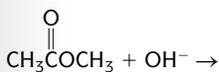


Aqui, o peso equivalente e a fórmula grama do  $Na_2CO_3$  são idênticos. Essas observações demonstram que o peso equivalente de um composto não pode ser definido sem que se tenha em mente uma reação em particular (ver Apêndice 7).

### Grupos Éster

Os ésteres comumente são determinados por **saponificação** com uma quantidade medida de padrão básico:

A **saponificação** é o processo no qual um éster é hidrolisado em solução alcalina para formar um álcool e uma base conjugada. Por exemplo,



O excesso de base é então titulado com padrão ácido.

As velocidades de saponificação de diferentes ésteres variam grandemente. Alguns requerem várias horas de aquecimento com uma base para completar o processo. Uns poucos reagem rapidamente o suficiente para permitir uma titulação direta com a base. Tipicamente, o éster é colocado em refluxo com um padrão de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> por uma a duas horas. Após esfriar, o excesso de base é determinado com padrão ácido.

### Grupos Hidroxila

O grupo hidroxila em compostos orgânicos pode ser determinado pela esterificação com vários ácidos carboxílicos anidros ou cloretos; dois dos reagentes mais comuns são o anidrido acético e o anidrido ftálico. Com o anidrido acético, a reação é



A acetilação é geralmente realizada pela mistura da amostra com um volume cuidadosamente medido de anidrido acético em piridina. Após aquecimento, adiciona-se água para hidrolisar o anidrido que não reagiu:

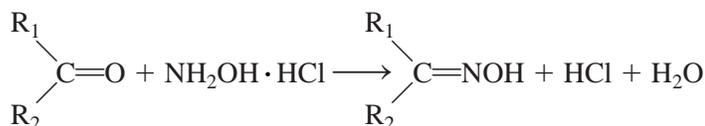


O ácido acético é então titulado com uma solução padrão alcoólica de hidróxido de sódio ou potássio. Um branco é realizado junto com a análise, para determinar a quantidade original de anidrido.

As aminas, se presentes, são convertidas quantitativamente em amidas pelo anidrido acético; é possível uma correção para essa fonte de interferência, feita pela titulação direta de outra alíquota da amostra com um padrão ácido.

### Grupos Carbonila

Muitos aldeídos e cetonas podem ser determinados com uma solução de cloridrato de hidroxilamina. A reação, que produz uma oxima, é



em que R<sub>2</sub> pode ser um átomo de hidrogênio. O ácido clorídrico liberado é titulado com uma base. Aqui, novamente, as condições necessárias para uma reação quantitativa variam. Tipicamente, 30 minutos são suficientes para os aldeídos. Muitas cetonas requerem refluxo com os reagentes por uma hora ou mais.

## 16B-4 A Determinação de Sais

O teor total de sais de uma solução pode ser exata e facilmente determinado por uma titulação ácido/base. O sal é convertido em uma quantidade equivalente de um ácido ou de uma base pela passagem através de uma coluna recheada com uma resina trocadora de íons. (Essa aplicação é considerada mais detalhadamente na Seção 33D.)

As soluções padrão de um ácido ou de uma base também podem ser preparadas com resinas trocadoras de íons. Nesse caso, a solução que contém uma massa conhecida de um composto puro, como o cloreto de sódio, por exemplo, é passada através de uma coluna contendo a resina e diluída a um volume conhecido. O sal libera uma quantidade equivalente do ácido ou da base da resina, permitindo o cálculo da concentração molar do reagente de forma direta.

## EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar a [www.thomsonlearning.com.br](http://www.thomsonlearning.com.br). Acesse o a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 16* e clique no *link* do sumário executivo Lake Champlain Basin Agricultural Watersheds Project. O relatório resume um projeto para melhorar a qualidade da água no lago Champlain em Vermont e em Nova York. Com base na sua leitura do relatório, o que parece ser a causa geral primária da eutrofização do lago Champlain? Que tipos de indústrias são as fontes de poluição? Que medidas têm sido tomadas para reduzir a poluição? Descreva brevemente um planejamento experimental para determinar se essas medidas têm sido efetivas. A determinação do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) foi uma das quantidades medidas nesse estudo; numere outras três medidas. Explique como o NTK fornece uma medida de poluição no lago. Com base nas medidas de NTK e em outros dados do relatório, pode-se afirmar que as medidas de redução de poluição têm sido efetivas? Quais as recomendações finais do relatório?

XXXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXXX

## QUESTÕES E PROBLEMAS

- \*16-1. Os pontos de ebulição do HCl e do CO<sub>2</sub> são aproximadamente os mesmos (−85 °C e −78 °C). Explique por que o CO<sub>2</sub> pode ser removido de uma solução aquosa por uma breve ebulição, ao passo que, essencialmente, nada se perde de HCl, mesmo após fervura por uma hora ou mais.
- 16-2. Por que o HNO<sub>3</sub> raramente é utilizado para preparar uma solução padrão ácida?
- \*16-3. Descreva como o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de grau padrão primário pode ser preparado a partir de NaHCO<sub>3</sub> padrão primário.
- 16-4. Por que é prática comum, na padronização de um ácido com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com um ácido, aquecer a solução até a ebulição nas proximidades do ponto de equivalência?
- \*16-5. Forneça duas razões pelas quais o KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> teria preferência sobre o ácido benzóico como padrão primário para uma solução de NaOH 0,010 mol L<sup>−1</sup>.
- 16-6. Descreva brevemente a circunstância na qual a concentração molar da solução de hidróxido de sódio não será aparentemente afetada pela absorção do dióxido de carbono.
- 16-7. Que tipos de compostos orgânicos que contêm nitrogênio tendem a produzir baixos resultados com os métodos Kjeldahl, a menos que precauções especiais sejam tomadas?
- \*16-8. Como você prepararia 2,00 L de:
- KOH 0,15 mol L<sup>−1</sup> a partir do sólido?
  - Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 0,015 mol L<sup>−1</sup> a partir do sólido?
  - HCl 0,200 mol L<sup>−1</sup> a partir de um reagente cuja densidade é 1,0579 g/mL e que contém 11,50% de HCl (m/m)?
- 16-9. Como você prepararia 500,0 mL de:
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,250 mol L<sup>−1</sup> a partir de um reagente de densidade 1,1539 g/mL e que contém 21,8% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m/m)?
  - NaOH 0,30 mol L<sup>−1</sup> do sólido?
  - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,08000 mol L<sup>−1</sup> a partir do sólido puro?
- \*16-10. A padronização de uma solução de hidróxido de sódio contra ftalato ácido de potássio (FAP) produziu os seguintes resultados:
- |                 |        |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| massa FAP, g    | 0,7987 | 0,8365 | 0,8104 | 0,8039 |
| volume NaOH, mL | 38,29  | 39,96  | 38,51  | 38,29  |

Calcular

- (a) a concentração molar média da base.
- (b) o desvio padrão e o coeficiente de variação para os dados.
- (c) a faixa dos dados.

**16-11.** A concentração molar de uma solução de ácido perclórico foi estabelecida por titulação contra carbonato de sódio padrão primário (produto:  $\text{CO}_2$ ); foram obtidos os seguintes dados:

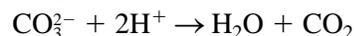
massa $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , g	0,2068	0,1997	0,2245	0,2137
Volume de $\text{HClO}_4$ , mL	36,31	35,11	39,00	37,54

- (a) Calcular a concentração molar média do ácido.
  - (b) Calcular o desvio padrão dos dados e o coeficiente de variação para os dados.
  - (c) Existe uma justificativa estatística para desconsiderar o resultado anômalo?
- \*16-12.** Se 1,000 L de  $\text{NaOH}$  0,1500 mol  $\text{L}^{-1}$  não for protegido do ar após a padronização e absorver 11,2 mmol de  $\text{CO}_2$ , qual será sua nova molaridade após sua padronização contra uma solução de  $\text{HCl}$  padrão primário ao se utilizar:
- (a) fenolftaleína?
  - (b) verde de bromocresol?
- 16-13.** Uma solução de  $\text{NaOH}$  apresentava uma molaridade igual a 0,1019 mol  $\text{L}^{-1}$  imediatamente após a padronização. Uma alíquota de exatamente 500,0 mL do reagente ficou exposta ao ar por vários dias e absorveu 0,652 g de  $\text{CO}_2$ . Calcular o erro de carbonato relativo na determinação de ácido acético com essa solução, se as titulações forem realizadas com fenolftaleína.
- \*16-14.** Calcular a concentração molar de uma solução diluída de  $\text{HCl}$  se
- (a) uma alíquota de 50,00 mL produziu 0,6010 g de  $\text{AgCl}$ .
  - (b) a titulação de 25,00 mL de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,04010 mol  $\text{L}^{-1}$  requereu 19,92 mL do ácido.
  - (c) a titulação de 0,2694 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  padrão primário necessitou de 38,77 mL do ácido (produtos:  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- 16-15.** Calcular a molaridade de uma solução de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  diluído se:
- (a) 50,00 mL produzir 0,1684 g de  $\text{BaSO}_4$ .
  - (b) a titulação de 0,4815 g de ftalato ácido de potássio (FAP) padrão primário requerer 29,41 mL da base.
  - (c) a adição de 50,00 mL da base a 0,3614 g de ácido benzóico requerer 4,13 mL na retrotitulação com  $\text{HCl}$  0,05317 mol  $\text{L}^{-1}$ .

**16-16.** Sugerir uma faixa de massa de amostras para o padrão primário indicado se se deseja utilizar entre 35 e 45 mL do titulante:

**\*(a)**  $\text{HClO}_4$  0,150 mol  $\text{L}^{-1}$  titulado contra  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (produto  $\text{CO}_2$ ).

**(b)**  $\text{HCl}$  0,075 mol  $\text{L}^{-1}$  titulado contra  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



**\*(c)**  $\text{NaOH}$  0,20 mol  $\text{L}^{-1}$  titulado contra ácido benzóico.

**(d)**  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,030 mol  $\text{L}^{-1}$  titulado contra  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ .

**\*(e)**  $\text{HClO}_4$  0,040 mol  $\text{L}^{-1}$  titulado contra TRIS.

**(f)**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,080 mol  $\text{L}^{-1}$  titulado contra  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Reação:



**\*16-17.** Calcular o desvio padrão relativo na molaridade computada de um  $\text{HCl}$  0,0200 mol  $\text{L}^{-1}$ , se o ácido foi padronizado contra as massas derivadas no Exemplo 16-1 para: (a) TRIS, (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; e (c)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Suponha que o desvio padrão absoluto na medida de massa seja 0,0001 g e que essa medida limita a precisão da molaridade computada.

**16-18.** (a) Comparar as massas de ftalato ácido de potássio (204,22 g/mol); iodato ácido de potássio (389,91 g/mol) e ácido benzóico (122,12 g/mol) necessárias para padronizar 30,00 mL de uma solução de  $\text{NaOH}$  0,0400 mol  $\text{L}^{-1}$ .

(b) Qual seria o desvio padrão relativo na molaridade da base, se o desvio padrão na medida da massa em (a) for 0,002 g e essa incerteza limitar a precisão do cálculo?

**\*16-19.** Uma amostra de 50,00 mL de um vinho de mesa branco requer 21,48 mL de uma solução de  $\text{NaOH}$  0,03776 mol  $\text{L}^{-1}$  para alcançar o ponto final com fenolftaleína. Expressar a acidez do vinho em termos de gramas de ácido tartárico ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , 150,09 g/mol) por 100 mL (pressuponha que ambos os prótons ácidos do composto sejam titulados).

**16-20.** Uma alíquota de 25,00 mL de vinagre foi diluída para 250,00 mL em um balão volumétrico. A titulação de várias alíquotas de 50,00 mL da solução diluída requereu a média de 34,88 mL de solução

de NaOH 0,09600 mol L<sup>-1</sup>. Expressar a acidez do vinagre em termos de porcentagem (m/v) de ácido acético.

- \*16-21. A titulação de uma amostra de 0,7439 g de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> impuro requer 31,64 mL de uma solução de HCl 0,1081 mol L<sup>-1</sup> (ver a reação no Problema 16-16f). Expressar o resultado dessa análise em termos de porcentagem de
- Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.
  - Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O.
  - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
  - B.

- 16-22. Uma amostra de 0,6334 g de óxido de mercúrio(II) impuro foi dissolvida em um excesso não medido de iodeto de potássio. Reação:



Calcular a porcentagem de HgO na amostra se a titulação do hidróxido liberado requereu 42,59 mL de HCl 0,1178 mol L<sup>-1</sup>.

- \*16-23. O teor de formaldeído da preparação de um pesticida foi determinado pela pesagem de 0,3124 g de uma amostra líquida em um frasco contendo 50,0 mL de NaOH 0,0996 mol L<sup>-1</sup> e 50,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 3%. Por aquecimento, ocorreu a seguinte reação:



Após esfriar, o excesso de base foi titulado com 23,3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05250 mol L<sup>-1</sup>. Calcular a porcentagem de HCHO (30,026 g/mol) na amostra.

- 16-24. O ácido benzóico extraído de 106,3 g de molho de tomate requer uma titulação com 14,76 mL de solução de NaOH 0,0514 mol L<sup>-1</sup>. Expresse os resultados dessa análise em termos de porcentagem de benzoato de sódio (144,10 g/mol).
- \*16-25. O ingrediente ativo na *Antabuse*, uma droga usada no tratamento de alcoolismo crônico, é o dissulfeto de tetraetiltiuram



(296,54 g/mol). O enxofre em 0,4329 g de amostra em uma preparação de *Antabuse* foi oxidado a SO<sub>2</sub>, o qual foi absorvido em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para gerar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O ácido foi titulado com 22,13 mL de base 0,03736 mol L<sup>-1</sup>. Calcular a porcentagem do ingrediente ativo na preparação.

- 16-26. Uma amostra de 25,00 mL de uma solução de limpeza doméstica foi diluída a 250,0 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL dessa solução requer 40,38 mL de HCl 0,2506 mol L<sup>-1</sup> para alcançar o ponto final, usando o verde de bromocresol como indicador. Calcular a porcentagem massa/volume de NH<sub>3</sub> na amostra (suponha que toda a alcalinidade resulte da amônia.)

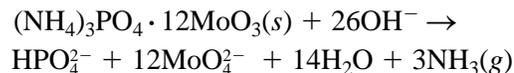
- \*16-27. Uma massa de 0,1401 g de uma amostra de carbonato purificado foi dissolvida em 50,00 mL de HCl 0,1140 mol L<sup>-1</sup> e aquecida para eliminar o CO<sub>2</sub>. Uma retrotitulação do excesso de HCl requer 24,21 mL de NaOH 0,09802 mol L<sup>-1</sup>. Identifique o carbonato.

- 16-28. Uma solução diluída de um ácido fraco desconhecido necessita uma titulação com 28,62 mL de NaOH 0,1084 mol L<sup>-1</sup> para alcançar o ponto final com o indicador fenolftaleína. A solução titulada foi evaporada até a secura. Calcular o peso equivalente (ver nota de margem, na página 419) do ácido, se for encontrado uma massa para o sal de sódio de 0,2110 g.

- \*16-29. Uma amostra de 3,00 L de ar de um ambiente urbano foi borbulhada em uma solução contendo 50,0 mL de Ba(OH)<sub>2</sub> 0,0116 mol L<sup>-1</sup> que precipitou o CO<sub>2</sub> na amostra como BaCO<sub>3</sub>. O excesso de base foi retrotitulado até o ponto final da fenolftaleína com 23,6 mL de HCl 0,0108 mol L<sup>-1</sup>. Qual é a concentração do CO<sub>2</sub> no ar em partes por milhão (isto é, mL CO<sub>2</sub>/10<sup>6</sup> mL de ar); usar 1,98 g/L para a densidade de CO<sub>2</sub>.

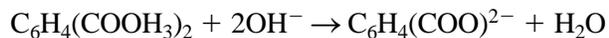
- 16-30. Foi borbulhado ar a uma velocidade de 30,0 L/min por uma solução que contém 75 mL de uma solução a 1% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Após dez minutos o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi titulado com 11,1 mL de NaOH 0,00204 mol L<sup>-1</sup>. Calcular a concentração de SO<sub>2</sub> em ppm (isto é, mL SO<sub>2</sub>/10<sup>6</sup> mL de ar), se a densidade do SO<sub>2</sub> for de 0,00285 g/mL.

- \*16-31. A digestão de 0,1417 g da amostra de um composto que contém fósforo em uma mistura de HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resulta na formação de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A adição de molibdato de amônio produziu um sólido cuja composição é (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12MoO<sub>3</sub> (1876,3 g/mol). Este precipitado foi filtrado, lavado, e dissolvido em 50,00 mL de NaOH 0,2000 mol L<sup>-1</sup>:



Após, a solução foi aquecida para remover o  $\text{NH}_3$ , o excesso de  $\text{NaOH}$  foi titulado com 14,17 mL de  $\text{HCl}$  0,1741 mol  $\text{L}^{-1}$  usando fenolftaleína como indicador. Calcular a porcentagem de fósforo na amostra.

- \*16-32. Uma massa de 0,8160 g de uma amostra de um composto que contém dimetilftalato,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ , (194,19 g/mol) e espécies não-reativas é colocada em refluxo com 50,00 mL de  $\text{NaOH}$  0,1031 mol  $\text{L}^{-1}$  para hidrolisar os grupos éster (esse processo é chamado *saponificação*).



Após completar a reação, o excesso de  $\text{NaOH}$  foi retrotitulado com 32,25 mL de  $\text{HCl}$  0,1251 mol  $\text{L}^{-1}$ . Calcular a porcentagem de dimetilftalato na amostra.

- \*16-33. A *neohetramina*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_4$  (285,37 g/mol), é um anti-histamínico comum. Uma amostra de 0,1532 g contendo esse composto foi analisada pelo método Kjeldahl. A amônia produzida foi coletada em  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; o  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  resultante foi titulado com 36,65 mL de  $\text{HCl}$  0,01522 mol  $\text{L}^{-1}$ . Calcular a porcentagem de *neohetramina* na amostra.

- 16-34.  O *Index Merck* indica que 10 mg de guanidina,  $\text{CH}_5\text{N}_3$ , pode ser administrada para cada quilograma de peso corporal no tratamento da miastenia grave. O nitrogênio em uma amostra de quatro tabletes, que pesou um total de 7,50 g, foi convertido em amônia pela digestão Kjeldahl, seguida por destilação em 100,0 mL de  $\text{HCl}$  0,1750 mol  $\text{L}^{-1}$ . A análise foi completada titulando-se o excesso de ácido com 11,37 mL de  $\text{NaOH}$  0,1080 mol  $\text{L}^{-1}$ . Quantos desses tabletes representam uma dose apropriada para pacientes que pesam (a) 45 kg, (b) 68 kg (c) 124 kg?

- \*16-35. Uma amostra de atum enlatado, com massa igual a 0,992 g, foi analisada pelo método Kjeldahl; foi requerido um volume igual a 22,66 mL de  $\text{HCl}$  0,1224 mol  $\text{L}^{-1}$  para titular a amônia liberada. Calcular a porcentagem de nitrogênio na amostra.

- 16-36. Calcular a massa em gramas de proteínas em uma lata de atum com 6,50 oz (1 oz = 28,35 g), do Problema 16-35.

- \*16-37.  O conteúdo de N de 0,5843 g de uma amostra da preparação de um fertilizante foi analisada pelo método Kjeldahl, sendo o  $\text{NH}_3$  liberado coletado em 50,00 mL de  $\text{HCl}$  0,1062 mol  $\text{L}^{-1}$ . O excesso de ácido foi retrotitulado e requereu 11,89 mL de

$\text{NaOH}$  0,0925 mol  $\text{L}^{-1}$ . Expressar o resultado dessa análise em termos de porcentagem de

\*(a) N. \*(c)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  
(b) uréia,  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ . (d)  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .

- 16-38. Uma amostra com 0,9092 g de farinha de trigo foi analisada pelo método Kjeldahl. A amônia formada foi destilada e coletada em 50,00 mL de  $\text{HCl}$  0,05063 mol  $\text{L}^{-1}$  e a retrotitulação requereu 7,46 mL de  $\text{NaOH}$  0,04917 mol  $\text{L}^{-1}$ . Calcular a porcentagem de proteína na farinha.

- \*16-39. Uma amostra com 1,219 g contendo  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e substâncias não-reativas foi diluída a 200 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL foi alcalinizada com uma base forte, e a  $\text{NH}_3$  liberada foi destilada e coletada em 30,00 mL de  $\text{HCl}$  0,08421 mol  $\text{L}^{-1}$ . O excesso de  $\text{HCl}$  requereu 10,17 mL de  $\text{NaOH}$  0,08802 mol  $\text{L}^{-1}$ . Uma alíquota de 25,00 mL da amostra foi alcalinizada após a adição de liga de Devarda, e o  $\text{NO}_3^-$  foi reduzido a  $\text{NH}_3$ . O  $\text{NH}_3$  do  $\text{NH}_4^+$  e do  $\text{NO}_3^-$  foi então destilado e coletado em 30,00 mL do ácido padrão e retrotitulado com 14,16 mL da base. Calcular as porcentagens de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  na amostra.

- \*16-40. Uma amostra com 1,217 g de  $\text{KOH}$  comercial contaminado por  $\text{K}_2\text{CO}_3$  foi dissolvida em água e a solução resultante foi diluída a 500,00 mL. Uma alíquota de 50,00 mL dessa solução foi tratada com 40,00 mL de  $\text{HCl}$  0,05304 mol  $\text{L}^{-1}$  e aquecida para remover o  $\text{CO}_2$ . O excesso de ácido foi consumido por 4,74 mL de  $\text{NaOH}$  0,04983 mol  $\text{L}^{-1}$  (indicador fenolftaleína). Um excesso de  $\text{BaCl}_2$  neutro foi adicionado em outra alíquota de 50,00 mL para precipitar o carbonato como  $\text{BaCO}_3$ . A solução foi então titulada com 28,56 mL de ácido até o ponto final, com o indicador fenolftaleína. Calcular a porcentagem de  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  na amostra, presumindo que sejam estes os únicos compostos presentes.

- 16-41. Uma amostra com 0,5000 g contendo  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvida e diluída a 250,00 mL. Uma alíquota de 25,00 mL foi então aquecida com 50,00 mL de  $\text{HCl}$  0,01255 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após o resfriamento, o excesso de ácido na solução requereu 2,34 mL de  $\text{NaOH}$  0,01063 mol  $\text{L}^{-1}$  quando titulado com o indicador fenolftaleína. Uma segunda alíquota de 25,00 mL foi então tratada com um excesso de

BaCl<sub>2</sub> e 25,00 mL da base, resultando na precipitação de todo carbonato, e foram requeridos 7,63 mL de HCl para titular o excesso de base. Calcular a composição da mistura.

\*16-42. Calcular o volume de HCl 0,06122 mol L<sup>-1</sup> necessário para titular:



- (a) 10,00; 15,00; 25,00 e 40,00 mL de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,05555 mol L<sup>-1</sup> com timolftaleína como indicador de ponto final.
- (b) 10,00; 15,00; 20,00 e 25,00 mL de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,05555 mol L<sup>-1</sup> com verde de bromocresol como indicador de ponto final.
- (c) 20,00; 25,00; 30,00 e 40,00 mL de uma solução que é 0,02102 mol L<sup>-1</sup> em Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 0,01655 mol L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> com verde de bromocresol como indicador de ponto final.
- (d) 15,00; 20,00; 35,00 e 40,00 mL de uma solução que é 0,02102 mol L<sup>-1</sup> em Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 0,01655 mol L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>OH com timolftaleína como indicador de ponto final.

16-43. Calcular o volume de NaOH 0,07731 mol L<sup>-1</sup> necessário para titular:



- (a) 25,00 mL de uma solução que é 0,03000 mol L<sup>-1</sup> em HCl e 0,01000 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com verde de bromocresol como indicador de ponto final.
- (b) a solução em (a) com timolftaleína como indicador de ponto final.
- (c) 10,00; 20,00; 30,00 e 40,00 mL de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,06407 mol L<sup>-1</sup> com timolftaleína como indicador de ponto final.
- (d) 20,00; 25,00; e 30,00 mL de solução que é 0,02000 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 0,03000 mol L<sup>-1</sup> em NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> com timolftaleína como indicador de ponto final.

\*16-44. Uma série de soluções contendo NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, isoladamente ou em combinação compatível, foi titulada com HCl 0,1202 mol L<sup>-1</sup>. Na tabela a seguir estão os volumes de ácido necessários para titular uma alíquota de 25,00 mL de cada solução com os indicadores: (1) fenolftaleína e (2) verde de bromocresol. Use essa informação para deduzir a composição das soluções. Além disso, calcular a concentração de cada soluto em miligramas por mililitro de solução.

	(1)	(2)
(a)	22,42	22,44
(b)	15,67	42,13
(c)	29,64	36,42
(d)	16,12	32,23
(e)	0,00	33,333

16-45. Uma série de soluções contendo NaOH, Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>, isoladamente ou em combinação compatível, foi titulada com HCl 0,08601 mol L<sup>-1</sup>. Na tabela a seguir estão os volumes de ácido necessários para titular uma alíquota de 25,00 mL de cada solução com os indicadores: (1) fenolftaleína e (2) verde de bromocresol. Usar essa informação para deduzir a composição das soluções. Além disso, calcular a concentração de cada soluto em miligramas por mililitro de solução.

	(1)	(2)
(a)	0,00	18,15
(b)	21,00	28,15
(c)	19,80	39,61
(d)	18,04	18,03
(e)	16,00	37,37

\*16-46. Definir o peso equivalente de (a) um ácido e (b) uma base.

16-47. Calcular o peso equivalente do ácido oxálico desidratado (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 126,1 g/mol) quando é titulado com (a) indicador verde de bromocresol e (b) indicador fenolftaleína.

\*16-48. Uma amostra de 10,00 mL de vinagre (ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH) foi pipetada para um frasco, ao qual foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína, e o ácido foi titulado com NaOH 0,1008 mol L<sup>-1</sup>.

- (a) Se 45,62 mL da base foram requeridos para a titulação, qual é a concentração molar do ácido acético na amostra?
- (b) Se a densidade da solução de ácido acético pipetado é de 1,004 g/mL, qual é a porcentagem de ácido acético na amostra?

#### 16-49. Problema Desafiador

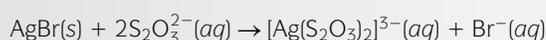
- (a) Por que os indicadores somente são utilizados na forma de soluções diluídas?
- (b) Suponha que 0,1% de vermelho de metila (massa molar de 269 g/mol) foi utilizado como indicador em uma titulação para determinar a capacidade de neutralização de um lago em Ohio. Cinco gotas (0,25 mL) de solução vermelho de metila são adicionadas a 100 mL de amostra de água, que requereu 4,74 mL de HCl 0,01072 mol L<sup>-1</sup> para levar o indicador até o meio de sua faixa de transição. Presumindo que não haja erro de indicador, qual é a capacidade de neutralização do lago expressa como miligrama de bicarbonato de cálcio por litro de amostra?

- (c) Se o indicador estava inicialmente em sua forma ácida, qual é o erro do indicador expresso como porcentagem da capacidade de neutralização de ácido?
- (d) Qual é o valor correto para a determinação da capacidade de neutralização de ácido?
- (e) Liste quatro outras espécies diferentes de carbonato ou bicarbonato que podem contribuir para a capacidade de neutralização de ácido.
- (f) É normalmente pressuposto que outras espécies além do carbonato ou bicarbonato não contribuam apreciavelmente para a capacidade de neutralização de ácido. Sugira as circunstâncias sob as quais essa afirmação pode não ser válida.
- (g) A matéria particulada pode trazer uma contribuição significativa para a capacidade de neutralização de ácido. Explique como você trataria esse problema.
- (h) Explique como você determinaria separadamente a contribuição para a capacidade de neutralização de ácido vinda do material particulado e a contribuição vinda das espécies solúveis.

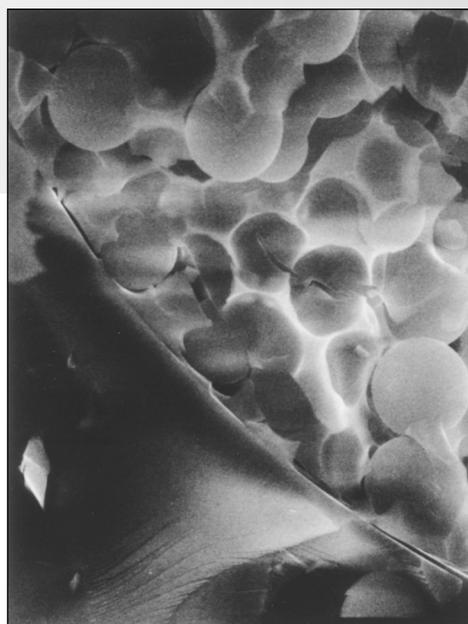
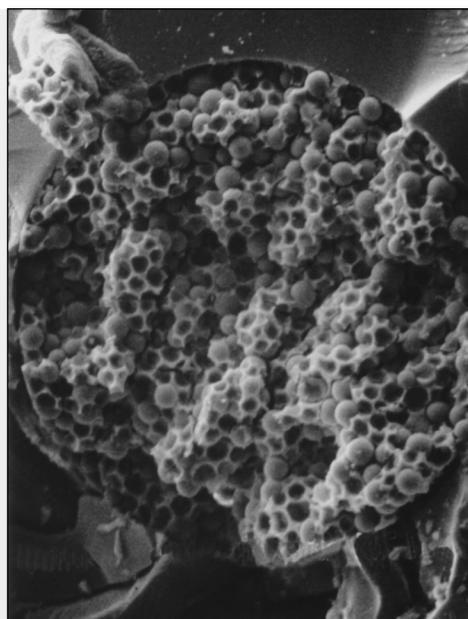
## CAPÍTULO 17

### Reações e Titulações de Complexação

As reações de formação de complexos são importantes em muitas áreas da ciência e no nosso dia-a-dia, como em fotografia em preto-e-branco. À direita são mostradas as fotomicrografias de uma coluna cromatográfica capilar com uma ampliação de  $1.300 \times$  (acima) e  $4.900 \times$  (abaixo). Um filme preto-e-branco consiste em uma emulsão de AgBr finamente pulverizado que recobre uma fita de um polímero. A exposição à luz do microscópio de varredura de elétrons causa a redução de alguns íons  $\text{Ag}^+$  para átomos de Ag e a correspondente oxidação de íons  $\text{Br}^-$  para átomos de bromo. Esses átomos continuam na rede cristalina do AgBr como defeitos invisíveis ou como a assim denominada imagem latente. No processo de revelação reduzem-se muitos mais íons  $\text{Ag}^+$  a átomos de Ag nos grânulos de AgBr que contêm átomos de prata da imagem latente original. Isso produz uma imagem visível negativa, na qual as regiões escuras de átomos de Ag representam as áreas onde o filme foi exposto à luz. A etapa de fixação remove o AgBr não exposto à luz pela formação de um complexo altamente estável de tiosulfato de prata  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ . A prata metálica negra permanece no negativo.



Após o negativo ter sido fixado, uma imagem positiva é produzida projetando-se luz através do negativo sobre um papel fotográfico. (©American Chemical Society. Cortesia de R. N. Zare, Universidade de Stanford, Departamento de Química)



As reações de complexação são largamente utilizadas na química analítica. Um dos primeiros usos dessas reações se deu na titulação de cátions, o tópico principal deste capítulo. Além disso, muitos complexos são coloridos ou absorvem radiação ultravioleta; a formação desses complexos constitui com frequência a base para determinações espectrofotométricas (ver Capítulo 26). Alguns complexos são pouco solúveis e podem ser empregados em análise gravimétrica (ver Capítulo 12) ou em titulações de precipitação (ver Capítulo 13). Os complexos são também largamente utilizados

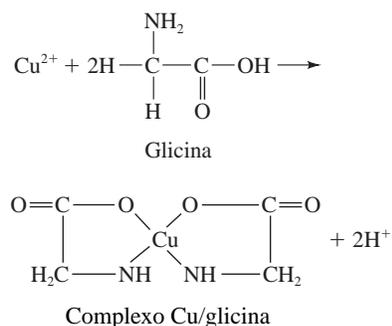
para extrair os cátions de um solvente para um outro e para dissolver precipitados insolúveis. Os reagentes formadores de complexos mais úteis são os compostos orgânicos que contêm vários grupos doadores de elétrons que formam múltiplas ligações covalentes com íons metálicos. Os agentes complexantes inorgânicos são utilizados também para controlar a solubilidade e para formar espécies coloridas ou precipitados.

## 17A A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

A maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. As espécies doadoras, ou **ligantes**, devem ter pelo menos um par de elétrons desemparelhados disponível para a formação da ligação. A água, a amônia e os íons haleto são ligantes

Um **ligante** é um íon ou uma molécula que forma uma ligação covalente com um cátion ou átomo metálico neutro por meio da doação de um par de elétrons, que é então compartilhado por ambos.

► O termo **quelato** é derivado de uma palavra grega que significa *garra*. A reação de complexação cobre/glicina é mostrada a seguir.



1940. Um quelato é produzido quando um íon metálico coordena-se com dois ou mais grupos doadores de um único ligante para formar um anel heterocíclico de cinco ou seis membros. O complexo de cobre com a glicina mencionado no parágrafo anterior é um exemplo. Nesse caso, o cobre se liga com o oxigênio do grupo carboxila e o nitrogênio do grupo amina (ver Nota de Margem).

**Dentado** (do latim) significa ter projeções semelhantes a dentes.

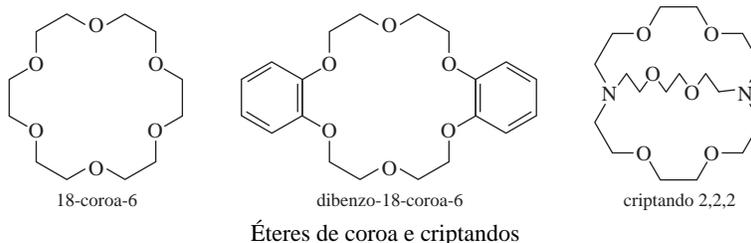
► A seletividade de um ligante em relação a um íon metálico sobre outros se refere à estabilidade dos complexos formados. Quanto maior for a constante de formação do complexo metal-ligante, melhor a seletividade do ligante para o metal quando comparada aos complexos semelhantes formados com outros metais.

inorgânicos comuns. De fato, a maioria dos íons metálicos em solução aquosa existe, na verdade, como um aquocomplexo. O cobre(II) em solução aquosa, por exemplo, é imediatamente complexado por moléculas de água para formar espécies como  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ . Frequentemente simplificamos complexos nas equações químicas escrevendo o íon metálico como se fosse o  $\text{Cu}^{+2}$  não complexado. Lembre-se de que, entretanto, esses íons são na verdade aquocomplexos em soluções aquosas.

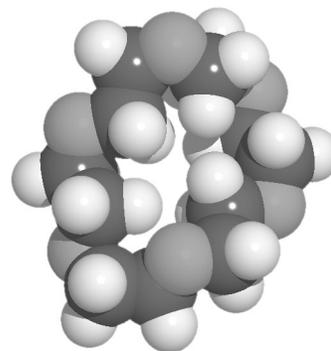
O número de ligações covalentes que o cátion tende a formar com os doadores de elétrons é seu número de coordenação. Os valores típicos para os números de coordenação são 2, 4 e 6. As espécies formadas como resultado da coordenação podem ser eletricamente positivas, neutras ou negativas. Por exemplo, o cobre(II), cujo número de coordenação é 4, forma um complexo amínico catiônico,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ; um complexo neutro com a glicina,  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ ; e um complexo aniônico com o íon cloreto,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Os métodos titulométricos baseados na formação de complexos, algumas vezes denominados **métodos complexométricos**, têm sido utilizados há mais de um século. O crescimento verdadeiramente notável na sua aplicação analítica, baseado em uma classe particular de compostos de coordenação chamados **quelatos**, iniciou-se nos anos

Um ligante que possui um único grupo doador de elétrons, como a amônia, é chamado **unidentado** (dente único), enquanto aquele, como a glicina, que possui dois grupos disponíveis para ligações covalentes, é dito **bidentado**. Agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados e hexadentados são também conhecidos.



Outro tipo importante de complexos é formado entre íons metálicos e compostos orgânicos cíclicos, conhecidos como **macrociclos**. Essas moléculas contêm nove ou mais átomos no anel e incluem pelo menos três heteroátomos, geralmente oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Os éteres de coroa como 18-coroa-6 e dibenzo-18-coroa-6 são exemplos de macrociclos orgânicos. Alguns compostos macrociclos formam cavidades tridimensionais que podem acomodar apropriadamente apenas íons metálicos com um determinado tamanho. Os exemplos são os ligantes conhecidos como **criptandos**. A seletividade ocorre principalmente em razão do tamanho e a forma do anel ou da cavidade em relação ao tamanho do metal, muito embora a natureza dos heteroátomos e suas densidades eletrônicas, a compatibilidade do átomo doador com o metal e vários outros fatores também desempenhem um papel importante.



Modelo molecular do 18-coroa-6. Esse éter coroa pode formar complexos fortes com íons de metais alcalinos. As constantes de formação dos complexos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Rb}^+$  estão na faixa de  $10^5$  a  $10^6$ .

### 17A-1 Equilíbrio de Complexação

As reações de complexação envolvem um íon metálico M reagindo com um ligante L para formar o complexo ML, como mostrado na Equação 17-1:

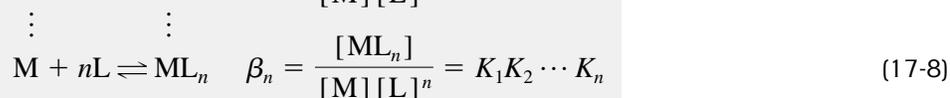
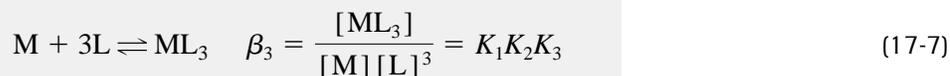
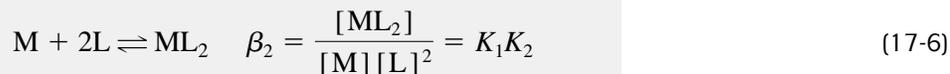
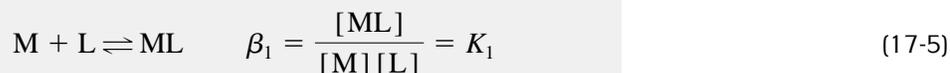


em que as cargas dos íons foram omitidas para torná-la mais geral. As reações de complexação ocorrem em etapas; a reação na Equação 17-1 é freqüentemente seguida por outras reações:



Os ligantes unidentados são adicionados invariavelmente em uma série de etapas, como mostrado. Com os ligantes multidentados, o número de coordenação máximo do cátion pode ser satisfeito com apenas um ligante ou pela adição de poucos ligantes. Por exemplo, o Cu(II), com um número de coordenação máximo igual a 4, pode formar complexos com a amônia que têm as fórmulas  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Com a glicina (gli), um ligante multidentado, os únicos complexos formados são  $\text{Cu}(\text{gli})^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{gli})_2^{2+}$ .

As constantes de equilíbrio para as reações de formação de complexos são geralmente escritas como constante de formação, como discutido no Capítulo 9. Assim, cada uma das Reações 17-1 a 17-4 é associada a uma constante de formação progressiva,  $K_1$  a  $K_4$ . Por exemplo,  $K_1 = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}]$ ,  $K_2 = [\text{ML}_2]/[\text{ML}][\text{L}]$  e assim por diante. Podemos escrever também o equilíbrio como a soma das etapas individuais. Estas têm as constantes de formação globais designadas pelo símbolo  $\beta_n$ . Assim,



Exceto para a primeira etapa, as constantes de formação globais são os produtos das constantes de formação progressivas para as etapas individuais que levam à formação do complexo.

Para uma dada espécie como ML, podemos calcular um valor alfa, o qual é a fração da concentração total do metal que existe naquela forma. Assim,  $\alpha_M$  é a fração do total de metal presente no equilíbrio na forma de metal livre;  $\alpha_{ML}$ , a fração presente como ML, e assim por diante. Como derivado no Destaque 17-1, os valores  $\alpha$  podem ser fornecidos por

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-9)$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-10)$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-11)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-12)$$

Observe que essas expressões são análogas às expressões para  $\alpha$  que escrevemos para os ácidos e bases polifuncionais, exceto que aqui as reações são escritas em termos dos equilíbrios de formação, enquanto aquelas para os ácidos e bases são escritas em termos de equilíbrios de dissociação. Também, a variável principal é a concentração de ligante [L] em vez da concentração do íon hidrônio. Os denominadores são os mesmos para cada valor  $\alpha$ . Os gráficos dos valores  $\alpha$  versus p[L] são conhecidos como **diagramas de distribuição**.

### DESTAQUE 17-1

#### Cálculo de Valores Alfa para Complexos de Metais

Os valores alfa para complexos metal-ligante podem ser derivados do mesmo modo que derivamos os valores para os ácidos polifuncionais na Seção 15H. Os valores alfa são definidos como

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} \quad \alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}$$

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} \quad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

A concentração total do metal  $c_M$  pode ser escrita como

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

Da constante de formação global (ver Equações 17-5 a 17-8), as concentrações desses complexos podem ser expressas em termos da concentração de metal livre [M], para fornecer

$$c_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n$$

$$= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n\}$$

Agora  $\alpha_M$  pode ser encontrado por

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Note que a última forma corresponde à Equação 17-9. Podemos encontrar  $\alpha_{ML}$  a partir de

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n}$$

$$= \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Essa última forma é idêntica à Equação 17-10. Os outros valores alfa nas Equações 17-11 e 17-12 podem ser encontrados de maneira semelhante.

### 17A-2 A Formação de Espécies Insolúveis

Nos casos discutidos na seção anterior, os complexos formados são solúveis. A adição de ligantes ao íon metálico, entretanto, pode resultar na formação de espécies insolúveis, como o familiar precipitado de dimetilglioximato de níquel. Em muitos casos, um complexo não carregado intermediário no esquema de formação por etapas pode vir a ser pouco solúvel, ao passo que a adição de mais moléculas ligantes pode resultar em espécies solúveis. Por exemplo, adicionando  $\text{Cl}^-$  ao  $\text{Ag}^+$  tem-se como resultado o precipitado insolúvel de  $\text{AgCl}$ . A adição de grande excesso de  $\text{Cl}^-$  produz as espécies solúveis  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$  e  $\text{AgCl}_4^{3-}$ .

Em contraste com os equilíbrios de complexação, os quais são mais freqüentemente tratados como reações de formação, os equilíbrios de solubilidade são considerados como reações de dissociação, da forma discutida no Capítulo 9. Em geral, para um sal pouco solúvel  $\text{M}_x\text{A}_y$ , em uma solução saturada, podemos escrever



em que  $K_{ps}$  é o produto de solubilidade. Conseqüentemente, para o  $\text{BiI}_3$ , o produto de solubilidade é escrito como  $K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}][\text{I}^-]^3$ .

### 17A-3 Ligantes Que Podem Ser Protonados

O equilíbrio de complexação pode se tornar complicado por reações laterais ou paralelas que envolvam o metal ou o ligante. Essas reações laterais podem tornar possível que se exerça um controle adicional sobre os complexos que se formam. Os metais podem formar complexos com outros ligantes em vez daquele de interesse. Os ligantes também podem sofrer reações laterais. Uma das reações laterais mais comuns é a de um ligante, que pode ser protonado, isto é, o ligante é um ácido fraco.

#### *Complexação com Ligantes Que Podem Ser Protonados*

Considere a formação de complexos solúveis entre o metal  $\text{M}$  e o ligante  $\text{L}$ . Pressuponha que  $\text{L}$  seja a base conjugada de um ácido poliprótico e que forma  $\text{HL}$ ,  $\text{H}_2\text{L}$ , ...,  $\text{H}_n\text{L}$ , nas quais novamente as cargas foram omitidas para generalizar o tratamento. A adição de ácido à solução contendo  $\text{M}$  e  $\text{L}$  reduz a concentração de  $\text{L}$  livre disponível para complexar com  $\text{M}$  e, assim, diminui a eficácia de  $\text{L}$  como agente complexante (princípio de Le Châtelier). Por exemplo, os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) formam complexos com o oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , abreviado por  $\text{Ox}^{2-}$ ) com as fórmulas  $(\text{FeOx})^+$ ,  $(\text{FeOx}_2)^-$  e  $(\text{FeOx}_3)^{3-}$ . O oxalato pode receber prótons para formar  $\text{HOx}^-$  e  $\text{H}_2\text{Ox}$ . Em uma solução básica, na qual a maior parte do oxalato está presente como  $\text{Ox}^{2-}$  antes da complexação com o  $\text{Fe}^{3+}$ , os complexos férricos/oxalato são muito estáveis. A adição de ácido, entretanto, protona os íons oxalato, o que volta a causar a dissociação dos complexos férricos.

Para ácidos dipróticos como o ácido oxálico, a fração do total das espécies que contêm oxalato em qualquer forma ( $\text{Ox}^{2-}$ ,  $\text{HOx}^-$  e  $\text{H}_2\text{Ox}$ ) é dada por um valor alfa (recorde-se da Seção 15H). Uma vez que

$$c_T = [\text{H}_2\text{Ox}] + [\text{HOx}^-] + [\text{Ox}^{2-}] \quad (17-14)$$

podemos escrever os valores alfa  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$ , e  $\alpha_0$  como

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{c_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17-15)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HOx}^-]}{c_T} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17-16)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{c_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17-17)$$

Uma vez que estamos interessados nas concentrações de oxalato livre, levaremos em consideração o valor  $\alpha$  mais alto, nesse caso o  $\alpha_2$ . Da Equação 17-17, podemos escrever

$$[\text{Ox}^{2-}] = c_T\alpha_2 \quad (17-18)$$

Observe que, conforme a solução se torna mais ácida, os dois primeiros termos no denominador da Equação 17-17 passam a ser dominantes e  $\alpha_2$  e a concentração de oxalato livre decrescem. Quando a solução é muito básica,  $\alpha_2$  torna-se muito próximo da unidade e  $[\text{Ox}^{2-}] \approx c_T$ , indicando que aproximadamente todo o oxalato está na forma  $\text{Ox}^{2-}$  em solução alcalina.

### Constantes de Formação Condicional

Para levar em consideração o efeito do pH na concentração do ligante livre em uma reação de complexação, é útil introduzir-se uma **constante condicional** ou **de formação efetiva**. Estas são constantes de equilíbrio dependentes do pH e que se aplicam a um único valor de pH. Para a reação do  $\text{Fe}^{3+}$  com oxalato, por exemplo, podemos escrever a constante de formação  $K_1$  para o primeiro complexo como

$$K_1 = \frac{[\text{FeOx}^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ox}^{2-}]} = \frac{[\text{FeOx}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]\alpha_2 c_T} \quad (17-19)$$

A um valor em particular de pH,  $\alpha_2$  é constante, e podemos combinar  $K_1$  e  $\alpha_2$  para produzir uma nova constante condicional,  $K'_1$ :

$$K'_1 = \alpha_2 K_1 = \frac{[\text{FeOx}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]c_T} \quad (17-20)$$

O uso da constante condicional simplifica bastante os cálculos porque  $c_T$  é freqüentemente conhecida ou facilmente calculada, enquanto a concentração de ligantes livres não é tão facilmente determinada. As constantes de formação globais (valores de  $\beta$ ), para os complexos superiores  $(\text{FeOx}_2)^-$  e  $(\text{FeOx}_3)^{3-}$ , também podem ser escritos como constantes condicionais.

## 17B

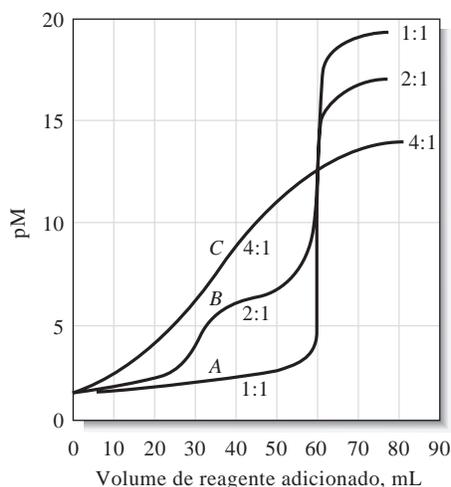
### TITULAÇÕES COM AGENTES COMPLEXANTES INORGÂNICOS

As reações de formação de complexos apresentam diversas utilidades em química analítica, mas sua aplicação clássica está nas **titulações complexométricas**. Nessas titulações um íon metálico reage com um ligante adequado para formar um complexo, e o ponto de equivalência é determinado por um indicador ou por um método instrumental apropriado. A formação de complexos inorgânicos solúveis não é muito utilizada em titulações, como será discutido mais tarde, porém a formação de precipitados, particularmente com o nitrato de prata como titulante, é a base para muitas determinações importantes (ver Seção 13F).

O progresso de uma titulação complexométrica é geralmente ilustrado por uma curva de titulação, que é normalmente um gráfico de  $pM = -\log [M]$  em função do volume de titulante adicionado. Mais frequentemente, nas titulações complexométricas, o ligante é o titulante e o íon metálico é o analito, embora ocasionalmente o inverso seja verdadeiro. Muitas titulações de precipitação, como discutido na Seção 13F, utilizam o íon metálico como titulante. Os ligantes inorgânicos mais simples são unidentados, os quais podem formar complexos de baixa estabilidade e gerar pontos finais de titulação difíceis de serem observados. Como titulantes, os ligantes multidentados, particularmente aqueles que têm quatro ou seis grupos doadores, apresentam duas vantagens sobre seus correlatos unidentados; primeiro, normalmente reagem mais completamente com cátions e assim produzem pontos finais mais nítidos; segundo, geralmente reagem com os íons metálicos em uma única etapa, enquanto a formação de complexos com os ligantes unidentados normalmente envolve duas ou mais espécies intermediárias (recorde-se das Equações 17-1 a 17-4).

A vantagem de uma reação de etapa única é ilustrada pelas curvas de titulação mostradas na Figura 17-1. Cada uma das titulações envolve uma reação que tem uma constante de equilíbrio global de  $10^{20}$ . A curva A é derivada para uma reação na qual o íon metálico M, que possui um número de coordenação igual a 4, reage com um ligante tetradentado D para formar o complexo MD. (Por conveniência omitimos novamente as cargas nos dois reagentes.) A curva B é para a reação de M com um ligante bidentado hipotético B para produzir  $MB_2$  em duas etapas. A constante de formação da primeira etapa é  $10^{12}$  e para a segunda,  $10^8$ . A curva C envolve um ligante monodentado A que forma  $MA_4$  em quatro etapas com as constantes de formação sucessivas de  $10^8$ ,  $10^6$ ,  $10^4$  e  $10^2$ . Essas curvas demonstram que um ponto final muito mais nítido é obtido com a reação que ocorre em uma única etapa. Por essa razão, os ligantes multidentados são normalmente preferidos em titulações complexométricas.

A titulação complexométrica mais amplamente utilizada que emprega um ligante monodentado é a titulação de cianeto com nitrato de prata, um método introduzido por Liebig nos anos 1850. Esse método envolve a formação do  $Ag(CN)_2^-$  solúvel, como discutido no Destaque 17-2. Outros agentes complexantes inorgânicos comuns e suas aplicações são listados na Tabela 17-1.



**Figura 17-1** Curvas de titulações para titulações complexométricas.

A titulação de 60,0 mL de uma solução que contém  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  do metal M com (A) uma solução  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  de ligante tetradentado D para formar MD como produto; (B) uma solução  $0,040 \text{ mol L}^{-1}$  de ligante bidentado B para formar  $MB_2$ ; e (C) uma solução  $0,080 \text{ mol L}^{-1}$  de um ligante unidentado A para formar  $MA_4$ . A constante de formação global para cada produto é  $10^{20}$ .

◀ Os ligantes tetradentados ou hexadentados são titulantes mais satisfatórios que os ligantes com menor número de grupos doadores, pois suas reações com os cátions são mais completas e tendem a formar complexos do tipo 1:1.

TABELA 17-1

Titulações Típicas de Formação de Complexos Inorgânicos		
Titulantes	Analito	Observações
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , tiouréia	Os produtos são complexos de Hg(II) neutros; diversos indicadores são utilizados
AgNO <sub>3</sub>	CN <sup>-</sup>	O produto é Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; indicador I <sup>-</sup> ; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI
NiSO <sub>4</sub>	CN <sup>-</sup>	O produto é Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; indicador I <sup>-</sup> ; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI
KCN	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	O produto é Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Hg(CN) <sub>2</sub> e Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; diversos indicadores são utilizados

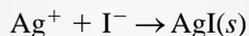
**DESTAQUE 17-2**

## Determinação de Cianeto de Hidrogênio em Efluentes de Fábricas de Acrilonitrila

A acrilonitrila, CH<sub>2</sub>=CH—C≡N, é uma substância química muito importante na produção de poliacrilonitrila. Esse termoplástico é esticado em fios finos e empregado em tecidos sintéticos como o Orlon, o Acrilan e o Creslan. O ácido cianídrico constitui uma impureza nos efluentes das fábricas que contêm acrilonitrila aquosa. O cianeto é normalmente determinado pela titulação como AgNO<sub>3</sub>. A reação de titulação é



Para determinar o ponto final da titulação, a amostra aquosa é misturada a uma solução básica de iodeto de potássio antes da titulação. Antes do ponto de equivalência, o cianeto está em excesso e todos os íons Ag<sup>+</sup> são complexados. Imediatamente após a reação de todo cianeto, o primeiro excesso de Ag<sup>+</sup> causa uma turbidez permanente na solução em virtude da precipitação do AgI, de acordo com

**17C AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS**

Muitos agentes orgânicos diferentes têm-se tornado importantes na química analítica por causa de sua sensibilidade inerente e seletividade potencial ao reagir com íons metálicos. Esses reagentes são particularmente úteis na precipitação de metais, ao se ligarem aos metais para prevenir interferências, na extração de metais de um solvente para outro e na formação de complexos que absorvem luz em determinações espectrofotométricas. Os reagentes orgânicos mais úteis formam complexos tipo quelato com íons metálicos.

Muitos reagentes orgânicos são utilizados para converter íons metálicos em formas que podem ser rapidamente extraídas da água para uma fase orgânica imiscível. As extrações são largamente empregadas para separar metais de interesse dos potenciais íons interferentes e para alcançar um efeito de pré-concentração por meio de extração para uma fase de menor volume. As extrações são aplicáveis para quantidades muito menores de metais que as precipitações e elas evitam problemas associados com a co-precipitação. As separações por extração são consideradas na Seção 30C.

Diversos agentes complexantes orgânicos dentre os mais utilizados para realizar extrações estão listados na Tabela 17-2. Alguns desses reagentes normalmente formam, com os íons metálicos, espécies insolúveis em solução aquosa. Nas aplicações das extrações, entretanto, a solubilidade do quelato metálico na fase orgânica impede que o complexo precipite na fase aquosa. Em muitos casos, o pH da fase aquosa é usado para exercer algum controle sobre o processo de extração, uma vez que a maioria das reações é dependente do pH, como mostrado na Equação 17-21.

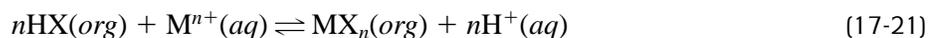


TABELA 17-2

Reagentes Orgânicos para a Extração de Metais		
Reagentes	Íons Metálicos Extraídos	Solventes
8-hidroxiquinolina	Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , e muitos outros	Água → Clorofórmio (CHCl <sub>3</sub> )
Difeniltiocarbazona (ditizona)	Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , e muitos outros	Água → CHCl <sub>3</sub> , ou CCl <sub>4</sub>
Acetilacetona	Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , U(VI), e muitos outros	Água → CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> , ou C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Ditiocarbamato de pirrolidina e amônio	Metais de transição	Água → Metilisobutilcetona
Tenoiltrifluoracetona	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , e outras terras raras	Água → Benzeno
Dibenzo-18-coroa-6	Metais alcalinos e alguns alcalinos terrosos	Água → Benzeno

Outra aplicação importante dos agentes complexantes orgânicos está na formação de complexos estáveis com um metal, os quais previnem sua interferência em uma determinação. Esses agentes são chamados **agentes mascarantes** e são discutidos na Seção 17D-8. Agentes complexantes orgânicos são também largamente utilizados em determinações espectrofotométricas de íons metálicos (ver Capítulo 26). Nessas determinações, o complexo metal-ligante é colorido ou absorve radiação ultravioleta. Os agentes complexantes orgânicos também são comumente empregados nas determinações eletroquímicas e na espectrometria de fluorescência molecular.

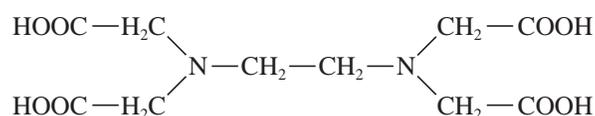
## 17D TITULAÇÕES COM ÁCIDOS AMINOCARBOXÍLICOS

As aminas terciárias que também contêm grupos ácidos carboxílicos formam quelatos notavelmente estáveis com muitos íons metálicos.<sup>1</sup> Gerold Schwarzenbach foi quem primeiro reconheceu seus potenciais como reagentes analíticos em 1945. Desde esse trabalho pioneiro, os investigadores por todo o mundo descreveram aplicações desses compostos em determinações volumétricas para a maioria dos metais da tabela periódica.

### 17D-1 O Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)

O ácido etilenodiaminotetracético – também chamado ácido (etilenodinitrilo) tetracético –, comumente abreviado para EDTA (do inglês *Ethylene Diamine Tetraacetic Acid*), é o titulante complexométrico mais largamente utilizado. O EDTA apresenta a seguinte fórmula estrutural:

◀ O EDTA, um ligante hexadentado, está entre os reagentes mais importantes e mais largamente utilizados em titulometria.



A molécula de EDTA tem seis sítios potenciais para a ligação de íons metálicos: quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino, cada um dos últimos com um par de elétrons desemparelhados. Assim, o EDTA é um ligante hexadentado.

<sup>1</sup> Ver, por exemplo, R. Pribil, *Applied Complexometry*. Nova York: Pergamon, 1982; A. Ringbom e E. Wanninen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 2, Capítulo 11. Nova York: Wiley, 1979.

### Propriedades Ácidas do EDTA

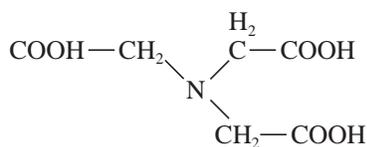
As constantes de dissociação para os grupos ácidos do EDTA são  $K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$ ,  $K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$  e  $K_4 = 5,50 \times 10^{-11}$ . O interessante é que as duas primeiras constantes são quase da mesma ordem de grandeza, o que sugere que os dois prótons envolvidos dissociam-se a partir de extremidades opostas da molécula que é bastante longa. Como consequência da separação física entre elas, a carga negativa criada pela primeira dissociação não afeta muito a remoção do segundo próton. Entretanto, o mesmo não pode ser dito da dissociação dos outros dois prótons, os quais estão muito mais próximos dos íons carboxilato, negativamente carregados, provenientes das dissociações anteriores.

As várias espécies de EDTA são frequentemente abreviadas por  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$ , e  $Y^{4-}$ . A Figura 17-2 ilustra como as quantidades relativas destas cinco espécies variam em função do pH. Observe que a espécie  $H_2Y^{2-}$  predomina em meio moderadamente ácido (pH 3 a 6).

### Reagentes para Titulações com EDTA

► As soluções padrão de EDTA são geralmente preparadas pela dissolução de quantidades pesadas de  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  e diluídas em balão volumétrico até a marca.

► O ácido nitrilotriacético (NTA) é o segundo ácido aminocarboxílico mais comum utilizado em titulações. Ele é um agente quelante tetradentado e tem a estrutura

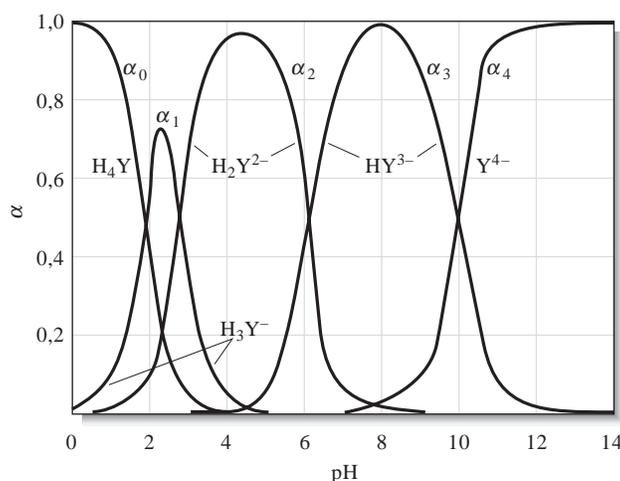


Fórmula estrutural do NTA.

O ácido livre  $H_4Y$  e a forma diidratada do sal de sódio,  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ , estão comercialmente disponíveis com a qualidade de reagentes analíticos. O primeiro pode servir como padrão após secagem por duas horas entre 130 °C a 145 °C. Ele é então dissolvido em uma quantidade mínima de base que é necessária para sua completa dissolução.

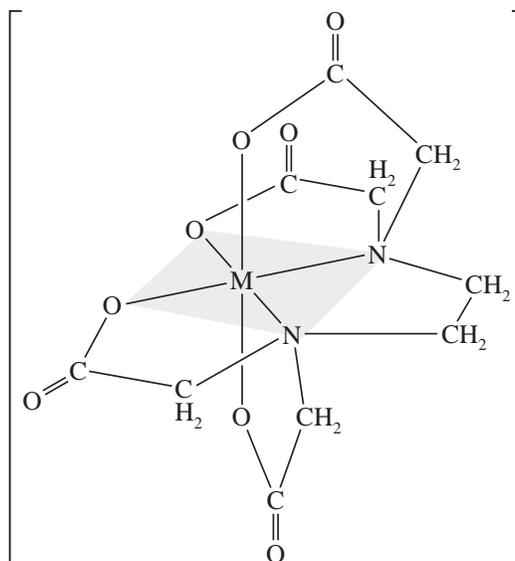
Sob condições atmosféricas normais, o sal diidratado,  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ , contém 0,3% de umidade em excesso em relação à quantidade estequiométrica. Esse excesso é suficientemente reprodutível para permitir o uso da massa corrigida do sal na preparação direta de uma solução padrão. Se necessário, o sal puro diidratado pode ser preparado pela secagem a 80 °C por vários dias em uma atmosfera com umidade relativa de 50%.

Inúmeros compostos que são quimicamente relacionados com o EDTA também têm sido investigados, mas parecem não oferecer vantagens significativas. Assim, aqui, limitamos nossa discussão às propriedades e aplicações do EDTA.



**Figura 17-2** Composição das soluções de EDTA em função do pH. Note que a forma totalmente protonada  $H_4Y$  predomina somente em pH muito ácido (pH < 3). Ao longo da faixa de pH, de 3 a 10, as espécies  $H_2Y^{2-}$  e  $HY^{3-}$  são predominantes. A forma  $Y^{4-}$  completamente desprotonada é um componente significativo somente em soluções muito básicas (pH > 10).



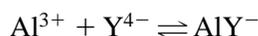
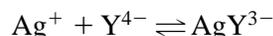


**Figura 17-3** Estrutura de um complexo metal/EDTA. Note que o EDTA se comporta como um ligante hexadentado em que seis átomos doadores estão envolvidos nas ligações com o cátion metálico bivalente.

### 17D-2 Complexos do EDTA com Íons Metálicos

► Em geral, podemos escrever a reação do ânion EDTA com um íon metálico  $M^{n+}$  como  $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$

As soluções de EDTA são particularmente úteis como titulantes porque o reagente *combina com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion*. Por exemplo, os complexos de prata e alumínio são formados pelas reações:



O EDTA é um reagente notável não somente porque forma quelatos com todos os cátions, exceto os dos metais alcalinos, mas também porque a maioria desses quelatos é suficientemente estável para ser empregada em titulações. Essa alta estabilidade indubitavelmente resulta dos vários sítios complexantes da molécula que dão origem a uma estrutura semelhante a uma gaiola, pela qual o cátion é efetivamente envolvido e isolado das moléculas do solvente. Uma das estruturas comuns para complexos metal/EDTA é mostrada na Figura 17-3. A habilidade do EDTA em complexar metais é responsável por seu uso difundido como um conservante alimentício e de amostras biológicas, como discutido no Destaque 17-4.

A Tabela 17-3 lista as constantes de formação  $K_{MY}$  para os complexos de EDTA mais comuns. Observe que as constantes se referem ao equilíbrio que envolve as espécies completamente não protonadas  $Y^{4-}$  com o íon metálico:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \quad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (17-22)$$

### 17D-3 Cálculos de Equilíbrio Envolvendo o EDTA

Uma curva de titulação para a reação de um cátion  $M^{n+}$  com o EDTA consiste em um gráfico de pM *versus* o volume de reagente. Os valores de pM são facilmente calculados no estágio inicial de uma titulação pressupondo-se que a concentração de equilíbrio de  $M^{n+}$  seja igual à sua concentração analítica que, por sua vez, é prontamente derivada de dados estequiométricos.

**DESTAQUE 17-4****O EDTA Como Conservante**

As quantidades-traço de íons metálicos podem catalisar efetivamente a oxidação pelo ar de muitos componentes presentes em comidas e amostras biológicas (por exemplo, as proteínas no sangue). Para prevenir essas reações de oxidação, é importante desativar ou mesmo remover as quantidades-traço desses íons metálicos. Nos alimentos processados, as quantidades-traço dos íons metálicos surgem como resultado do contato com vários recipientes metálicos (tachos e tonéis) durante os estágios de processamento. O EDTA é um excelente conservante de alimentos e um ingrediente comum de produtos alimentícios comerciais como maionese, molho de saladas e óleos. Quando é adicionado aos alimentos, o EDTA se liga tão firmemente à maioria dos íons metálicos que estes são incapazes de catalisar a reação de oxidação pelo ar. O EDTA e outros agentes quelantes semelhantes são freqüentemente chamados **agentes seqüestrantes** em virtude de sua habilidade em remover ou desativar íons metálicos. Além do EDTA, alguns outros agentes seqüestrantes comuns são os sais de ácido cítrico e ácido fosfórico. Esses agentes podem proteger da oxidação pelo ar as cadeias insaturadas dos triglicerídeos e outros componentes. Essas reações de oxidação são responsáveis por tornar óleos e gorduras rançosos. Os agentes seqüestrantes também são adicionados para prevenir a oxidação de compostos facilmente oxidáveis, como o ácido ascórbico.

Em amostras biológicas, é importante adicionar EDTA como conservante se a amostra for estocada por um longo período. Assim como nos alimentos, o EDTA complexa firmemente os íons metálicos e evita que eles catalisem as reações de oxidação pelo ar que podem levar à decomposição de proteínas e de outros constituintes. Durante o julgamento de O. J. Simpson, a utilização do EDTA como conservante tornou-se um ponto importante. A acusação argumentou que se a prova do sangue encontrado na cerca atrás da casa de Nicole Brown Simpson tivesse sido plantada, o EDTA deveria estar presente, porém, se o sangue fosse do criminoso, nenhum conservante seria encontrado. As evidências analíticas obtidas pelo uso de um sistema instrumental sofisticado (cromatografia líquida combinada com a espectrometria de massas tandem) acusou a presença de traços de EDTA, mas a quantidade era muito pequena e sujeita a diferentes interpretações.

**TABELA 17-3****Constantes de Formação dos Complexos de EDTA**

Cátion	$K_{MY}^*$	$\log K_{MY}$	Cátion	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$
Ag <sup>+</sup>	$2,1 \times 10^7$	7,32	Cu <sup>2+</sup>	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg <sup>2+</sup>	$4,9 \times 10^8$	8,69	Zn <sup>2+</sup>	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca <sup>2+</sup>	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd <sup>2+</sup>	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr <sup>2+</sup>	$4,3 \times 10^8$	8,63	Hg <sup>2+</sup>	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba <sup>2+</sup>	$5,8 \times 10^7$	7,76	Pb <sup>2+</sup>	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn <sup>2+</sup>	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al <sup>3+</sup>	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe <sup>2+</sup>	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe <sup>3+</sup>	$1,3 \times 10^{25}$	25,1
Co <sup>2+</sup>	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V <sup>3+</sup>	$7,9 \times 10^{25}$	25,9
Ni <sup>2+</sup>	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th <sup>4+</sup>	$1,6 \times 10^{23}$	23,2

\*As constantes são válidas a 20 °C e em força iônica de 0,1.

Dados de G. Schwarzenbach, *Títulações Complexométricas*, p. 8. Londres: Chapman e Hall, 1957.

O cálculo de  $[M^{n+}]$ , além do ponto de equivalência, requer o uso da Equação 17-22. Os cálculos nessa região são problemáticos e consomem muito tempo se o pH for desconhecido e variável porque ambos  $[MY^{(n-4)+}]$  e  $[M^{n+}]$  são dependentes do pH. Felizmente, as titulações com EDTA são sempre realizadas em soluções tamponadas a um pH conhecido para evitar interferências por outros cátions ou assegurar um

comportamento satisfatório do indicador. O cálculo de  $[M^{n+}]$  em uma solução tamponada contendo EDTA é um procedimento relativamente fácil contanto que o pH seja conhecido. Nesses cálculos, utilizam-se os valores alfa para  $H_4Y$ . Lembre-se da Seção 15H, na qual  $\alpha_4$  para  $H_4Y$  pode ser definido como

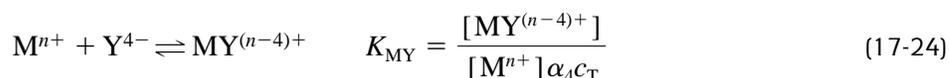
$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \quad (17-23)$$

em que  $c_T$  a concentração molar total de EDTA *não complexado*

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

### Constantes de Formação Condicional

Para se obter a constante de formação condicional para o equilíbrio mostrado na Equação 17-22, substituímos  $\alpha_4 c_T$  da Equação 17-23 para  $[Y^{4-}]$  na expressão da constante de formação (ver Equação 17-22):



Combinando-se as duas constantes  $\alpha_4$  e  $K_{MY}$  produz-se a constante de formação condicional  $K'_{MY}$

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \quad (17-25)$$

► As constantes de formação condicionais são dependentes do pH. em que  $K'_{MY}$  é a constante *somente para o pH no qual  $\alpha_4$  é aplicável*. As constantes condicionais são diretamente calculadas e fornecem uma forma simples pela qual as concentrações de equilíbrio do íon metálico e do complexo podem ser calculadas no ponto de equivalência e onde houver excesso de reagente. Note que a substituição de  $[Y^{4-}]$  por  $c_T$  na expressão da constante de equilíbrio simplifica muito os cálculos porque  $c_T$  é facilmente determinado da estequiometria da reação, enquanto  $[Y^{4-}]$  não o é.

### Cálculo de Valores de $\alpha_4$ para Soluções de EDTA

Uma expressão para calcular  $\alpha_4$  em uma determinada concentração de íon hidrogênio é derivada pelo método fornecido na Seção 15-H (ver Destaque 15-3). Assim,  $\alpha_4$  para o EDTA é dado por

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (17-26)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{D} \quad (17-27)$$

► Os valores alfa para as outras espécies de EDTA são calculados de maneira similar e são

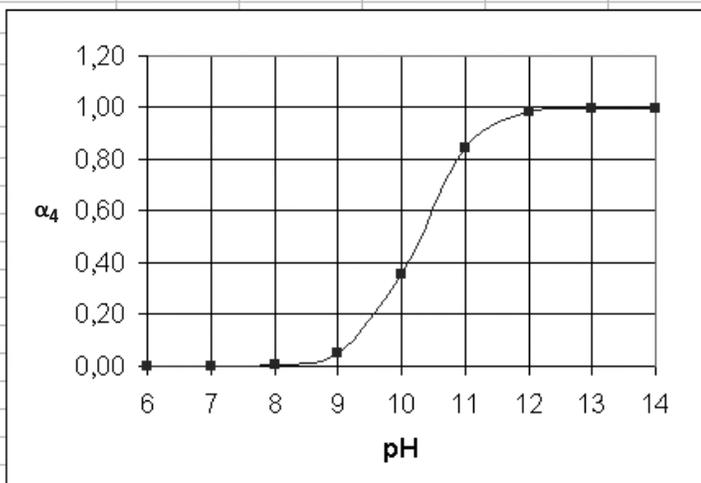
$$\begin{aligned} \alpha_0 &= [H^+]^4 / D \\ \alpha_1 &= K_1 [H^+]^3 / D \\ \alpha_2 &= K_1 K_2 [H^+]^2 / D \\ \alpha_3 &= K_1 K_2 K_3 [H^+] / D \end{aligned}$$

Somente  $\alpha_4$  é necessário para se construir as curvas de titulação.

em que  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são as quatro constantes de dissociação para o  $H_4Y$  e  $D$  é o denominador da Equação 17-26.

A Figura 17-4 mostra uma planilha do Excel que permite calcular  $\alpha_4$  para o EDTA a valores de pH selecionados de acordo com as Equações 17-26 e 17-27. Observe que, a partir dos resultados, somente cerca de  $4 \times 10^{-12}$  por cento de EDTA existe como  $Y^{4-}$  em pH 2,00. O Exemplo 17-1 ilustra como o  $Y^{4-}$  é calculado para uma solução de pH conhecido.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Planilha Eletrônica para calcular $\alpha_4$ para o EDTA										
2		Valores de K	pH	Valores de D	$\alpha_4$						
3	$K_1$	1,02E-02	1,0	1,10E-04	7,52E-18						
4	$K_2$	2,14E-03	2,0	2,24E-08	3,71E-14						
5	$K_3$	6,92E-07	3,0	3,30E-11	2,51E-11						
6	$K_4$	5,50E-11	4,0	2,30E-13	3,61E-09						
7			5,0	2,34E-15	3,54E-07						
8			6,0	3,69E-17	2,25E-05						
9			7,0	1,73E-18	4,80E-04						
10			8,0	1,54E-19	5,39E-03						
11			9,0	1,60E-20	5,21E-02						
12			10,0	2,34E-21	0,35						
13			11,0	9,82E-22	0,85						
14			12,0	8,46E-22	0,98						
15			13,0	8,32E-22	1,00						
16			14,0	8,31E-22	1,00						
17											
18											
19	Documentação										
20	Célula D3=(10^-C3)^4+B\$3*(10^-C3)^3+B\$3*B\$4*(10^-C3)^2+B\$3*B\$4*B\$5*(10^-C3)+B\$3*B\$4*B\$5*B\$6										
21	Célula E3=B\$3*B\$4*B\$5*B\$6/D3										



**Figura 17-4** Planilha para calcular valores de  $\alpha_4$  para o EDTA a valores selecionados de pH. Note que as constantes de dissociação do EDTA são inseridas na coluna B (identificadores na coluna A). Depois, os valores de pH para os quais os cálculos são feitos são registrados na coluna C. A fórmula para se calcular o denominador  $D$  nas Equações 17-26 e 17-27 é colocada na célula D3 e copiada de D4 até D16. A coluna E final contém a equação para o cálculo dos valores  $\alpha_4$  como fornecido pela Equação 17-27. O gráfico mostra uma curva de  $\alpha_4$  versus pH.

### EXEMPLO 17-1

Calcular a concentração molar de  $Y^{4-}$  em uma solução  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  de EDTA tamponada em pH 10,00. Em pH 10,00  $\alpha_4$  é 0,35 (ver Figura 17-4). Assim,

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 c_T = 0,35 \times 0,0200 = 7,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

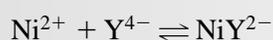
### Cálculo da Concentração do Cátion em Soluções de EDTA

Em uma titulação com EDTA, estamos interessados em encontrar a concentração do cátion em função da quantidade de titulante (EDTA) adicionado. Antes do ponto de equivalência, o cátion está em excesso. Nas regiões e máximas após o ponto de equivalência, porém, as constantes de formação condicional do complexo devem ser utilizadas para calcular a concentração do cátion. O Exemplo 17-2 demonstra como a concentração do cátion pode ser calculada na solução de um complexo de EDTA. O Exemplo 17-3 ilustra esse cálculo quando um excesso de EDTA está presente.

### EXEMPLO 17-2

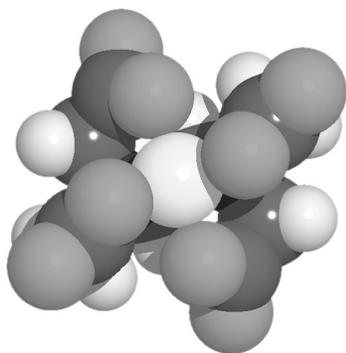
Calcule a concentração de equilíbrio de  $Ni^{2+}$  em solução com uma concentração analítica de  $NiY^{2-}$  igual a  $0,0150 \text{ mol L}^{-1}$  em pH (a) 3,0 e (b) 8,0.

Da Tabela 17-3,



$$K_{NiY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4,2 \times 10^{18}$$

(continua)



Modelo molecular de  $\text{NiY}^{2-}$ . Este complexo é típico de complexos fortes que o EDTA forma com íons metálicos. A constante de formação do complexo de  $\text{Ni}^{2+}$  é  $4,2 \times 10^{18}$ .

A concentração de equilíbrio de  $\text{NiY}^{2-}$  é igual à concentração analítica do complexo menos a concentração perdida na dissociação. Essa última é idêntica à concentração de equilíbrio de  $\text{Ni}^{2+}$ . Assim,

$$[\text{NiY}^{2-}] = 0,0150 - [\text{Ni}^{2+}]$$

Se presumirmos que  $[\text{Ni}^{2+}] \ll 0,0150$ , uma suposição provavelmente válida à luz da alta constante de formação do complexo, podemos simplificar essa equação para

$$[\text{NiY}^{2-}] \approx 0,0150$$

Uma vez que o complexo é a única fonte de ambos,  $\text{Ni}^{2+}$  e das espécies que contêm EDTA,

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}] = c_T$$

Substituindo-se essa igualdade na Equação 17-25, temos

$$K'_{\text{NiY}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]c_T} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{\text{NiY}}$$

(a) A planilha eletrônica na Figura 17-4 indica que  $\alpha_4$  é  $2,5 \times 10^{-11}$  em pH 3,0. Se substituirmos esse valor e a concentração de  $\text{NiY}^{2-}$  na equação para  $K'_{\text{MY}}$ , teremos

$$\frac{0,0150}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = 2,5 \times 10^{-11} \times 4,2 \times 10^{18} = 1,05 \times 10^8$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{1,43 \times 10^{-10}} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

(b) A pH 8,0, a constante condicional é muito maior. Assim,

$$K'_{\text{NiY}} = 5,4 \times 10^{-3} \times 4,2 \times 10^{18} = 2,27 \times 10^{16}$$

► Note que em pH 3,0 e 8,0, nossa suposição que  $[\text{Ni}^{2+}] \ll 0,0150 \text{ mol L}^{-1}$  é válida.

e após a substituição na equação para  $K'_{\text{NiY}}$ , obtemos

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{0,0150(2,27 \times 10^{16})} = 8,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

### EXEMPLO 17-3

Calcular a concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  em uma solução que foi preparada pela mistura de 50,0 mL de  $\text{Ni}^{2+}$  0,0300 mol L<sup>-1</sup> com 50,00 mL de EDTA 0,0500 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi tamponada a pH 3,0.

Nesse caso, a solução apresenta um excesso de EDTA, e a concentração analítica do complexo é determinada pela quantidade de  $\text{Ni}^{2+}$  originalmente presente. Assim,

$$c_{\text{NiY}^{2+}} = 50,00 \text{ mL} \times \frac{0,0300 \text{ mol L}^{-1}}{100 \text{ mL}} = 0,0150 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{(50,0 \times 0,0500) \text{ mmol} - (50,0 \times 0,0300) \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$$

Novamente, vamos pressupor que  $[\text{Ni}^{2+}] \ll [\text{NiY}^{2-}]$ , de forma que

$$[\text{NiY}^{2-}] = 0,0150 - [\text{Ni}^{2+}] \approx 0,0150 \text{ mol L}^{-1}$$

Nesse ponto, a concentração total de EDTA não complexado é dada pela sua concentração molar

$$c_T = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$$

Se substituirmos este valor na Equação 17-25, teremos

$$K'_{\text{NiY}} = \frac{0,0150}{[\text{Ni}^{2+}]0,0100} = \alpha_4 K_{\text{NiY}}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,0150}{0,0100 \times 1,05 \times 10^8} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

◀ O valor para  $K'_{\text{NiY}}$  foi encontrado no Exemplo 17-2, sendo igual a  $1,05 \times 10^8$  em pH 3,00.

Note novamente que a nossa suposição de que  $[\text{Ni}^{2+}] \ll [\text{NiY}^{2-}]$  é válida.

#### 17-4 Curvas de Titulação com EDTA

Os princípios ilustrados nos Exemplos 17-2 e 17-3 podem ser utilizados para se derivar a curva de titulação de um íon metálico com EDTA em uma solução com pH fixo. O Exemplo 17-4 demonstra como a curva de titulação é construída com o auxílio de uma planilha eletrônica.

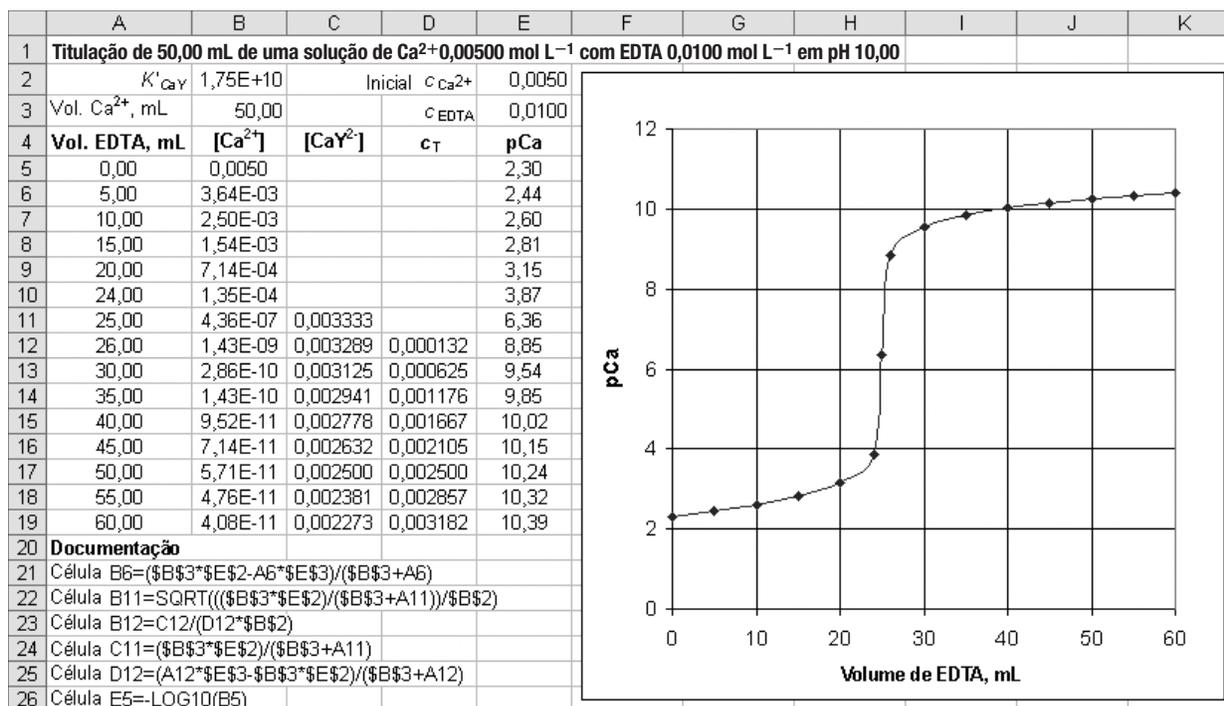


Figura 17-5 Planilha eletrônica para a titulação de 50,00 mL de  $\text{Ca}^{2+}$  0,00500 mol L<sup>-1</sup> com EDTA 0,0100 mol L<sup>-1</sup> em uma solução tamponada a pH 10,0.

**EXEMPLO 17-4**

Use uma planilha eletrônica para construir a curva de titulação de pCa *versus* volume de EDTA para 50,0 mL de  $\text{Ca}^{2+}$  0,00500 mol L<sup>-1</sup> titulado com EDTA 0,0100 mol L<sup>-1</sup> em uma solução tamponada a pH constante igual a 10,0.

**Inicialização**

A planilha é mostrada na Figura 17-5. O volume inicial de  $\text{Ca}^{2+}$  é inserido na célula B3 e a concentração inicial de  $\text{Ca}^{2+}$  é registrada na célula E2. A concentração de EDTA é inserida na célula E3. Os volumes para os quais devem ser calculados os pCa são lançados nas células A5 até A19.

**Cálculo da Constante Condicional**

A constante de formação condicional para o complexo cálcio/EDTA em pH 10 é obtida da constante de formação do complexo (ver Tabela 17-3) e dos valores de  $\alpha_4$  para o EDTA em pH 10 (ver Figura 17-4). Assim, substituindo-se na Equação 17-25, temos

$$\begin{aligned} K'_{\text{CaY}} &= \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{CaY}^{2+}]c_T} = \alpha_4 K_{\text{CaY}} \\ &= 0,35 \times 5,0 \times 10^{10} = 1,75 \times 10^{10} \end{aligned}$$

esse valor é inserido na célula B2.

**Valores de pCa Antes do Ponto de Equivalência**

A concentração  $[\text{Ca}^{2+}]$  inicial a 0,00 mL de titulante é justamente o valor na célula E2. Conseqüentemente, = E2 é inserido na célula B5. O pCa inicial é calculado a partir da  $[\text{Ca}^{2+}]$  inicial tomando-se o seu logaritmo negativo, como mostra a documentação para a célula E5 (célula A26). Essa fórmula é copiada para as células E6 até E19. Para as outras inserções antes do ponto de equivalência, a concentração de equilíbrio de  $\text{Ca}^{2+}$  é igual ao excesso não titulado do cátion mais qualquer quantidade vinda da dissociação do complexo, o último é numericamente igual a  $c_T$ . Geralmente,  $c_T$  é pequeno em relação à concentração analítica do íon cálcio não complexado. Assim, por exemplo, após a adição de 5,00 mL,

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{50,0 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mol L}^{-1} - 5,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1}}{(50 + 5,00) \text{ mL}} + c_T \\ &\approx \frac{50,0 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mol L}^{-1} - 5,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mol L}^{-1}}{55,00 \text{ mL}} \end{aligned}$$

Então inserimos na célula B6 a fórmula mostrada na seção de documentação da planilha eletrônica (célula A21). O leitor deve verificar que a fórmula da planilha é equivalente à expressão para  $[\text{Ca}^{2+}]$  dada. O volume de titulante (A6) é o único valor que se altera nessa região de pré-equivalência. Conseqüentemente, outros valores de pré-equivalência de pCa são calculados copiando-se a fórmula da célula B6 nas células B7 a B10.

**pCa no Ponto de Equivalência**

No ponto de equivalência (25,00 mL de EDTA), seguimos o método mostrado no Exemplo 17-2 e primeiro calculamos a concentração analítica de  $\text{CaY}^{2-}$ :

$$c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{(50,0 \times 0,00500) \text{ mmol}}{(50,0 + 25,0) \text{ mL}}$$

A única fonte de íons  $\text{Ca}^{2+}$  é a dissociação do complexo. Logo, a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  deve ser igual à soma da concentração do EDTA não complexado,  $c_T$ . Assim,

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_T \quad \text{e} \quad [\text{CaY}^{2-}] = c_{\text{CaY}^{2-}} - [\text{Ca}^{2+}] \approx c_{\text{CaY}^{2-}}$$

A fórmula para  $[\text{CaY}^{2-}]$  é então inserida na célula C11, como mostrado na documentação na célula A24. O leitor deve novamente ser capaz de verificar essa fórmula. Para obter  $[\text{Ca}^{2+}]$ , substituímos na expressão para  $K'_{\text{CaY}}$ ,

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]c_T} \approx \frac{c_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{Ca}^{2+}]^2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{c_{\text{CaY}^{2-}}}{K'_{\text{CaY}}}}$$

Então inserimos a fórmula correspondente a essa expressão na célula B11, como mostrado na célula A22.

#### pCa Após o Ponto de Equivalência

Após o ponto de equivalência, a concentração analítica do  $\text{CaY}^{2-}$  e do EDTA é obtida diretamente dos dados estequiométricos. Uma vez que existe agora um excesso de EDTA, o cálculo é semelhante ao realizado no Exemplo 17-3. Assim, após a adição de 26,0 mL de EDTA, podemos escrever

$$c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{(50,0 \times 0,00500) \text{ mmol}}{(50,0 + 26,0) \text{ mL}}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{(26,0 \times 0,0100) \text{ mL} - (50,0 \times 0,00500) \text{ mL}}{76,0 \text{ mL}}$$

Aproximando,

$$[\text{CaY}^{2-}] = c_{\text{CaY}^{2-}} - [\text{Ca}^{2+}] \approx c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{(50,0 \times 0,00500) \text{ mmol}}{(50,0 + 26,0) \text{ mL}}$$

Uma vez que essa expressão é a mesma que inserimos previamente na célula C11, copiamos essa equação na célula C12. Notamos também que  $[\text{CaY}^{2-}]$  será dada por essa mesma expressão (com o volume variado) ao longo do restante da titulação. Conseqüentemente, a fórmula na célula C12 é copiada nas células C13 até C19. Também aproximamos

$$c_T = c_{\text{EDTA}} + [\text{Ca}^{2+}] \approx c_{\text{EDTA}} = \frac{(26,0 \times 0,0100) \text{ mL} - (50,0 \times 0,00500) \text{ mL}}{76,0 \text{ mL}}$$

Inserimos essa fórmula na célula D12 como mostrado na documentação (célula A25) e copiamos nas células D13 até D16.

Para calcular  $[\text{Ca}^{2+}]$ , substituímos na expressão da constante de formação condicional e obtemos

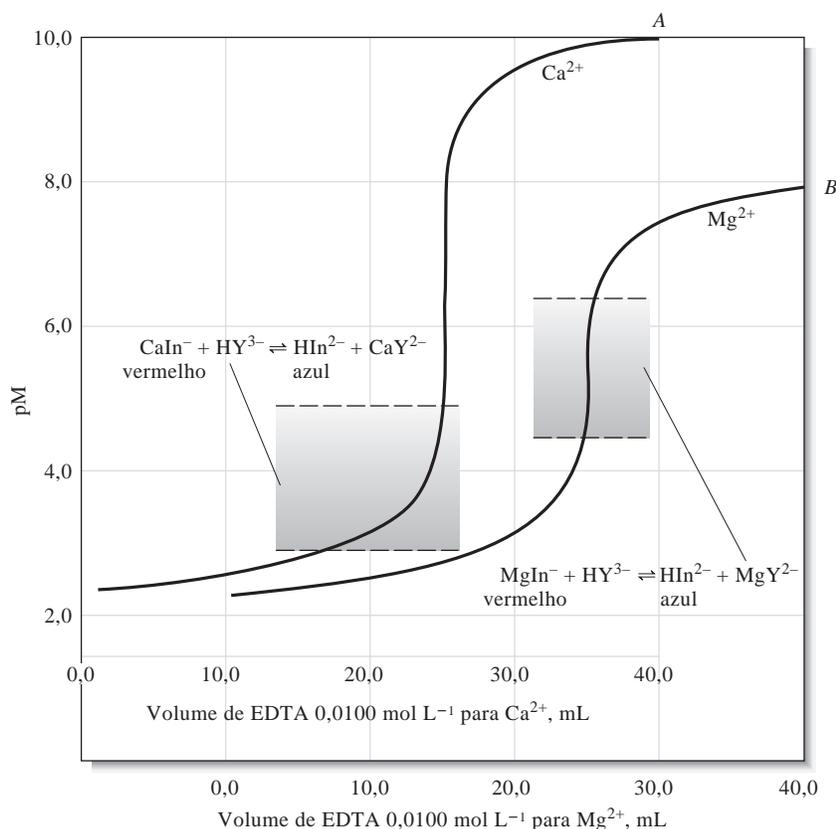
$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \times c_T} \approx \frac{c_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{Ca}^{2+}] \times c_{\text{EDTA}}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{c_{\text{CaY}^{2-}}}{c_{\text{EDTA}} \times K'_{\text{CaY}}}$$

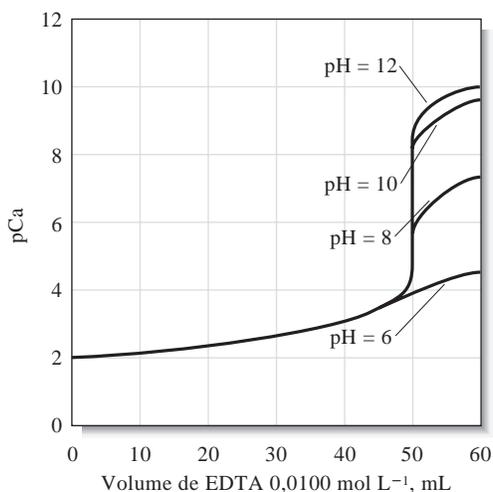
Conseqüentemente, a  $[\text{Ca}^{2+}]$  na célula B12 é calculada a partir dos valores nas células C12 e D12, como pode ser visto na célula A23. Copiamos essa fórmula na célula B13 até B19 e fazemos o gráfico da curva de titulação mostrada na Figura 17-5.

A curva A na Figura 17-6 é um gráfico dos dados para a titulação do Exemplo 17-4. A curva B é aquela de titulação para uma solução de íons magnésio sob condições idênticas. A constante de formação do complexo de magnésio com EDTA é menor que aquela para o complexo de cálcio, o que resulta em menor variação na função p na região do ponto de equivalência.

A Figura 17-7 fornece as curvas de titulação para os íons cálcio em soluções tamponadas a vários valores de pH. Lembre-se de que  $\alpha_4$  e conseqüentemente  $K'_{CaY}$ , tornam-se menor à medida que o pH diminui. A constante de equilíbrio menos favorável leva à menor variação do pCa na região do ponto de equivalência. Pode ser visto na Figura 17-7 que um ponto final adequado na titulação de cálcio requer um pH de

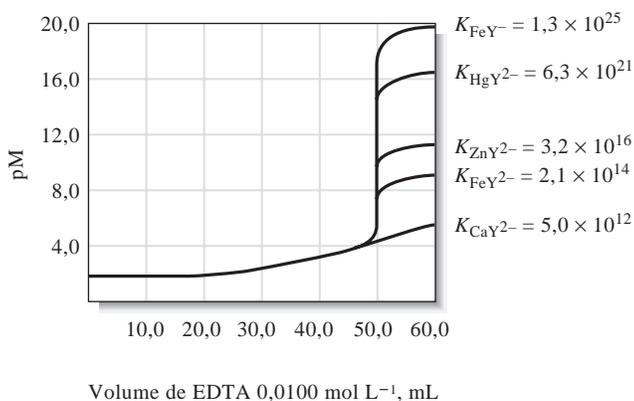


**Figura 17-6** Curvas de titulação de 50,0 mL de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> 0,00500 mol L<sup>-1</sup> ( $K'_{CaY} = 1,75 \times 10^{10}$  e  $K'_{MgY} = 1,72 \times 10^8$ ) com EDTA em pH 10,0. Note que em virtude da alta constante de formação, a reação do íon cálcio com EDTA é mais completa e uma grande variação ocorre na região do ponto de equivalência. As áreas sombreadas mostram as faixas de transição para o indicador Negro de Eriocromo T.

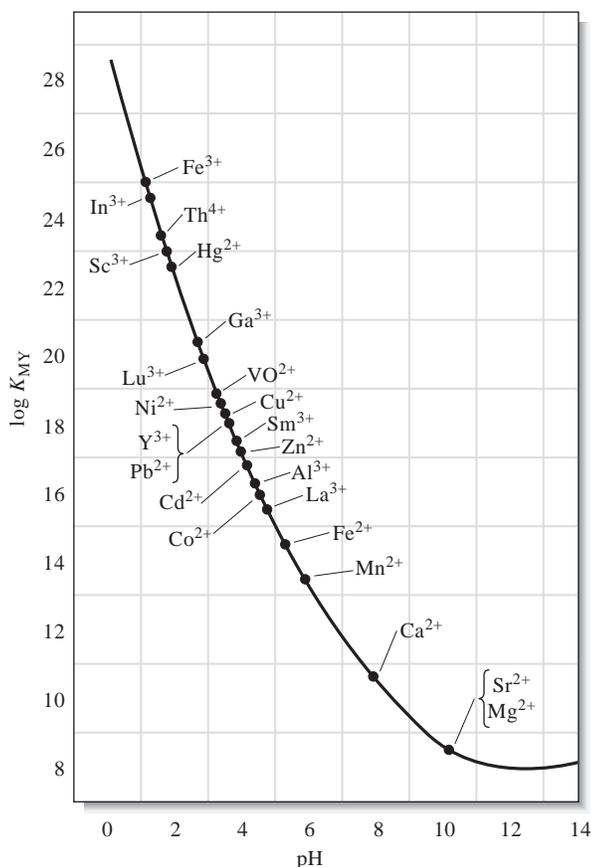


**Figura 17-7** Influência do pH na titulação de Ca<sup>2+</sup> 0,0100 mol L<sup>-1</sup> com EDTA 0,0100 mol L<sup>-1</sup>. Observe que o ponto final se torna menos nítido quando o pH diminui porque a reação de formação do complexo é menos completa sob essas circunstâncias.

aproximadamente 8 ou maior. Como mostra a Figura 17-8, entretanto, os cátions com maiores constantes de formação fornecem bons pontos finais mesmo em meio ácido. A Figura 17-9 mostra o pH mínimo permitido para se obter um ponto final satisfatório na titulação de diversos íons metálicos, na ausência de competição com outros agentes complexantes. Note que um ambiente moderadamente ácido é satisfatório para muitos cátions de metais pesados bivalentes e que um meio fortemente ácido pode ser tolerado na titulação de íons como o ferro(III) e o índio(III).



**Figura 17-8** Curvas de titulação para 50,0 mL de soluções 0,0100 mol L<sup>-1</sup> de diversos cátions em pH 6,0.



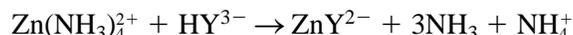
**Figura 17-9** pH mínimo necessário para a titulação de vários cátions com EDTA. (de C. N. Reilley e R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, 947. Copyright 1958 da American Chemical Society. Reprodução com a permissão da American Chemical Society.)

## 17D-5 O Efeito de Outros Agentes Complexantes nas Curvas de Titulação com EDTA

Muitos cátions formam precipitados de óxidos hidratados quando o pH é elevado a níveis requeridos para sua titulação satisfatória com EDTA. Quando esse problema acontece, é necessário um agente complexante auxiliar para manter o cátion em solução. Por exemplo, o zinco(II) é geralmente titulado em um meio que

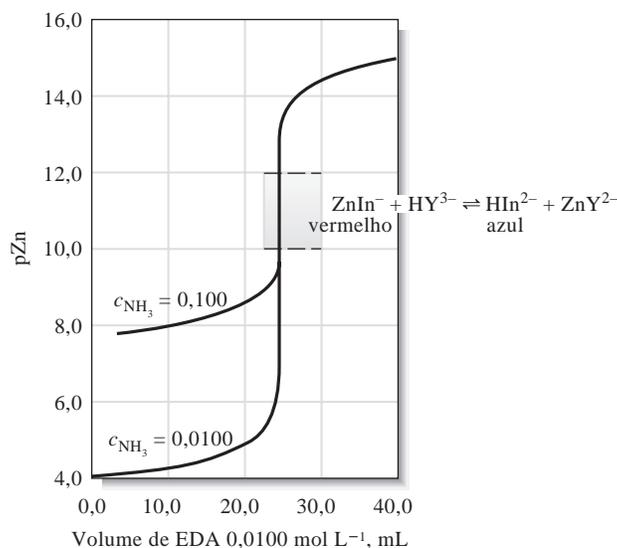
► Frequentemente, agentes complexantes auxiliares devem ser usados nas titulações com EDTA para prevenir precipitações do analito como óxido hidratado. Esses reagentes levam os pontos finais a se tornar menos nítidos.

tem concentrações bastante altas de amônia e cloreto de amônio. Essas espécies tamponam a solução em um pH que assegura a completa reação entre o cátion e o titulante; além disso, a amônia forma complexos amínicos com o zinco(II) que previnem a formação de hidróxido de zinco pouco solúvel, particularmente nos estágios iniciais da titulação. Uma descrição um pouco mais realista da reação é então



A solução também possui outras espécies como  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  e  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ . Os cálculos de pZn em uma solução que contém amônia devem levar essas espécies em consideração, como mostra a Figura 17-5. Qualitativamente, a complexação de um cátion por um agente complexante auxiliar leva a maiores valores de pM na região de pré-equivalência, em comparação com uma solução sem esse reagente.

A Figura 17-10 mostra duas curvas teóricas para a titulação de zinco(II) com EDTA em pH 9,00. A concentração de equilíbrio da amônia é de  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  para uma titulação e  $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$  para a outra. Observe que a presença da amônia diminui a variação de pZn próximo ao ponto de equivalência. Por essa razão, a concentração do agente complexante auxiliar deve sempre ser igual à mínima requerida para prevenir a precipitação do analito. Observe que o agente complexante auxiliar não afeta o pZn após o ponto de equivalência. Também tenha em mente que o  $\alpha_4$ , e por conseguinte o pH, desempenham um papel relevante na definição dessa parte da curva de titulação (ver Figura 17-7).



**Figura 17-10** Influência da concentração de amônia no ponto final de titulações de  $50,00 \text{ mL}$  de  $\text{Zn}^{2+}$   $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções foram tamponadas em pH 9,00. A região sombreada mostra a faixa de transição do Negro de Eriocromo T. Note que a amônia diminui a variação de pZn na região de ponto de equivalência.

**DESTAQUE 17-5**

## Curvas de Titulação com EDTA na Presença de Um Agente Complexante

Uma descrição quantitativa dos efeitos de um reagente complexante auxiliar pode ser derivada por um procedimento semelhante ao utilizado para determinar a influência do pH em curvas de titulações com EDTA. Nesse caso, a quantidade  $\alpha_M$  é definida como sua análoga  $\alpha_4$ .

<sup>2</sup> J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.95. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{c_M} \quad (17-28)$$

em que  $c_M$  é a soma das concentrações das espécies que contêm o íon metálico *excluindo* aquela combinada com o EDTA. Para soluções contendo zinco(II) e amônia, então

$$c_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] \quad (17-29)$$

O valor de  $\alpha_M$  pode ser expresso facilmente em termos da concentração de amônia e da constante de formação dos vários complexos amínicos, como descrito para uma reação geral metal-ligante no Destaque 17-1. O resultado é uma equação análoga à Equação 17-9:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4} \quad (17-30)$$

Finalmente, uma constante condicional para o equilíbrio entre EDTA e zinco(II) em um tampão amônia/cloreto de amônio é obtida pela substituição da Equação 17-28 na Equação 17-25 e rearranjando-se

$$K''_{ZnY} = \alpha_4 \alpha_M K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_M c_T} \quad (17-31)$$

em que  $K''_{ZnY}$  é uma constante condicional que é válida a um único pH, bem como para uma única concentração de amônia.

Para mostrar como as Equações 17-28 a 17-31 podem ser utilizadas para se obter uma curva de titulação, calcular o pZn de soluções preparadas pela adição de 20,0; 25,0; e 30,0 mL de EDTA 0,0100 mol L<sup>-1</sup> a 50,0 mL de Zn<sup>2+</sup> 0,00500 mol L<sup>-1</sup>. Pressupor que as soluções de Zn<sup>2+</sup> e EDTA estão em NH<sub>3</sub> 0,100 mol L<sup>-1</sup> e NH<sub>4</sub>Cl 0,175 mol L<sup>-1</sup> para fornecer um pH constante igual a 9,0.

No Apêndice 4, descobrimos que os logaritmos das constantes de formação progressivas para os quatro complexos de zinco com a amônia são 2,21; 2,29; 2,36 e 2,03. Assim,

$$\beta_1 = \text{antilog } 2,21 = 1,62 \times 10^2$$

$$\beta_2 = \text{antilog } (2,21 + 2,29) = 3,16 \times 10^4$$

$$\beta_3 = \text{antilog } (2,21 + 2,29 + 2,36) = 7,24 \times 10^6$$

$$\beta_4 = \text{antilog } (2,21 + 2,29 + 2,36 + 2,03) = 7,76 \times 10^8$$

### Cálculo de uma Constante Condicional

O valor para  $\alpha_M$  pode ser obtido da Equação 17-30 presumindo-se que as concentrações molar e analítica da amônia sejam essencialmente as mesmas; assim, para  $[NH_3] = 0,100$ ,

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 16 + 316 + 7,24 \times 10^3 + 7,76 \times 10^4} = 1,17 \times 10^{-5}$$

O valor para  $K_{ZnY}$  é encontrado na Tabela 17-3 e  $\alpha_4$  para pH 9,0 é dado na Figura 17-4. Substituindo-se na Equação 17-31, encontramos

$$K''_{ZnY} = 5,21 \times 10^{-2} \times 1,17 \times 10^{-5} \times 3,2 \times 10^{16} = 1,9 \times 10^{10}$$

(continua)

**Cálculo de pZn Após a Adição de 20,0 mL de EDTA**

Nesse ponto, apenas uma parte do zinco foi complexada pelo EDTA. O restante está presente como  $Zn^{2+}$  e como seus quatro complexos amínicos. Por definição, a soma das concentrações dessas cinco espécies é  $c_M$ . Portanto,

$$c_M = \frac{50,00 \times 0,00500 - 20,0 \times 0,0100}{70,0} = 7,14 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Com a substituição desse valor na Equação 17-28, temos

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = (7,14 \times 10^{-4})(1,17 \times 10^{-5}) = 8,35 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pZn = 8,08$$

**Cálculo de pZn Após a Adição de 25,0 mL de EDTA**

No ponto de equivalência, a concentração analítica para  $ZnY^{2-}$  é

$$c_{ZnY^{2-}} = \frac{50,0 \times 0,00500}{20,0 + 25,0} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

A soma das concentrações das várias espécies de zinco não combinadas com EDTA é igual à soma das concentrações das espécies de EDTA não complexadas:

$$c_M = c_T$$

e

$$[ZnY^{2-}] = 3,33 \times 10^{-3} - c_M \approx 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo-se na Equação 17-31, temos

$$K''_{ZnY} = \frac{3,33 \times 10^{-3}}{c_M^2} = 1,9 \times 10^{10}$$

$$c_M = 4,19 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Com a Equação 17-28, obtemos

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = (4,18 \times 10^{-7})(1,17 \times 10^{-5}) = 4,90 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pZn = 11,31$$

**Cálculo de pZn Após a Adição de 30,0 mL de EDTA**

A solução agora contém excesso de EDTA; assim,

$$c_{EDTA} = c_T = \frac{30,0 \times 0,0100 - 50,0 \times 0,00500}{80,0} = 6,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

e desde que, essencialmente, todo  $Zn^{2+}$  original está agora complexado,

$$c_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}] = \frac{50,0 \times 0,00500}{80,0} = 3,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Com o rearranjo da Equação 17-31, temos

$$c_M = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{c_T K''_{\text{ZnY}}} = \frac{3,12 \times 10^{-3}}{(6,25 \times 10^{-4})(1,9 \times 10^{10})} = 2,63 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

e, da Equação 17-28,

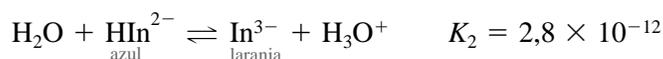
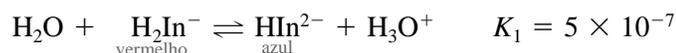
$$[\text{Zn}^{2+}] = c_M \alpha_M = (2,63 \times 10^{-10})(1,17 \times 10^{-5}) = 3,07 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pZn} = 14,51$$

### 17D-6 Indicadores para Títulações com EDTA

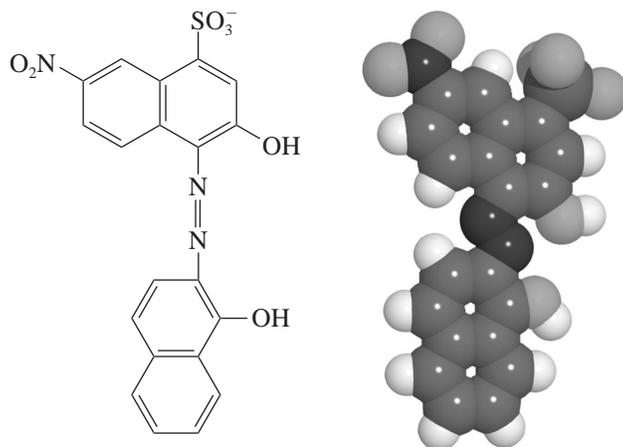
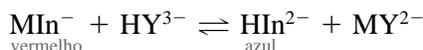
Perto de 200 compostos orgânicos têm sido investigados como indicadores para íons metálicos nas titulações com EDTA. Os indicadores mais comuns são descritos por Dean.<sup>2</sup> Em geral, esses indicadores são corantes orgânicos que formam quelatos coloridos com os íons metálicos em uma faixa de pM característica de um cátion em particular e do corante. Os complexos são com frequência intensamente coloridos e sua presença pode ser detectada visualmente em concentrações entre  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.

O Negro de Eriocromo T é um indicador típico de íons metálicos que é utilizado na titulação de diversos cátions comuns. A sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 17-11. Seu comportamento como ácido fraco é descrito pelas equações



Observe que os ácidos e suas bases conjugadas têm cores diferentes. Assim, o Negro de Eriocromo T se comporta como um indicador ácido/base tanto quanto como um indicador de íons metálicos.

Os complexos metálicos do Negro de Eriocromo T são em geral vermelhos, assim como o  $\text{H}_2\text{In}^-$ . Dessa forma, na detecção dos íons metálicos, é necessário ajustar o pH para 7 ou acima para que a forma azul da espécie,  $\text{HIn}^{2-}$ , predomine na ausência de um íon metálico. Até o ponto de equivalência na titulação, o indicador complexa o excesso do íon metálico e desse modo a solução é vermelha. Com o primeiro leve excesso de EDTA, a solução torna-se azul como consequência da reação

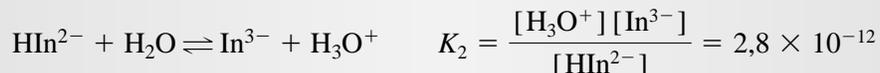


**Figura 17-11** Estrutura e modelo molecular do Negro de Eriocromo T. O composto contém um grupo sulfônico ácido que se dissocia completamente em água e dois grupos fenólicos que se dissociam apenas parcialmente.

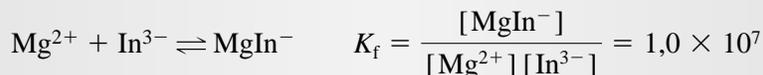
O Negro de Eriocromo T forma complexos vermelhos com mais de uma dúzia de íons metálicos, mas a constante de formação de somente alguns íons é apropriada para a detecção de um ponto final. Como mostrado no Exemplo 17-5, a aplicabilidade de um dado indicador para uma titulação com EDTA pode ser determinada a partir da alteração de pM na região do ponto de equivalência, assegurando-se que a constante de formação do complexo indicador/metal seja conhecida.<sup>3</sup>

### EXEMPLO 17-5

Determinar a faixa de transição para o Negro de Eriocromo T na titulação de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em pH 10,0, dado que (a) a segunda constante de dissociação do ácido para o indicador é



(b) a constante de formação para  $\text{MgIn}^-$  é



e (c) a constante análoga para  $\text{Ca}^{2+}$  é  $2,5 \times 10^5$ .

Presumimos, como fizemos anteriormente (ver Seção 14A-1), que a mudança de cor detectável requiera um excesso de dez vezes de uma ou outra espécie colorida; isto é, a mudança de cor é observada quando a proporção  $[\text{MgIn}^-]/[\text{HIn}^{2-}]$  alterar de 10 para 0,10. A multiplicação de  $K_2$  do indicador por  $K_f$  para  $\text{MgIn}^-$  resulta em uma expressão que contém esta proporção:

$$\frac{[\text{MgIn}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}^{2-}][\text{Mg}^{2+}]} = 2,8 \times 10^{-12} \times 1,0 \times 10^7 = 2,8 \times 10^{-5}$$

a qual se rearranja para

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2,8 \times 10^{-5}}$$

A substituição de  $1,0 \times 10^{-10}$  para  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e 10 e 0,1 para as proporções fornece a faixa de  $[\text{Mg}^{2+}]$  sobre a qual ocorre a alteração de cor:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{para} \quad 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

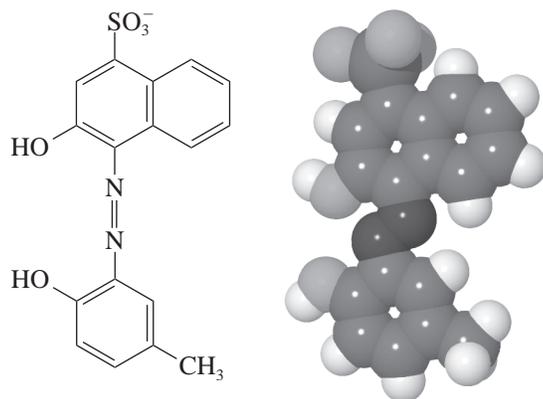
$$\text{pMg} = 5,4 \pm 1,0$$

Procedendo-se do mesmo modo, descobrimos que a faixa para pCa é igual a  $3,8 \pm 1,0$ .

As faixas de transição para o magnésio e o cálcio são indicadas nas curvas de titulação na Figura 17-6. Como pode ser visto, o indicador é ideal para a titulação do magnésio, mas totalmente insatisfatório para o cálcio. Observe que a constante de formação para o  $\text{CaIn}^-$  é apenas cerca de  $1/40$  daquela para o  $\text{MgIn}^-$ . Como consequência, ocorre uma conversão significativa de  $\text{CaIn}^-$  para  $\text{HIn}^{2-}$  bem antes do ponto de equivalência. Um cálculo similar mostra que o Negro de Eriocromo T é também adequado para a titulação do zinco com EDTA (ver Figura 17-10).

<sup>3</sup> C. N. Reilly e R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, 1959, v. 31, p. 887.

Uma limitação do Negro de Eriocromo T é que suas soluções se decompõem lentamente quando armazenadas. Acredita-se que a solução de calmagita (Figura 17-12), um indicador que para todos os propósitos práticos apresenta comportamento idêntico ao do Negro de Eriocromo T, não sofra dessa desvantagem. Muitos outros indicadores metálicos têm sido desenvolvidos para titulações com o EDTA.<sup>4</sup> Ao contrário do Negro de Eriocromo T, alguns desses indicadores podem ser usados em titulações em meios fortemente ácidos.



**Figura 17-12** Fórmula estrutural e modelo molecular da calmagita. Note a semelhança com o Negro de Eriocromo T (ver Figura 17-11).

### 17D-7 Métodos Titulométricos Empregando-se EDTA

Diversos tipos diferentes de métodos titulométricos podem ser utilizados com o EDTA, como descrito a seguir.

#### *Titulação Direta*

Muitos dos metais da tabela periódica podem ser determinados pela titulação com uma solução padrão de EDTA. Alguns métodos são baseados em indicadores que respondem ao próprio analito, enquanto outros são baseados na adição de um íon metálico.

◀ Os procedimentos de titulação direta com um indicador de íon metálico que responde ao analito são os mais fáceis e de uso mais conveniente. Os métodos que usam a adição de um íon metálico são também largamente empregados.

**Métodos Baseados em Indicadores para o Analito** Dean<sup>5</sup> lista perto de 40 íons metálicos que podem ser determinados pela titulação direta com EDTA utilizando-se indicadores de íons metálicos. Os indicadores que respondem ao metal diretamente não podem ser empregados em todos os casos, ou porque não se dispõe de um indicador com uma faixa de transição apropriada ou porque a reação entre o íon metálico e o EDTA é tão lenta que torna a titulação impraticável.

**Métodos Baseados em Indicadores para um Íon Metálico Adicionado** Quando não se dispõe de um bom indicador direto para o analito, pode ser adicionada uma pequena quantidade de um íon metálico para o qual se dispõe de bom indicador. O íon metálico deve formar um complexo que é menos estável que o complexo do analito. Por exemplo, indicadores para o íon cálcio são geralmente menos satisfatórios que aqueles que descrevemos para o íon magnésio. Conseqüentemente, uma pequena quantidade de cloreto de magnésio é, com freqüência, adicionada a uma solução de EDTA que será utilizada para a titulação de cálcio. Nesse caso, o Negro de Eriocromo T pode ser usado na titulação. No estágio inicial, os íons magnésio são deslocados do seu complexo com EDTA pelos íons cálcio e ficam livres para se combinar com o Negro

<sup>4</sup> Ver, por exemplo, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.94-3.96. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

<sup>5</sup> Idem, p. 3.104-3.109.

de Eriocromo T, atribuindo assim uma coloração vermelha à solução. Entretanto, quando todos os íons cálcio tiverem sido complexados, os íons magnésio liberados novamente se combinam com o EDTA até que o ponto final seja observado. Este procedimento requer a padronização da solução de EDTA contra um padrão primário de carbonato de cálcio.

**Métodos Potenciométricos** As medidas de potencial podem ser utilizadas para a detecção do ponto final em titulações de íons metálicos com EDTA para os quais se dispõe de eletrodos seletivos a íons. Os eletrodos desse tipo são descritos na Seção 21D-1. Além disso, o eletrodo de mercúrio pode ser sensível aos íons do EDTA e utilizado em titulações com esse reagente.

**Métodos Espectrofotométricos** As medidas de absorção no UV/visível podem também ser utilizadas para determinar o ponto final das titulações (ver Seção 26A-4). Nesses casos, um instrumento responde à alteração de cor na titulação, em vez de se empregar a determinação visual do ponto final.

### *Métodos de Retrotitulação\**

A retrotitulação é útil para a determinação de cátions que formam complexos estáveis com o EDTA e para os quais não se dispõe de um indicador satisfatório. O método é também útil para cátions como o Cr(III)

► Procedimentos de retrotitulação são utilizados quando não se dispõe de um indicador adequado quando a reação entre o analito e o EDTA é lenta, ou quando o analito forma precipitados no pH requerido para sua titulação.

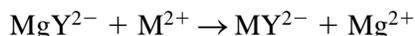
e o Co(III) que reagem apenas lentamente com EDTA. Um excesso medido de solução padrão de EDTA é adicionado à solução do analito. Após a reação se completar, o excesso de EDTA é retrotitulado com uma solução padrão de íons magnésio ou zinco, usando-se Negro de Eriocromo T ou a calmagita como indicador de ponto final.<sup>6</sup> Para esse procedimento ser bem-sucedido, é necessário que os íons magnésio ou zinco formem um complexo com EDTA menos estável do que o complexo correspondente com o analito.

A retrotitulação é também útil para analisar amostras que contêm ânions, os quais, de outra forma, formariam precipitados pouco solúveis com o analito sob as condições analíticas. Nesse caso, o excesso de EDTA previne a formação de precipitados.

### *Métodos de Deslocamento*

► As titulações de deslocamento são utilizadas quando não se tem disponível um indicador para um analito.

Nas titulações por deslocamento, um excesso não medido de uma solução contendo o complexo de EDTA com íons magnésio ou zinco é introduzido em uma solução do analito. Se o analito formar um complexo mais estável que aquele de magnésio ou zinco, ocorre o seguinte deslocamento:



em que  $\text{M}^{2+}$  representa o cátion do analito. O magnésio liberado ou, em alguns casos, o zinco, é então titulado com uma solução padrão de EDTA.

## 17D-8 O Escopo das Titulações com EDTA

As titulações complexométricas com EDTA têm sido aplicadas na determinação de virtualmente todos os cátions metálicos, com exceção dos íons dos metais alcalinos. Considerando-se que o EDTA complexa a maioria dos cátions, o reagente parece, à primeira vista, ser totalmente isento de seletividade. Entretanto, na verdade, um razoável controle sobre as interferências pode ser realizado regulando-se o pH. Por exemplo,

\* NRT: As retrotitulações também são conhecidas como *titulações de retorno*.

<sup>6</sup> Para uma discussão sobre o procedimento de retrotitulação, ver C. Macca e M. Fiorana, *J. Chem. Educ.*, 1986, v. 63, p. 121.

os cátions trivalentes podem geralmente ser titulados sem interferência de espécies bivalentes mantendo-se o pH da solução próximo de 1 (ver Figura 17-8). Nesse pH, os quelatos bivalentes menos estáveis não se formam em extensão significativa, mas os íons trivalentes são quantitativamente complexados.

Similarmente, os íons como os de cádmio e zinco, que formam quelatos mais estáveis com EDTA que o magnésio, podem ser determinados na presença desse último íon tamponando-se a mistura a pH 7 antes da titulação. O Negro de Eriocromo T serve como indicador para o ponto final do cádmio e do zinco sem interferência do íon magnésio porque o quelato do indicador com o magnésio não é formado nesse pH.

Finalmente, a interferência de um determinado cátion pode, às vezes, ser eliminada pela adição de um agente mascarante adequado, um ligante auxiliar, que preferencialmente forma complexos altamente estáveis com o íon potencialmente interferente.<sup>7</sup> Assim, o íon cianeto é freqüentemente empregado como um agente mascarante para permitir a titulação de íons magnésio e cálcio na presença de íons como os de cádmio, cobalto, cobre, níquel, zinco e paládio. Todos esses íons formam complexos estáveis com o cianeto impedindo sua reação com o EDTA. O Destaque 17-6 ilustra como os reagentes mascarantes e demascarantes são utilizados para melhorar a seletividade das reações com o EDTA.

Um agente mascarante é aquele complexante que reage seletivamente com um componente da solução para impedir que esse último interfira na determinação.

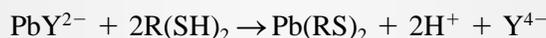
#### DESTAQUE 17-6

Como os Agentes Mascarantes e Demascarantes Podem Ser Utilizados para Aumentar a Seletividade das Títulações com EDTA

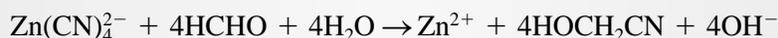
Chumbo, magnésio e zinco podem ser determinados em uma única amostra por meio de duas titulações com EDTA padrão e uma titulação com  $Mg^{2+}$  padrão. A amostra é primeiro tratada com um excesso de NaCN, que mascara o  $Zn^{2+}$  e previne sua reação com EDTA:



O  $Pb^{2+}$  e o  $Mg^{2+}$  são então titulados com EDTA padrão. Após o ponto de equivalência ter sido alcançado, uma solução do agente complexante BAL (2-3 dimercapto-1-propanol,  $CH_2SHCH_2SHCH_2OH$ ), que escreveremos como  $R(SH)_2$ , é adicionada à solução. Esse ligante bidentado reage seletivamente para formar um complexo com  $Pb^{2+}$  que é muito mais estável que  $PbY^{2-}$ :



O  $Y^{4-}$  liberado é então titulado com uma solução de  $Mg^{2+}$ . Finalmente o zinco é demascarado pela adição de formaldeído:



O  $Zn^{2+}$  liberado é então titulado com a solução de EDTA padrão.

Suponha que a titulação inicial de  $Mg^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  requereu 42,22 mL de EDTA 0,02064 mol  $L^{-1}$ . A titulação do  $Y^{4-}$  liberado pelo BAL consumiu 19,35 mL de uma solução de  $Mg^{2+}$  0,007657 mol  $L^{-1}$ . Após a adição de formaldeído, o  $Zn^{2+}$  liberado foi titulado com 28,63 mL da mesma solução de EDTA. Calcular a porcentagem dos três elementos se foi utilizada uma massa de 0,4085 g de amostra.

(continua)

<sup>7</sup> Para informações adicionais, ver D. D. Perrin, *Masking and Demasking of Chemical Reactions*, Nova York: Wiley-Interscience, 1970; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 3.92-3.111. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

A titulação inicial revela o número de milimols de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes, isto é,

$$\text{mmol}(\text{Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 42,22 \times 0,02064 = 0,87142$$

A segunda titulação fornece o número de milimols do  $\text{Pb}^{2+}$ . Assim,

$$\text{mmol Pb}^{2+} = 19,35 \times 0,007657 = 0,14816$$

$$\text{mmol Mg}^{2+} = 0,87142 - 0,14816 = 0,72326$$

Finalmente, da terceira titulação, obtemos

$$\text{mmol Zn}^{2+} = 28,63 \times 0,02064 = 0,59092$$

Para obter as porcentagens, escrevemos

$$\frac{0,014816 \text{ mmol Pb} \times 0,2075 \text{ g Pb/mmol Pb}}{0,4085 \text{ g amostra}} \times 100\% = 7,515\% \text{ Pb}$$

$$\frac{0,72326 \text{ mmol Mg} \times 0,024305 \text{ g Mg/mmol Mg}}{0,4085 \text{ g amostra}} \times 100\% = 4,303\% \text{ Mg}$$

$$\frac{0,59095 \text{ mmol Zn} \times 0,06539 \text{ g Zn/mmol Zn}}{0,4085 \text{ g amostra}} \times 100\% = 9,459\% \text{ Zn}$$

### 17D-9 Determinação da Dureza da Água

A água dura contém cálcio, magnésio e íons de metais pesados que formam precipitados com sabões (mas não com detergentes).

Historicamente, a “dureza” de uma água foi definida em termos da capacidade dos cátions na água em deslocar os íons sódio ou potássio em sabões e formar produtos poucos solúveis que produzem uma espécie de resíduo que adere às pias e banheiras. A maioria dos cátions com

cargas múltiplas compartilha dessa propriedade indesejável. Em águas naturais, entretanto, a concentração de íons cálcio e magnésio geralmente excede muito a de qualquer outro íon metálico. Conseqüentemente, a dureza é expressa atualmente em termos da concentração de carbonato de cálcio que é equivalente à concentração total de todos os cátions multivalentes presentes na amostra.

A determinação da dureza é um teste analítico útil que fornece uma medida da qualidade da água para uso doméstico e industrial. O teste é importante para a indústria porque a água dura, ao ser aquecida, precipita carbonato de cálcio, que obstrui as caldeiras e tubulações.

A água dura é geralmente determinada por meio de uma titulação com EDTA após a amostra ter sido tamponada a pH 10. O magnésio, que forma o complexo menos estável com EDTA, dentre todos os cá-tions multivalentes comuns nas amostras típicas de água, não é titulado até que tenha sido adicionado reagente suficiente para complexar todos os outros cátions na amostra. Portanto, um indicador para o íon magnésio, como a calmagita ou Negro de Eriocromo T, pode servir como indicador nas titulações de água dura. Frequentemente, uma pequena quantidade de quelato magnésio-EDTA é incorporada no tampão ou no titulante para assegurar a presença de íons magnésio suficiente para uma ação satisfatória do indicador.

**DESTAQUE 17-7***Kits de Testes para Dureza da Água*

Os *kits* de testes para a determinação da dureza da água doméstica estão disponíveis em lojas de venda de amolecedores de água potável e materiais de encanamento. Eles geralmente consistem em um frasco calibrado para conter um volume conhecido de água, um pacote contendo uma quantidade apropriada de uma mistura tampão sólida, uma solução indicadora e uma garrafa de solução padrão de EDTA, equipada com um conta-gotas. Deve-se contar as gotas de reagente padrão necessárias para causar uma alteração na cor. A concentração da solução de EDTA, normalmente, é tal que uma gota corresponde a um “*grain*” (cerca de 0,065 g) de carbonato de cálcio por litro de água. Os amolecedores domésticos de água, que usam o processo de troca iônica para remover a dureza, são discutidos no Destaque 30-2.

**EXERCÍCIOS NA WEB**

Vá para o endereço [www.thomsonlearning.com.br](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* e localize a seção *Chapter 17*, na qual você encontrará os *links* para vários *sites* educacionais que prestarão ajuda adicional sobre equilíbrio de complexação e titulações complexométricas. Muitos *sites* da Web descrevem experimentos que podem ser feitos no laboratório baseados em métodos de complexação. Localize o resumo do artigo do *Journal of Chemical Education* que trata da determinação de zinco com EDTA. Encontre o indicador e o tampão utilizado na titulação. Há também um *link* para informações adicionais sobre química aplicada a sistemas aquáticos. Compare alguns equilíbrios de complexação descritos nesses documentos com aqueles discutidos neste capítulo.

XXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXX  
XXXXXXXXXXXXX

**QUESTÕES E PROBLEMAS**

17-1. Defina.

- \*(a) quelato.
- (b) agente quelante tetradentado.
- \*(c) ligante.
- (d) número de coordenação.
- \*(e) constante de formação condicional.
- (f) NTA.
- \*(g) água dura.
- (h) titulação de deslocamento com EDTA.

17-2. Descreva três métodos gerais para a realização de titulações com EDTA. Quais as vantagens de cada um?

\*17-3. Por que os ligantes multidentados são preferidos a ligantes unidentados em titulações complexométricas?

17-4. Escreva as equações químicas e as expressões das constantes de equilíbrio para a formação progressiva de

- \*(a)  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ .
- (b)  $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$ .

\*17-5. Escreva as fórmulas químicas para os seguintes íons complexos:

- (a) hexaminzinco(II).
- (b) dicloroargentato.
- (c) dissulfatocuprato(II).
- (d) trioxalatoferrato(III).
- (e) hexacianoferrato(II).

17-6. Explique como as constantes progressivas e globais estão relacionadas.

- 17-7. Escreva as equações em termos de constantes de dissociação de ácidos e  $[H^+]$  para os valores mais altos de alfa para cada um dos seguintes ácidos fracos ligantes:
- acetato ( $\alpha_1$ ).
  - tartarato ( $\alpha_2$ ).
  - fosfato ( $\alpha_3$ ).
- 17-8. Escreva as constantes de formação para os complexos 1:1 de Fe(III) com cada um dos ligantes no problema 17-7. Expresse essas constantes em termos do valor  $\alpha$  e a constante de formação em termos de concentração, como na Equação 17-20.
- \*17-9. Escreva a constante de formação global para  $Fe(Ox)_3^{3-}$  em termos de  $\alpha_2$  para o ácido oxálico e o valor de  $\beta$  para o complexo. Também expresse a constante condicional em termos de concentrações como na Equação 17-20.
- 17-10. Proponha um método complexométrico para a determinação dos componentes individuais em uma solução contendo  $In^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ .
- \*17-11. Dada uma reação de formação de complexo global de  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  com uma constante de formação global de  $\beta_n$ , mostre que a seguinte relação é válida:
- $$\log \beta_n = pM + npL - pML_n$$
- 17-12. Por que uma pequena quantidade de  $MgY^{2-}$  freqüentemente é adicionada a uma amostra de água a ser titulada para a determinação da sua dureza?
- \*17-13. Uma solução de EDTA foi preparada pela dissolução de 3,156 g de  $Na_2H_2Y_2 \cdot H_2O$  purificado e seco em água suficiente para 1,000 L. Calcule a concentração molar, sabendo que o soluto contém 0,3% de excesso de umidade (ver página 436).
- 17-14. Uma solução foi preparada pela dissolução de cerca de 3,0 g de  $Na_2H_2Y \cdot H_2O$  em aproximadamente 1 L de água e padronizada contra alíquotas de 50,00 mL de  $Mg^{2+}$  0,004517 mol  $L^{-1}$ . Foi requerido um volume médio de 32,22 mL nas titulações. Calcule a concentração molar do EDTA.
- 17-15. Calcular o volume de EDTA 0,0500 mol  $L^{-1}$  necessário para titular:
- 27,16 mL de  $Mg(NO_3)_2$  0,0741 mol  $L^{-1}$ .
  - o Ca em 0,1973 g de  $CaO_3$ .
  - o Ca em 0,5140 g de uma espécie mineral que é 81,4% em brushita  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (172,9 g/mol).
  - o Mg em uma amostra de 0,2222 g do mineral hidromagnesita,  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  (365,3 g/mol).
- \*17-16. Uma solução contém 1,694 mg de  $CoSO_4$  (155,0 g/mol) por mililitro. Calcule:
- o volume de EDTA 0,08640 mol  $L^{-1}$  necessário para titular uma alíquota de 25,00 mL dessa solução.
  - o volume de  $Zn^{2+}$  0,009450 mol  $L^{-1}$  necessário para titular o excesso de reagente após a adição de 50,00 mL de EDTA 0,008640 mol  $L^{-1}$  a uma alíquota de 25,00 mL dessa solução.
  - o volume de EDTA 0,008640 mol  $L^{-1}$  necessário para titular  $Zn^{2+}$  deslocado por  $Co^{2+}$  após a adição de um excesso não medido de  $ZnY^{2-}$  a uma alíquota de 25,00 mL da solução de  $CoSO_4$ . A reação é
- $$Co^{2+} + ZnY^{2-} \rightarrow CoY^{2-} + Zn^{2+}$$
- \*17-17. O Zn em 0,7162 g de talco para os pés foi titulado com 21,27 mL de EDTA 0,01645 mol  $L^{-1}$ . Calcule a porcentagem de  $Zn^{2+}$  presente nessa amostra.
- 17-18. O Cr em uma superfície cromada que mede  $3,00 \times 4,00$  cm foi dissolvido em HCl. O pH foi adequadamente ajustado e, em seguida, foram adicionados 15,00 mL de EDTA 0,01768 mol  $L^{-1}$ . O reagente em excesso requereu um volume de 4,30 mL na retrotitulação com  $Cu^{2+}$  0,008120 mol  $L^{-1}$ . Calcule a massa média de Cr em cada centímetro quadrado da superfície.
- \*17-19. O Tl em uma amostra de 9,76 g de raticida foi oxidado a um estado trivalente e tratado com excesso não medido de solução Mg/EDTA. A reação é
- $$Tl^{3+} + MgY^{2-} \rightarrow TlY^- + Mg^{2+}$$
- A titulação do  $Mg^{2+}$  liberado requereu 13,34 mL de EDTA 0,03560 mol  $L^{-1}$ . Calcular a porcentagem de  $Tl_2SO_4$  (504,8 g/mol) na amostra.
- 17-20. Uma solução de EDTA foi preparada pela dissolução de aproximadamente 4 g de sal dissódico em aproximadamente 1 L de água. Uma média de 42,35 mL dessa solução foi requerida para titular uma alíquota de 50,00 mL de padrão contendo 0,7682 g de  $MgCO_3$  por litro. A titulação de uma amostra de 25,00 mL de água

- mineral a pH 10 requereu 18,81 mL da solução de EDTA. Uma alíquota de 50,00 mL da água mineral foi fortemente alcalinizada para precipitar o magnésio como  $Mg(OH)_2$ . A titulação, com um indicador específico para cálcio, requereu 31,54 mL da solução de EDTA. Calcular
- a concentração molar da solução de EDTA.
  - a concentração de  $CaCO_3$  na água mineral (ppm).
  - a concentração de  $MgCO_3$  na água mineral (ppm).
- \*17-21.** Uma alíquota de 50,00 mL de uma solução contendo ferro(II) e ferro(III) requereu 13,73 mL de EDTA  $0,01200 \text{ mol L}^{-1}$  quando titulada em pH 2,0 e 29,62 mL quando titulada em pH 6,0. Expresse a concentração da solução em termos de partes por milhão da cada soluto.
- 17-22.** Uma amostra de urina coletada por 24 horas foi diluída a 2,000 L. Após a solução ter sido tamponada a pH 10, uma alíquota de 10,00 mL foi titulada com 27,32 mL de EDTA  $0,003960 \text{ mol L}^{-1}$ . O cálcio em uma segunda alíquota de 10,00 mL foi isolado como  $CaC_2O_4(s)$ , redissolvido em ácido e titulado com 12,21 mL da solução de EDTA. Presumindo que as quantidades normais se situam entre 15 e 300 mg de magnésio e 50 e 400 mg de cálcio por dia, essa amostra cai dentro dessa faixa?
- \*17-23.** Uma amostra de massa de 1,509 g de uma liga Pb/Cd foi dissolvida em ácido e diluída a exatamente 250,0 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 50,00 mL da solução diluída foi levada a pH 10,0 com um tampão  $NH_4^+/NH_3$ ; a subsequente titulação envolveu os dois cátions e requereu 28,89 mL de EDTA  $0,06950 \text{ mol L}^{-1}$ . Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi levada a pH 10,0 com um tampão HCN/ $NaCN$ , o qual também serviu para mascarar o  $Cd^{2+}$ ; foram necessários 11,56 mL de solução de EDTA para titular o  $Pb^{2+}$ . Calcule as porcentagens de Pb e Cd na amostra.
- 17-24.** Uma amostra de 0,6004 g de Ni/Cu de uma tubulação de um condensador foi dissolvida em ácido e diluída a 100,0 mL em um balão volumétrico. A titulação dos cátions em uma alíquota de 25,0 mL dessa solução requereu 45,81 mL de EDTA  $0,05285 \text{ mol L}^{-1}$ . O ácido mercaptoacético e  $NH_3$  foram então adicionados; a produção do complexo de Cu com esse ácido resultou na liberação de quantidade equivalente de EDTA, o qual requereu uma titulação com 22,85 mL de  $Mg^{2+}$   $0,07238 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule a porcentagem de Cu e Ni na liga.
- \*17-25.** A calamina, que é utilizada para aliviar as irritações na pele, é uma mistura de óxidos de zinco e de ferro. Uma amostra de massa igual a 1,022 g de calamina seca foi dissolvida em ácido e diluída a 250,0 mL. Adicionou-se fluoreto de potássio a uma alíquota de 10,00 mL da solução diluída para mascarar o ferro; após o ajuste adequado do pH, o  $Zn^{2+}$  consumiu 38,71 mL de EDTA  $0,01294 \text{ mol L}^{-1}$ . Uma segunda alíquota 50,00 mL foi adequadamente tamponada e titulada com 2,40 mL de solução de  $ZnY^{2-}$   $0,002727 \text{ mol L}^{-1}$ :
- $$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \rightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$
- Calcule as porcentagens de ZnO e  $Fe_2O_3$  na amostra.
- 17-26.** Uma amostra com 3,650 g contendo bromato e brometo foi dissolvida em água o suficiente até completar 250,0 mL. Após acidificação, foi adicionado nitrato de prata em uma alíquota de 25,00 mL para precipitar  $AgBr$ , que foi filtrado, lavado e então redissolvido em solução amoniacal de tetracianoniquelato(II) de potássio:
- $$Ni(CN)_4^{2-} + 2AgBr(s) \rightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}$$
- O íon níquel liberado requereu 26,73 mL de EDTA  $0,02089 \text{ mol L}^{-1}$ . O bromato em uma alíquota de 10,00 mL foi reduzido a brometo com arsênio(III) antes da adição de nitrato de prata. O mesmo procedimento foi seguido e o níquel liberado foi titulado como 21,94 mL da solução de EDTA. Calcular a porcentagem de NaBr e  $NaBrO_3$  na amostra.
- \*17-27.** O íon potássio em 250,0 mL de uma amostra de água mineral foi precipitado com tetrafenilborato de sódio:
- $$K^{+} + B(C_6H_5)_4^{-} \rightarrow KB(C_6H_5)(s)$$
- O precipitado foi filtrado, lavado e redissolvido em um solvente orgânico. Um excesso de quelato EDTA/mercúrio(II) foi adicionado:
- $$4HgY^{2-} + B(C_6H_5)_4^{-} + 4H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^{+} + 4HY^{3-} + OH^{-}$$
- O EDTA liberado foi titulado com 29,64 mL de  $Mg^{2+}$   $0,05581 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule a

concentração do íon potássio em partes por milhão.

- 17-28. O cromel é uma liga composta de níquel, ferro e cromo. Uma amostra com 0,6472 g foi dissolvida e diluída até completar 250,0 mL. Quando uma alíquota de 50,00 mL de EDTA 0,05182 mol L<sup>-1</sup> foi misturada com um volume igual da solução diluída, todos os três íons foram complexados e uma retrotitulação requereu 5,11 mL de cobre(II) 0,06241 mol L<sup>-1</sup>. O cromo, em uma segunda alíquota de 50,0 mL, foi mascarado com a adição de hexametilenotetramina; a titulação de Fe e Ni requereu 36,28 mL de EDTA 0,05182 mol L<sup>-1</sup>. O ferro e o cromo foram mascarados com pirofosfato em uma terceira alíquota de 50,0 mL e o níquel foi titulado como 25,91 mL da solução de EDTA. Calcular a porcentagem de níquel, cromo e ferro na liga.
- \*17-29. Uma amostra com 0,3284 g de latão (contendo chumbo, zinco, cobre e estanho) foi dissolvida em ácido nítrico. O SnO<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O pouco solúvel foi removido por filtração, lavado e as águas de filtragem e lavagem foram combinadas e diluídas a 500,0 mL. Uma alíquota de 10,0 mL foi adequadamente tamponada e a titulação do chumbo, níquel e cobre dessa alíquota requereu 37,56 mL de EDTA 0,002500 mol L<sup>-1</sup>. O cobre de uma alíquota de 25,00 mL foi mascarado com tiosulfato; o chumbo e o zinco foram então titulados com 27,67 mL da solução de EDTA. O íon cianeto foi utilizado para mascarar o cobre e o zinco em uma alíquota de 100 mL e foram necessários 10,80 mL da solução de EDTA para titular o íon chumbo. Determine a composição da amostra de latão; avalie a porcentagem do estanho por diferença.
- 17-30. Calcular as constantes condicionais para a formação do complexo de Fe<sup>2+</sup> com EDTA em pH (a) 6,0; (b) 8,0; (c) 10,0.
- \*17-31. Calcular as constantes condicionais para a formação do complexo de Ba<sup>2+</sup> com EDTA em pH (a) 7,0; (b) 9,0; (c) 11,0.
- 17-32. Construir a curva de titulação para 50,00 mL de Sr<sup>2+</sup> 0,01000 mol L<sup>-1</sup> com EDTA 0,02000 mol L<sup>-1</sup> em uma solução tamponada em pH 11,0. Calcular os valores de pSr após a adição de 0,00; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; e 30,00 mL de titulante.
- 17-33. Construir a curva de titulação para 50,00 mL de Fe<sup>2+</sup> 0,0150 mol L<sup>-1</sup> com EDTA 0,0300 mol L<sup>-1</sup> em uma solução tamponada em pH 7,0. Calcular os valores de pFe após a adição de 0,00; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; e 30,00 mL de titulante.
- 17-34. A titulação de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> em uma amostra de 50,00 mL de água dura requereu 23,65 mL de EDTA 0,01205 mol L<sup>-1</sup>. Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi fortemente alcalinizada com NaOH para precipitar o Mg<sup>2+</sup> na forma de Mg(OH)<sub>2</sub>(s). O líquido sobrenadante foi titulado com 14,53 mL da solução de EDTA. Calcular:
- a dureza total da amostra de água expressa em ppm de CaCO<sub>3</sub>.
  - a concentração, em ppm, de CaCO<sub>3</sub> na amostra.
  - a concentração, em ppm, de MgCO<sub>3</sub> na amostra.
- 17-35. **Problema Desafiador.** O sulfeto de zinco, ZnS, é pouco solúvel na maioria das situações. Com a amônia o Zn<sup>2+</sup> forma quatro complexos, Zn(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>, Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> e Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>. A amônia, é claro, é uma base e o S<sup>2-</sup> é o ânion do ácido diprótico fraco H<sub>2</sub>S. Determine a solubilidade molar do sulfeto de zinco em:
- água a pH 7,0.
  - uma solução contendo NH<sub>3</sub> 0,100 mol L<sup>-1</sup>.
  - Um tampão pH 9,00 de amônia/íon amônio com uma concentração total de NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 0,100 mol L<sup>-1</sup>.
  - na mesma solução da parte (c), exceto que esta contém também EDTA 0,100 mol L<sup>-1</sup>.
  - Use um programa de busca na Internet e localize a *Materials Safety Data Sheet* (MSDS) (Lista de Segurança dos Materiais) para o ZnS. Determine quais são os perigos para a saúde apresentados pelo ZnS.
  - Verifique se existe um pigmento fosforescente contendo ZnS. O que ativa o pigmento de forma que esse possa “brilhar no escuro”?
  - Verifique qual é o uso que se faz do ZnS na fabricação de componentes ópticos. Por que o ZnS é útil para estes componentes?

# PARTE IV

## Métodos Eletroquímicos

### Capítulo 18

Introdução à Eletroquímica

### Capítulo 19

Aplicações dos Potenciais  
Padrão de Eletrodo

### Capítulo 20

Aplicações das Titulações de  
Oxidação-Redução

### Capítulo 21

Potenciometria

### Capítulo 22

Eletrólise Quantitativa:  
Eletrogravimetria e Coulometria

### Capítulo 23

Voltametria

*Allen J. Bard é um nova-iorquino que se tornou texano através de Boston. Obteve seu bacharelado no City College de Nova York, completou seu doutorado em Harvard e é professor na Universidade do Texas, em Austin, desde 1958. No Texas, conserva a cadeira denominada Norman Hackerman/Welch Regents e é fundador e diretor do Laboratório de Eletroquímica. O laboratório desenvolve métodos eletroanalíticos e instrumentos e os aplica em estudos de problemas de química eletroinorgânica, fotoeletroquímica e química eletroanalítica. Bard e seu laboratório detêm mais de 20 patentes. Juntamente com seu ex-aluno de pós-graduação Larry R. Faulkner, é autor do importante livro-texto “Métodos Eletroquímicos”. Em 2002, Bard juntou a Medalha Priestly, o maior prêmio da American Chemical Society, a inúmeros outros prêmios nacionais e internacionais em química que possui. Recentemente, deixou o cargo de editor do Journal of the American Chemical Society, uma posição que manteve por 20 anos.*

**P: Como você se interessou pela química?**

**R:** No colégio, estudei na Escola de Ciências do Bronx. Eu gostava de química e era bom nesse assunto. Eu também gostava de estudar os organismos e poderia ter estudado biologia, mas não via futuro naquilo. Eu enxergava a biologia como classificatória e coletora, o que mostra como eu era inexperiente! De fato, isso ocorreu antes de a biologia molecular entrar em cena.

**P: Onde você desenvolveu seu trabalho de pós-graduação?**

**R:** Escolhi Harvard porque era uma boa escola e eu queria deixar Nova York. Comecei trabalhando com química inorgânica. Eu fazia pesquisa com Geoff Wilkinson, um professor-assistente que trabalhava com ferrocenos e compostos correlatos. Ele ainda não havia sido efetivado durante meu primeiro semestre em Harvard e então tive de encontrar outra coisa para fazer. Mais tarde, ele recebeu o Prêmio Nobel pelo seu trabalho com compostos sanduíches (organometálicos). Eu gostava de instrumentação e também de eletrônica, assim minha próxima escolha foi a química analítica. James J. Lingane era muito conhecido nessa área e então decidi ir trabalhar com ele.

**P: Em sua experiência, você tem visto alguma mudança na forma de fazer ciência?**

**R:** Quando eu estava na pós-graduação, a ciência não era apoiada por fundos especiais tão intensamente. Meu orientador no Ph.D. em Harvard nunca teve financiamento do governo federal. Havia pouco financiamento do governo federal à ciência antes da Segunda Guerra Mundial e durante a guerra o financiamento do governo federal era específico. A grande mudança veio em 1957, quando o Sputnik foi lançado e nos vimos em uma corrida científica e tecnológica com a Rússia. De repente, os cientistas passaram a ser altamente financiados! A grande ciência realmente teve início naquela época. No início da minha carreira, comprei alguns reagentes com dinheiro do meu próprio bolso, mas logo aprendi as regras do jogo e então

consegui um financiamento – da Fundação Nacional de Ciências e da Fundação Welch, que começou a financiar pesquisa no Texas nos anos 1950. A obtenção de financiamentos cada vez maiores tornou-se mais e mais importante à medida que os anos se passavam. E pode realmente melhorar o escopo da ciência que alguém desenvolve, mas um cientista precisa dedicar mais tempo escrevendo e lendo projetos e relatórios do que antes. Isso é uma tremenda perda de tempo e pode afetar a criatividade da pessoa.

**P: Você também tem visto alguma mudança nas relações da academia com a indústria?**

**R:** A natureza das interações entre a academia e a indústria e pequenas companhias tem mudado bastante ao longo dos anos. Quando terminei a pós-graduação, as consultorias para as indústrias não eram comuns. Se você fosse consultor de uma indústria e dissesse estar fazendo isso para expandir seu conhecimento, o dinheiro iria geralmente para o departamento e não para o seu bolso. Não se ouvia falar na idéia de que o professor poderia ser um empreendedor e ter sua própria empresa. As universidades também não estavam famintas por patentes como elas estão atualmente. Por exemplo, inicialmente, a Fundação Welch disse que uma descoberta deveria ser dedicada à humanidade e não ser patenteada. Logo perceberam, entretanto, que se você não patenteasse alguma coisa, ninguém ia fazer nada com aquilo! É bom ter interações com a indústria para ampliar seu conhecimento, para expandir sua visão da ciência e para conhecer mais pessoas. Também pode ter efeitos ruins, contudo – por exemplo, encorajando mais a pesquisa aplicada. Se você se envolve seriamente em esforços empreendedores, isso toma o tempo de que você dispõe para se dedicar a outras funções universitárias, tais como interagir com os alunos.

**P: Que avanços você tem feito no campo da microscopia eletroquímica de varredura?**

**R:** Nos últimos dez anos, temos desenvolvido a técnica de microscopia eletroquímica de varredura (MEQV), que usa eletro-

dos muito pequenos. Para algumas aplicações, quanto menor, melhor. Os maiores têm 10 micrômetros e vão até a faixa de 50 nanômetros. Podemos levar esses eletrodos muito próximo de uma superfície que contenha um sistema de interesse, como uma célula ou um pedaço de material, que está sofrendo alguma transformação química, e com uma resolução muito elevada examinar a química da superfície. Podemos aplicar a técnica a sistemas biológicos para entender como as coisas são transportadas através de mem-

branas – isto é, observar o fluxo de material através de membranas – e enxergar as enzimas e entender como elas estão distribuídas do lado externo de uma célula. Agora estamos tentando combinar a técnica com a microscopia óptica de uma forma chamada microscopia óptica de varredura de campo próximo (MOVCP), que não é limitada pelo comprimento de onda da luz. Nessa técnica, você leva a ponta de uma fibra de vidro ou quartzo a um ponto muito pequeno, muito menor que o comprimento de onda da luz, então gera um laser nessa ponta. A resolução é determinada pelo tamanho da ponta. Estamos tentando combinar essa técnica com a microscopia eletroquímica de varredura, colocando um eletrodo em torno dessa ponta. Então podemos fazer medidas ópticas e elétricas simultâneas nos sistemas em estudo.

Uma das forças motrizes de todas as técnicas de varredura com sensores consiste em examinar as coisas sob elevadas resoluções espacial e temporal. O objetivo é fazer análises não de uma amostra como um todo, mas de pequenos pedaços ou áreas de células ou superfícies, um *chip* semiconductor ou qualquer outra coisa.

**P: Que trabalho você vem desenvolvendo em quimiluminescência eletrogerada?**

**R:** Outra área de que gostamos muito e com a qual estamos envolvidos desde 1960 – e que tem realmente desabrochado – é a quimiluminescência eletrogerada (QLE). A QLE é a geração de luz em decorrência das reações eletroquímicas. Pegamos um eletrodo e escolhemos dois reagentes que sofrem uma reação de transferência de elétrons no eletrodo. A reação selecionada é tão energética que não forma produtos no estado fundamental, mas, em vez disso, em um estado excitado que gera luz. É um pouco parecido como fluorescência, porém, em vez de empregar um fóton para gerar um estado excitado emissor, você faz isso usando uma reação de transferência de elétrons. Você pode medir a luz com uma sensibilidade muito alta. Como a luz está saindo do sistema, mas não há luz indo para dentro dele, não há problemas com o espalhamento ou com as impurezas. A técnica é seletiva para moléculas capazes de produzir QLE e é muito sensível. Ela tem sido utilizada por empresas que têm desenvolvido marcadores baseados em QLE, que formam moléculas para uso

*O objetivo [das técnicas de sensores de varredura] é fazer análises não de uma amostra em seu todo, mas de pequenas partes ou áreas em células ou superfícies, um chip semiconductor ou qualquer outra coisa.*

em imunossaios ou como um sensor de DNA. Agora, estamos tentando encontrar novos marcadores e novas aplicações analíticas. Nosso sonho é olhar em uma única molécula em uma superfície por essa técnica, mas ainda não estamos próximos disso.

**P: Como você prefere trabalhar?**

**R:** Há todo tipo de cientistas, que gostam de fazer suas tentativas de maneiras diferentes.

Existem os cientistas como eu, que gostam de se dedicar a uma área por algum tempo, para testar coisas novas e buscar as fronteiras. Eu costumo sair de uma área à medida que ela se torna popular. Agora há uma enorme tendência de se estar em áreas da moda. O Congresso e as instituições financeiras entram nesses “bondes” – agora é o caso da nanociência – e eles investem grande soma em dinheiro nessas áreas, assim os jovens cientistas tendem a gravitar em torno delas. Eu prefiro estar em minha própria fronteira.

**P: Como você se sente recebendo prêmios e honrarias por seu trabalho?**

**R:** A maioria dos prêmios que tenho recebido reconhece uma parte do trabalho. Eu me sinto orgulhoso de ser o premiado com a medalha Priestly de 2002. Acho que na vida você tanto pode ser subestimado como superestimado. Quando jovem, eu era completamente subestimado; agora, tenho a certeza de que sou completamente superestimado.

**P: O que você mais gosta no trabalho com os alunos de pós-graduação?**

**R:** Eu gosto de assistir ao desenvolvimento dos alunos. O maior prazer no trabalho com os alunos de pós-graduação é que você pode vê-los se desenvolvendo desde o ponto onde eles não sabem muito sobre as coisas que estão fazendo – que não têm qualquer idéia sobre o significado da ciência – até três ou quatro anos, quando se tornam maduros, cientistas de valor que você odeia ver deixando o laboratório. Ministrando disciplinas você também enxerga isso, embora não seja possível perceber o mesmo nível de desenvolvimento. É fascinante assistir aos alunos quando de repente eles entendem uma idéia ou um conceito.

**P: Você tem algum conselho para os jovens que almejam uma carreira científica na academia?**

**R:** O grande aspecto acerca de uma carreira em ciências é que provavelmente você não vá ganhar muito dinheiro, mas normalmente interage com muita gente boa. Você está fazendo coisas interessantes e, se está na academia, a vida é sua. Você é o mestre do seu destino! Para mim essas coisas valem muito a pena. Esta para mim é a melhor parte da ciência. ■

# CAPÍTULO 18

## Introdução à Eletroquímica



© Jeffrey L. Rotman/Corbis

Desde os primórdios das ciências experimentais, os pesquisadores como Galvani, Volta e Cavendish perceberam que a eletricidade interage de maneira interessante e importante com os tecidos animais. As cargas elétricas provocam a contração muscular, por exemplo. Talvez mais surpreendente seja que alguns animais, como o *torpedo*, produzem cargas por meios fisiológicos. Mais de 50 bilhões de terminais nervosos localizados nas “asas” achatadas do torpedo em seus lados esquerdo e direito produzem acetilcolina rapidamente na parte inferior das membranas existentes nessas asas. A acetilcolina faz que íons sódio passem pelas membranas, o que produz uma rápida separação de cargas e uma diferença de potencial correspondente, ou voltagem, ao longo da membrana.<sup>1</sup> A diferença de potencial então pro-

duz uma corrente elétrica de vários ampères na água marinha ao redor, que pode ser empregada para afastar ou matar predadores, repelir inimigos, ou para navegar. Os dispositivos naturais que separam cargas e criam diferenças de potencial elétrico são relativamente raros, mas os humanos aprenderam a separar cargas mecânica, metalúrgica e quimicamente para criar as células, as baterias e outros dispositivos úteis de armazenamento de cargas.

Agora dedicaremos nossa atenção a vários métodos analíticos que se baseiam em reações de oxidação-redução. Esses métodos, que são descritos nos capítulos 18 a 23, incluem a titulometria de oxidação-redução, a potenciometria, a coulometria, a eletrogravimetria e a voltametria. Os fundamentos eletroquímicos necessários para a compreensão dos princípios desses procedimentos são apresentados neste capítulo.

### A CARACTERIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

18A

As reações de **oxidação-redução** algumas vezes são chamadas reações **redox**.

Em uma **reação de oxidação-redução**, os elétrons são transferidos de um reagente para outro. Um exemplo é a oxidação de íons ferro(II) por íons cério(IV). A reação é descrita pela equação



Um **agente redutor** é um doador de elétrons. Um **agente oxidante** é um receptor de elétrons.

Nessa reação, um elétron é transferido do  $\text{Fe}^{2+}$  para o  $\text{Ce}^{4+}$  para formar íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Uma substância que tem uma grande afinidade por elétrons, como o  $\text{Ce}^{4+}$ , é chamada **agente oxidante** ou **oxidante**. Um **agente redutor**, ou **redutor**, é uma espécie, tal como o  $\text{Fe}^{2+}$ , que doa facilmente um elétron para outra espécie. Para descrever o comportamento representado pela Equação 18-1, dizemos que o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado pelo  $\text{Ce}^{4+}$ ; de forma similar,  $\text{Ce}^{4+}$  é reduzido por  $\text{Fe}^{2+}$ .

<sup>1</sup> Y. Dunant e M. Israel, *Sci. Am.* 1985, v. 252, p. 58.

Podemos dividir qualquer reação de oxidação-redução em duas semi-equações que mostram qual espécie ganha elétrons e qual os perde. Por exemplo, a Equação 18-1 é a soma de duas semi-reações



As regras para o balanceamento de semi-reações (ver Destaque 18-1) são as mesmas que aquelas para outros tipos de reações; isto é, o número de átomos de cada elemento, assim como a carga líquida de cada lado da equação, precisa ser o mesmo. Portanto, para a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{MnO}_4^-$ , as semi-reações são

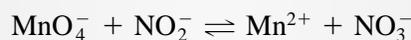


◀ É importante entender que, enquanto podemos escrever facilmente uma equação para uma semi-reação na qual os elétrons são consumidos ou produzidos, não podemos observar uma semi-reação isoladamente, porque é sempre necessário existir uma segunda semi-reação que serve como uma fonte de elétrons ou como receptora de elétrons – isto é, uma semi-reação individual é um conceito teórico.

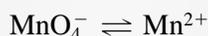
### DESTAQUE 18-1

#### Balanceamento de Equações Redox

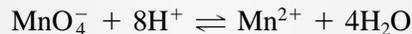
Saber como balancear as reações de oxidação-redução é essencial para a compreensão de todos os conceitos tratados neste capítulo. Embora você provavelmente se lembre dessa técnica da disciplina de química geral, aqui apresentamos uma revisão rápida para lembrá-lo de como o processo funciona. Para praticar, complete e balanceie a seguinte equação após adicionar  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , conforme necessário.



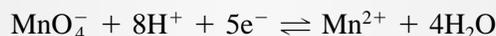
Primeiro, escrevemos e balanceamos as duas semi-reações envolvidas. Para o  $\text{MnO}_4^-$ , escrevemos



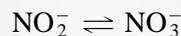
Levando em consideração os quatro átomos de oxigênio presentes no lado esquerdo da equação, adicionamos  $4\text{H}_2\text{O}$  do lado direito da equação, o que significa que temos de adicionar  $8\text{H}^+$  do lado esquerdo:



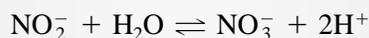
Para balancear as cargas, precisamos adicionar cinco elétrons do lado esquerdo da equação. Assim,



Para a outra semi-reação,



adicionamos uma  $\text{H}_2\text{O}$  do lado esquerdo da equação para suprir o oxigênio necessário e  $2\text{H}^+$  do lado direito para balancear o hidrogênio:

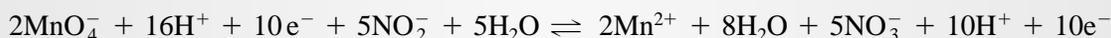


Então adicionamos dois elétrons no lado direito para balancear as cargas.

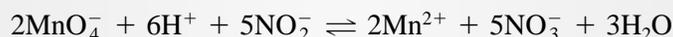


(continua)

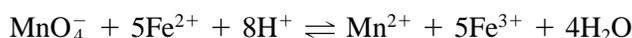
Antes de combinar as duas equações, precisamos multiplicar a primeira por 2 e a segunda por 5, assim o número de elétrons perdido será igual ao número de elétrons ganho. Então combinamos as duas semi-reações para obter



que então é rearranjada para a equação balanceada



Na primeira semi-reação, a carga líquida do lado esquerdo é  $(-1 - 5 + 8) = +2$ , que é a mesma carga do lado direito da reação. Observe também que multiplicamos a segunda semi-reação por 5 para que o número de elétrons perdido pelo  $\text{Fe}^{2+}$  seja igual ao número de elétrons ganho pelo  $\text{MnO}_4^-$ . Então, podemos escrever a equação iônica líquida balanceada para a reação global somando as duas semi-reações.



► Lembre-se de que segundo o conceito de Brønsted-Lowry, uma reação ácido-base é descrita pela equação



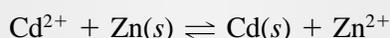
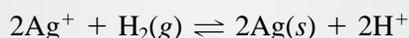
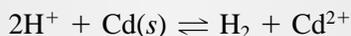
As reações de oxidação-redução podem ser vistas de uma maneira análoga ao conceito de Brønsted-Lowry para as reações ácido-base (ver Seção 9A-2). Ambas envolvem a transferência de uma ou mais partículas de um doador para um receptor – as partículas são elétrons nas reações de oxidação-redução e prótons na neutralização. Quando um ácido doa um próton, ele se torna a base conjugada que é capaz de aceitar um próton. Por analogia, quando um agente redutor doa um elétron, ele se torna um agente oxidante que então pode aceitar um elétron. Esse produto poderia ser chamado oxidante conjugado, mas essa terminologia raramente é utilizada. Com essa idéia em mente, podemos escrever uma equação geral para uma reação redox na forma



Aqui,  $\text{B}_{\text{ox}}$ , a forma oxidada da espécie B, recebe elétrons de  $\text{A}_{\text{red}}$  para formar o novo redutor,  $\text{B}_{\text{red}}$ . Ao mesmo tempo, o redutor  $\text{A}_{\text{red}}$ , tendo liberado os elétrons, torna-se um agente oxidante,  $\text{A}_{\text{ox}}$ . Se soubermos a partir de evidências químicas que o equilíbrio na Equação 18-2 tende para a direita, podemos afirmar que  $\text{B}_{\text{ox}}$  é um receptor de elétrons mais eficiente (oxidante mais forte) que  $\text{A}_{\text{ox}}$ . Portanto,  $\text{A}_{\text{red}}$  é um doador de elétrons mais efetivo (melhor redutor) que  $\text{B}_{\text{red}}$ .

### EXEMPLO 18-1

As seguintes reações são espontâneas e, portanto, procedem para a direita, como escrito

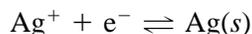


O que podemos deduzir com relação às forças de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , como receptores de elétrons (ou agentes oxidantes)?

A segunda reação evidencia que o  $\text{Ag}^+$  é um receptor de elétrons mais efetivo que  $\text{H}^+$ ; a primeira reação demonstra que o  $\text{H}^+$  é mais efetivo que  $\text{Cd}^{2+}$ . Finalmente, a terceira equação mostra que o  $\text{Cd}^{2+}$  é mais eficiente que o  $\text{Zn}^{2+}$ . Logo, a ordem de força de oxidação é  $\text{Ag}^+ > \text{H}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

## 18A-2 Reações de Oxidação-Redução em Células Eletroquímicas

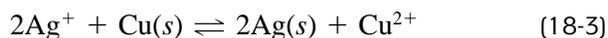
Muitas reações de oxidação-redução podem ser realizadas de duas formas que são fisicamente muito diferentes. Em uma delas, a reação é desenvolvida colocando-se o oxidante e o redutor em contato direto, em um recipiente adequado. Na segunda forma, a reação é realizada em uma célula eletroquímica na qual os reagentes não estão em contato direto uns com os outros. Um exemplo espetacular do contato direto consiste no famoso experimento chamado “árvore de prata”, no qual um pedaço de cobre é imerso em uma solução contendo nitrato de prata (Figura 18-1). Os íons prata migram para o metal e são reduzidos:



Ao mesmo tempo, uma quantidade equivalente de cobre é oxidada:



Multiplicando a semi-reação da prata por dois e somando-se as reações, obtemos a equação iônica líquida para o processo global.



Um aspecto singular das reações redox é que a transferência de elétrons – e, portanto, uma reação líquida idêntica – pode muitas vezes ser conduzida em uma **célula eletroquímica**, na qual o agente oxidante e o agente redutor estão fisicamente separados um do outro. A Figura 18-2a exibe um arranjo desse tipo. Observe que uma **ponte salina** isola os reagentes, mas mantém o contato elétrico entre as duas metades da célula. Quando um voltímetro de resistência interna elevada é conectado, como mostrado, ou quando os eletrodos não estão conectados externamente, diz-se que a célula está em **circuito aberto** e desenvolve todo o seu potencial. Quando o circuito está aberto, não há ocorrência de reação líquida na célula, embora ainda mostremos que esta tem **potencial** para realizar trabalho. O voltímetro mede a diferença de potencial, ou **voltagem**, entre os dois eletrodos a qualquer instante. Essa voltagem é uma medida da tendência da reação da célula de prosseguir em direção ao equilíbrio.

Na Figura 18-2b, a célula está conectada de forma que os elétrons podem passar através de um circuito externo de baixa resistência. Agora, a energia potencial da célula é convertida em energia elétrica para acender uma lâmpada, acionar um motor ou realizar qualquer outro trabalho elétrico. Na célula mostrada na Figura 18-2b, o cobre metálico é oxidado no eletrodo do lado esquerdo, os íons prata são reduzidos no mesmo eletrodo e os elétrons fluem através do circuito externo para o eletrodo de prata. À medida que a reação prossegue, o potencial da célula que inicialmente era de 0,412 V, quando o circuito estava aberto, diminui continuamente e se aproxima de zero quando a reação global se aproxima do equilíbrio. Quando a célula está em equilíbrio, ambas as semi-reações ocorrem com a mesma velocidade e a voltagem da célula é zero. Uma célula com voltagem zero não realiza trabalho, como qualquer bateria descarregada em um *flash* ou em um microcomputador portátil pode comprovar.

Quando se atinge a voltagem zero na célula, como mostrado na Figura 18-2b, as concentrações dos íons Cu(II) e Ag(I) terão valores que satisfazem a expressão da constante de equilíbrio presente na Equação 18-4. Nesse ponto, não ocorrerá mais fluxo líquido de elétrons. *É importante*



C. D. Winters

**Figura 18-1** Fotografia de uma “silver tree.”

◀ Para uma ilustração interessante dessa reação, mergulhe um pedaço de cobre em uma solução contendo nitrato de prata. O resultado é a deposição de prata sobre o cobre na forma de uma “árvore de prata”. Ver Figura 18-1 e encarte colorido 9.

◀ As pontes salinas são amplamente utilizadas em eletroquímica para prevenir a mistura dos constituintes das duas soluções eletrolíticas que formam células eletroquímicas. Normalmente, as duas extremidades da ponte contêm discos de vidro sinterizado ou outros materiais porosos para prevenir a sifonação de líquido de um compartimento da célula para o outro.

◀ Quando as soluções de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{AgNO}_3$  têm concentração  $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ , a célula desenvolve um potencial de 0,412 V, como pode ser visto na Figura 18-2a.

◀ A expressão da constante de equilíbrio para a reação mostrada na Equação 18-3 é

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]} = 4.1 \times 10^{15} \quad (18-4)$$

Essa expressão se aplica se a reação ocorre diretamente entre os reagentes ou em uma célula eletroquímica.

observar que a reação global e a posição de equilíbrio são totalmente independentes da forma na qual a reação se desenvolve, seja por uma reação direta que tem lugar em uma solução, seja por uma reação indireta conduzida em uma célula eletroquímica.

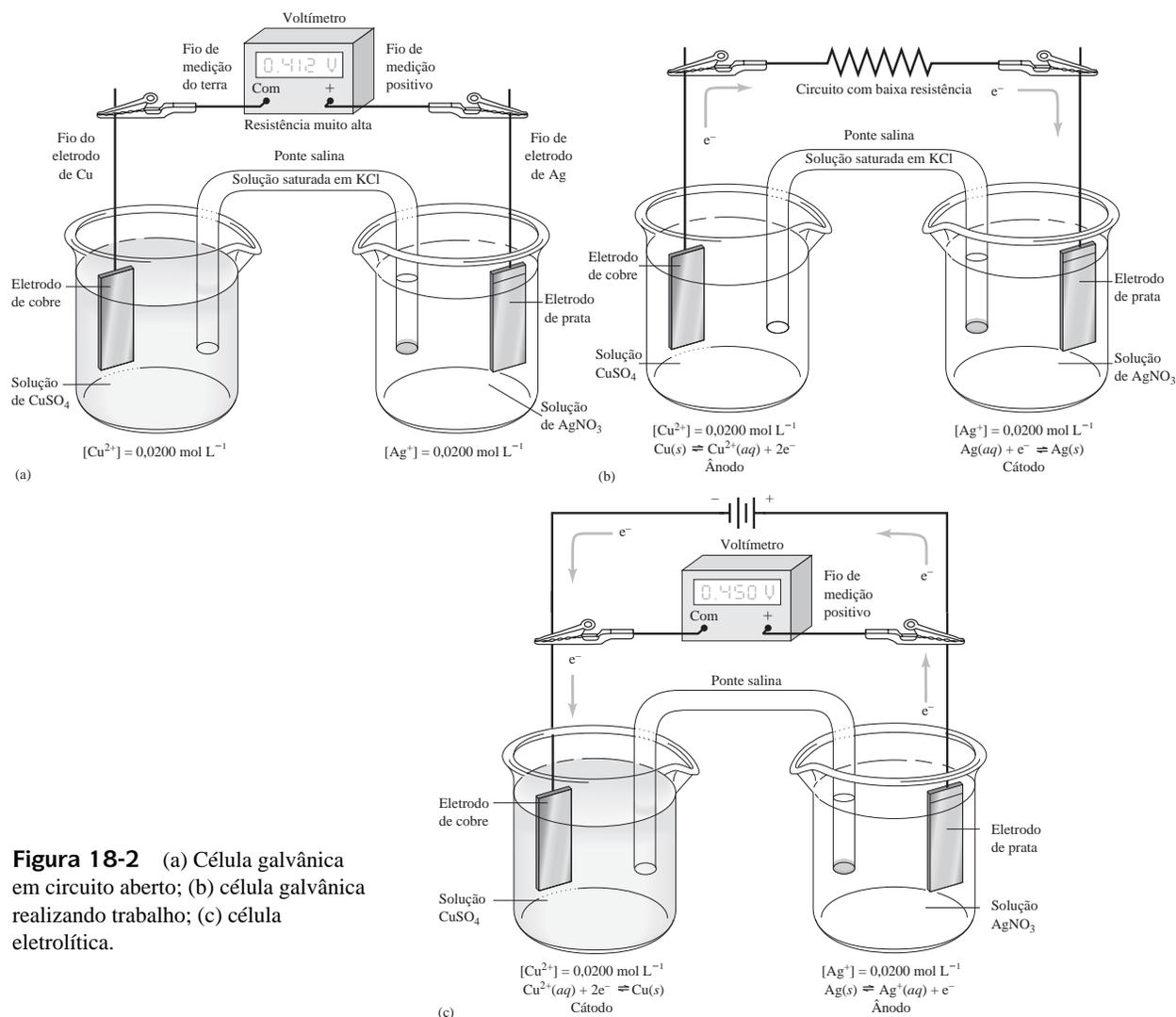
## 18B CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

► No equilíbrio, as duas semi-reações da célula continuam ocorrendo, porém suas velocidades são iguais.

Uma célula eletroquímica consiste em dois condutores chamados **eletrodos**, cada um deles imerso em uma solução eletrolítica. Na maioria das células que serão de interesse para nós, as soluções nas quais os eletrodos estão imersos são diferentes e precisam ser mantidas separadas para evitar a reação direta entre os reagentes. O modo mais comum de evitar a mistura é pela inserção de uma ponte salina, como aquela mostrada na Figura 18-2, entre as soluções. Então a condução de eletricidade de uma solução eletrolítica para a outra ocorre pela migração de íons potássio presentes na ponte para uma direção e íons cloreto para a outra. Portanto, o contato direto entre o cobre metálico e os íons prata é evitado.

Em algumas células os eletrodos compartilham um mesmo eletrólito; essas células são denominadas **células sem junção líquida**. Para um exemplo desse tipo de célula, ver Figura 19-2 e Exemplo 19-7.

Podemos estudar os equilíbrios de oxidação-redução convencionalmente medindo os potenciais de células eletroquímicas nas quais as duas semi-reações que compõem o equilíbrio sejam seus participantes. Por essa razão, precisamos considerar certas características das células eletroquímicas.

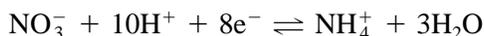
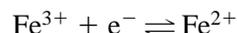
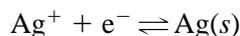


**Figura 18-2** (a) Célula galvânica em circuito aberto; (b) célula galvânica realizando trabalho; (c) célula eletrolítica.

### 18B-1 Cátodos e Ânodos

Em uma célula eletroquímica, o **cátodo** é o eletrodo no qual ocorre a redução. O **ânodo** é o eletrodo no qual ocorre a oxidação.

Os exemplos de reações catódicas típicas incluem



Podemos forçar uma determinada reação a ocorrer por meio da aplicação de um potencial adequado a um eletrodo construído com um material inerte, por exemplo, a platina. Observe que a redução do  $\text{NO}_3^-$  mostrada na terceira reação revela que os ânions podem migrar para o cátodo e ser reduzidos.

Reações anódicas típicas abrangem



A primeira reação requer um ânodo de cobre, mas as outras duas podem ser conduzidas na superfície de um eletrodo inerte de platina.

### 18B-2 Tipos de Células Eletroquímicas

As células eletroquímicas podem ser galvânicas ou eletrolíticas. Elas também podem ser classificadas como reversíveis ou irreversíveis.

As **células galvânicas** ou **voltaicas** armazenam energia elétrica. As **baterias** são geralmente feitas de várias dessas células conectadas em série para produzir voltagens mais elevadas que aquelas produzidas por uma única célula. Nessas células, as reações que ocorrem nos eletrodos tendem a prosseguir espontaneamente e produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através de um condutor externo. A célula mostrada na Figura 18-2a é uma célula galvânica que desenvolve um potencial de 0,412 V quando não há demanda de corrente. O eletrodo de prata é positivo em relação ao eletrodo de cobre, nessa célula. O eletrodo de cobre, que é negativo em relação ao eletrodo de prata, é uma fonte potencial de elétrons para o circuito externo quando a célula está descarregada. A célula apresentada na Figura 18-2b é a mesma célula galvânica, mas agora sob descarga, de maneira que os elétrons se movem através do circuito externo do eletrodo de cobre para o eletrodo de prata. Enquanto está sendo descarregada, o eletrodo de prata é o *cátodo*, uma vez que aqui acontece a redução de  $\text{Ag}^+$ . O eletrodo de cobre é o *ânodo*, dado que a oxidação do  $\text{Cu}(s)$  ocorre nesse eletrodo. As células galvânicas operam espontaneamente e a reação líquida que ocorre durante a descarga é chamada **reação espontânea da célula**. Para a célula exposta na Figura 18-2b, a sua reação espontânea é dada pela Equação 18-3 – isto é,  $2\text{Ag}^+ + \text{Cu}(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+}$ .

Uma **célula eletrolítica**, em contraste com uma célula voltaica, requer uma fonte externa de energia elétrica para sua operação. Nesse caso, a célula considerada pode ser operada eletroliticamente conectando-se o pólo positivo de uma fonte externa de voltagem, que tenha um potencial superior a 0,412 V, ao eletrodo de prata e o pólo negativo da fonte ao eletrodo de cobre, como mostrado na Figura 18-2c. Uma vez que o pólo negativo da fonte

Um **cátodo** é um eletrodo no qual ocorre a redução. Um **ânodo** é um eletrodo em que ocorre a oxidação.

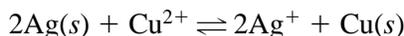
◀ A reação  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$  ocorre no cátodo quando uma solução aquosa não contém espécies facilmente reduzíveis.

◀ A semi-reação envolvendo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pode parecer pouco usual dado que um cátion, ao contrário de um ânion, migra para o ânodo e libera um elétron. A oxidação de um cátion na superfície de um ânodo ou a redução de um ânion na superfície de um cátodo é um processo relativamente comum.

◀ A reação  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  ocorre em um ânodo quando uma solução aquosa não contém outra espécie facilmente oxidável.

◀ Para ambas as células, galvânicas e eletrolíticas, lembre-se de que (1) a redução sempre ocorre no cátodo e (2) a oxidação sempre acontece no ânodo. Entretanto, o cátodo de célula galvânica se torna o ânodo quando a célula é operada eletroliticamente.

externa de voltagem é rico em elétrons, estes vão fluir desse pólo para o eletrodo de cobre, no qual a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}(s)$  ocorre. A corrente é sustentada pela oxidação de  $\text{Ag}(s)$  para  $\text{Ag}^+$  que ocorre no eletrodo localizado do lado direito, produzindo elétrons que fluem para o pólo positivo da fonte de voltagem. Note que, na célula eletrolítica, a direção da corrente é inversa àquela da célula galvânica mostrada na Figura 18-2b e que as reações nos eletrodos também são invertidas. O eletrodo de prata é forçado a se tornar o *ânodo*, ao passo que o eletrodo de cobre é forçado a se tornar o *cátodo*. A reação líquida que ocorre quando uma voltagem maior que aquela da célula galvânica é aplicada é oposta à reação espontânea da célula galvânica. Isto é,



A célula da Figura 18-2 é um exemplo de uma célula reversível, na qual a direção da reação eletroquímica é invertida quando se altera a direção do fluxo de elétrons. Em uma célula irreversível, a mudança da direção da corrente provoca a ocorrência de uma semi-reação totalmente diferente em um ou ambos os eletrodos. A bateria de chumbo ácido presente nos automóveis é um exemplo comum de uma série de células reversíveis. Quando uma bateria está sendo carregada pelo gerador ou por um carregador externo, sua célula é eletrolítica. Quando ela é empregada para fazer funcionar os faróis, o rádio ou a ignição, sua célula é galvânica.

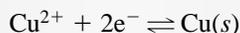
Em uma **célula reversível**, a inversão da corrente reverte a reação da célula. Em uma **célula irreversível**, a inversão da corrente provoca a ocorrência de uma semi-reação diferente em um ou ambos os eletrodos.

### DESTAQUE 18-2

#### A Célula Gravitacional de Daniel

► Uma célula de Daniel moderna é ilustrada no encarte colorido.

A célula gravitacional de Daniel foi uma das primeiras células galvânicas a encontrar ampla aplicação prática. Foi utilizada na metade do século XIX para fornecer energia para os sistemas de comunicação telegráficos. Como mostrado na Figura 18D-1, o cátodo era uma peça de cobre mergulhada em uma solução saturada em sulfato de cobre. Uma solução muito menos densa de sulfato de zinco diluído era colocada no topo da solução de sulfato de cobre e um eletrodo massivo de zinco ficava posicionado nessa solução. A reação do eletrodo era



Essa célula desenvolve uma voltagem inicial de 1,18 V, que gradualmente diminui à medida que a célula se descarrega.

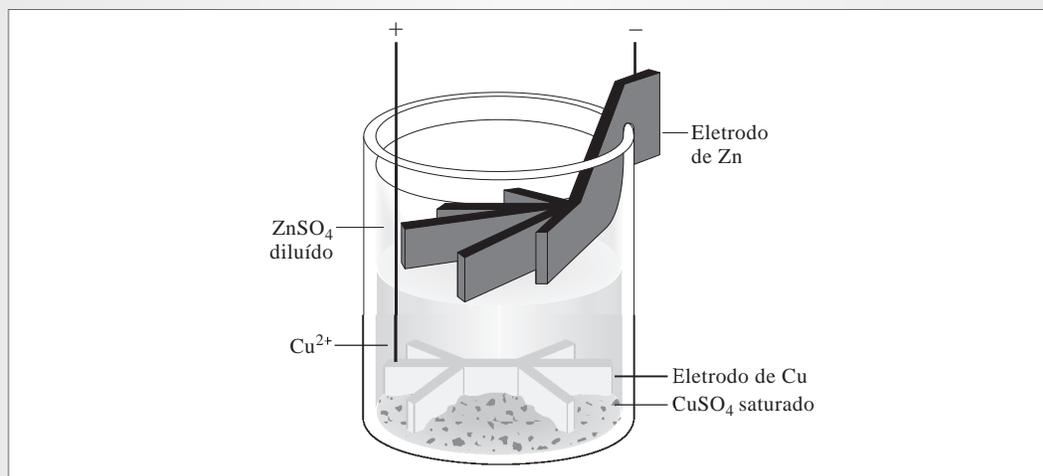


Figura 18D-1 Uma célula gravitacional de Daniel.

### 18B-3 Representação Esquemática das Células

Freqüentemente os químicos utilizam uma notação simplificada para descrever as células eletroquímicas. A célula exposta na Figura 18-2a, por exemplo, é descrita por



Por convenção, uma linha vertical simples indica um limite entre fases, ou interface, na qual o potencial se desenvolve. Por exemplo, a primeira linha vertical mostrada no esquema indica que o potencial se desenvolve no limite de fase entre o eletrodo de cobre e a solução de sulfato de cobre. A linha vertical dupla representa dois limites, um em cada extremidade da ponte salina. Um **potencial de junção líquida** se desenvolve em cada uma dessas interfaces. O potencial de junção resulta de diferenças nas velocidades nas quais os íons presentes nos compartimentos das células e na ponte salina migram através das interfaces. Um potencial de junção líquida pode alcançar valores tão elevados quanto alguns centésimos de volt, mas eles podem ser pequenos e desprezíveis se o eletrólito da ponte salina tiver um ânion e um cátion que migrem aproximadamente na mesma velocidade. Uma solução saturada em cloreto de potássio, KCl, é o eletrólito mais amplamente utilizado, podendo reduzir o potencial de junção a alguns milivolts ou menos. Para nossos propósitos, vamos negligenciar a contribuição dos potenciais de junção líquida para o potencial total da célula. Também existem vários exemplos de células que não têm junção líquida e, portanto, não requerem uma ponte salina.

Uma forma alternativa de representar a célula mostrada na Figura 18-1a é



Aqui, os compostos empregados para preparar a célula são indicados, ao invés dos participantes ativos das semi-reações da célula.

### 18B-4 Correntes em Células Eletroquímicas

A Figura 18-2 mostra o movimento de vários transportadores de cargas presentes em uma célula galvânica durante sua descarga. Os eletrodos estão conectados por meio de um fio de forma que a reação espontânea da célula ocorra. A carga é transportada através de uma célula eletroquímica como esta pelos seguintes mecanismos:

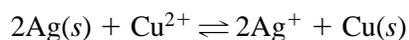
1. Elétrons transportam a carga tanto nos eletrodos quanto nos condutores externos. Observe que, por convenção, a corrente, que normalmente é indicada pelo símbolo  $I$ , tem um fluxo oposto ao da direção dos elétrons.
2. Os ânions e os cátions são os transportadores de cargas na célula. No eletrodo da esquerda, o cobre é oxidado a íons cobre, liberando dois elétrons para o eletrodo. Como mostrado na Figura 18-2, os íons cobre formados movem-se para longe do eletrodo de cobre, para o corpo da solução, enquanto os ânions como os íons sulfato e hidrogenossulfato migram em direção ao ânodo de cobre. Na ponte salina, os íons cloreto migram para o compartimento do cobre e os íons potássio se movem na direção oposta. No compartimento da direita, os íons prata se movem em direção ao eletrodo de prata, no qual são reduzidos a prata metálica e os íons nitrato se movem para longe do eletrodo, na direção do corpo da solução.
3. A condução iônica da solução é acoplada à condução eletrônica nos eletrodos pela reação de redução no cátodo e pela reação de oxidação no ânodo.

◀ Em uma célula, a eletricidade é transportada pelo movimento dos íons. Ambos, cátions e ânions, contribuem.

O limite de fase entre um eletrodo e sua solução é chamado **interface**.

## 18C POTENCIAIS DE ELETRODO

A diferença de potencial que se desenvolve entre os eletrodos da célula da Figura 18-4a é uma medida da tendência da reação



em prosseguir a partir de um estado de não-equilíbrio para a condição de equilíbrio. O potencial da célula  $E_{\text{cel}}$  está relacionado à energia livre da reação  $\Delta G$  por

$$\Delta G = -nFE_{\text{cel}} \quad (18-6)$$

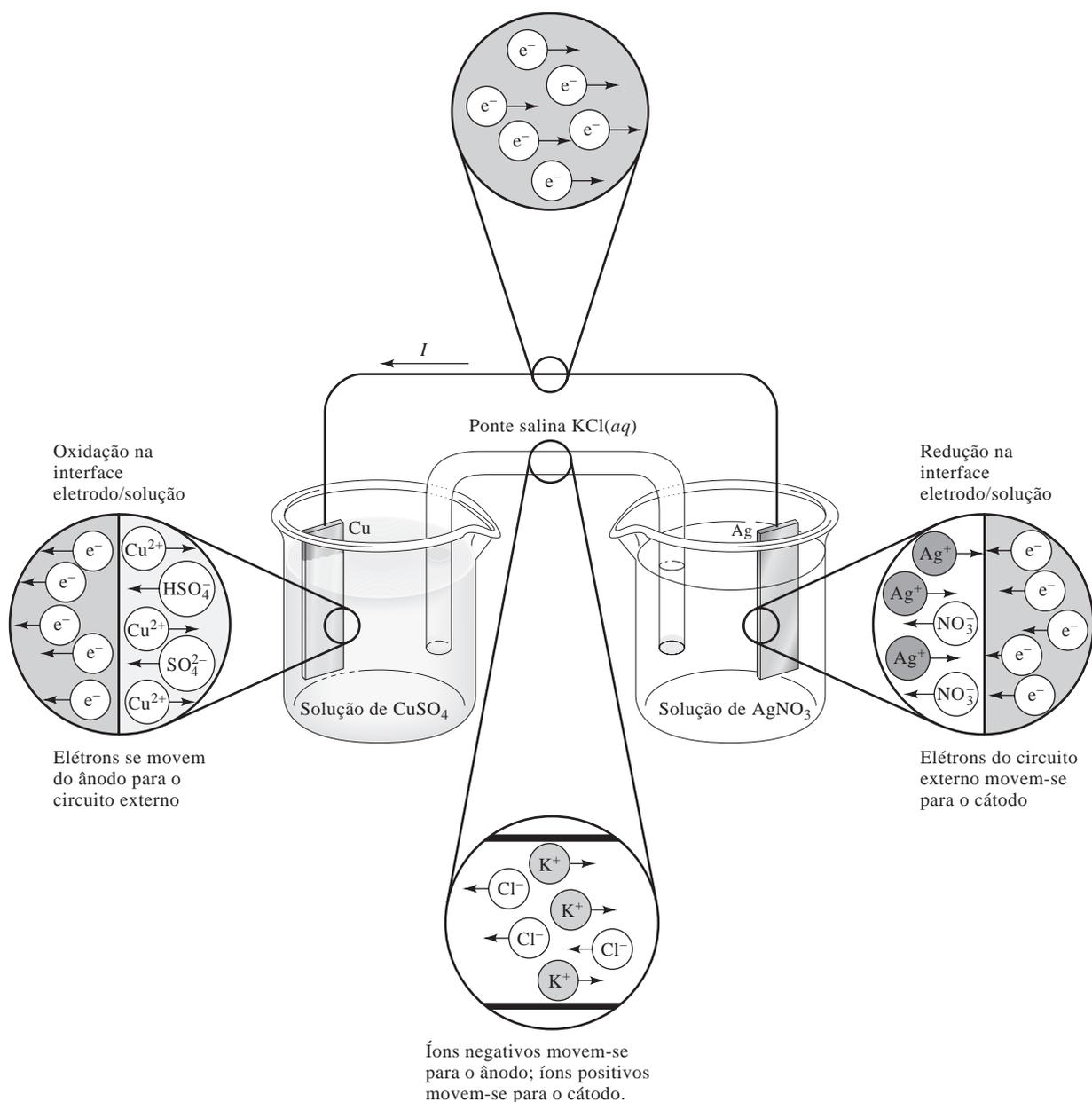
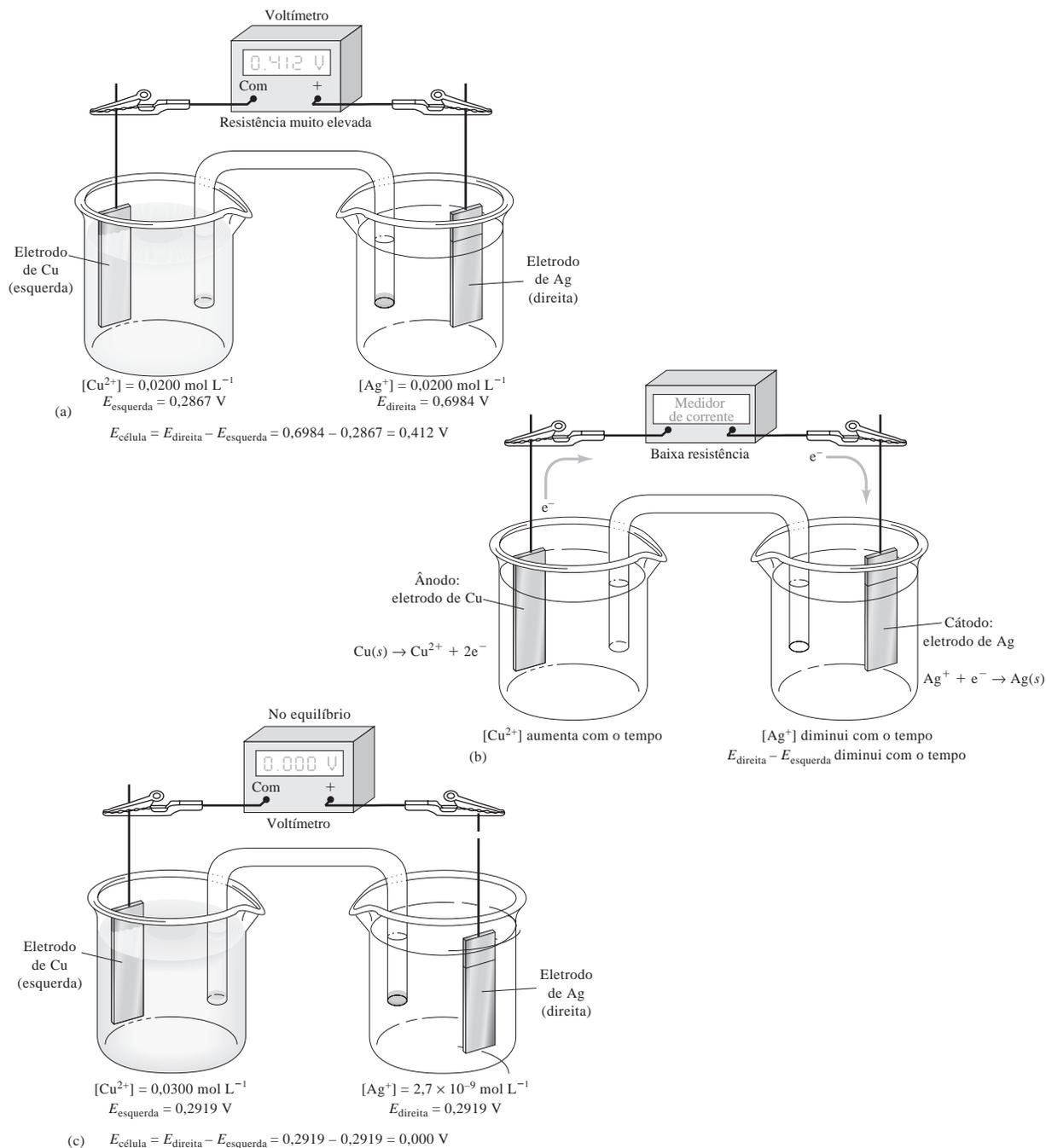


Figura 18-3 Movimento de carga em uma célula galvânica.

Se os reagentes e produtos estão em seus **estados padrão**, o potencial da célula resultante é chamado **potencial padrão da célula**. Essa última grandeza está relacionada à variação da energia livre padrão para a reação e, portanto, com a constante de equilíbrio por

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{cel}}^0 = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (18-7)$$

em que  $R$  é a constante dos gases e  $T$ , a temperatura absoluta.



**Figura 18-4** Variação no potencial da célula após a passagem de corrente até o alcance do equilíbrio. Em (a) o voltímetro de alta resistência inibe qualquer fluxo significativo de elétrons e o potencial da célula de circuito totalmente aberto é medido. Para as concentrações apresentadas, o potencial é +0,412 V. Em (b) o voltímetro é substituído por um medidor de corrente de baixa resistência e a célula descarrega com o tempo até que finalmente o equilíbrio é atingido. Em (c), após o equilíbrio ser atingido, o potencial é novamente medido com um voltímetro e é igual a 0,000 V. Agora as concentrações na célula são aquelas de equilíbrio, como mostrado.

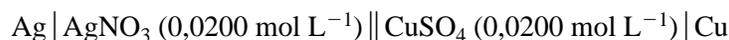
O estado padrão de uma substância é uma condição de referência que nos permite obter os valores relativos de grandezas termodinâmicas, como energia livre, atividade, entalpia e entropia. A todas as substâncias é atribuída a atividade unitária em seu estado padrão. Para os gases, o estado padrão tem as propriedades de um gás ideal, mas sob uma atmosfera de pressão. Diz-se, portanto, que se trata de um estado *hipotético*. Para os líquidos puros e solventes, os estados padrão são os *verdadeiros* e correspondem às substâncias puras sob temperatura e pressão definidas. Para os solutos presentes em soluções diluídas, o estado padrão é um estado hipotético que tem as propriedades de uma solução infinitamente diluída, mas com concentração unitária (molaridade, molalidade ou fração molar). O estado padrão de um sólido é um estado verdadeiro e representa o sólido puro em sua forma cristalina mais estável.

► Os pólos de um voltímetro têm um código de cores. O pólo positivo é vermelho e o pólo negativo, ou terra, preto.

energia livre da reação na direção que está sendo considerada deve ocorrer espontaneamente se a célula estiver em curto-circuito ou conectada a algum dispositivo capaz de realizar trabalho (por exemplo, acender uma lâmpada, ligar um rádio, dar partida a um carro). Por outro lado, se o  $E_{\text{célula}}$  for negativo, o eletrodo da direita será negativo em relação ao eletrodo da esquerda, a variação da energia livre é positiva e a reação na direção que está sendo considerada (oxidação à esquerda, redução à direita) *não* é a reação espontânea da célula. Para a nossa célula da Figura 18-4,  $E_{\text{célula}} = +0,412 \text{ V}$ , e a oxidação de Cu e redução de Ag ocorrem espontaneamente quando a célula está conectada a um dispositivo.

A convenção da IUPAC está consistente com os sinais que os eletrodos realmente desenvolvem em uma célula galvânica. Isto é, na célula Cu/Ag mostrada na Figura 18-4, o eletrodo de Cu torna-se rico em elétrons (negativo) em virtude da tendência do Cu de ser oxidado a  $\text{Cu}^{2+}$ , enquanto o eletrodo de Ag torna-se deficiente em elétrons (positivo) por causa da tendência do  $\text{Ag}^+$  de ser reduzido a Ag. À medida que a célula galvânica descarrega espontaneamente, o eletrodo de prata é o cátodo, ao passo que o eletrodo de cobre é o ânodo.

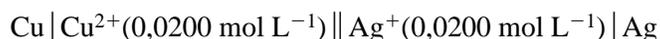
Note que para a mesma célula escrita na direção oposta



o potencial medido da célula seria  $E_{\text{célula}} = -0,412 \text{ V}$  e a reação considerada é  $2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}(s)$ . Essa reação *não* é a reação espontânea da célula dado que  $E_{\text{célula}}$  é negativo e  $\Delta G$ , portanto, positivo. Para a célula não importa qual eletrodo está escrito na representação esquemática do lado direito e qual está escrito do lado esquerdo. A reação espontânea da célula sempre é  $\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}(s)$ . Por

## 18C-1 Convenção de Sinais para Potenciais de Célula

Quando consideramos uma reação química normal, falamos de reações que ocorrem a partir dos reagentes, à esquerda da seta, no sentido dos produtos, do lado direito. Pela convenção de sinais da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), quando consideramos uma célula eletroquímica e seu potencial resultante, também consideramos que a reação ocorre em uma certa direção. A convenção para as células é chamada *plus right rule (regra do positivo à direita)*; isso implica que sempre medimos o potencial da célula conectando o pólo positivo do voltímetro ao eletrodo da direita no esquema da célula (eletrodo de Ag na Figura 18-4) e o pólo negativo, ou terra, do voltímetro ao eletrodo localizado do lado esquerdo da representação da célula (eletrodo de Cu na Figura 18-4). Se sempre seguirmos essa convenção, o valor do  $E_{\text{célula}}$  será uma medida da tendência de a reação da célula ocorrer espontaneamente na direção escrita da esquerda para a direita.



Isto é, a direção do processo global tem Cu metálico, sendo oxidado a  $\text{Cu}^{2+}$  no compartimento da esquerda, e  $\text{Ag}^+$  sendo reduzido a Ag metálico no compartimento do lado direito. Em outras palavras, a reação que está sendo considerada é  $\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}(s)$ .

### Implicações da Convenção da IUPAC

Existem várias implicações da convenção de sinais que não são óbvias. Primeiro, se o valor medido de  $E_{\text{célula}}$  for positivo, o eletrodo do lado direito será positivo em relação ao eletrodo da esquerda e a variação da

convenção, apenas medimos a célula de uma maneira padrão e consideramos a reação da célula em uma direção padrão. Finalmente, precisamos enfatizar que a despeito da forma pela qual escrevemos a representação esquemática ou de como montamos a célula no laboratório, se conectarmos um fio ou um circuito com baixa resistência à célula, a reação espontânea da célula ocorrerá. A única maneira de se realizar a reação inversa é conectando-se uma fonte externa de voltagem e forçando-se a ocorrência da reação eletrolítica  $2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}(s)$ .

### Potenciais de Meia-célula

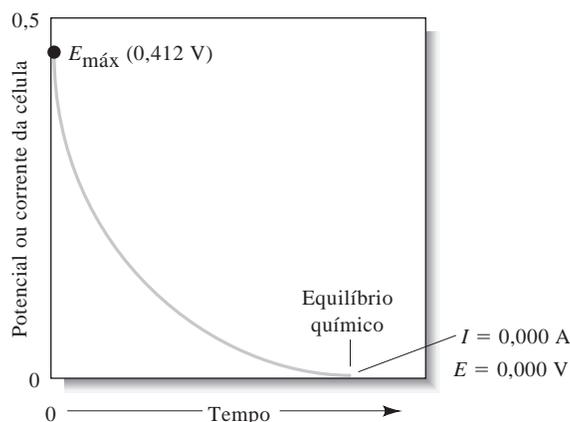
O potencial de uma célula como aquela mostrada na Figura 18-4a é a diferença entre dois potenciais de meia-célula ou de um eletrodo, um associado com a semi-reação do eletrodo da direita ( $E_{\text{direita}}$ ), o outro associado com a semi-reação do eletrodo da esquerda ( $E_{\text{esquerda}}$ ). De acordo com a convenção de sinais da IUPAC, enquanto o potencial de junção líquida for desprezível ou não haja junção líquida, podemos escrever o potencial da célula  $E_{\text{célula}}$  como

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} \quad (18-8)$$

Embora não possamos determinar os potenciais absolutos para eletrodos como estes (ver Figura 18-3), podemos determinar facilmente os potenciais relativos de eletrodo. Por exemplo, se substituirmos o eletrodo de cobre na célula da Figura 18-2 por um eletrodo de cádmio imerso em uma solução de sulfato de cádmio, o voltímetro lerá cerca de 0,7 V a mais que a célula original. Dado que o eletrodo da direita permanece inalterado, concluímos que o potencial de meia-célula para o cádmio é cerca de 0,7 V menor que o do cobre (isto é, o cádmio é um redutor mais forte que o cobre). A substituição por outros eletrodos, mantendo um dos eletrodos inalterados, permite-nos construir uma tabela de potenciais de eletrodo relativos, como discutido na Seção 18-C3.

### Descarga de uma Célula Galvânica

A célula galvânica da Figura 18-4a não está em um estado de equilíbrio porque a elevada resistência do voltímetro previne que a célula se descarregue de forma significativa. Assim, quando medimos o potencial da célula, não há ocorrência de reação, e o que medimos é a tendência de a reação ocorrer se permitirmos que isso aconteça. Para a célula de Cu/Ag, com as reações mostradas, o potencial medido sob condições de circuito aberto é +0,412 V, como observado anteriormente. Se agora permitirmos que a célula descarregue, substituindo o voltímetro por um medidor de corrente de baixa resistência, como ilustrado na Figura 18-4b, a reação espontânea da célula ocorrerá. A corrente, inicialmente elevada, diminui exponencialmente com o tempo (Figura 18-5). Como exposto na Figura 18-4c, quando o equilíbrio é alcançado, não há corrente líquida na célula e o seu potencial é 0,000 V. A concentração de íons cobre no equilíbrio então é  $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de íons prata diminui para  $2,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 18-5** Potencial da célula na célula galvânica da Figura 18-4b em função do tempo. A corrente da célula, que está diretamente relacionada ao potencial da célula, também diminui com o tempo com o mesmo comportamento.

**DESTAQUE 18-3****Por Que Não Podemos Medir os Potenciais Absolutos de Eletrodo**

Embora não seja difícil medir os potenciais *relativos* de meias-células, é impossível determinar os potenciais absolutos de meias-células porque todos os dispositivos de medida de voltagem medem apenas as *diferenças* de potencial. Para medir o potencial de um eletrodo, um dos contatos de um voltímetro é conectado ao eletrodo em questão. Então o outro contato do medidor precisa se conectar com a solução do compartimento do eletrodo por meio de outro condutor. Esse segundo contato, entretanto, envolve inevitavelmente uma interface sólido-solução que age como uma segunda meia-célula quando o potencial é medido. Dessa forma, um potencial absoluto de meia-célula não é obtido. O que obteríamos seria a diferença entre o potencial da célula de interesse e um potencial de célula constituída pelo segundo contato e a solução.

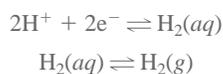
Nossa inabilidade em medir os potenciais absolutos de meias-células não representa qualquer obstáculo efetivo porque os potenciais relativos das meias-células são efetivamente úteis, desde que todos sejam medidos contra a mesma meia-célula de referência. Os potenciais relativos podem ser combinados para gerar os potenciais de célula. Também podemos empregá-los para calcular as constantes de equilíbrio e para gerar curvas de titulação.

O eletrodo padrão de hidrogênio é chamado, algumas vezes, de **eletrodo normal de hidrogênio (ENH)**.

► EPH é a abreviatura para eletrodo padrão de hidrogênio.

► Negro de platina é uma camada de platina finamente dividida que é formada na superfície de um eletrodo de platina liso pela deposição eletrolítica do metal a partir de uma solução de ácido cloroplatínico,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . O negro de platina gera uma grande área superficial específica de platina na qual a reação  $\text{H}^+/\text{H}_2$  pode ocorrer. O negro de platina catalisa a reação mostrada na Equação 18-9. Lembre-se de que os catalisadores não alteram a posição do equilíbrio, mas simplesmente reduzem o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio.

► A reação apresentada na Equação 18-9 envolve dois equilíbrios:

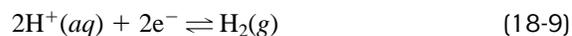


O fluxo contínuo de gás a uma pressão constante fornece uma concentração constante de hidrogênio para a solução.

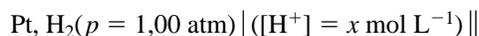
**18C-2 O Eletrodo Padrão de Hidrogênio como Referência**

Para que os dados de potencial relativo de eletrodo sejam amplamente aplicáveis e úteis, precisamos ter uma meia-célula de referência contra a qual todas as outras possam ser comparadas. Esse eletrodo precisa ser de fácil construção, reversível e ter um comportamento altamente reprodutível. O **eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)** encontra essas especificações e tem sido empregado em todo o mundo por muitos anos como o eletrodo de referência universal. É um **eletrodo gasoso** típico.

A Figura 18-6 mostra como um eletrodo de hidrogênio é construído. O metal condutor é um pedaço de platina que tenha sido recoberto, ou **platinizado**, com platina finamente dividida (negro de platina) para aumentar sua área superficial específica. Esse eletrodo é imerso em uma solução aquosa ácida contendo íons hidrogênio com atividade constante e conhecida. A solução é mantida saturada em hidrogênio borbulhando-se o gás sobre a superfície do eletrodo a uma pressão constante. A platina não toma parte da reação eletroquímica e serve apenas como local onde os elétrons são transferidos. A semi-reação responsável pelo potencial que se desenvolve nesse eletrodo é



O eletrodo de hidrogênio exibido na Figura 18-6 pode ser representado esquematicamente como



Aqui, o hidrogênio é especificado como tendo uma pressão parcial de uma atmosfera e a concentração de íons hidrogênio em solução é  $x \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrodo de hidrogênio é reversível.

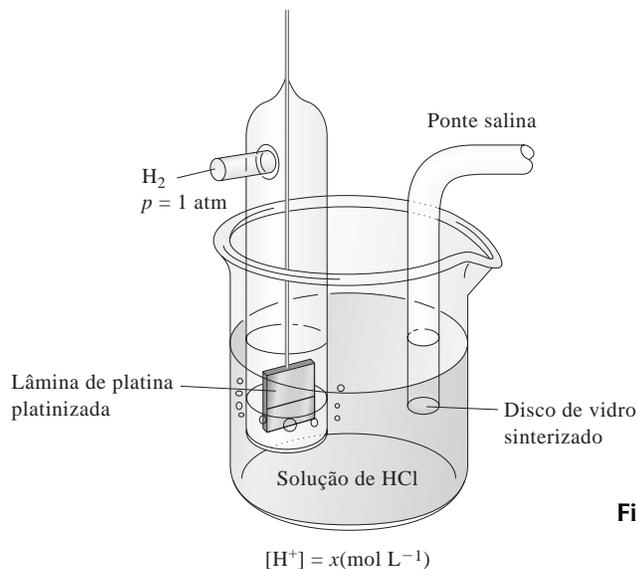


Figura 18-6 O eletrodo gasoso de hidrogênio.

O potencial de um eletrodo de hidrogênio depende da temperatura e das atividades do íon hidrogênio e do hidrogênio molecular na solução. O último, na verdade, é proporcional à pressão do gás que é usado para manter a solução saturada em hidrogênio. Para o EPH, a atividade dos íons hidrogênio é especificada como igual à unidade e a pressão parcial do gás é estabelecida como uma atmosfera. *Por convenção, o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio é definido como tendo um valor de 0,000 V sob todas as temperaturas.* Como consequência dessa definição, qualquer potencial desenvolvido em uma célula galvânica consistindo em um eletrodo padrão de hidrogênio e algum outro eletrodo é atribuído inteiramente ao outro eletrodo.

◀ A  $p_{\text{H}_2} = 1,00$  e  $a_{\text{H}^+} = 1,00$ , o potencial do eletrodo de hidrogênio é definido como tendo um valor de exatamente 0,000 V a todas as temperaturas.

Vários outros eletrodos de referência, que são mais convenientes para as medidas de rotina, têm sido desenvolvidos. Alguns desses são descritos na Seção 21B.

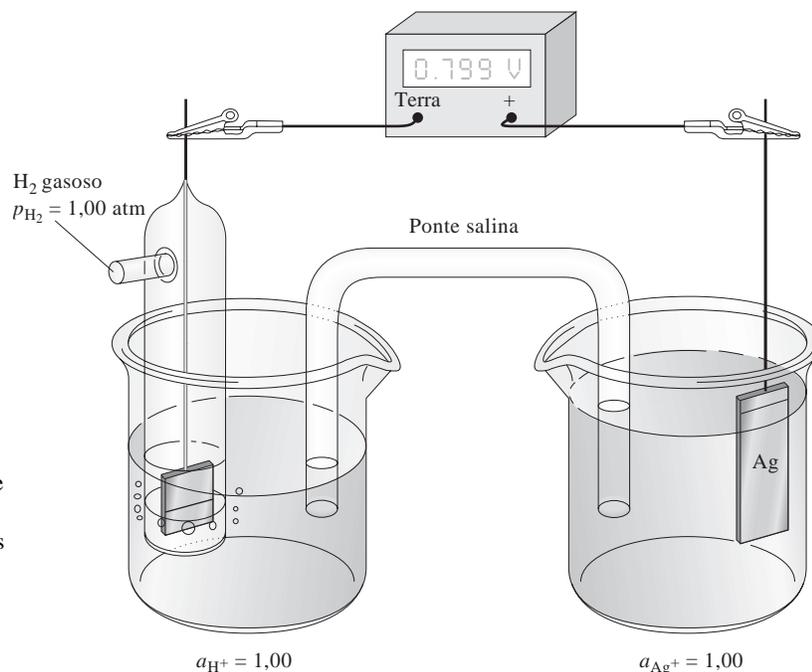
### 18C-3 Potencial de Eletrodo e Potencial Padrão de Eletrodo

Um **potencial de eletrodo** é definido como o potencial de uma célula na qual o eletrodo em questão é aquele do lado direito e o eletrodo padrão de hidrogênio é o da esquerda. Assim, se quisermos obter o potencial de um eletrodo de prata em contato com uma solução de  $\text{Ag}^+$ , construímos uma célula como a mostrada na Figura 18-7. Nessa célula, a meia-célula da direita consiste em uma lâmina de prata pura em contato com uma solução contendo íons prata; o eletrodo do lado esquerdo é o eletrodo padrão de hidrogênio. O potencial da célula é definido como na Equação 18-8. Como o eletrodo do lado esquerdo é o eletrodo padrão de hidrogênio, que tem um potencial definido como 0,000 V, podemos escrever

◀ Um potencial de eletrodo é aquele de uma célula que tenha um eletrodo padrão de hidrogênio como o eletrodo da esquerda (referência).

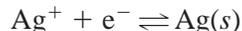
$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{EPH}} = E_{\text{Ag}} - 0,000 = E_{\text{Ag}}$$

em que  $E_{\text{Ag}}$  é o potencial do eletrodo de prata. Apesar de seu nome, um potencial de eletrodo é de fato o potencial de uma célula eletroquímica envolvendo um eletrodo de referência cuidadosamente definido. Frequentemente, o potencial de um eletrodo, como, por exemplo, o eletrodo apresentado na Figura 18-7, é referido como  $E_{\text{Ag}}$  versus EPH para enfatizar que é o potencial de uma célula completa medida contra o eletrodo padrão de hidrogênio como referência.



**Figura 18-7** Medida do potencial de eletrodo para um eletrodo de Ag. Se a atividade dos íons prata localizados no compartimento do lado direito é 1,00, o potencial da célula é o potencial padrão do eletrodo da semi-reação  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

O **potencial padrão de eletrodo,  $E^0$** , de uma semi-reação é definido como seu potencial de eletrodo quando as atividades dos reagentes e produtos são todas iguais a unidade. Para a célula da Figura 18-7, o valor de  $E^0$  para a semi-reação



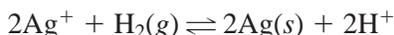
pode ser obtido medindo-se  $E_{\text{célula}}$  com a atividade de  $\text{Ag}^+$  igual a 1,00. Nesse caso, a célula mostrada na Figura 18-7 pode ser representada esquematicamente como



ou alternativamente como



Essa célula galvânica desenvolve um potencial de +0,799 V com o eletrodo de prata à direita; isto é, a reação espontânea da célula é a oxidação no compartimento do lado esquerdo e redução no compartimento da direita:

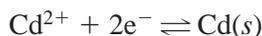


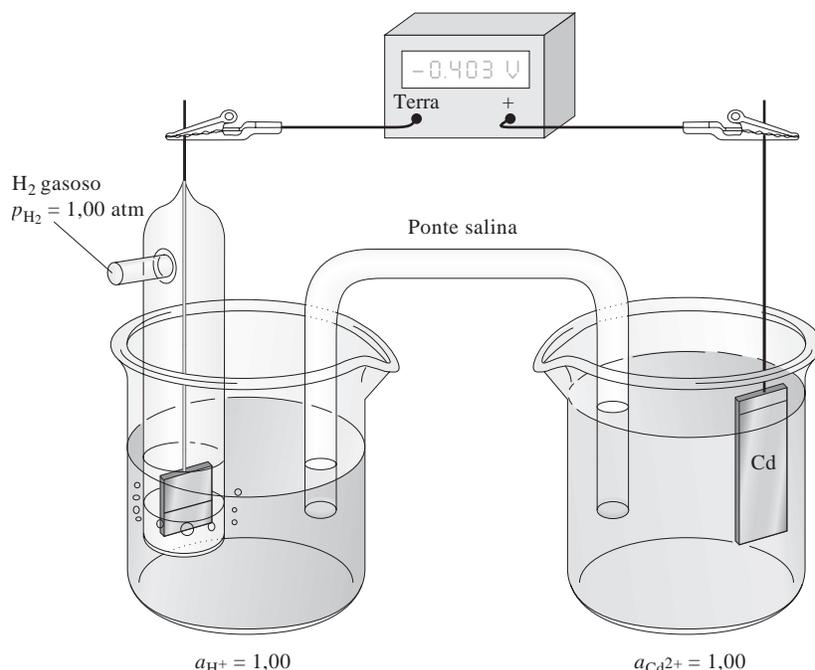
Como o eletrodo de prata está à direita, o potencial medido é, por definição, o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação da prata, ou do **par da prata**. Observe que o eletrodo de prata é positivo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Portanto, ao potencial padrão de eletrodo é dado um sinal positivo, então escrevemos

Algumas vezes uma meia-célula é chamada **par**.



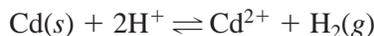
A Figura 18-8 ilustra uma célula empregada para medir o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação





**Figura 18-8** Medida do potencial padrão de eletrodo para  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$ .

Em contraste com o eletrodo de prata, o eletrodo de cádmio é negativo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Conseqüentemente, ao potencial padrão de eletrodo do par  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$  é *por convenção* atribuído um sinal negativo e  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,403 \text{ V}$ . Como o potencial da célula é negativo, a reação espontânea da célula não é aquela da reação escrita (isto é, a oxidação à esquerda e a redução à direita). Ao contrário, a reação espontânea é a da direção oposta.



Um eletrodo de zinco imerso em uma solução que tem a atividade dos íons zinco igual a unidade desenvolve um potencial de  $-0,763 \text{ V}$  quando é o eletrodo da direita, formando par com o eletrodo padrão de hidrogênio, à esquerda. Portanto, podemos escrever  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ .

Os potenciais padrão de eletrodo para as quatro meias-células descritas anteriormente podem ser organizados na seguinte ordem:

Semi-reação	Potencial Padrão de Eletrodo, V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+ 0,799
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0,000
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	- 0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	- 0,763

As grandezas dos potenciais desses eletrodos indicam a força relativa das quatro espécies iônicas como receptores de elétrons (agentes oxidantes); isto é, na ordem decrescente,  $\text{Ag}^+ > \text{H}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

#### 18C-4 Implicações Adicionais da Convenção de Sinais da IUPAC

A convenção de sinais descrita na seção anterior foi adotada no encontro da IUPAC realizado em Estocolmo em 1953 e agora é aceita internacionalmente. Antes desse acordo, os químicos nem sempre empregavam a mesma convenção e isso foi causa de controvérsia e confusão no desenvolvimento e na utilização rotineira da eletroquímica.

Qualquer convenção de sinais precisa ser baseada na expressão dos processos de meias-células de uma única maneira – isto é, como oxidação ou como redução. De acordo com a convenção da IUPAC, o termo

► Um potencial de eletrodo é, por definição, um potencial de redução. Um potencial de oxidação é o mesmo para a semi-reação escrita na direção oposta. O sinal de um potencial de oxidação é, portanto, oposto àquele de um potencial de redução, mas a sua grandeza é a mesma.

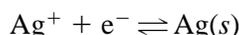
► A convenção de sinais da IUPAC baseia-se no sinal verdadeiro da meia-célula de interesse quando é parte de uma célula contendo o eletrodo padrão de hidrogênio como a outra meia-célula.

“potencial de eletrodo” (ou mais exatamente “potencial relativo de eletrodo”) *está reservado exclusivamente para descrever semi-reações escritas como reduções*. Não há objeção ao uso do termo “potencial de oxidação” para indicar um processo escrito no sentido oposto, mas não é apropriado se referir a esse potencial como um potencial de eletrodo.

O sinal de um potencial de eletrodo é determinado pelo sinal da meia-célula em questão quando associada ao eletrodo padrão de hidrogênio. Quando a meia-célula de interesse exibe um potencial positivo *versus* o EPH (ver Figura 18-7), ela se comporta espontaneamente como o cátodo enquanto a célula está descarregando. Quando a meia-célula de interesse é negativa *versus* o EPH (ver Figura 18-8), ela se comporta espontaneamente como o ânodo à medida que a célula está descarregando.

### 18C-5 Efeito da Concentração Sobre os Potenciais de Eletrodo: a Equação de Nernst

Um potencial de eletrodo é uma medida da extensão na qual as concentrações das espécies presentes em uma meia-célula diferem de seus valores no equilíbrio. Dessa forma, por exemplo, existe maior tendência para o processo



ocorrer em uma solução concentrada de prata(I) do que em uma solução diluída desse íon. Segue daí que a grandeza do potencial do eletrodo para esse processo também precisa tornar-se superior (mais positivo) à medida que a concentração de íons prata de uma solução aumenta. Agora examinaremos a relação quantitativa entre a concentração e o potencial de eletrodo.

Considere a semi-reação reversível



em que as letras maiúsculas representam as fórmulas das espécies participantes (átomos, moléculas ou íons),  $\text{e}^-$  representa os elétrons e as letras minúsculas em itálico indicam o número de mols de cada espécie que aparece na semi-reação, da maneira como ela está escrita. O potencial de eletrodo para esse processo é dado pela equação

► Os significados para os termos entre colchetes, nas Equações 18-11 e 18-12, são:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} \quad (18-11)$$

para um soluto A,  $[\text{A}] =$

concentração em mol por litro.

para um gás B,  $[\text{B}] = p_{\text{B}} =$

pressão parcial em atmosferas.

Se uma ou mais espécies que aparecem na Equação 18-11 são um líquido puro, um sólido puro ou o solvente presente em excesso, essa espécie não está representada pelo termo entre colchetes no quociente porque as atividades dessas espécies são iguais a unidade.

em que

$E^0$  = o *potencial padrão de eletrodo*, que é característico para cada semi-reação

$R$  = a constante do gás ideal,  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = temperatura, K

$n$  = número de mols de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo de eletrodo, da maneira como escrito

$F$  = o faraday =  $96.485 \text{ C}$  (coulombs) por mol de elétrons

$\ln$  = logaritmo natural =  $2,303 \log$

Se substituirmos as constantes pelos valores numéricos, convertermos para o logaritmo na base 10 e especificarmos a temperatura de 25 °C, teremos

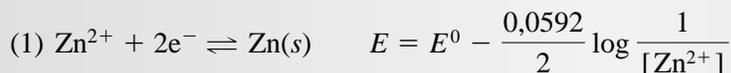
$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (18-12)$$

Estritamente falando, as letras entre os colchetes representam as atividades, mas seguiremos a prática usual de substituir as atividades pelas concentrações molares na maioria dos cálculos. Dessa forma, se a espécie participante A for um soluto, [A] será a concentração de A em mol por litro. Se A for um gás, [A] na Equação 18-12 será substituído por  $p_A$ , a pressão parcial de A em atmosferas. Se A for um líquido puro, um sólido puro ou o solvente, sua atividade será unitária, e não estará incluso um termo para A na equação. As razões para essas considerações são as mesmas daquelas descritas na Seção 9B-2, que lida com as expressões das constantes de equilíbrio.

A Equação 18-12 é conhecida como a equação de Nernst em homenagem ao químico alemão Walther Nernst, que foi o responsável pelo seu desenvolvimento.

### EXEMPLO 18-2

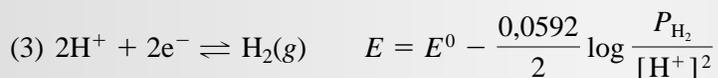
Algumas semi-reações típicas e suas correspondentes expressões de Nernst são apresentadas a seguir.



Não há termo para o zinco elementar incluso no termo logaritmo porque se trata de uma segunda fase pura (sólido). Assim, o potencial de eletrodo varia linearmente com o logaritmo do recíproco da concentração de íons zinco.



O potencial para esse par pode ser medido com um eletrodo metálico imerso em uma solução contendo ambas as espécies de ferro. O potencial depende do logaritmo da razão entre as concentrações molares desses íons.

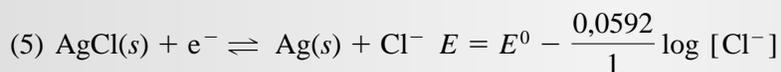


Nesse exemplo,  $p_{\text{H}_2}$  é a pressão parcial do hidrogênio (em atmosferas) na superfície do eletrodo. Normalmente, seu valor será o mesmo da pressão atmosférica.



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

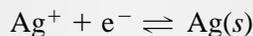
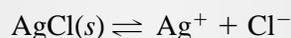
Nessa situação, o potencial depende não apenas da concentração das espécies de manganês, como também do pH da solução.



◀ A expressão de Nernst do item (5) do Exemplo 18-2 requer um excesso de AgCl sólido para que a solução esteja saturada com esse composto durante todo o tempo.

(continua)

Essa semi-reação descreve o comportamento de um eletrodo de prata imerso em uma solução de cloreto saturada em AgCl. Para assegurar essa condição, um excesso de AgCl sólido precisa estar sempre presente. Observe que essa reação de eletrodo é a soma das duas reações que seguem:



Note igualmente que o potencial de eletrodo é independente da quantidade de AgCl presente, contanto que exista quantidade suficiente dele para manter a solução saturada.

### 18C-6 O Potencial Padrão de Eletrodo, $E^0$

O potencial padrão de eletrodo para uma semi-reação,  $E^0$ , é definido como o potencial de eletrodo quando todos os reagentes e produtos de uma semi-reação têm atividades unitárias.

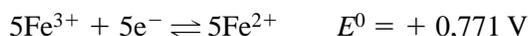
Quando observamos atentamente as Equações 18-11 e 18-12, percebemos que a constante  $E^0$  corresponde ao potencial de eletrodo quando o quociente das concentrações (na verdade, o quociente das atividades) tem um valor igual a 1. Por definição, essa constante representa o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação. Note que o quociente é sempre igual a 1 quando as atividades dos reagentes e produtos de uma semi-reação são unitárias.

O potencial padrão de eletrodo é uma constante física importante que fornece informações quantitativas relacionadas ao desenvolvimento da reação de uma meia-célula.<sup>2</sup> As características mais importantes dessas constantes são as seguintes:

1. O potencial padrão de eletrodo é uma grandeza relativa no sentido de que é o potencial de uma célula eletroquímica na qual o eletrodo de referência (eletrodo da esquerda) é o eletrodo padrão de hidrogênio, a cujo potencial foi atribuído o valor de 0,000 V.
2. O potencial padrão de eletrodo para uma semi-reação refere-se exclusivamente à reação de redução; isto é, é relativo ao potencial de redução.
3. O potencial padrão de eletrodo mede a força relativa da tendência de guiar uma semi-reação de um estado no qual os reagentes e produtos têm atividade igual a um para um estado no qual os reagentes e produtos estão com suas atividades de equilíbrio em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.
4. O potencial padrão de eletrodo é independente do número de mols de reagentes e produtos mostrados na semi-reação balanceada. Portanto, o potencial de eletrodo padrão para a semi-reação



não varia se preferirmos representar a reação como



Observe, entretanto, que a equação de Nernst precisa ser consistente com a semi-reação da forma como ela está escrita. Para o primeiro caso, será

$$E = 0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

<sup>2</sup> Para leituras adicionais sobre os potenciais padrão de eletrodos, veja R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 1, Capítulo 13. Nova York: Wiley, 1978.

e para o segundo

$$E = 0,771 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} = 0,771 - \frac{0,0592}{5} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)^5$$

$$= 0,771 - \frac{5 \times 0,0592}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,771 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

◀ Note que os dois termos logarítmicos têm valores idênticos.

Isto é,

$$\frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5}$$

- Um potencial de eletrodo positivo indica que a semi-reação em questão é espontânea em relação à semi-reação do eletrodo padrão de hidrogênio. Isto é, na semi-reação o oxidante é mais forte que o íon hidrogênio. Um sinal negativo indica exatamente o contrário.
- O potencial padrão de eletrodo para uma semi-reação é dependente da temperatura.

Os dados de potenciais padrão de eletrodo estão disponíveis para um número enorme de semi-reações. Muitos deles foram determinados diretamente a partir de medidas eletroquímicas. Outros têm sido calculados a partir de estudos de equilíbrio de sistemas redox e a partir de dados termodinâmicos associados a tais reações. A Tabela 18-1 contém dados de potenciais padrão de eletrodos para diversas semi-reações que serão consideradas nas páginas seguintes. Uma lista mais extensa pode ser encontrada no Apêndice 5.<sup>3</sup>

A Tabela 18-1 e o Apêndice 5 ilustram as duas formas comuns de tabelar os dados de potenciais padrão. Na Tabela 18-1, os potenciais são listados em ordem numérica decrescente. Como consequência, as espécies mostradas na parte superior esquerda são os receptores de elétrons mais efetivos, como evidenciado por seus altos valores positivos. Portanto eles são os agentes oxidantes mais fortes. À medida que prosseguimos para baixo cada espécie mostrada à esquerda das semi-reações é menos efetiva como receptor de elétrons que aquela que está acima dela. As semi-reações de célula na parte inferior da tabela têm pouca ou nenhuma tendência de ocorrer, da maneira como estão escritas. Por outro lado, elas tendem a ocorrer no sentido inverso. Os agentes redutores mais efetivos, então, são aquelas espécies que aparecem na parte inferior da tabela e à direita na semi-reação.

TABELA 18-1

Potenciais Padrão de Eletrodos\*

Reação	$E^0$ a 25 °C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0,337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,017
<b><math>2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)</math></b>	<b>0,000</b>
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0,151
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0,763

\*Ver o Apêndice 5 para uma lista mais extensa.

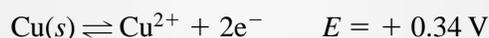
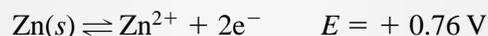
◀ Baseando-se nos valores de  $E^0$  mostrados na Tabela 18-1 para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{I}_3^-$ , quais espécies você esperaria que predominassem em uma solução produzida pela mistura de íons ferro(III) e iodeto? Veja o encarte colorido 11.

<sup>3</sup> Fontes completas para os potenciais padrão de eletrodos incluem *Standard Potentials in Aqueous Solution*, A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, Eds. Nova York: Marcel Dekker, 1985; G. Milazzo e S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*. Nova York: Wiley-Interscience, 1977; M. S. Antelman com F. J. Harris, Jr., *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*. Nova York: Plenum Press, 1982. Algumas compilações estão organizadas alfabeticamente, por elemento; outras estão tabeladas de acordo com o valor numérico de  $E^0$ .

**DESTAQUE 18-4**

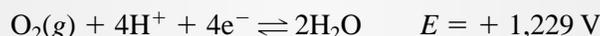
## Convenções de Sinais na Literatura Antiga

Os trabalhos de referência, especialmente aqueles publicados antes de 1953, geralmente contêm tabelas de potenciais de eletrodos que não estão de acordo com as recomendações da IUPAC. Por exemplo, em uma fonte clássica de dados de potenciais padrão compilada por Latimer,<sup>4</sup> encontramos



Para converter esses potenciais de oxidação em potenciais de eletrodo como definido pela convenção da IUPAC, é preciso mentalmente (1) expressar as semi-reações como redução e (2) mudar os sinais dos potenciais.

A convenção de sinais empregada em uma tabela contendo potenciais de eletrodos pode não estar explicitamente definida. Essa informação pode ser prontamente deduzida, contudo, observando-se a direção e o sinal do potencial para uma semi-reação com a qual se está familiarizado. Se o sinal concorda com a convenção da IUPAC, a tabela pode ser utilizada como está; se não, os sinais de todos os dados precisam ser invertidos. Por exemplo, a reação



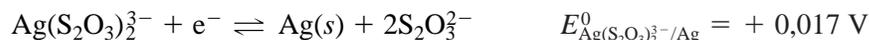
ocorre espontaneamente em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio e, portanto, carrega um sinal positivo. Se o potencial para essa semi-reação é negativo na tabela, ele e todos os outros potenciais devem ser multiplicados por  $-1$ .

As compilações de dados de potenciais de eletrodos, como aqueles expostos na Tabela 18-1, fornecem aos químicos informações qualitativas quanto à extensão e direção das reações envolvendo a transferência de elétrons. Por exemplo, o potencial padrão para a prata(I) (+ 0,799 V) é mais positivo que aquele para o cobre(II) (+ 0,337 V). Portanto concluímos que um pedaço de cobre imerso em uma solução de prata(I) vai provocar a redução desse íon e a oxidação do cobre. Por outro lado, poderíamos esperar que não haja reação se colocarmos um pedaço de prata em uma solução contendo cobre(II).

Em contraste com os dados da Tabela 18-1, os potenciais padrão do Apêndice 5 são organizados alfabeticamente por elemento para tornar mais fácil a localização de dados para uma dada reação de eletrodo.

*Sistemas Envolvendo Precipitados e Íons Complexos*

Na Tabela 18-1 encontramos vários dados envolvendo Ag(I), incluindo



Cada uma dessas equações fornece o potencial de um eletrodo de prata em um ambiente diferente. Deixemos mostrar como os três potenciais estão relacionados.

A expressão de Nernst para a primeira semi-reação é

$$E = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]}$$

<sup>4</sup> W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall,

Se substituirmos  $[Ag^+]$  por  $K_{ps}/[Cl^-]$ , obtemos

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Cl^-]}{K_{ps}} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \log K_{ps} - 0,0592 \log [Cl^-]$$

Por definição, o potencial padrão para a segunda semi-reação é aquele em que  $[Cl^-] = 1,00$ . Isto é, quando  $[Cl^-] = 1,00$ ,  $E = E_{AgCl/Ag}^0$ . Substituindo esses valores, temos

$$\begin{aligned} E_{AgCl/Ag}^0 &= E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,0592 \log 1,82 \times 10^{-10} - 0,0592 \log (1,00) \\ &= 0,799 + (-0,577) - 0,000 = 0,222 \text{ V} \end{aligned}$$

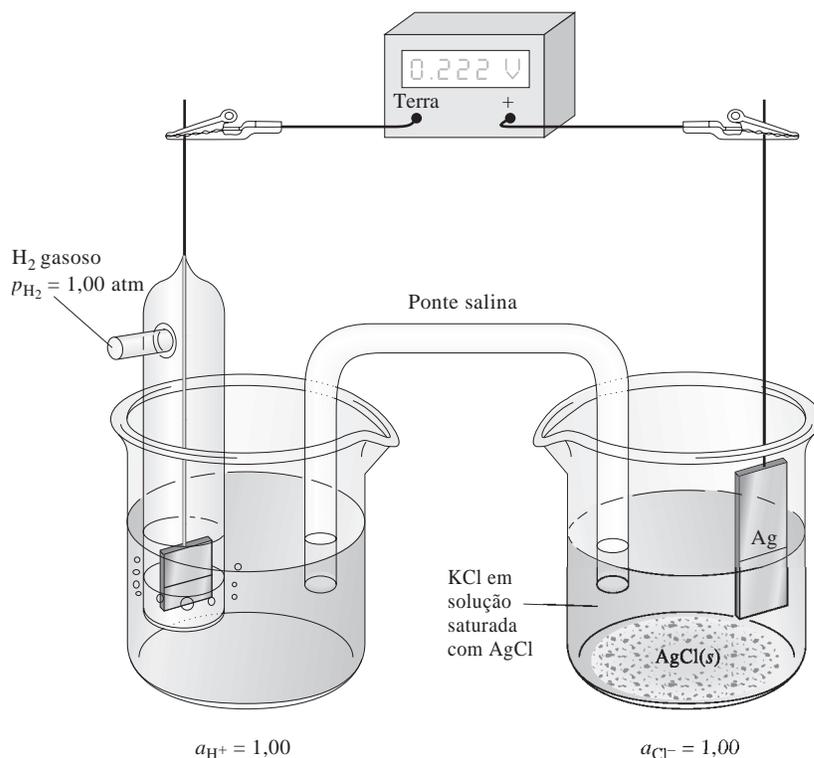
A Figura 18-9 ilustra as medidas do potencial padrão para o eletrodo de Ag/AgCl.

Se procedermos da mesma forma, podemos obter uma expressão para o potencial de eletrodo padrão para a redução do complexo de tiosulfato com íons prata descrito no terceiro equilíbrio mostrado no início desta seção. Nesse caso, o potencial é dado por

$$E_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,0592 \log \beta_2 \quad (18-13) \quad \blacktriangleleft \text{DESAFIO: Deduza a Equação 18-13.}$$

em que  $\beta_2$  é a constante de formação para o complexo. Isto é,

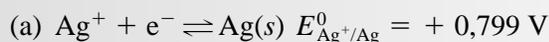
$$\beta_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$



**Figura 18-9** Medida do potencial padrão de eletrodo para um eletrodo de Ag/AgCl.

**EXEMPLO 18-3**

Calcule o potencial de eletrodo para um eletrodo de prata imerso em uma solução 0,0500 mol L<sup>-1</sup> de NaCl utilizando (a)  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ V}$  e (b)  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222 \text{ V}$ .



A concentração de  $\text{Ag}^+$  nessa solução é dada por

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0500} = 3,64 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo-se esses valores na expressão de Nernst, temos

$$E = 0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{3,64 \times 10^{-9}} = 0,299 \text{ V}$$

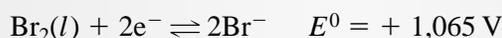
(b) Aqui podemos escrever

$$E = 0,222 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,0592 \log 0,0500 = 0,299 \text{ V}$$

**DESTAQUE 18-5**

Por Que Existem Dois Potenciais de Eletrodo Para o Br<sub>2</sub> na Tabela 18-1?

Na Tabela 18-1, encontramos os seguintes dados para o Br<sub>2</sub>:



O segundo potencial padrão se aplica apenas a uma solução saturada em Br<sub>2</sub> e não a soluções não-saturadas. Você deve utilizar 1,065 V para calcular o potencial de eletrodo de uma solução de KBr 0,0100 mol L<sup>-1</sup> que seja saturada em Br<sub>2</sub> e que esteja em contato com um excesso do líquido. Nesse caso,

$$\begin{aligned} E &= 1,065 - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Br}^-]^2 = 1,065 - \frac{0,0592}{2} \log (0,0100)^2 \\ &= 1,065 - \frac{0,0592}{2} \times (-4,00) = 1,183 \text{ V} \end{aligned}$$

Neste cálculo, não aparece um termo para Br<sub>2</sub> no termo logaritmo porque ele é um líquido puro presente em excesso (atividade unitária).

O potencial padrão de eletrodo mostrado no primeiro caso para Br<sub>2</sub>(aq) é hipotético, pois a solubilidade do Br<sub>2</sub> a 25 °C é só de cerca de 0,18 mol L<sup>-1</sup>. Portanto, o valor de 1,087 V é baseado em um sistema que — em termos da nossa definição de E<sup>0</sup> — não pode ser obtido experimentalmente. Não obstante, o potencial hipotético nos permite calcular os potenciais de eletrodo para soluções que não estão saturadas em Br<sub>2</sub>. Por exemplo, se desejarmos calcular o potencial de eletrodo para uma solução que seja 0,0100 mol L<sup>-1</sup> em KBr e 0,00100 mol L<sup>-1</sup> em Br<sub>2</sub>, podemos escrever

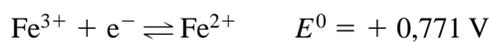
$$\begin{aligned} E &= 1,087 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2(aq)]} = 1,087 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(0,0100)^2}{0,00100} \\ &= 1,087 - \frac{0,0592}{2} \log 0,100 = 1,117 \text{ V} \end{aligned}$$

### 18C-7 Limitações ao Uso dos Potenciais Padrão de Eletrodo

Usaremos potenciais padrão de eletrodo ao longo de todo este texto para calcular os potenciais de célula e constantes de equilíbrio para as reações redox tanto quanto para calcular os dados para as curvas de titulação redox. Você deve estar atento ao fato de que algumas vezes esses cálculos podem gerar resultados significativamente diferentes daqueles que seriam obtidos no laboratório. Existem duas fontes principais para essas diferenças: (1) a necessidade de utilizar as concentrações em vez de atividades na equação de Nernst e (2) falhas ao não considerar adequadamente outros equilíbrios, como dissociação, associação, formação de complexos e solvólise. Contudo, as medidas de potenciais de eletrodo podem permitir-nos investigar esses equilíbrios e determinar suas constantes de equilíbrio.

#### *Emprego de Concentrações em vez de Atividades*

A maioria das reações redox é desenvolvida em soluções que têm forças iônicas tão elevadas que os coeficientes de atividade não podem ser obtidos por meio da equação de Debye-Hückel (ver Equação 10-1, na Seção 10B-2). Portanto, erros significativos podem resultar se as concentrações forem utilizadas na equação de Nernst no lugar das atividades. Por exemplo, o potencial padrão para a semi-reação



é + 0,771 V. Quando o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em íons ferro(III), íons ferro(II) e ácido perclórico é medido contra o eletrodo padrão de hidrogênio, uma leitura de cerca de + 0,77 V é obtida, assim como previsto pela teoria. Entretanto, se o ácido perclórico é adicionado a uma mistura até uma concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o potencial diminui para cerca de + 0,75 V. Essa diferença é atribuída ao fato de o coeficiente de atividade do ferro(III) ser consideravelmente menor que aquele do ferro(II) (0,4 *versus* 0,18) na força iônica elevada de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido perclórico (ver Tabela 10-1, na página 255). Como consequência, a razão das atividades das duas espécies ( $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ ) na equação de Nernst é maior que a unidade, condição que leva a um decréscimo no potencial de eletrodo. Em  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , o potencial de eletrodo é ainda menor ( $\approx 0,73 \text{ V}$ ).

#### *O Efeito de Outros Equilíbrios*

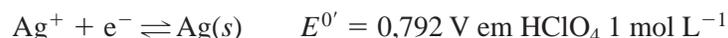
A aplicação de dados de potenciais padrão de eletrodos a muitos sistemas de interesse na química analítica é ainda mais complicada em razão de equilíbrios de associação, de dissociação, de formação de complexos e da solvólise envolvendo as espécies que aparecem na equação de Nernst. Esses fenômenos podem ser levados em consideração apenas se sua existência for conhecida e as constantes de equilíbrio apropriadas estejam disponíveis. Na maioria das vezes, muitos desses requisitos não são atendidos e, como consequência, surgem discrepâncias significativas. Por exemplo, a presença de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na mistura ferro(II)/ferro(III), que discutimos anteriormente, leva a potenciais medidos de + 0,70 V; em ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , um potencial de + 0,68 V é observado; em ácido fosfórico  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , o potencial é de + 0,46 V. Em cada um desses casos, a razão das atividades de ferro(II)/ferro(III) é maior em virtude de os complexos de ferro(III) com os íons cloreto, sulfato e fosfato serem mais estáveis que aqueles de ferro(II); portanto, a razão das concentrações das espécies  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  na equação de Nernst é maior que a unidade e o potencial medido é menor que o potencial padrão. Se as constantes de formação para esses complexos estivessem acessíveis, seria possível fazer as correções apropriadas. Infelizmente, freqüentemente esses dados não estão disponíveis, ou, se estão, eles não são muito confiáveis.

#### *Potenciais Formais*

Os **potenciais formais** são aqueles deduzidos empiricamente que compensam para os efeitos de atividades e dos equilíbrios competitivos que acabaram de ser descritos. O potencial formal  $E^0$  de um sistema é o potencial da meia-célula com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio medido sob condições tais que a razão das concentrações analíticas dos

Um **potencial formal** é o potencial de eletrodo quando a razão das **concentrações analíticas** dos reagentes e produtos de uma semi-reação for exatamente 1,00 e as concentrações molares de quaisquer outros solutos forem especificadas.

reagentes e produtos, como elas aparecem na equação de Nernst, seja exatamente a unidade, e as concentrações das outras espécies do sistema sejam todas cuidadosamente especificadas. Por exemplo, o potencial formal para a semi-reação



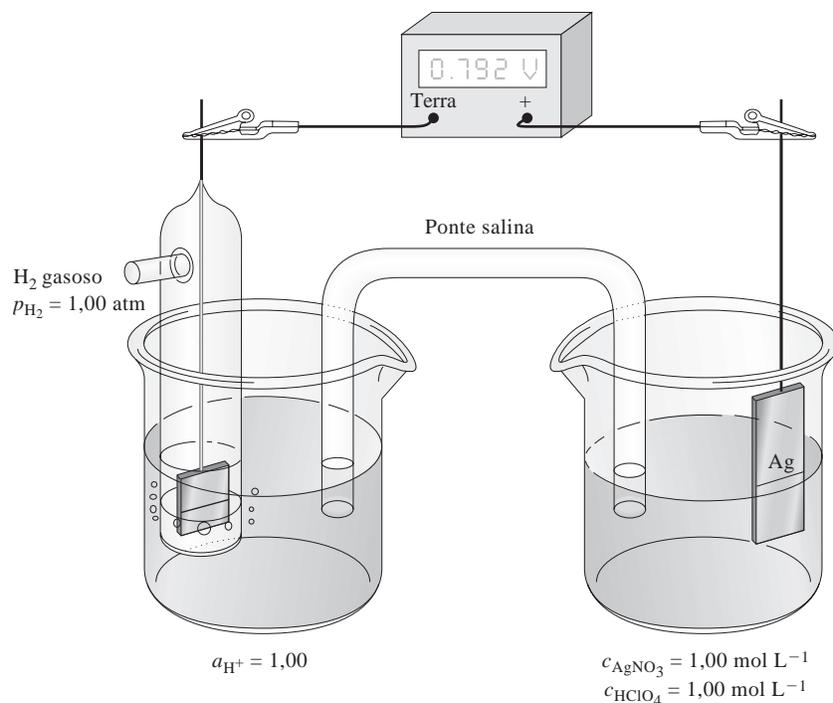
poderia ser obtido medindo-se o potencial da célula mostrada na Figura 18-10. Aqui, o eletrodo do lado direito é um eletrodo de prata mergulhado em uma solução que é  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{AgNO}_3$  e  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{HClO}_4$ , o eletrodo de referência do lado esquerdo é o eletrodo padrão de hidrogênio. Essa célula desenvolve um potencial de  $+ 0,792 \text{ V}$ , que é o potencial formal para o par  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  em  $\text{HClO}_4$   $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Observe que o potencial padrão para esse par é  $+ 0,799 \text{ V}$ .

Os potenciais formais para muitas semi-reações são listados no Apêndice 5. Observe que existem grandes diferenças entre os potenciais formal e padrão para algumas semi-reações. Por exemplo, o potencial formal para



é  $0,72 \text{ V}$  em ácido perclórico ou sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , o qual é  $0,36 \text{ V}$  superior ao potencial padrão de eletrodo para a semi-reação. A razão para essa diferença é que, na presença de elevadas concentrações de íons hidrogênio, os íons hexacianoferrato(II) ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) e hexacianoferrato(III) ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) combinam-se com um ou mais prótons para formar as espécies ácidas hidrogeno-hexacianoferrato(II) e hidrogeno-hexacianoferrato(III). Como o  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  é um ácido mais fraco que o  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , a razão das concentrações das espécies,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ , na equação de Nernst é menor que 1 e, portanto, os potenciais observados são maiores.

A substituição dos potenciais padrão de eletrodo por potenciais formais na equação de Nernst gera maior concordância entre os resultados calculados e experimentais – desde que, certamente, a concentração de eletrólito da solução se aproxime daquela na qual o potencial formal seja aplicável. Não surpreendentemente, tentativas de aplicar os potenciais formais a sistemas que diferem substancialmente no tipo e na concentração do eletrólito podem resultar em erros que são maiores que aqueles associados com o emprego dos potenciais padrão de eletrodos. Neste texto, utilizaremos aquele que for mais adequado.



**Figura 18-10** Medida do potencial formal para o par  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  em  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

## EXERCÍCIOS NA WEB

As células de combustível têm sido utilizadas para gerar energia elétrica em espaçonaves desde os anos 1960. Em anos recentes, a tecnologia das células de combustível tem começado a amadurecer e as baterias feitas de células de combustível já estão ou logo estarão disponíveis para a geração de energia em pequena escala ou em automóveis elétricos. Utilize seu navegador para se conectar 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 18* e clique no *link* do artigo na *Web da Scientific American* sobre as células de combustível. Descreva o que é uma membrana de troca protônica a partir das informações e dos *links* fornecidos.

WWW  
WWW  
WWW

## QUESTÕES E PROBLEMAS

Observação: Os dados numéricos representam as concentrações analíticas em mol por litro sempre que a fórmula completa de uma espécie é fornecida. As concentrações de equilíbrio em mol por litro são fornecidas para espécies apresentadas na forma de íons.

**18-1.** Descreva ou defina resumidamente:

- \*(a) oxidação.
- (b) agente oxidante.
- \*(c) ponte salina.
- (d) junção líquida.
- \*(e) equação de Nernst.

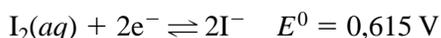
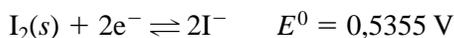
**18-2.** Descreva ou defina brevemente:

- \*(a) potencial de eletrodo.
- (b) potencial formal.
- \*(c) potencial padrão de eletrodo.
- (d) potencial de junção líquida.
- (e) potencial de oxidação.

**18-3.** Apresente uma distinção clara entre:

- \*(a) redução e agente redutor.
- (b) uma célula galvânica e uma célula eletrolítica.
- \*(c) o ânodo e o cátodo em uma célula eletroquímica.
- (d) uma célula eletroquímica reversível e uma célula eletroquímica irreversível.
- \*(e) potencial padrão de eletrodo e potencial formal.

**\*18-4.** Os seguintes dados são encontrados em uma tabela de potenciais padrão de eletrodos:



Qual é o significado da diferença entre esses dois potenciais padrão?

**\*18-5.** Por que é necessário borbulhar hidrogênio na solução do eletrólito em um eletrodo de hidrogênio?

**18-6.** O potencial padrão de eletrodo para a redução do  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}$  é  $-0,25 \text{ V}$ . O potencial de um eletrodo de níquel imerso em uma solução  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaOH}$  saturada em  $\text{Ni(OH)}_2$  seria mais ou menos negativo que  $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$ ? Explique.

**\*18-7.** Escreva as equações líquidas balanceadas para as seguintes reações. Acrescente  $\text{H}^+$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}$  necessários para obter o balanceamento.

- \*(a)  $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
- (b)  $\text{Cr}(s) + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Ag}(s)$
- \*(c)  $\text{NO}_3^- + \text{Cu}(s) \rightarrow \text{NO}_2(g) + \text{Cu}^{2+}$
- (d)  $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- \*(e)  $\text{Ti}^{3+} + \text{Fe(CN)}_6^{3-} \rightarrow \text{TiO}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-}$
- (f)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}_2(g) + \text{Ce}^{3+}$
- \*(g)  $\text{Ag}(s) + \text{I}^- + \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{AgI}(s) + \text{Sn}^{2+}$
- (h)  $\text{UO}_2^{2+} + \text{Zn}(s) \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{Zn}^{2+}$
- \*(i)  $\text{HNO}_2 + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+}$
- (j)  $\text{HN}_2\text{NNH}_2 + \text{IO}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{N}_2(g) + \text{ICl}_2^-$

**\*18-8.** Identifique o agente oxidante e o agente redutor do lado esquerdo da equação para cada semi-reação do Problema 18-7; escreva uma equação balanceada para cada semi-reação.

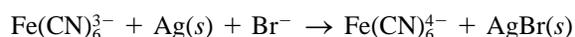
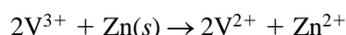
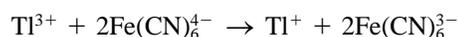
**18-9.** Escreva as equações líquidas balanceadas para as seguintes reações. Acrescente  $\text{H}^+$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}$  necessários para obter o balanceamento.

- \*(a)  $\text{MnO}_4^- + \text{VO}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{V(OH)}_4^+$
- (b)  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}(g) \rightarrow \text{I}^- + \text{S}(s)$
- \*(c)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{U}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{UO}_2^{2+}$
- (d)  $\text{Cl}^- + \text{MnO}_2(s) \rightarrow \text{Cl}_2(g) + \text{Mn}^{2+}$
- \*(e)  $\text{IO}_3^- + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2(aq)$

- (f)  $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ICl}_2^-$   
 \*(g)  $\text{HPO}_3^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{MnO}_2^-$   
 (h)  $\text{SCN}^- + \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCN}$   
 \*(i)  $\text{V}^{2+} + \text{V}(\text{OH})_4^+ \rightarrow \text{VO}^{2+}$   
 (j)  $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$

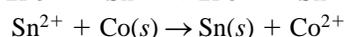
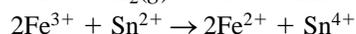
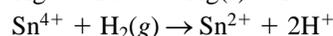
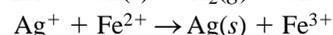
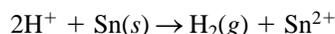
**18-10.** Identifique o agente oxidante e o agente redutor do lado esquerdo de cada equação no Problema 18-9; escreva uma equação balanceada para cada semi-reação.

**\*18-11.** Considere as seguintes reações de oxidação-redução:



- (a) Escreva cada processo líquido em termos das duas semi-reações balanceadas.  
 (b) Expresse cada semi-reação como redução.  
 (c) Organize as semi-reações do item (b) em ordem decrescente de eficiência como receptores de elétrons.

**18-12.** Considere as seguintes reações de oxidação-redução:



- (a) Escreva cada processo líquido em termos das duas semi-reações balanceadas.  
 (b) Expresse cada semi-reação como redução.  
 (c) Organize as semi-reações do item (b) em ordem decrescente de eficiência como receptores de elétrons.

**\*18-13.** Calcule o potencial de um eletrodo de cobre imerso em:

- (a)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,0440 mol L<sup>-1</sup>.  
 (b) NaCl 0,0750 mol L<sup>-1</sup> saturada em CuCl.  
 (c) NaOH 0,0400 mol L<sup>-1</sup> saturada em Cu(OH)<sub>2</sub>.  
 (d)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0,0250 mol L<sup>-1</sup> e NH<sub>3</sub> 0,128 mol L<sup>-1</sup>. β<sub>4</sub> para o  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  é  $5,62 \times 10^{11}$ .  
 (e) uma solução na qual a concentração analítica do Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> seja  $4,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, que para H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> seja  $2,90 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> (Y = EDTA) e o pH esteja fixo em 4,00.

**18-14.** Calcule o potencial de um eletrodo de zinco imerso em:

- (a)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,0600 mol L<sup>-1</sup>.  
 (b) NaOH 0,01000 mol L<sup>-1</sup> saturada em Zn(OH)<sub>2</sub>.  
 (c)  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0,0100 mol L<sup>-1</sup> e NH<sub>3</sub> 0,250 mol L<sup>-1</sup>. β<sub>4</sub> para o  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  é  $7,76 \times 10^8$ .  
 (d) uma solução na qual a concentração analítica do Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> seja  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, que para H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> seja 0,0445 mol L<sup>-1</sup> (Y = EDTA) e o pH esteja fixo em 9,00.

**18-15.** Utilize as atividades para calcular o potencial de um eletrodo de hidrogênio no qual o eletrólito é HCl 0,0100 mol L<sup>-1</sup> e a atividade do H<sub>2</sub> seja 1,00 atm.

**\*18-16.** Calcule o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução que seja:

- (a) 0,0263 mol L<sup>-1</sup> em K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> e 0,1492 mol L<sup>-1</sup> em KCl.  
 (b) 0,0750 mol L<sup>-1</sup> em Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e  $2,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em SnSO<sub>4</sub>.  
 (c) tamponada a um pH 6,00 e saturada em H<sub>2</sub>(g) a 1,00 atm.  
 (d) 0,0353 mol L<sup>-1</sup> em VOSO<sub>4</sub>, 0,0586 mol L<sup>-1</sup> em V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e 0,100 mol L<sup>-1</sup> em HClO<sub>4</sub>.  
 (e) preparada pela mistura de 25,00 mL de SnCl<sub>2</sub> 0,0918 mol L<sup>-1</sup> com o mesmo volume de FeCl<sub>3</sub> 0,1568 mol L<sup>-1</sup>.  
 (f) preparada pela mistura de 25,00 mL de V(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup> 0,0832 mol L<sup>-1</sup> com 50,00 mL de V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0,01087 mol L<sup>-1</sup> que tenha pH de 1,00.

**18-17.** Calcule o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução que seja:

- (a) 0,0813 mol L<sup>-1</sup> em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> e 0,0566 mol L<sup>-1</sup> em K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.  
 (b) 0,0400 mol L<sup>-1</sup> em FeSO<sub>4</sub> e 0,00845 mol L<sup>-1</sup> em Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.  
 (c) tamponada a um pH 5,55 e saturada em H<sub>2</sub> a 1,00 atm.  
 (d) 0,1996 mol L<sup>-1</sup> em V(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup>, 0,0789 mol L<sup>-1</sup> em VO<sup>2+</sup> e 0,0800 mol L<sup>-1</sup> em HClO<sub>4</sub>.  
 (e) preparada pela mistura de 50,00 mL de Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,0607 mol L<sup>-1</sup> com o mesmo volume de FeCl<sub>2</sub> 0,100 mol L<sup>-1</sup>. Considere as soluções em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,00 mol L<sup>-1</sup> e utilize os potenciais formais.  
 (f) preparada pela mistura de 25,00 mL de V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0,0832 mol L<sup>-1</sup> com 50,00 mL de V(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup> 0,00628 mol L<sup>-1</sup> que tenha pH de 1,00.

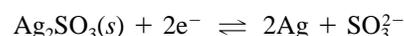
**\*18-18.** Se as seguintes meias-células forem o eletrodo do lado direito de uma célula galvânica, com o eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda, calcule o potencial da célula. Se a célula fosse colocada em curto circuito, indique se os eletrodos mostrados se comportariam como ânodo ou cátodo.

- (a) Ni | Ni<sup>2+</sup> (0,0943 mol L<sup>-1</sup>).  
 (b) Ag | AgI(saturado), KI (0,0922 mol L<sup>-1</sup>).  
 (c) Pt, O<sub>2</sub> (780 torr), HCl (1,50 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>).  
 (d) Pt | Sn<sup>2+</sup> (0,0944 mol L<sup>-1</sup>), Sn<sup>4+</sup> (0,350 mol L<sup>-1</sup>).  
 (e) Ag | Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> (0,00753 mol L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1439 mol L<sup>-1</sup>).

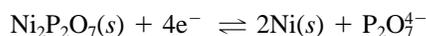
**18-19.** As meias-células a seguir estão do lado esquerdo e associadas com o eletrodo padrão de hidrogênio, localizado à direita, formando uma célula galvânica. Calcule o potencial da célula. Indique qual eletrodo seria o cátodo se a célula estivesse em curto-circuito.

- (a) Cu | Cu<sup>2+</sup> (0,0897 mol L<sup>-1</sup>)  
 (b) Cu | CuI (saturada), KI (0,01214 mol L<sup>-1</sup>)  
 (c) Pt, H<sub>2</sub> (0,984 atm) | HCl (1,00 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>)  
 (d) Pt | Fe<sup>3+</sup> (0,0906 mol L<sup>-1</sup>), Fe<sup>2+</sup> (0,1628 mol L<sup>-1</sup>)  
 (e) Ag | Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (0,0827 mol L<sup>-1</sup>), KCN (0,0699 mol L<sup>-1</sup>)

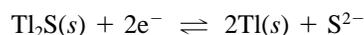
**\*18-20.** A constante do produto de solubilidade para o Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> é 1,5 × 10<sup>-14</sup>. Calcule E<sup>0</sup> para o processo



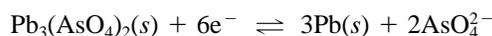
**18-21.** A constante do produto de solubilidade para o Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> é 1,7 × 10<sup>-13</sup>. Calcule E<sup>0</sup> para o processo



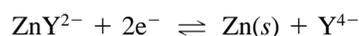
**\*18-22.** A constante do produto de solubilidade para o Tl<sub>2</sub>S é 6 × 10<sup>-22</sup>. Calcule E<sup>0</sup> para a reação



**18-23.** A constante do produto de solubilidade para o Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> é 4,1 × 10<sup>-36</sup>. Calcule E<sup>0</sup> para a reação



**\*18-24.** Calcule E<sup>0</sup> para o processo

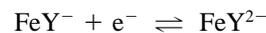


em que Y<sup>4-</sup> é o ânion completamente desprotonado do EDTA. A constante de formação para o ZnY<sup>2-</sup> é 3,2 × 10<sup>16</sup>.

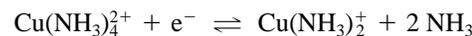
**\*18-25.** Dadas as constantes de formação



calcule E<sup>0</sup> para o processo



**18-26.** Calcule E<sup>0</sup> para o processo



sabendo que



**18-27.** Para uma meia-célula Pt | Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, encontre o potencial para as seguintes razões de [Fe<sup>3+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>]: 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,250; 0,500; 0,750; 1,00; 1,250; 1,50; 1,75; 2,50; 5,00; 10,00; 25,00; 75,00; 100,00.

**18-28.** Para uma meia-célula Pt | Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, encontre o potencial para as mesmas razões de [Ce<sup>4+</sup>]/[Ce<sup>3+</sup>], como dado no Problema 18-27, para [Fe<sup>3+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>].

**18-29.** Construa um gráfico de potencial de meia-célula *versus* a razão das concentrações para as meias-células dos Problemas 18-27 e 18-28. Como seria o gráfico se os valores de potencial fossem empregados para produzir um gráfico contra o log (razão das concentrações)?

**18-30. Problema Desafiador.** Tempos atrás, o eletrodo padrão de hidrogênio foi empregado para medidas de pH.

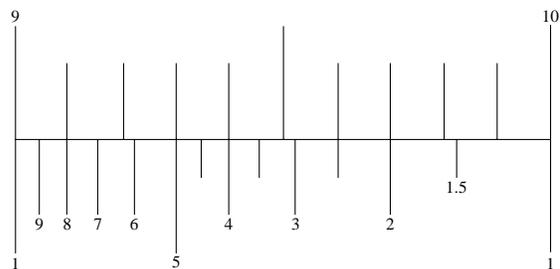
(a) Esquematize um diagrama de uma célula eletroquímica que poderia ser utilizada para medir o pH e identifique todas as partes do diagrama. Utilize o EPH para ambas as meias-células.

(b) Deduza uma equação que forneça o potencial de célula em termos da concentração do íon hidrônio [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] em ambas as meias-células.

(c) Uma meia-célula deveria conter uma solução com concentração conhecida do íon hidrônio e a outra, a solução desconhecida. Resolva a equação em (b) para o pH da solução na meia-célula desconhecida.

(d) Modifique a equação resultante para levar em consideração os coeficientes de atividade e expresse o resultado em termos de  $p a_{\text{H}} = -\log a_{\text{H}}$ , o logaritmo negativo da atividade do íon hidrônio.

- (e) Descreva as circunstâncias sob as quais você esperaria que a célula fornecesse as medidas exatas para  $p_{a_H}$ .
- (f) Sua célula poderia ser utilizada para fazer as medidas práticas absolutas de  $p_{a_H}$  ou você teria de calibrar sua célula com soluções de  $p_{a_H}$  conhecidas? Explique sua resposta detalhadamente.
- (g) Como (ou onde) você poderia obter as soluções com  $p_{a_H}$  conhecidas?
- (h) Discuta os problemas práticos que você poderia encontrar com o uso da sua célula para fazer as medidas de pH.
- (i) Klopsteg<sup>5</sup> discute como fazer medidas com o eletrodo de hidrogênio. Na Figura 2 desse artigo, ele sugere o uso de uma régua cujo segmento é mostrado aqui, para converter as concentrações do íon hidrônio para pH e vice-versa.



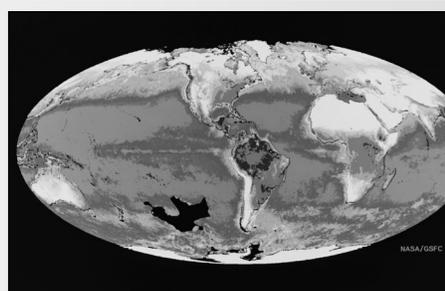
Explique os princípios de operação dessa régua e descreva como ela funciona. Que leitura você obterá através do uso da régua para uma concentração do íon hidrônio de  $3,56 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ? Quantos algarismos significativos existem no pH resultante? Qual a concentração de íons hidrônio em uma solução com  $\text{pH} = 9,85$ ?

<sup>5</sup> P. E. Klopsteg, *Ind. Eng. Chem.*, 1922, v. 14, p. 399.

# CAPÍTULO 19

## Aplicações dos Potenciais Padrão de Eletrodo

Esta imagem composta obtida por satélite mostra as áreas na superfície da Terra onde as plantas clorofiladas estão localizadas. A clorofila, que é uma das mais importantes biomoléculas da natureza, é um membro da classe dos compostos chamados **porfirinas**. Essa classe também inclui a hemoglobina e o citocromo c, que é discutido no Destaque 19-1. Muitas técnicas analíticas têm sido utilizadas para medir as propriedades químicas e físicas da clorofila, para explorar seu papel na **fotossíntese**. A titulação redox da clorofila com outros pares redox padrão revela as propriedades de oxidação-redução da molécula que ajudam a explicar a fotofísica dos processos complexos que as plantas verdes utilizam para oxidar a água formando o oxigênio molecular.



Roger Ressmeyer/Corbis

Neste capítulo mostramos como os potenciais padrão de eletrodo podem ser utilizados para (1) calcular os potenciais termodinâmicos de célula, (2) calcular as constantes de equilíbrio para as reações redox e (3) construir curvas de titulações redox.

### 19A CÁLCULOS DE POTENCIAIS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Podemos utilizar os potenciais de eletrodo e a equação de Nernst para calcular o potencial obtido a partir de uma célula galvânica ou o potencial necessário para operar uma célula eletrolítica. Os potenciais calculados (algumas vezes denominados potenciais termodinâmicos) são teóricos na medida em que se referem a células nas quais não há nenhuma corrente. Como mostramos no Capítulo 22, fatores adicionais devem ser considerados se uma corrente estiver envolvida.

O potencial termodinâmico de uma célula eletroquímica é a diferença entre o potencial do eletrodo da direita e o potencial do eletrodo da esquerda. Isto é,

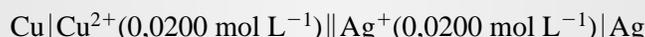
$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

em que  $E_{\text{direita}}$  e  $E_{\text{esquerda}}$  são os potenciais dos eletrodos da direita e da esquerda, respectivamente.

(19-1) ◀ É importante observar que  $E_{\text{direita}}$  e  $E_{\text{esquerda}}$  são, em ambos os casos, *potenciais de eletrodo* da forma, como definido no início da Seção 18C-3.

**EXEMPLO 19-1**

Calcule o potencial termodinâmico da seguinte célula e a variação de energia livre associada à reação da célula.



Note que se trata da célula galvânica mostrada na Figura 18-2a.

As duas semi-reações e os potenciais padrão são



Os potenciais de eletrodo são

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{0,0200} = 0,6984 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,0200} = 0,2867 \text{ V}$$

A partir do diagrama da célula, vemos que o eletrodo de prata é o eletrodo da direita e que o eletrodo de cobre é o eletrodo da esquerda. Portanto, a aplicação da Equação 19-1 fornece

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,6984 - 0,2867 = +0,412 \text{ V}$$

A variação de energia livre  $\Delta G$  para a reação  $\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^{+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Ag}(s)$  é obtida de

$$\Delta G = -nFE_{\text{célula}} = -2 \times 96.485 \text{ C} \times 0,412 \text{ V} = -79.503 \text{ J (18,99 kcal)}$$

**EXEMPLO 19-2**

Calcule o potencial para a célula



Os potenciais de eletrodo para as duas semi-reações são idênticos aos potenciais de eletrodo calculados no Exemplo 19-1. Isto é,

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,6984 \text{ V} \quad \text{e} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,2867 \text{ V}$$

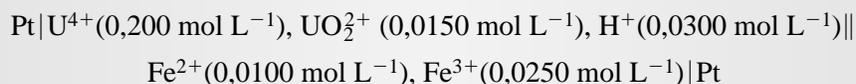
Em contraste com o exemplo anterior, entretanto, o eletrodo de prata está do lado esquerdo e o eletrodo de cobre está do lado direito. Substituindo-se os potenciais de eletrodo na Equação 19-1, temos

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,2867 - 0,6984 = -0,412 \text{ V}$$

Os Exemplos 19-1 e 19-2 ilustram um fato importante. A grandeza da diferença de potencial entre os dois eletrodos é 0,412 V, independentemente de qual eletrodo seja considerado à esquerda ou de referência. Se o eletrodo de Ag é o da esquerda, tal como no Exemplo 19-2, o potencial da célula tem um sinal negativo, mas se o eletrodo de Cu é aquele de referência, como no Exemplo 19-1, o potencial da célula tem um sinal positivo. Não importa como a célula seja montada, entretanto, a reação espontânea da célula é a oxidação do cobre e redução da  $\text{Ag}^{+}$  e a variação de energia livre é 79.503 J. Os Exemplos 19-3 e 19-4 mostram outros tipos de reações de eletrodo.

## EXEMPLO 19-3

Calcule o potencial da seguinte célula e indique a reação que ocorreria espontaneamente se a célula estivesse em curto-circuito (Figura 19-1).



As duas semi-reações são



O potencial de eletrodo para o eletrodo da direita é

$$\begin{aligned} E_{\text{direita}} &= 0,771 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 0,771 - 0,0592 \log \frac{0,0100}{0,0250} = 0,771 - (-0,0236) \\ &= 0,7946 \text{ V} \end{aligned}$$

O potencial de eletrodo para o eletrodo da esquerda é

$$\begin{aligned} E_{\text{esquerda}} &= 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4} \\ &= 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,200}{(0,0150)(0,0300)^4} \\ &= 0,334 - 0,2136 = 0,1204 \text{ V} \end{aligned}$$

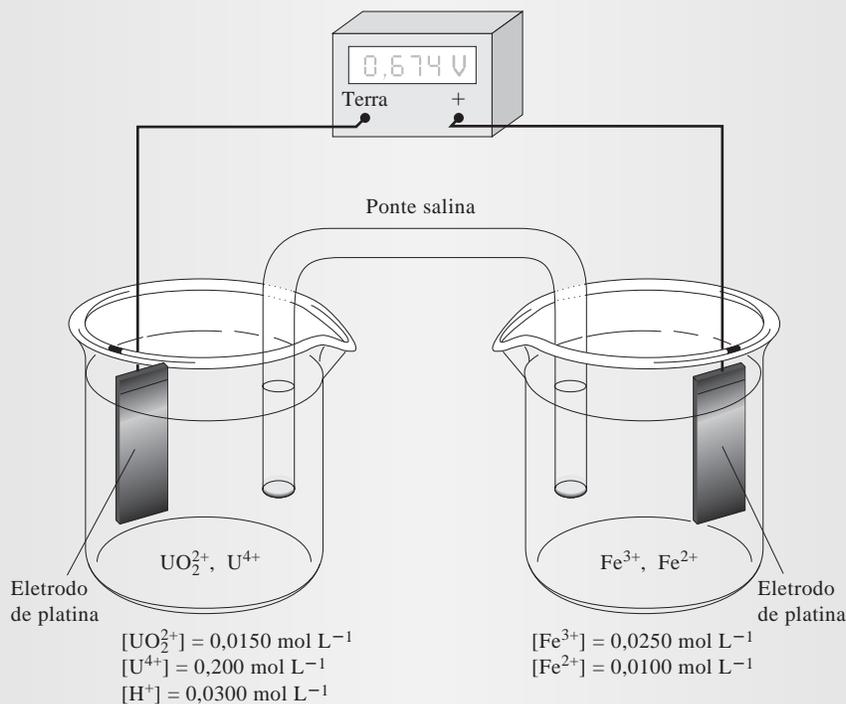


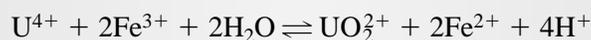
Figura 19-1 Célula do Exemplo 19-3.

(continua)

e

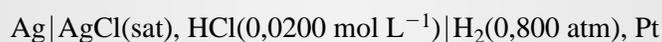
$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = 0,7946 - 0,2136 = 0,674 \text{ V}$$

O sinal positivo significa que a reação espontânea é a oxidação do  $\text{U}^{4+}$  do lado esquerdo e a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  do lado direito, ou



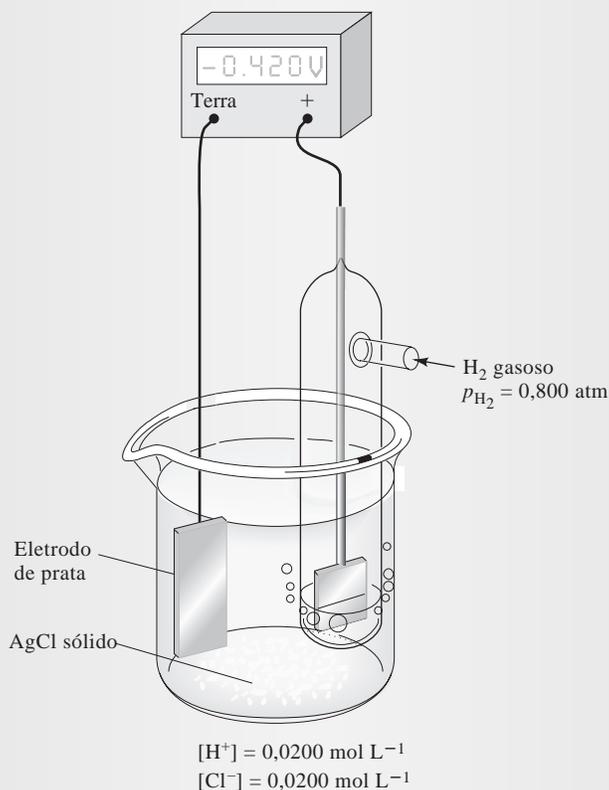
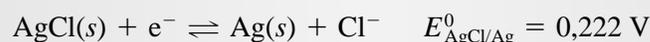
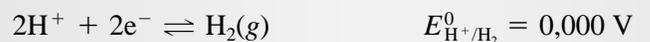
#### EXEMPLO 19-4

Calcule o potencial da célula para



Observe que essa célula não requer dois compartimentos (nem uma ponte salina) porque o  $\text{H}_2$  molecular tem uma baixa tendência de reagir diretamente com  $\text{Ag}^+$  presente em baixa concentração na solução eletrolítica. Este é um exemplo de uma **célula sem junção líquida** (Figura 19-2).

As duas semi-reações e seus correspondentes potenciais padrão de eletrodo são (ver Tabela 18-1)



**Figura 19-2** Célula sem junção líquida para o Exemplo 19-4.

Os dois potenciais de eletrodo são

$$E_{\text{direita}} = 0,000 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{0,800}{(0,0200)^3}$$

$$= -0,0977 \text{ V}$$

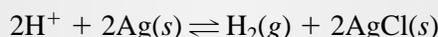
$$E_{\text{esquerda}} = 0,222 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,0592 \log 0,0200$$

$$= 0,3226 \text{ V}$$

Portanto, o potencial da célula é

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = -0,0977 - 0,3226 = -0,420 \text{ V}$$

O sinal negativo indica que a reação da célula em questão



não é espontânea. Para que essa reação ocorra, deveríamos aplicar uma voltagem externa e construir uma célula eletrolítica.

#### EXEMPLO 19-5

Calcule o potencial para a seguinte célula empregando (a) concentrações e (b) atividades:

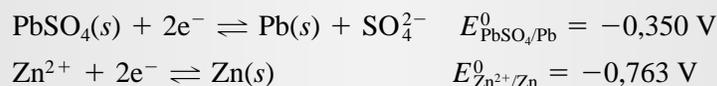


em que  $x = 5,00 \times 10^{-4}$ ;  $2,00 \times 10^{-3}$ ;  $1,00 \times 10^{-2}$  e  $5,00 \times 10^{-2}$ .

(a) Em uma solução neutra, forma-se pouco  $\text{HSO}_4^-$  e podemos considerar que

$$[\text{SO}_4^{2-}] = c_{\text{ZnSO}_4} = x = 5,00 \times 10^{-4} \text{ L}^{-1}$$

A semi-reação e os potenciais padrão de eletrodo são (ver Tabela 18-1)



O potencial do eletrodo de chumbo é

$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$= -0,350 - \frac{0,0592}{2} \log (5,00 \times 10^{-4}) = -0,252 \text{ V}$$

O potencial do eletrodo de zinco é

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$= -0,763 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{5,00 \times 10^{-4}} = -0,860 \text{ V}$$

(continua)

Portanto, o potencial da célula é

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,252 - (-0,860) = 0,608 \text{ V}$$

Os potenciais de célula para as outras concentrações podem ser obtidos da mesma forma. Seus valores são fornecidos na Tabela 19-1.

- (b) Para calcular os coeficientes de atividade para o  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , precisamos primeiramente determinar a força iônica da solução empregando a Equação 10-1:

$$\mu = \frac{1}{2} [5,00 \times 10^{-4} \times (2)^2 + 5,00 \times 10^{-4} \times (2)^2] = 2,00 \times 10^{-3}$$

Na Tabela 10-1 encontramos  $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,4$  nm e  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 0,4$  nm. Se substituirmos esses valores na Equação 10-5, temos

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,51 \times (2)^2 \sqrt{2,00 \times 10^{-3}}}{1 + 3,3 \times 0,4 \sqrt{2,00 \times 10^{-3}}} = 8,61 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,820$$

Repetindo os cálculos para  $\text{Zn}^{2+}$ , obtemos

$$\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0,825$$

A equação de Nernst para o eletrodo de chumbo agora é

$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}})(c_{\text{SO}_4^{2-}})$$

$$= -0,350 - \frac{0,0592}{2} \log (0,820 \times 5,00 \times 10^{-4}) = -0,250 \text{ V}$$

e para o eletrodo de zinco teremos

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{(\gamma_{\text{Zn}^{2+}})(c_{\text{Zn}^{2+}})}$$

$$= -0,763 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,825 \times 5,00 \times 10^{-4}} = -0,863 \text{ V}$$

Finalmente, encontramos o potencial da célula a partir de

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,250 - (-0,863) = 0,613 \text{ V}$$

Os valores para outras concentrações e para os potenciais determinados experimentalmente para as células são encontrados na Tabela 19-1.

A Tabela 19-1 mostra que os potenciais calculados sem os coeficientes de atividade exibem um erro significativo. Também torna-se claro, a partir dos dados da quinta coluna da tabela, que os potenciais calculados com as atividades concordam razoavelmente bem com os valores experimentais.

TABELA 19-1

O Efeito da Força Iônica Sobre o Potencial de Uma Célula Galvânica*				
Concentração de ZnSO <sub>4</sub> , mol L <sup>-1</sup>	Força Iônica, μ	E, V, Baseados em Concentrações	E, V, Baseados em Atividades	E, V, Valores Experimentais†
5,00 × 10 <sup>-4</sup>	2,00 × 10 <sup>-3</sup>	0,608	0,613	0,611
2,00 × 10 <sup>-3</sup>	8,00 × 10 <sup>-3</sup>	0,573	0,582	0,583
1,00 × 10 <sup>-2</sup>	4,00 × 10 <sup>-2</sup>	0,531	0,550	0,553
2,00 × 10 <sup>-2</sup>	8,00 × 10 <sup>-2</sup>	0,513	0,537	0,542
5,00 × 10 <sup>-2</sup>	2,00 × 10 <sup>-1</sup>	0,490	0,521	0,529

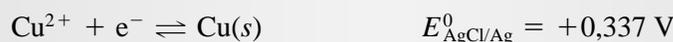
\*Célula descrita no Exemplo 19-5.

†Dados experimentais de I. A. Cowperthwaite e V. K. LaMer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, v. 53, p. 4333.

## EXEMPLO 19-6

Calcule o potencial requerido para iniciar a deposição de cobre a partir de uma solução que é 0,010 mol L<sup>-1</sup> em CuSO<sub>4</sub> e que contém H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suficiente para produzir um pH de 4,00.

A deposição de cobre ocorre, necessariamente, no cátodo. Dado que não existe uma espécie mais facilmente oxidável que a água no sistema, O<sub>2</sub> será liberado no ânodo. As duas semi-reações e seus correspondentes potenciais padrão de eletrodo são (Tabela 18-1)



O potencial de eletrodo para o eletrodo de cobre é

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,010} = +0,278 \text{ V}$$

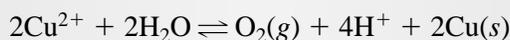
Se O<sub>2</sub> é liberado a uma pressão de 1,00 atm, o potencial do eletrodo para o eletrodo de oxigênio é

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= +1,229 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{1}{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4} \\ &= +1,229 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{1}{(1 \text{ atm})(1,00 \times 10^{-4})} = +0,992 \text{ V} \end{aligned}$$

e, portanto, o potencial da célula é

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +0,278 - 0,992 = -0,714 \text{ V}$$

O sinal negativo indica que a reação da célula



não é espontânea e que, para provocar a deposição do cobre, necessitamos aplicar um potencial no cátodo mais negativo que -0,714 V.

## DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE POTENCIAIS PADRÃO

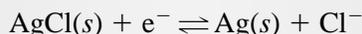
Embora seja fácil encontrar os potenciais padrão de eletrodo para centenas de semi-reações em compilações de dados eletroquímicos, é importante observar que nenhum desses potenciais, incluindo o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio, pode ser medido diretamente no laboratório. O eletrodo padrão de hidrogênio é um eletrodo hipotético, como em qualquer sistema de eletrodos no qual os reagentes e produtos estejam presentes com atividades ou pressões unitárias. Esses sistemas de eletrodos não podem ser preparados no laboratório porque não há meios de se preparar soluções contendo íons cujas atividades sejam exatamente iguais a 1. Em outras palavras, não há teoria disponível que permita o cálculo da concentração do soluto que precise ser dissolvida para produzir uma solução de atividade exatamente igual a unidade. Sob forças iônicas elevadas, a relação de Debye-Hückel (ver Seção 10B-2) e outras formas estendidas da equação cumprem um papel relativamente deficiente no cálculo dos coeficientes de atividade e não existe um método experimental independente para a determinação dos coeficientes de atividades em tais soluções. Portanto, por exemplo, é impossível calcular a concentração de HCl ou outros ácidos que produzirão uma solução na qual  $a_{\text{H}^+} = 1$  e é impossível determinar a atividade experimentalmente. Apesar dessa dificuldade, os dados coletados em soluções de baixa força iônica podem ser extrapolados para fornecer estimativas de potenciais padrão de eletrodo definidos teoricamente. O exemplo que segue mostra como esses potenciais de eletrodo hipotéticos podem ser determinados experimentalmente.

### EXEMPLO 19-7

D. A. MacInnes<sup>1</sup> observou que uma célula similar àquela mostrada na Figura 19-2 apresentava um potencial de 0,52053 V. A célula é descrita pela seguinte representação



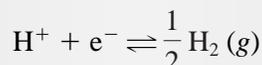
Calcule o potencial padrão de eletrodo para a semi-reação



Aqui, o potencial de eletrodo para o eletrodo da direita é

$$E_{\text{direita}} = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0592 \log (\gamma_{\text{Cl}^-})(c_{\text{HCl}})$$

em que  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  é o coeficiente de atividade do  $\text{Cl}^-$ . A segunda semi-reação da célula é



e

$$E_{\text{esquerda}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{(\gamma_{\text{H}^+})(c_{\text{HCl}})}$$

Então o potencial é a diferença entre os dois potenciais

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}} &= E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} \\ &= [E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0592 \log (\gamma_{\text{Cl}^-})(c_{\text{HCl}})] - \left[ E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,0592 \log \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{(\gamma_{\text{H}^+})(c_{\text{HCl}})} \right] \\ &= E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0592 \log (\gamma_{\text{Cl}^-})(c_{\text{HCl}}) - 0,000 - 0,0592 \log \frac{(\gamma_{\text{H}^+})(c_{\text{HCl}})}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \end{aligned}$$

<sup>1</sup> D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, p. 187. Nova York: Reinhold, 1939.

Observe que invertemos os termos na segunda relação logarítmica. Agora combinamos os dois termos logarítmicos para obter

$$E_{\text{célula}} = 0,52053 = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0592 \log \frac{(\gamma_{\text{H}^+})(\gamma_{\text{Cl}^-})(c_{\text{HCl}}^2)}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Os coeficientes de atividade para o  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  podem ser calculados a partir da Equação 10-5 utilizando  $3,215 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para a força iônica  $\mu$ . Esses valores são 0,945 e 0,939, respectivamente. Se substituirmos esses valores e os dados experimentais na equação prévia e a rearranjarmos, obteremos

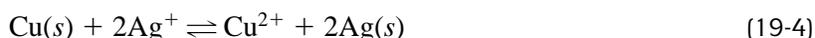
$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}}^0 &= 0,52053 + 0,0592 \log \frac{(0,945)(0,939)(3,215 \times 10^{-3})^2}{1,00^{1/2}} \\ &= 0,2223 \approx 0,222 \text{ V} \end{aligned}$$

A média para essa e outras medidas similares sob outras concentrações é 0,222 V.

## 19C

## CÁLCULOS DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO REDOX

Considere novamente o equilíbrio que é estabelecido quando um pedaço de cobre é imerso em uma solução contendo nitrato de prata diluído:



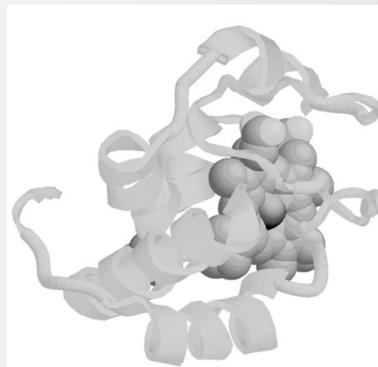
## DESTAQUE 19-1

## Sistemas Redox Biológicos

Existem inúmeros sistemas redox de importância biológica e bioquímica. Os citocromos são excelentes exemplos desses sistemas. Os citocromos são ferro-heme proteínas nas quais um anel porfirina está coordenado via átomos de nitrogênio a um átomo de ferro. Eles sofrem reações redox envolvendo um elétron e sua função fisiológica é facilitar o transporte de elétrons. Na cadeia respiratória, os citocromos estão intimamente envolvidos na formação da água a partir do  $\text{H}_2$ . Os nucleotídeos contendo piridinas reduzidas liberam hidrogênio para flavonóides. As proteínas flavorreduzidas são reoxidadas pelo  $\text{Fe}^{3+}$  para formar os citocromos b ou c. O resultado é a formação de  $\text{H}^+$  e o transporte de elétrons. A cadeia é completada quando a enzima citocromo oxidase transfere elétrons para o oxigênio. O íon óxido resultante ( $\text{O}^{2-}$ ) é instável e seqüestra imediatamente dois íons  $\text{H}^+$  para produzir  $\text{H}_2\text{O}$ . O esquema está ilustrado na Figura 19D-1.

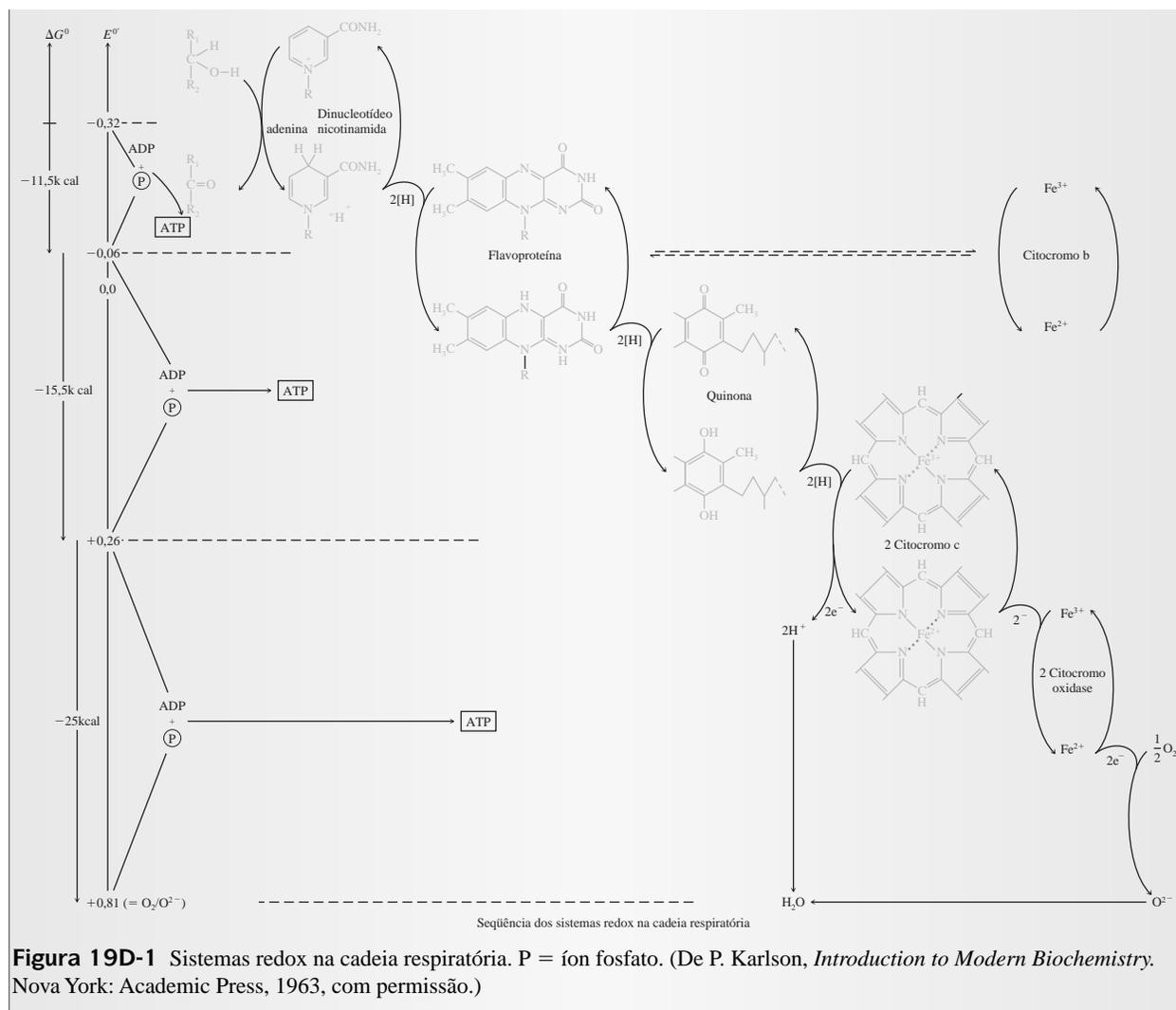
A maioria dos sistemas redox biológicos é dependente do pH. Tornou-se uma prática padrão compilar potenciais de eletrodo desses sistemas a pH 7,0 para se realizar as comparações do poder de oxidação ou de redução. Os valores compilados são, tipicamente, potenciais formais a pH 7,0 e algumas vezes são representados por  $E_7^0$ .

Outros sistemas redox de importância na bioquímica incluem o sistema NADH/NAD, as flavinas, o sistema piruvato/lactato, o sistema oxalato/maleato e o sistema quinona/hidroquinona.



Modelo molecular do citocromo c.

(continua)

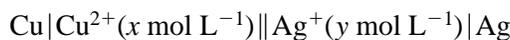


► Por simplicidade, em muitos textos e na literatura eletroquímica, o potencial do eletrodo da direita exposto no Exemplo 19-1 é simbolizado como  $E_{Ag}$  e aquele do eletrodo da esquerda como  $E_{Cu}$ . Uma forma completamente clara de descrever o par redox que determina o potencial desses eletrodos consiste em representar como  $E_{Ag^+/Ag}$  e  $E_{Cu^{2+}/Cu}$ . Ao longo deste texto, uma descrição menos ambígua é empregada, exceto para alguns pares de metais simples como  $Ag^+/Ag$  e  $Cu^{2+}/Cu$ , quando o par redox é facilmente identificado a partir do contexto ou do esquema da célula.

A constante de equilíbrio para essa reação é

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad (19-5)$$

Como descrevemos no Exemplo 19-1, essa reação pode ser desenvolvida na célula galvânica



Um esquema de uma célula similar a esta é mostrado na Figura 18-1a. Seu potencial de célula a qualquer instante é dado pela Equação 19-1:

$$E_{célula} = E_{direita} - E_{esquerda} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

À medida que a reação prossegue, a concentração de íons  $Cu(II)$  aumenta e a concentração de íons  $Ag(I)$  diminui. Essas alterações tornam o potencial do eletrodo de cobre mais positivo e o do eletrodo de prata menos positivo. Assim como mostrado na Figura 18-6, o efeito líquido dessas variações é uma diminuição do potencial da célula, uma vez que ela se descarrega. Em última

instância, as concentrações de Cu(II) e Ag(I) mantêm seus valores de equilíbrio, como determinado pela Equação 19-5 e a corrente pára de fluir. Sob essas condições, *o potencial da célula torna-se zero*. Portanto, *no equilíbrio químico*, podemos escrever que

$$E_{\text{célula}} = 0 = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cu}}$$

ou

$$E_{\text{direita}} = E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}} = E_{\text{Cu}} \quad (19-6)$$

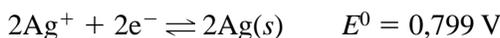
Podemos generalizar a Equação 19-6 afirmando que, *no equilíbrio, os potenciais de eletrodo para todas as semi-reações em um sistema de oxidação-redução são iguais*. Essa generalização se aplica a despeito do número de semi-reações presente no sistema porque as interações entre todas elas precisam ocorrer até que os potenciais de eletrodo sejam idênticos. Por exemplo, se temos quatro sistemas redox em uma solução, as interações entre todos os quatro ocorrem até que os potenciais de todos os quatro pares redox sejam iguais.

◀ Lembre-se de que *quando os sistemas redox estão no equilíbrio, os potenciais de eletrodo de todos os pares redox que estão presentes no sistema são idênticos*. Geralmente, isso se aplica quer as reações ocorram diretamente em solução ou indiretamente em uma célula galvânica.

Retornando à reação exibida na Equação 19-4, substituindo os dois potenciais de eletrodo da Equação 19-6 na equação de Nernst, obtém-se

$$E_{\text{Ag}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (19-7)$$

Observe que a equação de Nernst é aplicada à semi-reação da prata da forma como aparece na equação balanceada (ver Equação 19-4):



Rearranjando a Equação 19-7, temos

$$E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}}^0 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Se invertermos a razão no segundo termo logarítmico, precisamos inverter o sinal do termo. Isso fornece

$$E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}}^0 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

Finalmente, combinando os termos logarítmicos e rearranjando, temos

$$\frac{2(E_{\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}}^0)}{0,0592} = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \log K_{\text{eq}} \quad (19-8)$$

Os termos da Equação 19-8 relacionados à concentração representam as *concentrações no equilíbrio*; o quociente  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2$  no termo logaritmo é, portanto, *a constante de equilíbrio para a reação*. Observe que o termo entre parênteses na Equação 19-8 é o potencial padrão de célula  $E_{\text{célula}}^0$ , que em geral é dado por

$$E_{\text{célula}}^0 = E_{\text{direita}}^0 - E_{\text{esquerda}}^0$$

Também podemos obter a Equação 19-8 a partir da variação da energia livre da reação, como mostrado na Equação 18-7. O rearranjo dessa equação gera

$$\ln K_{\text{eq}} = - \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{nFE_{\text{célula}}^0}{RT} \quad (19-9)$$

A 25 °C, após a conversão para logaritmo na base 10, podemos escrever

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{nE_{\text{cel}}^0}{0,0592} = \frac{n(E_{\text{direita}}^0 - E_{\text{esquerda}}^0)}{0,0592}$$

Para a reação dada na Equação 19-4, a substituição de  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$  por  $E_{\text{direita}}^0$  e  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$  por  $E_{\text{esquerda}}^0$  gera a Equação 19-8.

### EXEMPLO 19-8

► Ao realizar cálculos como os do Exemplo 19-8, siga a regra de arredondamento para antilogs dada na página 125.

Calcule a constante de equilíbrio para a reação apresentada na Equação 19-4, a 25 °C.

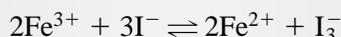
A substituição dos valores numéricos na Equação 19-8 gera

$$\log K_{\text{eq}} = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2(0,799 - 0,337)}{0,0592} = 15,61$$

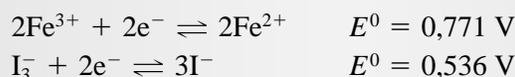
$$K_{\text{eq}} = \text{antilog } 15,61 = 4,1 \times 10^{15}$$

### EXEMPLO 19-9

Calcule a constante de equilíbrio para a reação



No Apêndice 5 encontramos



Multiplicamos a primeira semi-reação por 2, assim o número de mols de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  será o mesmo da equação geral balanceada. Escrevemos a equação de Nernst para  $\text{Fe}^{3+}$  baseada na semi-reação para a transferência de dois elétrons. Isto é,

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

e

$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]}$$

No equilíbrio, os potenciais dos eletrodos são iguais e

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]}$$

Essa reação pode ser rearranjada para

$$\begin{aligned} \frac{2(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0)}{0,0592} &= \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} - \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]} \\ &= \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} + \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} \\ &= \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} \end{aligned}$$

Observe que alteramos o sinal do segundo termo logarítmico pela inversão da fração. Posteriores rearranjos fornecem

$$\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} = \frac{2(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0)}{0,0592}$$

Lembre-se, contudo, de que aqui as concentrações referem-se a *concentrações no equilíbrio*, e

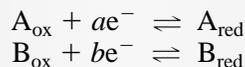
$$\begin{aligned} \log K_{\text{eq}} &= \frac{2(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0)}{0,0592} = \frac{2(0,771 - 0,536)}{0,0592} = 7,94 \\ K_{\text{eq}} &= \text{antilog } 7,94 = 8,7 \times 10^7 \end{aligned}$$

Arredondamos o resultado para ter dois algarismos significativos, uma vez que o  $\log K_{\text{eq}}$  contém apenas dois algarismos (os dois à direita da vírgula).

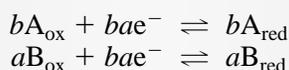
### DESTAQUE 19-2

Uma Expressão Geral para os Cálculos de Constantes de Equilíbrio a partir de Potenciais Padrão

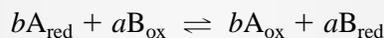
Para desenvolver uma relação geral para calcular as constantes de equilíbrio a partir de dados de potencial padrão, considere a reação na qual a espécie  $A_{\text{red}}$  reage com a espécie  $B_{\text{ox}}$  para formar  $A_{\text{ox}}$  e  $B_{\text{red}}$ . As duas reações de eletrodo são



Obtemos uma equação balanceada para a reação desejada pela multiplicação da primeira equação por  $b$  e da segunda equação por  $a$  para obter



Então, subtraímos a primeira equação da segunda para obter uma equação balanceada para a reação redox



Quando esse sistema encontra-se no equilíbrio, os dois potenciais de eletrodo  $E_A$  e  $E_B$  são iguais; isto é,

$$E_A = E_B$$

(continua)

► Note que o produto  $ab$  é o número total de elétrons ganho na redução (e perdido na oxidação) representado pela reação redox balanceada. Portanto, se  $a = b$ , não é necessário multiplicar as semi-reações por  $a$  e  $b$ . Se  $a = b = n$ , a constante de equilíbrio é determinada a partir de

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{B}}^0 - E_{\text{A}}^0)}{0,0592}$$

Se substituirmos esses termos pelas suas respectivas equações de Nernst, descobrimos que *no equilíbrio*

$$E_{\text{A}}^0 - \frac{0,0592}{ab} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]^b}{[\text{A}_{\text{ox}}]^b} = E_{\text{B}}^0 - \frac{0,0592}{ab} \log \frac{[\text{B}_{\text{red}}]^a}{[\text{B}_{\text{ox}}]^a}$$

que pode ser rearranjada para

$$E_{\text{B}}^0 - E_{\text{A}}^0 = \frac{0,0592}{ab} \log \frac{[\text{A}_{\text{ox}}]^b [\text{B}_{\text{red}}]^a}{[\text{A}_{\text{red}}]^b [\text{B}_{\text{ox}}]^a} = \frac{0,0592}{ab} \log K_{\text{eq}}$$

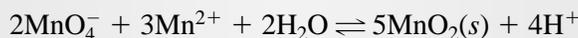
Finalmente, então,

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{ab(E_{\text{B}}^0 - E_{\text{A}}^0)}{0,0592} \quad (19-10)$$

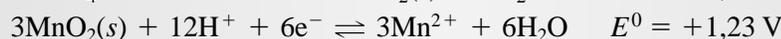
Note que muitas reações são mais complexas que aquelas mostradas aqui, envolvendo  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ou outras espécies.

### EXEMPLO 19-10

Calcule a constante de equilíbrio para a reação



No Apêndice 5, encontramos



Novamente, multiplicamos as duas equações para que o número de elétrons permaneça igual. Quando esse sistema atinge o equilíbrio

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$$

$$1,695 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^8} = 1,23 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^{12}}$$

Se invertermos o termo logarítmico da direita e rearranjarmos, obteremos

$$\frac{6(1,695 - 1,23)}{0,0592} = \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^8} + \log \frac{[\text{H}^+]^{12}}{[\text{Mn}^{2+}]^3}$$

Somando os termos logarítmicos, temos

$$\frac{6(1,695 - 1,23)}{0,0592} = \log \frac{[\text{H}^+]^{12}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Mn}^{2+}]^3 [\text{H}^+]^8}$$

$$47,1 = \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Mn}^{2+}]^3} = \log K_{\text{eq}}$$

$$K_{\text{eq}} = \text{antilog } 47,1 = 1 \times 10^{47}$$

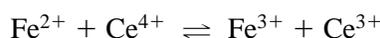
Note que o resultado final tem apenas um algarismo significativo.

## 19D CONSTRUÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO REDOX

Como a maioria dos indicadores redox responde a variações do potencial de eletrodo, geralmente o eixo vertical das curvas de titulação redox é o potencial do eletrodo, em vez da função logarítmica  $p$  que utilizamos para as curvas de titulação de formação de complexos e de neutralização. Vimos no Capítulo 18 que existe uma relação logarítmica entre o potencial do eletrodo e a concentração do analito ou do titulante; como resultado, as curvas de titulação redox são similares, na aparência, àsquelas de outros tipos de titulações nas quais uma função  $p$  é representada em gráficos como a ordenada.

### 19D-1 Potenciais de Eletrodo durante as Titulações Redox

Considere a titulação redox do ferro(II) com uma solução padrão de cério(IV). Essa reação é amplamente utilizada na determinação de ferro em vários tipos de amostras. A reação da titulação é



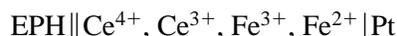
Essa reação é rápida e reversível, assim o sistema está em equilíbrio durante todo o curso da titulação. Conseqüentemente, os potenciais de eletrodo para as duas semi-reações são sempre idênticos (ver Equação 19-6); isto é,

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{sistema}}$$

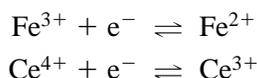
em que denominamos  $E_{\text{sistema}}$  como o **potencial do sistema**. Se um indicador redox tiver sido adicionado a essa solução, a razão entre as concentrações de suas formas oxidada e reduzida precisa estar ajustada, dessa forma o potencial de eletrodo para o indicador,  $E_{\text{In}}$ , também é igual ao potencial do sistema; portanto, empregando a Equação 19-6, podemos escrever

$$E_{\text{In}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{sistema}}$$

Podemos calcular o potencial de eletrodo de um sistema a partir dos dados de potencial padrão. Portanto, para a reação que está sendo considerada, a mistura de titulação é tratada como se fosse parte de uma célula hipotética



em que EPH simboliza o eletrodo padrão de hidrogênio. O potencial do eletrodo de platina, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é determinado pelas tendências do ferro(III) e do cério(IV) de aceitar elétrons – isto é, pelas tendências das seguintes semi-reações ocorrerem:



No equilíbrio, as razões entre as concentrações das formas oxidadas e reduzidas das duas espécies são tais que sua atração por elétrons (e, portanto, seus potenciais de eletrodo) é idêntica. Observe que essas razões entre as concentrações variam continuamente durante a titulação, bem como o  $E_{\text{sistema}}$ . Os pontos finais são determinados a partir das variações características no  $E_{\text{sistema}}$  que ocorrem durante a titulação.

Como  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{sistema}}$ , os dados para a curva de titulação podem ser obtidos pela aplicação da equação de Nernst *tanto* para a semi-reação do cério(IV) *quanto* para a semi-reação do ferro(III).

◀ Lembre-se de que, quando os sistemas redox estão em equilíbrio, os potenciais de eletrodo de todas as semi-reações são idênticos. Geralmente isso se aplica se as reações ocorrem diretamente em solução ou indiretamente em uma célula galvânica.

◀ A maioria dos pontos finais em titulações de oxidação-redução baseia-se em variações bruscas do  $E_{\text{sistema}}$  que ocorrem próximo ou no ponto de equivalência químico ou ponto estequiométrico.

► Antes do ponto de equivalência, os cálculos do  $E_{\text{sistema}}$  são mais fáceis de ser realizados empregando-se a equação de Nernst para o analito. Após o ponto de equivalência, é utilizada a equação de Nernst para o titulante.

Ocorre, entretanto, que uma ou outra será mais conveniente, dependendo do estágio da titulação. Antes do ponto de equivalência, as concentrações analíticas de Fe(II), Fe(III) e Ce(III) estão prontamente disponíveis a partir dos dados volumétricos e da estequiometria da reação, enquanto a baixa concentração de Ce(IV) só pode ser obtida através de cálculos baseados na constante de equilíbrio. Após o ponto de equivalência, prevalece uma situação diferente; aqui, podemos avaliar as concentrações de Ce(III), Ce(IV) e Fe(III) diretamente a partir de dados volumétricos, enquanto a concentração de Fe(II) é pequena e mais difícil de ser calculada. Então, nessa região, a equação de Nernst para o par cério torna-se mais conveniente de ser utilizada. No ponto de equivalência, existe outra situação; podemos avaliar as concentrações de Fe(III) e Ce(III) a partir da estequiometria, mas as concentrações de Fe(II) e Ce(IV) serão necessariamente muito baixas. Na próxima seção é apresentado um método para o cálculo do potencial no ponto de equivalência.

### Potenciais no Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, as concentrações de cério(IV) e ferro(II) são diminutas e não podem ser obtidas a partir da estequiometria da reação. Felizmente, os potenciais no ponto de equivalência podem ser facilmente obtidos sabendo-se que duas espécies reagentes e dois produtos têm razões de concentrações conhecidas nesse ponto.

No ponto de equivalência da titulação do ferro(II) com cério(IV), o potencial do sistema é dado por

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

e

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

A soma dessas duas expressões gera

► O quociente das concentrações na Equação 19-11 não é a razão usual entre as concentrações de produtos e reagentes que aparece na expressão da constante de equilíbrio.

$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]} \quad (19-11)$$

A definição de ponto de equivalência requer que

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

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

A substituição dessas igualdades na Equação 19-11 resulta que o quociente entre as concentrações torna-se a unidade e o termo logarítmico torna-se zero:

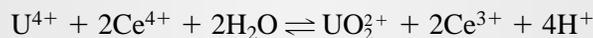
$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0}{2} \quad (19-12)$$

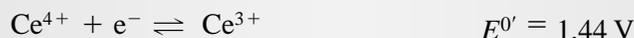
O Exemplo 19-11 ilustra como o potencial no ponto de equivalência pode ser obtido para reações mais complexas.

## EXEMPLO 19-11

Obtenha uma expressão para o potencial no ponto de equivalência na titulação de  $U^{4+}$   $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  com  $Ce^{4+}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Considere que ambas as soluções estão em um meio de  $H_2SO_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .



No Apêndice 5, encontramos



Aqui utilizamos o potencial formal para o  $Ce^{4+}$  em  $H_2SO_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Procedendo como no cálculo do ponto de equivalência para cério(IV)-ferro(II), escrevemos

$$E_{\text{eq}} = E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

◀ Lembre-se de que utilizamos a notação “linha” para indicar os potenciais formais. Portanto, o potencial formal para  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  em meio  $H_2SO_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é simbolizado por  $E^{0'}$ .

Para combinar os termos logarítmicos, precisamos multiplicar a primeira equação por 2 para ter

$$2E_{\text{eq}} = 2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

A soma dessa equação com a anterior leva a

$$3E_{\text{eq}} = 2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'} - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

Mas, no ponto de equivalência

$$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$$

e

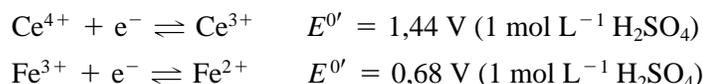
$$[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}]/2$$

A substituição dessas equações gera, após rearranjo,

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}} &= \frac{2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'}}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{2[Ce^{4+}][Ce^{3+}]}{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}][H^+]^4} \\ &= \frac{2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'}}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4} \end{aligned}$$

## 19D-2 A Curva de Titulação

Considere a titulação de 50,00 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  0,0500 mol  $\text{L}^{-1}$  com  $\text{Ce}^{4+}$  0,1000 mol  $\text{L}^{-1}$  em um meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  constante durante toda a titulação. Os dados de potenciais formais para ambos os processos das meias-células estão disponíveis no Apêndice 4 e são empregados nesses cálculos. Isto é,

*Potencial Inicial*

A solução não contém espécies de cério antes de adicionarmos o titulante. É provável que exista uma quantidade pequena, porém desconhecida, de  $\text{Fe}^{3+}$  presente em virtude da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  provocada pelo ar. Em todo caso, não temos informações suficientes para calcular um potencial inicial.

*Potencial após a Adição de 5,00 de Cério(IV)*

► Lembre que a equação para essa reação é



Quando o oxidante é adicionado,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são formados e a solução contém concentrações apreciáveis e facilmente calculáveis de três dos participantes; aquela do quarto participante,  $\text{Ce}^{4+}$ , é infinitamente pequena. Portanto, é mais conveniente empregar as concentrações das duas espécies de ferro para calcular o potencial de eletrodo do sistema.

A concentração de  $\text{Fe(III)}$  no equilíbrio é igual à sua concentração analítica menos a concentração no equilíbrio do  $\text{Ce(IV)}$  que não reagiu:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5,00 \times 0,1000}{50,00 + 5,00} - [\text{Ce}^{4+}] = \frac{0,500}{55,00} - [\text{Ce}^{4+}]$$

Similarmente, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  é dada pela sua concentração em mol por litro mais a concentração no equilíbrio de  $[\text{Ce}^{4+}]$  que não reagiu:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50,00 \times 0,0500 - 5,00 \times 0,1000}{55,00} + [\text{Ce}^{4+}] = \frac{2,00}{55,00} + [\text{Ce}^{4+}]$$

Geralmente as reações redox utilizadas na titulometria são suficientemente completas para que a concentração no equilíbrio de uma das espécies (nesse caso  $[\text{Ce}^{4+}]$ ) seja minúscula em relação a outra espécie presente em solução. Assim, as duas equações anteriores podem ser simplificadas para

► Estritamente falando, as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{Fe}^{3+}$  deveriam ser corrigidas em razão da concentração de  $\text{Ce}^{4+}$  que não reagiu. Essa correção deveria aumentar  $[\text{Fe}^{2+}]$  e diminuir  $[\text{Fe}^{3+}]$ . A quantidade de  $\text{Ce}^{4+}$  que não reagiu é geralmente tão pequena que podemos negligenciar a correção em ambos os casos.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,500}{55,00} \quad \text{e} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{2,00}{55,00}$$

A substituição do  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{Fe}^{3+}]$  na equação de Nernst gera

$$E_{\text{sistema}} = +0,68 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{2,00/55,00}{0,20/55,00} = 0,64 \text{ V}$$

Observe que os volumes no numerador e no denominador se cancelam, o que indica que o potencial é independente da diluição. Essa independência persiste até que a solução se torne tão diluída a ponto de as duas considerações feitas nos cálculos se tornarem inválidas.

Vale a pena enfatizar novamente que o emprego da equação de Nernst para o sistema  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  deveria gerar o mesmo valor para o  $E_{\text{sistema}}$ , mas para tanto seria necessário calcular  $[\text{Ce}^{4+}]$  por meio da constante de equilíbrio para a reação.

Os potenciais adicionais necessários para definir a curva de titulação até próximo do ponto de equivalência podem ser obtidos de maneira similar. Esses dados são fornecidos na Tabela 19-2. Você pode querer confirmar um ou dois desses valores.

TABELA 19-2

Potencial de Eletrodo Versus EPH em Titulações com $\text{Ce}^{4+}$ 0,100 mol L <sup>-1</sup>		
Volume de Reagente, mL	Potencial, V vs. EPH*	
	50,00 mL de $\text{Fe}^{2+}$ 0,0500 mol L <sup>-1</sup>	50,00 mL de $\text{U}^{4+}$ 0,02500 mol L <sup>-1</sup>
5,00	0,64	0,316
15,00	0,69	0,339
20,00	0,72	0,352
24,00	0,76	0,375
24,90	0,82	0,405
25,00	1,06	0,703
	← Ponto de Equivalência →	
25,10	1,30	1,30
26,00	1,36	1,36
30,00	1,40	1,40

\* A concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é tal que  $[\text{H}^+] = 1,0$  em ambas as titulações.

### Potencial no Ponto de Equivalência

A substituição dos dois potenciais formais na Equação 19-12 gera

$$E_{\text{eq}} = \frac{E'_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{2} = \frac{1,44 + 0,68}{2} = 1,06 \text{ V}$$

### Potencial Após a Adição de 25,10 mL de Cério(IV)

As concentrações molares de Ce(III), Ce(IV) e Fe(III) são facilmente calculadas neste ponto, mas a do Fe(II) não é. Portanto, os cálculos do  $E_{\text{sistema}}$  são mais convenientes se realizados a partir da semi-reação do cério. As concentrações das duas espécies de cério são

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25,00 \times 0,1000}{75,10} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2,500}{75,10}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{25,10 \times 0,1000 - 50,00 \times 0,0500}{75,10} + [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{0,010}{75,10}$$

Aqui, a concentração de ferro(II) é desprezível em relação às concentrações analíticas das duas espécies de cério. A substituição na equação de Nernst para o par das espécies de cério fornece

$$E = +1,44 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = +1,44 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{2,500/75,10}{0,010/75,10}$$

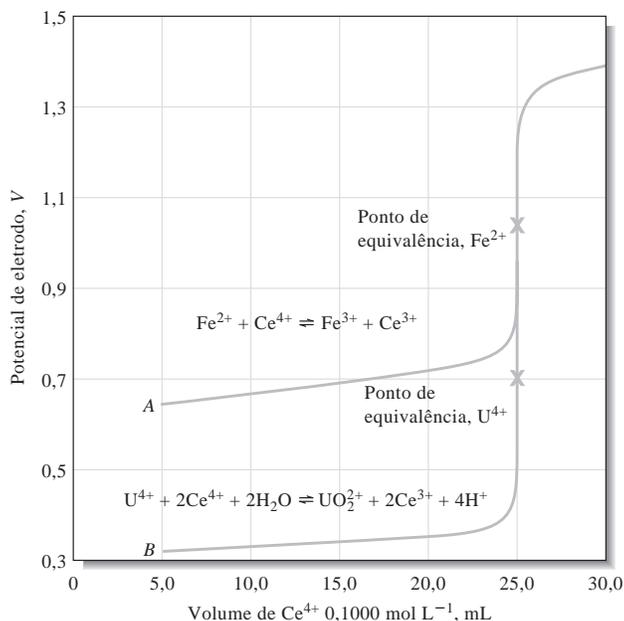
$$= +1,30 \text{ V}$$

◀ Em contraste com outras curvas de titulação que temos encontrado, as curvas de oxidação-redução são *independentes* da concentração do reagente, exceto para soluções muito diluídas.

Os potenciais após o ponto de equivalência mostrados na Tabela 19-2 foram determinados de maneira similar.

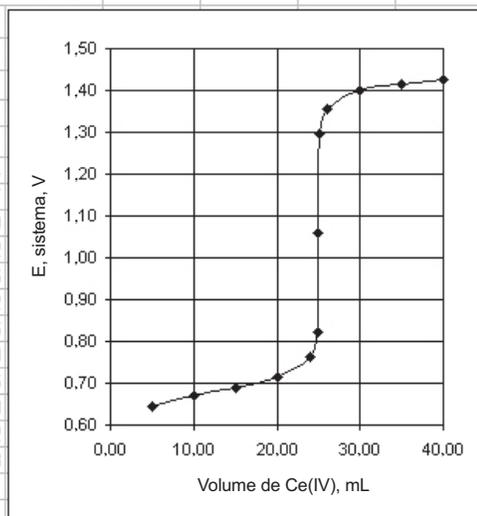
A curva de titulação do Fe(II) com Ce(IV) é semelhante à curva A da Figura 19-3. Esse gráfico é bastante parecido com as curvas obtidas nas titulações de neutralização, precipitação e formação de complexos, com o ponto de equivalência evidenciado por uma mudança brusca na função da ordenada. Uma titulação envolvendo ferro(II) 0,00500 mol L<sup>-1</sup> e Ce(IV) 0,01000 mol L<sup>-1</sup> gera uma curva que é idêntica àquela que obtivemos, uma vez que o potencial do sistema é independente da diluição. Uma planilha eletrônica empregada para calcular  $E_{\text{sistema}}$  em função do volume de Ce(IV) adicionado é apresentada na Figura 19-4.

◀ Por que é impossível calcular o potencial do sistema antes da adição do titulante?



**Figura 19-3** Curvas para a titulação empregando  $\text{Ce}^{4+}$   $0,01000 \text{ mol L}^{-1}$ . Curva A: Titulação de  $50,00 \text{ mL}$  de  $\text{Fe}^{2+}$   $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ . Curva B: Titulação de  $50,00 \text{ mL}$  de  $\text{U}^{4+}$   $0,02500 \text{ mol L}^{-1}$ .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Planilha para titulação $50,00 \text{ mL}$ de $\text{Fe}^{2+}$ $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{Ce}^{4+}$ $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$										
2	Conc. inicial $\text{Fe}^{2+}$ $\text{mol L}^{-1}$	0.0500	$E^{\circ}_{\text{Fe}}$ , V	0.68							
3	Vol. $\text{Fe}^{2+}$ mL	50.00	$E^{\circ}_{\text{Ce}}$ , V	1.44							
4	Conc. $\text{Ce}^{4+}$ $\text{mol L}^{-1}$	0.1000									
5											
6	Volume $\text{Ce}^{4+}$ , mL	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Ce}^{3+}]$	$[\text{Ce}^{4+}]$	$E_{\text{sistema}}$ , V					
7	5,00	0,009091	0,036364			0,64					
8	10,00	0,016667	0,025000			0,67					
9	15,00	0,023077	0,015385			0,69					
10	20,00	0,028571	0,007143			0,72					
11	24,00	0,032432	0,001351			0,76					
12	24,90	0,033244	0,000134			0,82					
13	25,00					1,06					
14	25,10			0,033289	0,000133	1,30					
15	26,00			0,032895	0,001316	1,36					
16	30,00			0,031250	0,006250	1,40					
17	35,00			0,029412	0,011765	1,42					
18	40,00			0,027778	0,016667	1,43					
19											
20	Documentação da Planilha										
21	Célula B7=A7*B\$4/(\$B\$3+A7)			Célula D14=\$B\$2*\$B\$3/(\$B\$3+A14)							
22	Célula C7=(\$B\$2*\$B\$3-\$B4*A)/(\$B\$3+A&)			Célula E14=(A14*\$B\$4-\$B\$2*\$B\$3)/(\$B\$3+A14)							
23	Célula F7=\$D\$2-0.0592*LOG10(C7/B7)			Célula F14=\$D\$3-0.0592*LOG10(D14/E14)							
24	Célula F13=(\$D\$2+\$D\$3)/2										



**Figura 19-4** Planilha eletrônica para a titulação de  $50,00 \text{ mL}$  de  $\text{Fe}^{2+}$   $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{Ce}^{4+}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Antes do ponto de equivalência, o potencial do sistema é calculado a partir das concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Após o ponto de equivalência, as concentrações de  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  são empregadas na equação de Nernst. Na célula B7 a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  é calculada a partir do número de milimols de  $\text{Ce}^{4+}$  adicionado, dividido pelo volume total da solução. A fórmula utilizada para o primeiro volume é apontada na célula de documentação A21. Na célula C7,  $[\text{Fe}^{2+}]$  é calculada como o número de milimols inicialmente presente, menos o número de milimols de  $\text{Fe}^{3+}$  formado, dividido pelo volume total da solução. A célula de documentação A22 fornece a fórmula para o volume de  $5,00 \text{ mL}$ . O potencial do sistema antes do ponto de equivalência é calculado nas células F7:F12 por meio do uso da equação de Nernst, representada para o primeiro volume pela fórmula mostrada na célula de documentação A23. Na célula F13, o potencial no ponto de equivalência é encontrado a partir da média dos dois potenciais formais, como pode ser visto na célula de documentação A24. Após o ponto de equivalência, a concentração de  $\text{Ce(III)}$  (célula D14) é encontrada a partir do número de milimols de  $\text{Fe}^{2+}$  inicialmente presente, dividido pelo volume total da solução, como mostrado para o volume de  $25,10 \text{ mL}$  pela fórmula da célula de documentação D21. A concentração de  $\text{Ce(IV)}$  (E14) é obtida do número de milimols de  $\text{Ce(IV)}$  adicionado, menos o número de milimols de  $\text{Fe}^{2+}$  inicialmente presente, dividido pelo volume total da solução, como indicado na célula de documentação D22. O potencial do sistema mostrado na célula F14 é obtido a partir da equação de Nernst como apresentado na célula de documentação D23. O gráfico mostra a curva de titulação resultante.

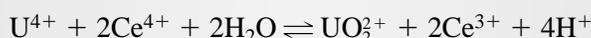
Os dados da terceira coluna da Tabela 19-4 são representados na forma da curva *B* na Figura 19-3, para permitir a comparação das duas titulações. As duas curvas são idênticas para os volumes maiores que 25,10 mL, porque as concentrações das espécies de cério são idênticas nessa região. Também é interessante observar que a curva para o ferro(II) é simétrica ao redor do ponto de equivalência, mas que a curva para o urânio(IV) não é. Em geral, curvas de titulações redox são simétricas quando o analito e o titulante reagem em uma razão molar 1:1.

◀ As curvas de titulação são simétricas quando os reagentes se combinam em uma razão 1:1. Caso contrário, elas são assimétricas.

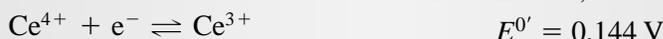
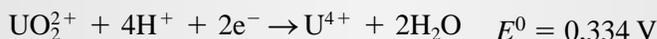
### EXEMPLO 19-12

Calcule os dados e construa uma curva de titulação para a reação de 50,00 mL de  $U^{4+}$   $0,02500 \text{ mol L}^{-1}$  com  $Ce^{4+}$   $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução é  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em  $H_2SO_4$  durante toda a titulação. (Para efeito de simplificação, considere que  $[H^+]$  para essa solução também é de cerca de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .)

A reação analítica é



e, no Apêndice 5, encontramos



Após a Adição de 5,0 mL de  $Ce^{4+}$ , o Potencial é

$$\begin{aligned} \text{quantidade original de } U^{4+} &= 50,00 \text{ mL } U^{4+} \times 0,02500 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}} \\ &= 1,250 \text{ mmol } U^{4+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{quantidade de } Ce^{4+} \text{ adicionada} &= 5,00 \text{ mL } Ce^{4+} \times 0,1000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}} \\ &= 0,5000 \text{ mmol } Ce^{4+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{quantidade de } U^{4+} \text{ remanescente} &= 1,250 \text{ mmol } U^{4+} - 0,2500 \text{ mmol } UO_2^{2+} \\ &\times \frac{1 \text{ mmol } U^{4+}}{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}} \\ &= 1,000 \text{ mmol } U^{4+} \end{aligned}$$

$$\text{volume total da solução} = (50,00 + 5,00) \text{ mL} = 55,00 \text{ mL}$$

$$\text{concentração de } U^{4+} \text{ remanescente} = \frac{1,000 \text{ mmol } U^{4+}}{55,00 \text{ mL}}$$

$$\begin{aligned} \text{concentração de } UO_2^{2+} \text{ formada} &= \frac{0,5000 \text{ mmol } Ce^{4+} \times \frac{1 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{2 \text{ mmol } Ce^{4+}}}{55,00 \text{ mL}} \\ &= \frac{0,2500 \text{ mmol } UO_2^{2+}}{55,00 \text{ mL}} \end{aligned}$$

Aplicando-se a equação de Nernst para o  $UO_2^{2+}$ , obtemos

$$\begin{aligned} E &= 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4} \\ &= 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}](1,00)^4} \end{aligned}$$

(continua)

A substituição das concentrações das duas espécies de urânio gera

$$E = 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1,000 \text{ mmol U}^{4+}/55,00 \text{ mL}}{0,2500 \text{ mmol UO}_2^{2+}/55,00 \text{ mL}}$$

$$= 0,316 \text{ V}$$

Outros dados anteriores ao ponto de equivalência, calculados da mesma forma, são fornecidos na terceira coluna da Tabela 19-2.

#### Potencial no Ponto de Equivalência

Seguindo o procedimento mostrado no Exemplo 19-11, obtemos

$$E_{\text{eq}} = \frac{(2E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0)}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

As substituições na equação fornece

$$E_{\text{eq}} = \frac{2 \times 0,334 + 1,44}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{(1,00)^4}$$

$$= \frac{2 \times 0,334 + 1,44}{3} = 0,703 \text{ V}$$

#### Potencial após a Adição de 25,10 mL de Ce<sup>4+</sup>

volume total da solução = 75,10 mL

$$\text{quantidade original de U}^{4+} = 50,00 \text{ mL U}^{4+} \times 0,02500 \frac{\text{mmol U}^{4+}}{\text{mL U}^{4+}}$$

$$= 1,250 \text{ mmol U}^{4+}$$

$$\text{quantidade de Ce}^{4+} \text{ adicionada} = 25,10 \text{ mL Ce}^{4+} \times 0,1000 \frac{\text{mmol Ce}^{4+}}{\text{mL Ce}^{4+}}$$

$$= 2,510 \text{ mmol Ce}^{4+}$$

$$\text{concentração de Ce}^{3+} \text{ formada} = \frac{1,250 \text{ mmol U}^{4+} \times \frac{2 \text{ mmol Ce}^{3+}}{\text{mmol U}^{4+}}}{75,10 \text{ mL}}$$

$$\text{concentração de Ce}^{4+} \text{ remanescente} = \frac{2,510 \text{ mmol Ce}^{4+} - 2,500 \text{ mmol Ce}^{3+} \times \frac{1 \text{ mmol Ce}^{4+}}{\text{mmol Ce}^{3+}}}{75,10 \text{ mL}}$$

A substituição na expressão do potencial formal gera

$$E = 1,44 - 0,0592 \log \frac{2,500/75,10}{0,010/75,10} = 1,30 \text{ V}$$

A Tabela 19-2 contém outros dados de pontos posteriores ao ponto de equivalência obtidos de maneira similar.

**DESTAQUE 19-3****Estratégia da Equação-Mestre Inversa Para as Curvas de Titulação Redox****Valores  $\alpha$  para Espécies Redox**

Os coeficientes  $\alpha$  que utilizamos para os equilíbrios ácido-base e de complexação também são úteis em equilíbrios redox. Para calcular os valores  $\alpha$  para sistemas redox, precisamos resolver a equação de Nernst para a razão entre as concentrações das espécies reduzidas e espécies oxidadas. Empregamos uma abordagem similar àquela de Levie.<sup>2</sup> Uma vez que

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[R]}{[O]}$$

podemos escrever

$$\frac{[R]}{[O]} = 10^{-\frac{nF(E-E^0)}{2,303RT}} = 10^{-nf(E-E^0)}$$

em que, a 25 °C,

$$f = \frac{F}{2,303RT} = \frac{1}{0,0592}$$

Agora podemos encontrar as frações  $\alpha$  de [R] + [O] total, como segue:

$$\alpha_R = \frac{[R]}{[R] + [O]} = \frac{[R]/[O]}{[R]/[O] + 1} = \frac{10^{-nf(E-E^0)}}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Como um exercício, você pode mostrar que

$$\alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E^0-E)} + 1}$$

e que

$$\alpha_O = 1 - \alpha_R = \frac{1}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$

Além disso, você pode rearranjar as equações da forma que segue:

$$\alpha_R = \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}} \quad \alpha_O = \frac{10^{-nfE^0}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

Expressamos os valores  $\alpha$  dessa forma para que eles estejam de uma maneira similar àqueles para ácidos fracos monoprotônicos (apresentados no Capítulo 14).

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} \quad \alpha_1 = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

ou, alternativamente,

$$\alpha_0 = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}} \quad \alpha_1 = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}}$$

<sup>2</sup> R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, v. 323, p. 347-355.

Observe as formas muito similares dos valores  $\alpha$  para as espécies redox e para os ácidos fracos mono-próticos. O termo  $10^{-nfE}$  na expressão redox é análogo a  $10^{-pH}$  no caso ácido-base e o termo  $10^{-nfE^0}$  é análogo a  $10^{-pK_a}$ . Essas analogias deverão se tornar mais aparentes quando representamos por gráficos  $\alpha_O$  e  $\alpha_R$  versus  $E$  da mesma forma que para  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$  versus pH. É importante reconhecer que obtemos essas expressões relativamente simples para os valores alfa redox apenas para aquelas semi-reações redox que apresentam estequiometria 1:1. Para outras estequiometrias, as quais não iremos considerar aqui, as expressões tornam-se consideravelmente mais complexas. Para os casos simples, essas equações nos fornecem uma maneira elegante de visualizar a química redox e para calcular os dados para as curvas de titulação. Se tivermos os dados de potenciais formais em um meio com força iônica constante, podemos empregar os valores de  $E^{0'}$  no lugar dos valores de  $E^0$  nas expressões de  $\alpha$ .

Agora, vamos examinar graficamente a dependência dos valores  $\alpha$  no potencial  $E$ . Vamos determinar essa dependência para ambos os pares  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  e  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ , em que os potenciais formais são conhecidos. Para esses dois pares, as expressões de  $\alpha$  são dadas por

$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Fe}^{0'}}} \quad \alpha_{Fe^{3+}} = \frac{10^{-fE_{Fe}^{0'}}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Fe}^{0'}}$$

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Ce}^{0'}}} \quad \alpha_{Ce^{4+}} = \frac{10^{-fE_{Ce}^{0'}}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Ce}^{0'}}$$

Note que a *única* diferença nas expressões para os dois conjuntos de valores  $\alpha$  são os dois potenciais formais diferentes,  $E_{Fe}^{0'} = 0,68$  V e  $E_{Ce}^{0'} = 1,44$  V em meio de  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ . O efeito dessa diferença será aparente nos gráficos de  $\alpha$ . Dado que  $n = 1$  para ambos os pares, ele não aparece nessas equações para  $\alpha$ .

O gráfico dos valores  $\alpha$  é mostrado na Figura 19D-2. Podemos calcular os valores  $\alpha$  a cada 0,05 V de 0,50 V até 1,75 V. As formas dos gráficos de  $\alpha$  são idênticas àsquelas dos sistemas ácido-base (tratados nos Capítulos 14 e 15), como você poderia esperar a partir das formas análogas das expressões.

Vale a pena mencionar que normalmente consideramos o cálculo do potencial de um eletrodo para um sistema redox em termos da concentração, em vez do oposto. Assim como o pH é a variável independente em nossos cálculos de  $\alpha$  para os sistemas ácido-base, o potencial é a variável independente em cálculos redox. É muito mais fácil calcular  $\alpha$  para uma série de potenciais que resolver as expressões para os potenciais, fornecendo vários valores de  $\alpha$ .

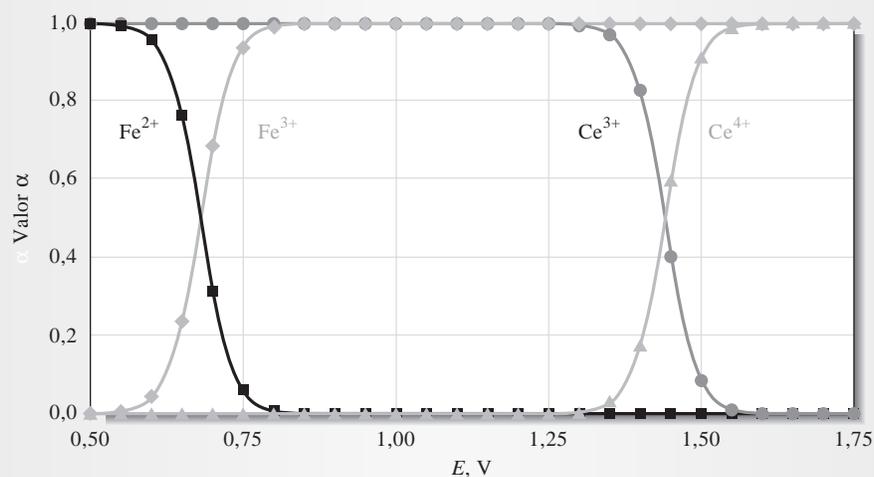


Figura 19D-2 Gráfico  $\alpha$  para o sistema  $Fe^{2+}/Ce^{4+}$ .

### Estratégia da Equação-Mestre Inversa

Em todos os pontos durante a titulação, as concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  são iguais, a partir da estequiometria. Ou

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

A partir dos valores  $\alpha$  e das concentrações e volumes dos reagentes, podemos escrever

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} \frac{V_{\text{Fe}} c_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} = \alpha_{\text{Ce}^{3+}} \frac{V_{\text{Ce}} c_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}}$$

em que  $V_{\text{Fe}}$  e  $c_{\text{Fe}}$  são o volume e a concentração inicial, respectivamente, de  $\text{Fe}^{2+}$  presente e  $V_{\text{Ce}}$  e  $c_{\text{Ce}}$  são o volume e a concentração, respectivamente, do titulante. Multiplicando-se ambos os lados da equação por  $V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}$  e dividindo ambos os lados por  $V_{\text{Fe}} c_{\text{Fe}} \alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ , encontramos

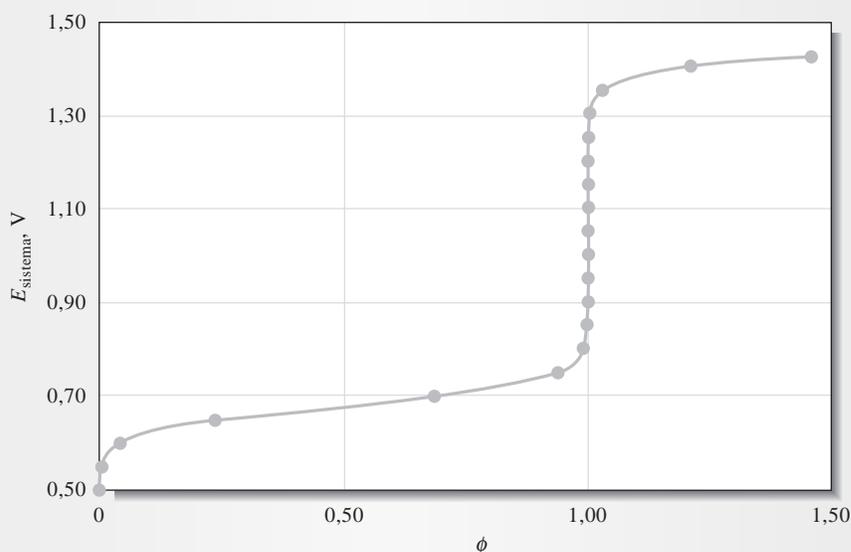
$$\phi = \frac{V_{\text{Ce}} c_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} c_{\text{Fe}}} = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Ce}^{3+}}}$$

na qual  $\phi$  é a extensão da titulação (fração titulada). Então substituímos as expressões previamente derivadas para os valores  $\alpha$  e obtemos

$$\phi = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Ce}^{3+}}} = \frac{1 + 10^{-f(E_{\text{Ce}}^{\circ} - E)}}{1 + 10^{-f(E - E_{\text{Fe}}^{\circ})}}$$

em que agora  $E$  é o potencial do sistema. Então substituímos os valores de  $E$  em incrementos de 0,5 V de 0,5 a 1,40 V nessa equação para calcular  $\phi$  e representamos por gráficos os dados resultantes, como mostrado na Figura 19D-3. Um ponto adicional a 1,42 V foi colocado, dado que 1,45 V forneceu um valor  $\phi$  maior que 2. Compare esse gráfico com a Figura 19-4, a qual pode ser gerada empregando-se a estratégia estequiométrica tradicional.

Nesse ponto, devemos mencionar que algumas expressões para as titulações redox são mais complexas que aquelas apresentadas aqui para uma situação simples 1:1. Se você estiver interessado em explorar a estratégia da equação-mestre para uma titulação redox dependente do pH ou para outras situações, consulte o artigo publicado por Levie.



**Figura 19D-3** Curva de titulação calculada empregando-se a estratégia da equação-mestre inversa. A extensão da titulação  $\phi$  é calculada para vários valores do potencial do sistema,  $E_{\text{sistema}}$ , mas o gráfico é construído como  $E_{\text{sistema}}$  vs.  $\phi$ .

### 19D-3 O Efeito de Variáveis em Curvas de Titulação Redox

Em capítulos anteriores, consideramos os efeitos da concentração de reagentes e da extensão da reação nas curvas de titulação. Aqui, descrevemos os efeitos dessas variáveis em curvas de titulação de oxidação-redução.

#### Concentração do Reagente

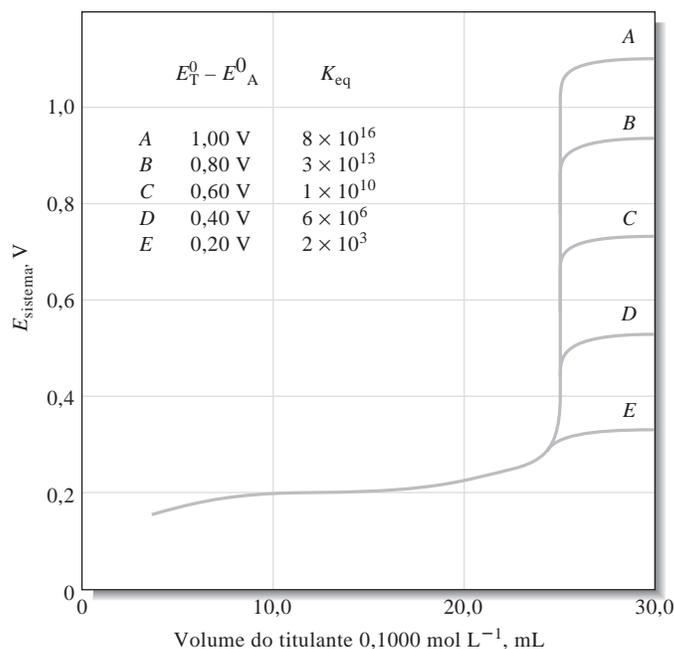
Como acabamos de ver, para uma titulação redox, geralmente o  $E_{\text{sistema}}$  é independente da diluição. Conseqüentemente, as curvas de titulação para as reações redox são em geral independentes das concentrações do analito e do reagente. Essa característica contrasta com o que é observado em outros tipos de curvas de titulação que temos tratado.

#### Extensão da Reação

A variação do potencial na região do ponto de equivalência de uma titulação redox torna-se maior à medida que a reação se torna mais completa. Esse efeito é demonstrado pelas duas curvas contidas na Figura 19-3. A constante de equilíbrio para a reação do cério(IV) com ferro(II) é  $7 \times 10^{12}$ , enquanto para U(IV) é  $2 \times 10^{37}$ . O efeito da extensão da reação é também demonstrado na Figura 19-5, que mostra as curvas para a titulação de um redutor hipotético, que tem um potencial padrão de 0,20 V, com vários oxidantes hipotéticos, com potenciais padrão variando de 0,40 a 1,20 V; as constantes de equilíbrio correspondentes situam-se na faixa de cerca de  $2 \times 10^3$  e  $8 \times 10^{16}$ . Claramente, a maior variação do potencial do sistema está associada à reação que é mais completa. Nesse aspecto, então, as curvas de titulação redox são similares àquelas envolvendo outros tipos de reações.

## 19E INDICADORES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

Dois tipos de indicadores químicos são empregados para se obter os pontos finais em titulações de oxidação-redução; indicadores redox gerais e indicadores específicos.



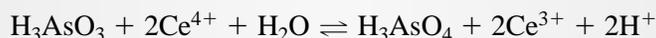
**Figura 19-5** O efeito do potencial de eletrodo do titulante na extensão da reação.

O potencial de eletrodo para o analito ( $E_A^0$ ) é 0,200 V; iniciando com a curva A, os potenciais de eletrodo para o titulante ( $E_T^0$ ) são 1,20; 1,00; 0,80; 0,60 e 0,40 V, respectivamente. Ambos, analito e titulante, sofrem uma variação de um elétron.

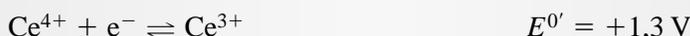
**DESTAQUE 19-4**

## Velocidades de Reações e Potenciais de Eletrodo

Os potenciais padrão revelam se uma reação processa-se suficientemente de forma que seja considerada completa para ser útil em um problema analítico particular, mas eles não fornecem informações sobre a rapidez com a qual o equilíbrio é atingido. Conseqüentemente, uma reação que parece ser extremamente favorável termodinamicamente pode ser totalmente inaceitável do ponto de vista cinético. A oxidação do arsênio(III) com cério(IV) em ácido sulfúrico diluído é um exemplo típico. A reação é



Os potenciais formais  $E^{0'}$  desses dois sistemas são

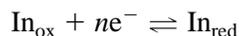


e uma constante de equilíbrio de cerca de  $10^{28}$  pode ser calculada a partir desses dados. Embora esse equilíbrio esteja bastante deslocado para a direita, a titulação do arsênio(III) com cério(IV) é impossível na ausência de um catalisador porque seriam necessárias várias horas para se atingir o equilíbrio. Felizmente, várias substâncias catalisam a reação e, portanto, tornam a titulação viável.

**19E-1 Indicadores Redox Gerais**

Os indicadores redox gerais são substâncias que mudam de cor quando são oxidadas ou reduzidas. Em contraste com os indicadores específicos, as mudanças de cor de indicadores redox verdadeiros são amplamente independentes da natureza química do analito e do titulante e dependem, ao contrário, de variações do potencial de eletrodo do sistema que ocorrem durante a titulação.

A semi-reação responsável pela mudança de cor de um indicador redox geral pode ser escrita como



◀ As mudanças de cor de indicadores redox gerais ou verdadeiros dependem unicamente do potencial do sistema.

Se a reação do indicador é reversível, podemos escrever

$$E = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \quad (19-13)$$

Tipicamente, uma mudança de cor da forma oxidada para a cor da forma reduzida requer uma variação de cerca de 100 na razão das concentrações dos reagentes; isto é, uma mudança de cor é observada quando

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq \frac{1}{10}$$

se altera para

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \geq 10$$

A variação do potencial requerida para produzir uma mudança total na cor de um indicador geral típico pode ser encontrada substituindo-se esses dois valores na Equação 19-13, que fornece

$$E = E_{\text{In}}^0 \pm \frac{0,0592}{n}$$

► Os prótons estão envolvidos na redução de muitos indicadores. Portanto, a variação do potencial sobre a qual ocorre uma mudança de cor (o *potencial de transição*) é geralmente dependente do pH.

Essa equação mostra que um indicador geral típico exibe uma mudança de cor detectável quando um titulante fizer com que o potencial do sistema varie de  $E_{\text{In}}^0 + 0,0592/n$  para  $E_{\text{In}}^0 - 0,0592/n$ , ou de cerca de  $(0,118/n)$  V. Para muitos indicadores,  $n = 2$ , portanto uma variação de 0,059 V é suficiente.

A Tabela 19-3 lista os potenciais de transição para vários indicadores redox. Observe que estão disponíveis indicadores que funcionam em qualquer faixa de potencial até +1,25 V. As estruturas de alguns indicadores listados na tabela, e suas reações, são consideradas nos parágrafos que seguem.

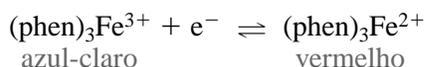
### Complexos de Ferro(II) e Ortofenantrolina

Uma classe de compostos orgânicos conhecida como 1,10-fenantrolinas, ou ortofenantrolinas, forma complexos estáveis com íons ferro(II) e alguns outros íons. O composto original tem um par de átomos de nitrogênio localizado em posições tais que cada um pode formar uma ligação covalente com o íon ferro(II).

Três moléculas de ortofenantrolina combinam-se com cada íon ferro para formar um complexo com a estrutura mostrada na margem.

Esse complexo, que algumas vezes é chamado “ferroína”, é convenientemente formulado como  $(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}$ .

O ferro complexado na ferroína sofre uma reação reversível de oxidação-redução que pode ser escrita como



O composto 1,10-fenantrolina é excelente agente complexante perante o ferro(II).

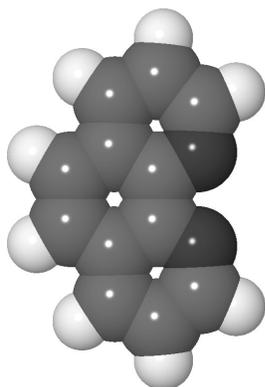
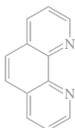


TABELA 19-3 \*

Indicadores de Oxidação-Redução Selecionados\*

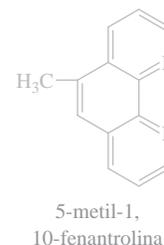
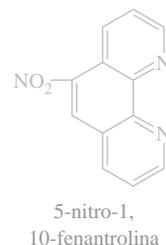
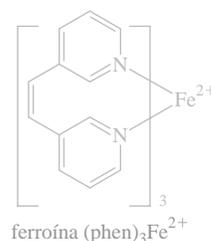
Indicador	Cor		Potencial de Transição, V	Condições
	Oxidado	Reduzido		
Complexo ferro(II) 5-nitro-1,10-fenantrolina	Azul-claro	Vermelho-violeta	+1,25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>
ácido 2,3'-difetilamina dicarboxílico	Azul-violeta	Incolor	+1,12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7-10 mol L <sup>-1</sup>
Complexo ferro(II) 1,10-fenantrolina	Azul-claro	Vermelho	+1,11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>
Complexo ferro(II) 5-metil 1,10-fenantrolina	Azul-claro	Vermelho	+1,02	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>
Erioglaucina A	Azul-vermelho	Amarelo-verde	+0,98	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>
Ácido sulfônico difetilamina	Vermelho-violeta	Incolor	+0,85	Ácido diluído
Difetilamina	Violeta	Incolor	+0,76	Ácido diluído
<i>p</i> -Etoxicrisoidina	Amarelo	Vermelho	+0,76	Ácido diluído
Azul de metileno	Azul	Incolor	+0,53	Ácido 1 mol L <sup>-1</sup>
Índigo tetrassulfonato	Azul	Incolor	+0,36	Ácido 1 mol L <sup>-1</sup>
Fenosafiranina	Vermelho	Incolor	+0,28	Ácido 1 mol L <sup>-1</sup>

\*Dados de I. M. Kolthoff e V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2. ed., v. 1, p. 140. Nova York: Interscience, 1942.

Na prática, a cor da forma oxidada é tão clara que é difícil de ser detectada e a mudança de cor associada com a redução é, portanto, do incolor para o vermelho. Em virtude da diferença na intensidade da cor, o ponto final geralmente é detectado quando apenas cerca de 10% do indicador está na forma do ferro(II). Assim sendo, o potencial de transição é aproximadamente +1,11 V em ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>.

De todos os indicadores redox, a ferroína é aquela que mais se aproxima da substância ideal. Ela reage rápida e reversivelmente, sua mudança de cor é pronunciada, e suas soluções são estáveis e facilmente preparadas. Em contraste com muitos indicadores, a forma oxidada da ferroína é bastante inerte ante agentes oxidantes fortes. A ferroína se decompõe sob temperaturas superiores a 60 °C.

Inúmeras fenantrolinas substituídas têm sido investigadas quanto a suas propriedades como indicadores e algumas comprovaram ser tão úteis quanto o composto original. Entre elas, vale salientar os derivados 5-nitro e 5-metil, com potenciais de transição de +1,25 V e 1,02 V, respectivamente.



### Soluções de Amido-Iodo

O amido, que forma um complexo azul com o íon triiodeto, é um indicador específico amplamente utilizado em reações redox envolvendo o iodo como agente oxidante ou o iodeto como redutor. Uma solução de amido contendo um pouco do íon triiodeto ou iodeto também pode funcionar como um indicador redox verdadeiro.

Na presença de um excesso de agente oxidante, a razão das concentrações de iodo e iodeto é elevada, fornecendo uma cor azul para a solução. Com o excesso de redutor, por outro lado, o íon iodeto predomina e a cor azul se faz ausente. Assim sendo, o sistema indicador muda de incolor para azul na titulação de muitos agentes redutores com vários oxidantes. Essa mudança de coloração é independente da composição química dos reagentes, dependendo somente do potencial do sistema no ponto de equivalência.

### A Escolha do Indicador Redox

A Figura 19-5 demonstra que todos os indicadores contidos na Tabela 19-3, exceto pelo primeiro e pelo último, poderiam ser utilizados com o titulante *A*. Em contraste, com o titulante *D*, apenas o índigo tetrassulfonato poderia ser empregado. A variação do potencial com o titulante *E* é muito pequena para ser satisfatoriamente detectada por um indicador.

## 19E-2 Indicadores Específicos

Talvez o indicador específico mais bem conhecido seja o amido, que forma um complexo azul-escuro com o íon triiodeto. Esse complexo sinaliza o ponto final em titulações nas quais o iodo é produzido ou consumido.

Outro indicador específico é o tiocianato de potássio, que pode ser utilizado, por exemplo, na titulação de ferro(III) com soluções de sulfato de titânio(III). O ponto final envolve o desaparecimento da cor vermelha do complexo ferro(III)-tiocianato como um resultado da elevada diminuição na concentração de ferro(III) no ponto de equivalência.

## 19F PONTOS FINAIS POTENCIOMÉTRICOS

Podemos observar os pontos finais para muitas titulações redox fazendo que a solução contendo o analito seja parte da célula

eletrodo de referência||solução do analito|Pt

Medindo-se o potencial dessa célula durante a titulação, podem ser gerados os dados para curvas análogas às aquelas mostradas na Figura 19-3 e 19-5. Os pontos finais podem ser facilmente estimados a partir dessas curvas. Consideraremos os pontos finais potenciométricos em detalhes no Capítulo 21.

## EXERCÍCIOS NA WEB

WWW WWW WWW WWW  
WWW WWW WWW WWW WWW  
WWW WWW WWW WWW WWW

A Comissão para Química Eletroanalítica, uma subdivisão da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), fornece uma orientação autorizada sobre a nomenclatura, terminologias, símbolos, unidades e procedimentos utilizados na química eletroanalítica. Empregue o seu navegador da Web para conectar-se a <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, selecione *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 19* e clique no *link* para o *site* da web da *Commission for Electroanalytical Chemistry* (Comissão para Química Eletroanalítica). Então, clique no *link* para projetos, escolha um dos relatórios publicados e observe o arquivo PDF do Adobe Acrobat que contém o relatório. Escreva um resumo do relatório e descreva o seu objetivo.

## QUESTÕES E PROBLEMAS

- \*19-1. Defina brevemente o potencial de eletrodo de um sistema que contém dois ou mais pares redox.
- 19-2. Para uma reação de oxidação-redução, diferencie brevemente entre:  
(a) equilíbrio e equivalência.  
(b) um indicador redox verdadeiro e um indicador específico.
- 19-3. O que a condição de equilíbrio em uma reação de oxidação-redução apresenta como característica específica?
- \*19-4. Como uma curva de titulação redox é gerada através do uso de potenciais padrão de eletrodo para as espécies do analito e do titulante volumétrico?
- 19-5. Como o cálculo do potencial de eletrodo do sistema no ponto de equivalência se difere daquele de qualquer outro ponto da titulação redox?
- \*19-6. Sob quais circunstâncias uma curva de titulação redox é assimétrica ao redor do ponto de equivalência?
- 19-7. Calcule os potenciais das seguintes células. Indique se a reação se processará espontaneamente na direção considerada (oxidação à esquerda, redução à direita) ou se uma fonte de voltagem externa é necessária para forçar a reação a ocorrer.
- (a)  $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0,1393 \text{ mol L}^{-1})||\text{Cd}^{2+}(0,0511 \text{ mol L}^{-1})|\text{Cd}$
- (b)  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0364 \text{ mol L}^{-1})||\text{Ti}^{3+}(9,06 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})|\text{Ti}^{2+}(0,0620 \text{ mol L}^{-1})|\text{Pt}$
- (c)  $\text{Pt}, \text{H}_2(765 \text{ torr})|\text{HCl}(1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})||\text{Ni}^{2+}(0,0214 \text{ mol L}^{-1})|\text{Ni}$
- (d)  $\text{Pb}|\text{PbI}_2(\text{sat}), \text{I}^{-}(0,0120 \text{ mol L}^{-1})||\text{Hg}^{2+}(4,59 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})||\text{Hg}$
- (e)  $\text{Pt}, \text{H}_2(1,00 \text{ atm})|\text{NH}_3(0,438 \text{ mol L}^{-1}), \text{NH}_4^{+}(0,379 \text{ mol L}^{-1})||\text{EPH}$
- (f)  $\text{Pt}|\text{TiO}^{2+}(0,0790 \text{ mol L}^{-1}), \text{Ti}^{3+}(0,00918 \text{ mol L}^{-1}), \text{H}^{+}(1,47 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})||\text{VO}^{2+}(0,1340 \text{ mol L}^{-1}), \text{V}^{3+}(0,0784 \text{ mol L}^{-1}), \text{H}^{+}(0,0538 \text{ mol L}^{-1})|\text{Pt}$
- \*19-8. Calcule os potenciais das seguintes células. Se a célula estiver em curto-circuito, indique a direção da reação espontânea da célula.
- (a)  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0955 \text{ mol L}^{-1})||\text{Co}^{2+}(6,78 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})|\text{Co}$
- (b)  $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}(0,1310 \text{ mol L}^{-1}), \text{Fe}^{2+}(0,0681 \text{ mol L}^{-1})||\text{Hg}^{2+}(0,0671 \text{ mol L}^{-1})|\text{Hg}$

- (c)  $\text{Ag}|\text{Ag}^+(0,1544 \text{ mol L}^{-1})|\text{H}^+(0,0794 \text{ mol L}^{-1})|\text{O}_2(1,12 \text{ atm}), \text{Pt}$   
 (d)  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,0601 \text{ mol L}^{-1})||\text{H}^+(0,1350 \text{ mol L}^{-1}), \text{AgI}(\text{sat})|\text{Ag}$   
 (e)  $\text{EPH}||\text{HCOOH}(0,1302 \text{ mol L}^{-1}), \text{HCOO}^-(0,0764 \text{ mol L}^{-1})|\text{H}_2(1,00 \text{ atm}), \text{Pt}$   
 (f)  $\text{Pt}|\text{UO}_2^{2+}(7,93 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}), \text{U}^{4+}(6,37 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}), \text{H}^+(1,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})||\text{Fe}^{3+}(0,003876 \text{ mol L}^{-1}), \text{Fe}^{2+}(0,1134 \text{ mol L}^{-1})|\text{Pt}$

**19-9.** Calcule o potencial das seguintes meias-células que estão conectadas por uma ponte salina:

- \*(a) uma célula galvânica que consiste em um eletrodo de chumbo imerso em  $\text{Pb}^{2+} 0,0848 \text{ mol L}^{-1}$  à esquerda e um eletrodo de zinco em contato com  $\text{Zn}^{2+} 0,1364 \text{ mol L}^{-1}$  à direita.  
 (b) uma célula galvânica com dois eletrodos de platina, o da esquerda imerso em uma solução de  $\text{Fe}^{3+} 0,0301 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{2+} 0,0760 \text{ mol L}^{-1}$ , e o da direita em uma solução de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} 0,00309 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 0,1564 \text{ mol L}^{-1}$ .  
 \*(c) uma célula galvânica que consiste em um eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda e um eletrodo de platina imerso em uma solução de  $\text{TiO}^{2+} 1,46 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Ti}^{3+} 0,02723 \text{ mol L}^{-1}$  e tamponada em pH 3,00 à direita.

**19-10.** Empregue a notação simplificada (página 473) para descrever as células do Problema 19-9. Cada célula é composta de uma ponte salina para prover o contato elétrico entre as soluções nos seus dois compartimentos.

**19-11.** Gere as expressões das constantes de equilíbrio para as seguintes reações. Calcule os valores numéricos para  $K_{\text{eq}}$ .

- \*(a)  $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{3+}$   
 (b)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Cr}^{3+}$   
 \*(c)  $2\text{V}(\text{OH})_4^+ + \text{U}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 (d)  $\text{Ti}^{3+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ti}^+ + 2\text{Fe}^{3+}$   
 \*(e)  $2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$  (1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>)  
 (f)  $2\text{V}(\text{OH})_4^+ + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{VO}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$   
 \*(g)  $\text{VO}^{2+} + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$   
 (h)  $\text{TiO}^{2+} + \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

**19-12.** Calcule os potenciais de eletrodo do sistema no ponto de equivalência para cada reação do Problema 19-11. Empregue  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  onde um valor para  $[\text{H}^+]$  for necessário.

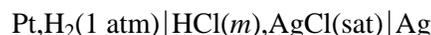
**19-13.** Se você tiver soluções  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  e a primeira espécie mencionada for o titulante, qual será a concentração de cada reagente e produto no ponto de equivalência da titulação no Problema 19-11? Considere que não há variação de  $[\text{H}^+]$  durante a titulação.

\***19-14.** A partir da Tabela 19-3, selecione um indicador que seja adequado para cada titulação do Problema 19-11. Escreva NENHUM se não houver um indicador adequado na Tabela 19-3.

**19-15.** Utilize uma planilha eletrônica e construa as curvas para as seguintes titulações. Calcule os potenciais após a adição de 10,00; 25,00; 49,00; 49,90; 50,00; 50,10; 51,00 e 60,00 mL do reagente. Onde necessário, considere que  $[\text{H}^+] = 1,00$  durante toda a titulação.

- \*(a) 50,00 mL de  $\text{V}^{2+} 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{Sn}^{4+} 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ .  
 (b) 50,00 mL de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{Cr}^{2+} 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ .  
 \*(c) 50,00 mL de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{Ti}^{3+} 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ .  
 (d) 50,00 mL de  $\text{Fe}^{3+} 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{Sn}^{2+} 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ .  
 \*(e) 50,00 mL de  $\text{U}^{4+} 0,05000 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{MnO}_4^- 0,02000 \text{ mol L}^{-1}$ .

**19-16. Problema Desafiador.** Como parte de um estudo da medida da constante de dissociação do ácido acético, Harned e Ehlers<sup>3</sup> precisavam medir  $E^0$  para a seguinte célula.



- (a) Escreva uma expressão para o potencial da célula.  
 (b) Mostre que a expressão pode ser escrita como

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{Cl}^-}$$

em que  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  e  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  são os coeficientes de atividade do íon hidrônio e do íon cloreto, respectivamente  $m_{\text{H}_3\text{O}^+}$  e  $m_{\text{Cl}^-}$  são as suas respectivas concentrações em mol kg<sup>-1</sup>.

- (c) Sob quais circunstâncias essa expressão é válida?  
 (d) Mostre que a expressão em (b) pode ser escrita como

$$E + 2k \log m = E^0 - 2k \log \gamma, \text{ em que } k = \ln 10RT/F. \text{ O que são } m \text{ e } \gamma?$$

(e) Uma versão consideravelmente mais simplificada da expressão de Debye-Hückel que é válida para soluções muito diluídas é  $\log \gamma = -0,5\sqrt{m} + cm$ , em

que  $c$  é uma constante. Mostre que a expressão para o potencial da célula apresentada em (d) pode ser escrita como  $E + 2k \log m - k\sqrt{m} = E^0 - 2kcm$ .

- (f) A expressão prévia é uma “lei limite” que se torna linear à medida que a concentração do eletrólito se aproxima de zero. A equação assume a forma  $y = ax + b$ , em que  $y = E + 2k \log m - k\sqrt{m}$ ,  $x = m$ , a inclinação  $a = -2kc$ , e o intercepto  $b = E^0$ . Harned e Ehlers mediram de forma muito exata o potencial da célula apresentada no início do problema, sem junção líquida, em função da concentração ( $\text{mol Kg}^{-1}$ ) de HCl e da temperatura e obtiveram os dados contidos na tabela das páginas 526. Por exemplo, eles mediram o potencial da célula a 25 °C em concentração de HCl de 0,01  $\text{mol kg}^{-1}$  e obtiveram um valor de 0,46419 volts. Construa um gráfico de  $E + 2k \log m - k\sqrt{m}$  versus  $m$  e observe que o gráfico é bastante linear em concentrações baixas. Extrapole a linha reta até o intercepto com o eixo  $y$  e estime um valor para  $E^0$ . Compare seu valor com o valor de Harned e Ehlers e explique qualquer diferença. Compare também o valor com aquele mostrado na Tabela 18-1. O modo mais simples de resolver esse exercício é colocar os dados em uma

planilha e empregar a função INTERCEPTÃO (`val_conhecidos_y:val_conhecidos_x`) para determinar o valor extrapolado para  $E^0$ . Utilize apenas os dados de 0,005 a 0,01  $\text{mol kg}^{-1}$  para encontrar o intercepto.

- (g) Se você utilizou uma planilha eletrônica para realizar a análise dos dados em (f), insira os dados para todas as temperaturas na planilha e determine os valores de  $E^0$  para todas as temperaturas entre 5 °C e 35 °C. Alternativamente, você pode baixar uma planilha do Excel contendo a tabela inteira de dados. Utilize 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* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 19*, encontre os *links* para o capítulo e clique no *link* para a planilha eletrônica para esse problema.
- (h) Existem dois tipos de erros tipográficos na tabela anterior que apareceram no artigo original publicado. Encontre os erros e corrija-os. Como você poderia justificar essas correções? Que critérios estatísticos você poderia aplicar para justificar sua ação? De acordo com seu julgamento, esses erros tinham sido detectados previamente? Explique sua resposta.

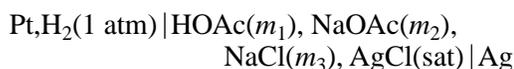
Medidas de Potencial da Célula Pt,H<sub>2</sub>(1 atm)|HCl(mol kg<sup>-1</sup>),AgCl(sat)|Ag sem Junção Líquida como uma Função da Concentração (em mol kg<sup>-1</sup>) e Temperatura (°C)

$m, \text{mol kg}^{-1}$	$E_T, \text{volts}$							
	$E_0$	$E_5$	$E_{10}$	$E_{15}$	$E_{20}$	$E_{25}$	$E_{30}$	$E_{35}$
0,005	0,48916	0,49138	0,49338	0,49521	0,44690	0,49844	0,49983	0,50109
0,006	0,48089	0,48295	0,48480	0,48647	0,48800	0,48940	0,49065	0,49176
0,007	0,4739	0,47584	0,47756	0,47910	0,48050	0,48178	0,48289	0,48389
0,008	0,46785	0,46968	0,47128	0,47270	0,47399	0,47518	0,47617	0,47704
0,009	0,46254	0,46426	0,46576	0,46708	0,46828	0,46937	0,47026	0,47103
0,01	0,4578	0,45943	0,46084	0,46207	0,46319	0,46419	0,46499	0,46565
0,02	0,42669	0,42776	0,42802	0,42925	0,42978	0,43022	0,43049	0,43058
0,03	0,40859	0,40931	0,40993	0,41021	0,41041	0,41056	0,41050	0,41028
0,04	0,39577	0,39624	0,39668	0,39673	0,39673	0,39666	0,39638	0,39595
0,05	0,38586	0,38616	0,38641	0,38631	0,38614	0,38589	0,38543	0,38484
0,06	0,37777	0,37793	0,37802	0,37780	0,37749	0,37709	0,37648	0,37578
0,07	0,37093	0,37098	0,37092	0,37061	0,37017	0,36965	0,36890	0,36808
0,08	0,36497	0,36495	0,36479	0,36438	0,36382	0,36320	0,36285	0,36143
0,09	0,35976	0,35963	0,35937	0,35888	0,35823	0,35751	0,35658	0,35556
0,1	0,35507	0,35487	0,33451	0,35394	0,35321	0,35240	0,35140	0,35031
$E^0$	0,23627	0,23386	0,23126	0,22847	0,22550	0,22239	0,21918	0,21591

<sup>3</sup> H. S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, v. 54 n. 4, p. 1350-1357.

- (i) Por que você acredita que esses pesquisadores utilizaram a concentração em mol kg<sup>-1</sup> em seu estudo em vez da concentração em mol L<sup>-1</sup>? Explique se o emprego da unidade de concentração importa nesse caso.

**19-17. Problema Desafiador.** Como vimos no Problema 19-16, como um experimento preliminar em seu trabalho para medir a constante de dissociação do ácido acético, Harned e Ehlers mediram  $E^0$  para a célula mostrada sem junção líquida. Para completar o estudo e determinar a constante de dissociação, esses pesquisadores também mediram o potencial da seguinte célula.



- (a) Mostre que o potencial dessa célula é dado por

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) (\gamma_{\text{Cl}^-}) m_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{Cl}^-}$$

em que  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  e  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  são os coeficientes de atividade do íon hidrônio e do íon cloreto, respectivamente, e  $m_{\text{H}_3\text{O}^+}$  e  $m_{\text{Cl}^-}$  são suas respectivas concentrações em mol kg<sup>-1</sup>.

- (b) A constante de dissociação para o ácido acético é dada por

$$K = \frac{(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+})(\gamma_{\text{OAc}^-}) m_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{OAc}^-}}{\gamma_{\text{HOAc}} m_{\text{HOAc}}}$$

em que  $\gamma_{\text{OAc}^-}$  e  $\gamma_{\text{HOAc}}$  são os coeficientes de atividade do íon acetato e do ácido acético, respectivamente e  $m_{\text{OAc}^-}$  e  $m_{\text{HOAc}}$  são suas respectivas concentrações em mol kg<sup>-1</sup>. Mostre que o potencial da célula da parte (a) é dado por

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HOAc}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{OAc}^-}} \\ = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+})(\gamma_{\text{Cl}^-})(\gamma_{\text{HOAc}})}{(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+})(\gamma_{\text{OAc}^-})} - \frac{RT}{F} \ln K$$

- (c) À medida que a força iônica da solução se aproxima de zero, o que acontece com o lado direito dessa equação?
- (d) Como resultado da resposta para a parte (c) podemos escrever o termo do lado direito da equação como  $-(RT/F) \ln K'$ . Mostre que

$$K' = \exp \left[ -\frac{(E - E^0)F}{RT} \ln \left( \frac{m_{\text{HOAc}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{OAc}^-}} \right) \right]$$

- (e) A força iônica da solução contida na célula sem junção líquida calculada por Harned e Ehlers é

$$\mu = m_2 + m_3 + m_{\text{H}^+}$$

Mostre que essa expressão está correta.

- (f) Esses pesquisadores prepararam soluções de várias concentrações analíticas de ácido acético, acetato de sódio e cloreto de sódio e mediram o potencial da célula apresentada no início desse problema. Os seus resultados são mostrados na tabela a seguir. Observe que a notação para concentração em mol kg<sup>-1</sup> neste ponto de nossa discussão do artigo de Harned e Ehlers tem sido em termos das variáveis  $m_x$ , em que  $x$  é a espécie de interesse. Esses símbolos representam concentrações analíticas em mol Kg<sup>-1</sup>, concentração das espécies, ou ambos? Explique. Note que os símbolos para concentração na tabela estão de acordo com a convenção que temos empregado ao longo deste livro, não com a notação empregada por Harned e Ehlers.

- (g) Calcule a força iônica de cada uma das soluções usando a expressão para o  $K_a$  do ácido acético para calcular  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OAc}^-]$  e  $[\text{HOAc}]$  com as aproximações usuais adequadas e um valor provisório de  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ . Empregue os potenciais contidos na tabela para 25 °C para calcular os valores para  $K'$  com a expressão contida na parte (d). Construa um gráfico de  $K'$  versus  $\mu$  e extrapole o gráfico para a diluição infinita ( $\mu = 0$ ) para encontrar um valor para  $K_a$  a 25 °C. Compare o valor extrapolado com o valor provisório utilizado para calcular  $\mu$ . Que efeito o valor provisório de  $K_a$  tem no valor extrapolado de  $K_a$ ? Você pode realizar estes cálculos facilmente usando uma planilha eletrônica.
- (h) Se você fez estes cálculos empregando uma planilha, determine a constante de dissociação do ácido acético em todas as outras temperaturas para as quais os dados estão disponíveis. Como o  $K_a$  varia com a temperatura? Em qual temperatura o valor de  $K_a$  é máximo?

**Medidas de Potencial da Célula  $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ atm}) | \text{HOAc}(c_{\text{HOAc}}), \text{NaOAc}(c_{\text{NaOAc}}), \text{NaCl}(c_{\text{NaCl}}), \text{AgCl}(\text{sat}) | \text{Ag}$  sem Junção Líquida como uma Função da Força Iônica (em  $\text{mol kg}^{-1}$ ) e da Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )**

$c_{\text{HOAc}}, \text{mol kg}^{-1}$	$c_{\text{NaOAc}}, \text{mol kg}^{-1}$	$c_{\text{NaCl}}, \text{mol kg}^{-1}$	$E_0$	$E_5$	$E_{10}$	$E_{15}$	$E_{20}$	$E_{25}$	$E_{30}$	$E_{35}$
0,004779	0,004599	0,004896	0,61995	0,62392	0,62789	0,63183	0,63580	0,63959	0,64335	0,64722
0,012035	0,011582	0,012326	0,59826	0,60183	0,60538	0,60890	0,61241	0,61583	0,61922	0,62264
0,021006	0,020216	0,021516	0,58528	0,58855	0,59186	0,59508	0,59840	0,60154	0,60470	0,60792
0,04922	0,04737	0,05042	0,56546	0,56833	0,57128	0,57413	0,57699	0,57977	0,58257	0,58529
0,08101	0,07796	0,08297	0,55388	0,55667	0,55928	0,56189	0,56456	0,56712	0,56964	0,57213
0,09056	0,08716	0,09276	0,55128	0,55397	0,55661	0,55912	0,56171	0,56423	0,56672	0,56917