



VOLUME 55

JOSIMAR RIBEIRO  
RAFAEL DE QUEIROZ FERREIRA



# Química analítica teórica

uma visão qualitativa e quantitativa



Esta obra foi selecionada para integrar a “Coleção Pesquisa Ufes”, a partir de Chamada Pública feita pela Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PRPPG) da Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes) aos programas de pós-graduação da universidade.

A seleção teve por base pareceres que consideraram critérios de inovação, relevância e impacto.

O financiamento da Coleção foi viabilizado por meio do Programa de Apoio à Pós-Graduação (Proap) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e de recursos do Tesouro Nacional.



**Universidade Federal  
do Espírito Santo**



**Editora Universitária – Edufes**

Filiada à Associação Brasileira  
das Editoras Universitárias (Abeu)

Av. Fernando Ferrari, 514  
Campus de Goiabeiras  
Vitória – ES · Brasil  
CEP 29075-910

+55 (27) 4009-7852  
edufes@ufes.br  
www.edufes.ufes.br

**Reitor**

Paulo Sergio de Paula Vargas

**Vice-reitor**

Roney Pignaton da Silva

**Pró-reitor de Pesquisa e Pós-Graduação**

Valdemar Lacerda Júnior

**Chefe de Gabinete**

Aureo Banhos dos Santos

**Diretor da Edufes**

Wilberth Salgueiro

**Conselho Editorial**

Ananias Francisco Dias Junior, Eliana Zandonade,  
Eneida Maria Souza Mendonça, Fabrícia Benda  
de Oliveira, Fátima Maria Silva, Gleice Pereira,  
Graziela Baptista Vidaurre, José André Lourenço,  
Marcelo Eduardo Vieira Segatto, Margarete Sacht  
Góes, Rogério Borges de Oliveira, Rosana Suemi  
Tokumaru, Sandra Soares Della Fonte

**Secretaria do Conselho Editorial**

Douglas Salomão

**Administrativo**

Josias Bravim, Washington Romão dos Santos

**Seção de Edição e Revisão de Textos**

Fernanda Scopel, George Vianna,  
Jussara Rodrigues, Roberta Estefânia Soares

**Seção de Design**

Ana Elisa Poubel, Juliana Braga,  
Samira Bolonha Gomes, Willi Piske Jr.

**Seção de Livraria e Comercialização**

Adriani Raimondi, Ana Paula de Souza Rubim,  
Dominique Piazzarollo, Marcos de Alarcão,  
Maria Augusta Postinghel



Este trabalho atende às determinações do Repositório Institucional do Sistema Integrado de Bibliotecas da Ufes e está licenciado sob a Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

Para ver uma cópia desta licença, visite <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.



**Diretor da Graúna Digital**

Thiago Moulin

**Supervisão**

Laura Bombonato

**Seção de edição e revisão de textos**

Carla Mello | Natália Mendes

Manuella Marquetti | José Ramos

**Seção de design**

Carla Mello | Bruno Ferreira Nascimento

**Projeto gráfico**

Edufes

**Diagramação e capa**

Bruno Ferreira Nascimento

**Revisão de texto**

MC&G Editorial

Fotografia da capa por

Nasa em

<https://unsplash.com/>.

Esta obra foi composta com a família tipográfica Crimson Text.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

R484q      Ribeiro, Josimar  
Química analítica teórica [recurso eletrônico] : Uma visão qualitativa e quantitativa / Josimar Ribeiro, Rafael de Queiroz Ferreira. - Dados eletrônicos. - Vitória, ES : EDUFES, 2023. 220 p. : il. ; 21 cm. - (Coleção Pesquisa Ufes ; 55)

Inclui bibliografia.

ISBN: 978-85-7772-532-8

Modo de acesso: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/774>

1. Química analítica qualitativa. 2. Química analítica quantitativa. 3. Equilíbrio químico. I. Ferreira, Rafael de Queiroz. II. Título. III. Série.

CDU:543

Elaborado por Ana Paula de Souza Rubim – CRB-6 ES-000998/O

**JOSIMAR RIBEIRO**  
**RAFAEL DE QUEIROZ FERREIRA**

# **Química analítica teórica**

Uma visão qualitativa e quantitativa

 **EDUFES**

Vitória, 2023

# *Prefácio*

O livro *Química Analítica Teórica: Uma visão qualitativa e quantitativa* foi elaborado de forma clara e abrangente para auxiliar todos os estudantes de graduação, em especial os alunos do curso de química. Por se tratar de um livro texto, os conteúdos foram divididos em diferentes capítulos para que o aluno tenha maior facilidade em compreender os conceitos e abstrair o máximo de informação possível, levando sempre em consideração não a transmissão de conteúdo e sim, a construção do conhecimento. É preciso salientar aqui, que o livro, apesar de estar dividido em alguns segmentos, o mesmo não ocorre com as informações, pois elas estão direcionadas de forma não linear, favorecendo uma melhor interpretação dos fenômenos e processos. Desta forma, o livro aborda os temas de química analítica numa esfera ampla, buscando uma interdisciplinaridade dos assuntos e exemplos do cotidiano.

O texto utilizado neste livro traz uma abordagem moderna, ciente e consistente para a interpretação dos fenômenos que ocorrem durante as reações químicas, para a solução de problemas da química analítica, para a análise de dados experimentais, etc. e assim, favorecendo o educando no processo da construção do conhecimento. O livro trata, em especial, dos tópicos que são desenvolvidos no curso experimental de química analítica, iniciando no Capítulo 1, com uma

breve história da química analítica e também com uma síntese dos principais termos e conceitos envolvidos nos experimentos. Já o Capítulo 2 dá uma visão geral dos aspectos estatísticos que envolvem as análises químicas e como tratar de forma apropriada os resultados obtidos durante uma análise quantitativa. Além disso, tópicos fundamentais em química analítica qualitativa tais como: equilíbrio químico, solução tampão; solubilidade; força iônica são abordados nos primeiros capítulos do livro. Posteriormente tópicos em química analítica quantitativa são discutidos nos demais capítulos, tais como: análise gravimétrica; volumetria de neutralização; volumetria de precipitação; volumetria de oxirredução e volumetria de complexação. Enfim, os estudantes terão a oportunidade de verificar e acompanhar o seu desenvolvimento por meio das várias atividades que são introduzidas no decorrer dos capítulos. Ao final de cada capítulo o aluno pode fortalecer ainda mais o conhecimento adquirido durante a leitura do texto, fazendo os exercícios propostos.

# Sumário

## Capítulo 1

<b>Princípios de química analítica</b> .....	12
1.1 Uma breve história da química analítica .....	12
1.2 Introdução à análise qualitativa .....	17
1.3 Conceitos fundamentais .....	19
1.4 Construindo e fixando o conhecimento .....	24

## Capítulo 2

<b>Tratamento de dados analíticos</b> .....	27
2.1 Algarismos significativos .....	28
2.2 Erros experimentais.....	31
2.3 Construindo e fixando o conhecimento.....	36

## Capítulo 3

<b>Introduzindo o conceito de equilíbrio</b> .....	37
3.1 A constante de equilíbrio químico .....	37
3.2 O eletrólito água .....	42
3.3 Ácidos e bases fracas .....	45
3.4 Ácido e bases polipróticos .....	48
3.5 Relação entre $K_a$ e $K_b$ .....	49
3.6 Hidrólise de sais .....	50
3.7 Construindo e fixando o conhecimento .....	52

## Capítulo 4

<b>Soluções-tampão</b> .....	54
4.1 Introdução.....	54
4.2 Construindo e fixando o conhecimento .....	60

## Capítulo 5

<b>Solubilidade e produto de solubilidade</b> .....	62
5.1 Solubilidade .....	62



5.2 Produto de solubilidade .....	64
5.3 Efeito do íon comum .....	66
5.4 Construindo e fixando o conhecimento .....	67

## Capítulo 6

<b>Força iônica e propriedades de precipitados .....</b>	<b>69</b>
6.1 Calculando a força iônica .....	69
6.2 Propriedades de precipitados .....	71
6.3 Formação do precipitado: nucleação e crescimento.....	72
6.4 Construindo e fixando o conhecimento .....	79

## Capítulo 7

<b>Tratamento sistemático do equilíbrio .....</b>	<b>81</b>
7.1 Resolução de problemas de múltiplos equilíbrios .....	81
7.2 Procedimento para calcular a solubilidade pelo método sistemático ...	88
7.3 Construindo e fixando o conhecimento .....	97

## Capítulo 8

<b>Tópicos avançados em equilíbrio .....</b>	<b>99</b>
8.1 Efeito de solutos não dissociados.....	99
8.2 Dissociação de íons complexos .....	102
8.3 Agente complexante alterando a solubilidade de precipitados.....	107
8.4 Uma questão particular – os sulfetos .....	112
8.5 Construindo e fixando o conhecimento .....	116

## Capítulo 9

<b>Química analítica quantitativa: conceitos e definições.....</b>	<b>118</b>
--	------------

## Capítulo 10

<b>Análise gravimétrica .....</b>	<b>122</b>
10.1 Considerações iniciais .....	122
10.2 Agentes de precipitação.....	126
10.3 Combustão e o método gravimétrico.....	128

10.4 Construindo e fixando o conhecimento.....	129
--	-----

## Capítulo 11

<b>Introdução à análise volumétrica .....</b>	<b>130</b>
---	------------

## Capítulo 12

<b>Volumetria de Neutralização.....</b>	<b>134</b>
12.1 Indicadores ácido/base .....	136
12.2 Curvas de neutralização .....	140
12.3 Titulação de um ácido forte com uma base forte .....	140
12.4 Titulação de um ácido fraco com uma base forte .....	150
12.5 Titulação de uma base fraca com um ácido forte .....	162
12.6 Titulação de um ácido fraco com uma base fraca (ou <i>vice-versa</i> ) .....	173
12.7 Titulação de ácidos polipróticos .....	175
12.8 Construindo e fixando o conhecimento.....	177

## Capítulo 13

<b>Volumetria de precipitação.....</b>	<b>178</b>
13.1 Obtendo a curva na análise titrimétrica por precipitação.....	178
13.2 Construindo e fixando o conhecimento.....	185

## Capítulo 14

<b>Volumetria de Oxirredução .....</b>	<b>186</b>
14.1 Conceitos Fundamentais sobre Eletroquímica.....	186
14.2 Conceitos de oxidação e redução .....	186
14.3 Conceito de número de oxidação .....	187
14.4 Célula eletroquímica.....	189
14.5 Eletrodos que operam como referência .....	198
14.6 Conhecendo a Titulação <i>REDOX</i> .....	203
14.7 Construindo e fixando o conhecimento.....	206

## Capítulo 15

<b>Volumetria de complexação .....</b>	<b>208</b>
--	------------

15.1 Introduzindo o conceito de titulação por complexação .....	208
15.2 Construindo e fixando o conhecimento.....	214
<b>Referências</b> .....	215
<b>Sobre os autores</b> .....	218
<i>Prof. Dr. Josimar Ribeiro</i> .....	218
<i>Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira</i> .....	219

## Capítulo 1

---

# *Princípios de química analítica*

### 1.1 UMA BREVE HISTÓRIA DA QUÍMICA ANALÍTICA

Desde os primórdios o homem procura compreender os fenômenos naturais, que antigamente eram tratados como consequências das vontades divinas, sendo inacessíveis ao conhecimento humano. A partir do momento em que o homem pôde estudar e começar a dominar esses fenômenos, a ciência teve um avanço exponencial.

Não se pode falar em ciência na antiguidade tendo como referência o conceito atual, porém, se queremos falar sobre as origens da química analítica temos que voltar até o antigo Egito. O país mais avançado do mundo antigo que se tem notícia foi o Egito, isso fica evidente quando se observa a sua sociedade, cultura e economia. Apesar dos procedimentos experimentais daqueles dias não serem considerados “ciência”, e sim um conjunto de conhecimentos empíricos difundidos sem nenhuma interligação, podemos citar alguns procedimentos do antigo Egito como sendo da química analítica,

por exemplo, o processamento de metais preciosos como ouro e prata. Nesse processo o metal impuro era purificado pelo processo de copelação.

**Copelação** é o processo pelo qual o metal é acrisolado (purificado) por aquecimento usando um recipiente de barro chamado de copela (cadinho poroso feito de cinza de osso).

Outro processo empregado no antigo Egito era a coloração artificial dos metais e das ligas por tratamento da superfície metálica. Nesse processo, os egípcios obtinham uma superfície de cor rosa com o ouro aquecendo-o com traços de ferro. Há inúmeras obras de joalheria feitas com ouro, no Antigo Egito e na Babilônia, que atestam o alto grau de perfeição atingido pelos artesãos naquela época.

Mais tarde, no período helênico (entre 300 a.C. e 300 d.C.), temos Zósimos de Panópolis, autor que contribuiu com trabalhos alquímicos. Zósimos descreveu vários processos relacionados à fusão de metais, calcinação e soluções. Em algumas de suas obras foram encontradas citações detalhadas de certos tipos de equipamentos usados pelos alquimistas da época, como por exemplo, destiladores, banho-de-areia, fornos e banho-maria. Esse último tem sua invenção atribuída a uma alquimista chamada de Maria a Judia (viveu no Egito por volta do ano 273 a.C.), também conhecida como irmã de Moisés.

A análise química surgiu somente no século XVII, com as experiências de Robert Boyle, a qual passou a ter uma cara de verdadeira ciência (sistema ordenado de acordo com leis e princípios bem definidos).

### **Robert Boyle (1627-1691)**

Brilhante filósofo irlandês que dominava seis idiomas e que foi considerado um dos fundadores da química moderna.

Nessa época Boyle foi um dos primeiros a acreditar na constituição atômica da matéria, além disso, ele sistematizou diversas reações químicas conhecidas e propôs novos métodos para testá-las originando a química analítica por via úmida. O uso do tornassol como indicador para substâncias ácidas e básicas foi primeiramente introduzido por Boyle. Mais tarde, no século XVIII, o russo Mikhail Vasilievich Lomonosov foi o primeiro a utilizar uma balança para pesar os reagentes e produtos numa reação química, e em 1756 estudou a lei da conservação da massa (ou lei de conservação da matéria).

### **Mikhail V. Lomonosov (1711-1765)**

Foi um dos maiores cientistas russos. Desenvolveu trabalhos em diversos campos das ciências, tais como: física, química, geografia e astronomia.

Posteriormente, os trabalhos de Antoine Laurent de Lavoisier mostraram o mesmo princípio.

### **Antonie L. Lavoisier (1711-1765)**

Cientista francês que enunciou a célebre frase “Na natureza nada se perde, nada se cria, tudo se transforma”.

Contudo, hoje sabemos por meio da Teoria da Relatividade de Albert Einstein (1879-1955) que a massa numa reação nuclear não é conservada, mas sim transformada na forma de energia luminosa, calorífica, etc., em outras palavras, a energia total de um sistema fechado é conservada, mas não sua massa (veja Quadro 1.1).

## Quadro 1.1

### Mikhail e Lavoisier *versus* Einstein

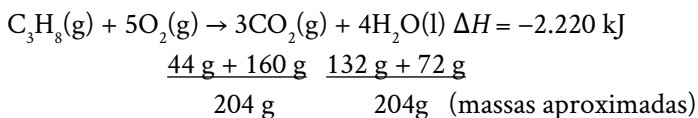
Quando Mikhail e Lavoisier verificaram a conservação da massa não se tinha ideia de que pudesse ocorrer a transformação da massa em energia e vice-versa. Com o surgimento da Teoria da Relatividade de Albert Einstein (1905) que por resoluções matemáticas chegou à seguinte expressão (equivalente massa-energia):

$$E = m c^2$$

Em que  $E$  é a energia,  $m$  é a massa e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $\sim 3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>).

Ocorreu um comprometimento da lei da conservação da massa, pois agora a liberação/absorção de calor em uma dada reação química indica que a energia dos reagentes e/ou dos produtos são diferentes.

Por exemplo:



Nessa reação de combustão da molécula de propano ocorre liberação de 2.220 kJ ( $2,22 \times 10^6$  J). Aplicando a equação de Einstein temos:

$$E = m c^2 \rightarrow m = E/c^2$$

Agora substituindo os valores:

$$m = 2,22 \times 10^6 \text{ J} / (3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = 2,47 \times 10^{-11} \text{ kg} \text{ ou } 2,47 \times 10^{-9} \text{ g}$$

A partir do resultado obtido podemos concluir que mesmo sendo a liberação de calor alta a perda relativa de massa é muito

insignificante, e a lei da conservação da massa pode ser aplicada nos casos das reações químicas, pois não ocorre criação nem destruição dos átomos, mas sim os agregados atômicos dos reagentes são desfeitos e novos agregados atômicos são formados. Assim, a energia liberada está diretamente relacionada com a ruptura e formação de ligações químicas (estrutura) das moléculas reagentes. Por outro lado, devemos lembrar que nas reações nucleares essa lei não pode ser aplicada.

Outras contribuições foram dadas pelo sueco Torbem Olof Bergman (1735-1784) que separou os metais (cátions) em grupos, dando origem a análise sistemática. O desenvolvimento dos métodos analíticos foi acompanhado também pelo desenvolvimento de instrumentos capazes de fazer medidas cada vez mais precisas (balança) e também com a implementação de novos recipientes de vidros para as análises.

Em 1859, Robert Wilhelm Eberhard von Bunsen (1811-1899) juntamente com Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), estudando o espectro de emissão de elementos aquecidos, aperfeiçoar um queimador de gás especial, primeiramente construído por Michael Faraday (1791-1867) em 1855, com esse feito esse novo instrumento passa a levar o seu nome, e hoje conhecemos como bico de Bunsen. Com a investigação foi criado o teste de chama de alguns íons metálicos por via seca, os quais apresentam cores diferentes sobre a chama.

Entretanto, os testes efetuados no início do século XX eram muitos trabalhosos e demorados, além de serem de baixa sensibilidade. Outro problema era o gasto de reagentes durante as análises, embora, os químicos analistas já ensaiavam com apenas algumas gotas de solução. Em consequência disso, o químico de nome Fritz Feigl (1891-1971) começou a trabalhar visando o desenvolvimento de reações mais sensíveis e seletivas para a maioria dos íons (cátions ou ânions), com os seus estudos surgiu uma nova química analítica, introduzindo o método da análise de toque (*Spot Test*), na qual poucas gotas de soluções são usadas para a determinação qualitativa do analito.



Muitos outros importantes cientistas da época trabalharam com a química analítica ou áreas afins, tais como: Henri Louis Le Châtelier (1850-1936); Svante August Arrhenius (1859-1927); Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932); Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947); Hugo Schiff (1834-1915) e muito mais deram à química analítica uma sólida base científica e contribuíram para o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos vários instrumentos e aparelhagens usadas hoje em dia, além é claro, dos princípios e fundamentos que regem os fenômenos observados durante a análise química.

## 1.2 INTRODUÇÃO À ANÁLISE QUALITATIVA

A química analítica está preocupada com a identificação dos constituintes presentes em uma determinada amostra. Desta forma, o químico analítico tem que se preocupar em montar um experimento capaz de separar o analito e depois identificá-lo. Outro problema comum a química qualitativa está relacionada com a identificação de impurezas ou a confirmação de sua ausência em um determinado produto durante a fabricação.

A primeira tarefa do químico analítico é procurar uma amostra representativa do analito para fazer as análises necessárias para chegar à resposta correta.

**Analito** substância a ser analisada durante o procedimento de análise.

O processo pelo qual o analista obtém uma porção ou unidade de um todo para prova ou exame de sua qualidade ou tipo é chamado de amostragem. Normalmente a amostragem é a parte mais difícil do processo, sendo, geralmente, pouco reconhecida por quem solicitou a análise (por exemplo, uma indústria, um órgão governamental), além disso, alguns analistas também apresentam certa dificuldade em perceber a problematização envolvida no processo de amostragem.

Após ter feito uma adequada amostragem, o próximo passo é determinar um procedimento para a identificação da substância em questão. Frequentemente, o procedimento adotado consiste em provocar, na amostra, uma variação em suas propriedades, que possa ser facilmente observada e que seja correspondente a constituição da dita substância. Muitas vezes se usa durante esse processo um determinado agente capaz de produzir uma variação satisfatória das propriedades físicas ou químicas da substância a ser identificada; esse agente é conhecido como reagente. Embora o reagente possa ser também um agente físico como, por exemplo, eletricidade, calor, luz, etc., os químicos analíticos associam a palavra reagente a um produto químico que pode estar no estado físico sólido ou líquido. Se estiver em estado sólido à análise é por via seca e se estiver em estado líquido à análise é por via úmida.

Durante o procedimento de análise é interessante e extremamente importante o controle de alguns parâmetros e condições tais como: temperatura, concentração dos reagentes, acidez (pH). Outro parâmetro importante é a concentração da substância a ser analisada (analito). Esta questão está diretamente relacionada com a sensibilidade do método analítico adotado, sendo que a resposta positiva do teste está condicionada a uma concentração mínima do analito na amostra. Nesse ponto é importante salientar a necessidade de algumas amostras de passarem por uma etapa de pré-concentração, por meio de alguma metodologia, por exemplo, evaporação do solvente, extração do analito, neste último caso passando de um volume grande de solução para um volume menor.

**Solução** são misturas de aspecto uniforme, compostas por duas ou mais substâncias. São formadas por partículas menores do que 10 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), são transparentes, não sedimentam e não são separáveis por filtro ou membrana semipermeável.

O processo que envolve a química analítica qualitativa vai além do que foi visto em química geral, a qual tem como objetivo uma visão global do comportamento de várias substâncias em diferentes condições. Por outro lado, a química analítica tenta compreender com maior profundidade os equilíbrios existentes em solução aquosa, buscando definições e expressões matemáticas que possam ser usadas de forma satisfatória para descrever os fenômenos observados e, desta forma, mostrar para os estudantes a interdisciplinaridade da química com as demais áreas do conhecimento. Nos próximos capítulos começaremos a estudar os equilíbrios que governam a dissolução de substâncias em água, observando e determinando a concentração dos vários constituintes, sejam eles, íons ou moléculas presentes em solução.

### 1.3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Quando misturamos duas ou mais substâncias, surge a questão: qual substância está dispersa em quem? Para resolver esse problema os químicos estabeleceram que a substância presente em maior quantidade fosse chamada de solvente e as demais de solutos. Existem diferentes maneiras de expressarmos a presença de uma substância em outra, ou seja, a presença do soluto no solvente. Por exemplo, se quisermos expressar em massa ( $m$ ) a presença do nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) em um volume específico de solução aquosa. O que fazemos é escrever a razão entre a quantidade de nitrato de prata por unidade de volume da solução ( $V$ ):

$$C = \frac{m_s}{V} \quad \text{Eq. 1.1}$$

em que  $C$  é concentração comum da solução,  $m_s$  é a massa do soluto que pode ser descrita em termos de quilogramas (kg), gramas (g), miligramas (mg), etc. e  $V$  é o volume da solução expressa em litros (L), mililitros (mL), microlitros ( $\mu\text{L}$ ), etc.

Nesse caso ao colocar o rótulo no frasco de uma solução de nitrato de prata com a seguinte informação:  $C = 25 \text{ g/L}$ , o analista (professor,

estudante, farmacêutico, engenheiro, etc.) que for usar essa solução vai saber que 1 L desta solução contém 25 g de nitrato de prata.

### Quadro 1.2

Expressando g/L de outra forma

Os pesquisadores e cientistas costumam expressar as razões das unidades usando o conceito matemático exponencial, por exemplo:

$$g/L = \frac{g}{L} = g L^{-1}$$

Desta forma podemos escrever o denominador L em cima elevando ele a  $-1$ .

Outra definição importante é a densidade de uma substância ou solução ( $d$ ). Quando deparamos com a expressão de densidade (também chamada de massa específica) temos a impressão que se trata da expressão anterior:

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 1.2}$$

Contudo, o conceito é totalmente diferente, pois agora temos a razão entre a massa da solução (ou massa total,  $m$ ) e o volume da solução ( $V$ ). Novamente aqui, podemos expressar a densidade em  $kg L^{-1}$ ,  $kg m^{-3}$ ,  $g L^{-1}$  ou  $g mL^{-1}$ . Diferentemente do caso anterior, a densidade da solução expressa à quantidade de massa da solução por unidade de volume, isto é, se encontramos um reagente que tem a seguinte informação:  $d = 1,18 g mL^{-1}$ , significa que 1 L dessa solução contém uma massa de 1180 g, que é massa total do sistema, ou seja, massa do soluto + massa do solvente.

Por outro lado, quando expressamos a relação do soluto em termos da quantidade de substância ( $n$ ), estamos falando indiretamente da quantidade de átomos, moléculas ou íons presentes na solução. Desta forma, precisamos encontrar outra maneira de expressar

esses constituintes de forma direta, para isso devemos introduzir o conceito de mol.

Os químicos descrevem o número de partículas, sejam elas, átomos, íons, moléculas, etc., em termos de uma unidade denominada mol. O mol é definido como sendo a quantidade de substância de um sistema que contém tantas entidades elementares quantos são os átomos contidos em 12 g do isótopo do carbono ( $^{12}\text{C}_6$ ). Além disso, um mol refere-se à quantidade  $6,022 \times 10^{23}$  existente de qualquer coisa, assim como uma dúzia referem-se à quantidade de objetos, sejam eles, ovos, laranjas, tijolos, etc. ou podemos dizer de átomos também. Entretanto, uma dúzia de átomos não representa uma quantidade enorme de substância, desta forma, precisamos de um número maior, esse número é amplamente conhecido como sendo o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Perceba que é muito inconveniente escrever  $6,022 \times 10^{23}$  átomos, pois esse é um número muito grande. Desta forma, é muito mais simples escrever 1 mol de átomo.

### **Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (1776-1856)**

O número de objetos por mol é chamado de constante de Avogadro, em honra a este cientista italiano do século XIX.

Até o momento sabemos como determinar o número de mols se tivermos em mãos o número de átomos, íons ou moléculas de uma determinada substância, porém, *podemos contar diretamente o número de átomos em uma amostra?* Certamente que não, por isso, precisamos introduzir outro conceito, o de massa molar ( $M$ ) que representa a massa por unidade de mol de partículas, substâncias, moléculas, etc. Tendo os valores de massa da substância e da massa molar em mãos podemos calcular o número de mols de qualquer coisa.

Sabendo agora como determinar o número de mols podemos prosseguir, e usar esse conceito para expressar a quantidade de partículas em uma dada solução em termos do número de mol. A razão entre o número de mols e o volume em litro é conhecida como

concentração de quantidade de substância ou concentração de quantidade ( $c$ ), também chamada antigamente de molaridade:

$$c = \frac{n}{V} \quad \text{Eq. 1.3}$$

em que  $c$  é a concentração em quantidade de substância (molaridade) dada em mol/L ou mol L<sup>-1</sup>,  $n$  é o número de mol do soluto e  $V$  é o volume da solução em litros.

### Exemplo 1.1

Convertendo o número de átomos a mol

Um químico recém-formado trabalhando no laboratório de análise da multinacional Bayer recebeu uma amostra de um comprimido de aspirina, o rótulo da embalagem dizia que a quantidade de átomos de hidrogênio presentes na amostra era de  $3,0 \times 10^{24}$ . Determine a quantidade em mols de hidrogênio presentes nessa amostra?

**Resolução:** Para resolver esse problema, podemos partir de uma mera estimativa da resposta antes de iniciar os cálculos, propriamente dito. Observando o valor  $3,0 \times 10^{24}$  logo percebemos que ele é maior do que o valor  $6,022 \times 10^{23}$ , assim, sabemos de antemão que deve haver mais do que 1 mol de átomos de hidrogênio nessa amostra. Contudo, precisamos determinar com exatidão esse valor, para isso, temos que:

Quantidade de substância = número de átomos/número de Avogadro  
Substituindo os valores, temos:

$$\text{Quantidade de substância} = 3,0 \times 10^{24} / 6,022 \times 10^{23} = 5,0 \text{ mol}$$

Desta forma, a amostra recebida contém 5,0 mol de átomos de hidrogênio.

**Atividade 1.1** Pesquise como foi determinado o valor da constante de Avogadro.

Outra definição importante com respeito ao mol é a fração da quantidade de substância ou fração molar ( $x$ ). Nesse caso, a razão é entre a quantidade de substância de um determinado componente ( $n_B$ ) pela quantidade de substância total da mistura ou solução ( $\Sigma n_i$ ).

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_i n_i} \quad \text{Eq. 1.4}$$

Em alguns casos é preciso apenas relacionar a massa do soluto ( $m_B$ ) com a massa total da solução ( $\Sigma m_i$ ), isto é conhecido como fração mássica ou porcentagem em massa ou título ( $w$ ):

$$w_B = \frac{m_B}{\sum_i m_i} \quad \text{Eq. 1.5}$$

É importante salientar que a massa do soluto e a massa total devem estar sempre na mesma unidade de medida (g/g; kg/kg; t/t). Deste modo, a relação é adimensional não possuindo unidade de medida.



Quando você vai a uma farmácia comprar soro fisiológico, o farmacêutico lhe vende um frasco que tem em seu rótulo a seguinte informação: contém cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) à 0,9%, isto significa que para cada 100 g de solução existe 0,9 g de  $\text{NaCl}$ .

Em alguns casos, o que temos são substâncias na forma líquida e pesar líquido é mais complicado, pois o mesmo pode evaporar durante o procedimento de pesagem e, isso pode ocasionar erros na medida. Assim, usando o mesmo princípio adotado para a fração mássica, podemos obter a fração volúmica ( $\phi$ ):

$$\phi_B = \frac{V_B}{\sum_i V_i} \quad \text{Eq. 1.6}$$

em que  $V_B$  é o volume do soluto e  $\sum V_i$  é o volume da solução, sempre lembrando que os volumes devem estar na mesma unidade de medida, por exemplo, L/L; mL/mL; m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, pois a fração volúmica também é adimensional.

**Atividade 1.2** Uma estação de tratamento de água, ETA, no município de Vitória, trata aproximadamente 25.000 L de água por segundo com flúor. Um dos grandes problemas está relacionado à fluorose, portanto, para evitar riscos aos consumidores, a concentração comum máxima de fluoretos na água não pode exceder 1,5 mg L<sup>-1</sup>. Se a ETA trabalha por duas horas tratando a água, calcule a quantidade máxima de fluoreto que pode ser utilizada com segurança.

#### 1.4 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Qual é o principal enfoque da química analítica qualitativa?
2. Antigamente o principal método de purificação de ouro e prata era a copelação. Descreva em detalhes esse método.
3. A equação química a seguir ilustra a reação do butano com o oxigênio para formar CO<sub>2</sub> e água. Calcule a variação de massa durante a queima de butano devido à liberação de 5.756 kJ, verifique a lei da conservação de massa.  
$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l) \quad \Delta H = -5.756 \text{ kJ}$$
4. Uma solução foi preparada pela dissolução de 40 g de AgNO<sub>3</sub> em 500 g de H<sub>2</sub>O, considerando que não houve variação de



volume, e que o volume final foi de 500 mL. Determine a densidade (massa específica) dessa solução em  $\text{g mL}^{-1}$  e  $\text{kg m}^{-3}$ . Dado: densidade da água =  $1,0 \text{ g mL}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

5. O ácido clorídrico é uma mistura entre o gás cloreto de hidrogênio (HCl) e água, formando uma solução aquosa. Geralmente, o frasco do ácido clorídrico presente na maioria dos laboratórios de química apresenta as seguintes informações em seu rótulo:  $d = 1,18 \text{ g mL}^{-1}$ ;  $w = 37\%$ ;  $M = 36,5 \text{ g mol}^{-1}$ . Como base nessas informações, resolva:
  - a) Qual é a massa de HCl existente em 200 g da solução de ácido clorídrico?
  - b) Qual é a massa de  $\text{H}_2\text{O}$  existente em 50 g da solução de ácido clorídrico?
  - c) Determine a concentração em quantidade de substância dessa solução.
6. O metal mercúrio (Hg) é tóxico, pode ser absorvido por diferentes vias dependendo da forma que ele se encontra no meio. Uma das formas mais comuns de contato é via gastrintestinal, pelos animais. Um químico estudando a contaminação por Hg do rio Amazonas verificou que a água estava contaminada com uma concentração em quantidade de substância de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de Hg. Sabendo que um garimpeiro bebe em média 2 L de água contaminada por dia de trabalho. Determine a massa aproximada de Hg ingerida por dia pelo garimpeiro.
7. Uma solução foi preparada pela dissolução de 20 gramas de sacarose em 480 gramas de água. Determine seu título percentual em massa.
8. O álcool comercial comprado no supermercado é uma mistura homogênea entre etanol e água com fração volúmica igual a 96%. Determine a massa de água presente em um litro de álcool comercial.

9. Calcule a concentração em quantidade de substância dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  numa solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de fosfato de cálcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) em água.
10. A amônia aquosa concentrada tem concentração em quantidade de substância igual a  $14,8 \text{ mol L}^{-1}$  e  $d = 0,90 \text{ g mL}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- calcule a fração molar e a fração mássica de  $\text{NH}_3$ ;
  - qual é o volume dessa solução necessária para se obter  $500,0 \text{ mL}$  de solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ?

## Capítulo 2

---

# *Tratamento de dados analíticos*

A química analítica quantitativa é baseada em resultados numéricos oriundos de medidas físicas. Tais medidas possuem um grau de incerteza imposto pelos materiais, vidrarias e equipamentos usados nos ensaios químicos. Portanto, todo o valor numérico proveniente de medidas experimentais possui uma incerteza associada a ele. Essa incerteza ou intervalo de confiabilidade é denominado erro experimental.

O nível de confiança que os analistas associam a seus resultados experimentais é diretamente proporcional à acurácia e precisão do método analítico empregado, conseqüentemente, o desconhecimento das fontes de erros envolvidos no ensaio pode afetar seus resultados. Na prática, quando fazemos uma medida experimental procuramos manter as incertezas em níveis baixos e toleráveis, para que os resultados obtidos apresentem uma confiabilidade aceitável. O nível de aceitação desses resultados dependerá, diretamente, do tratamento estatístico dado a eles.

Uma das etapas preliminares envolvida no tratamento estatístico de um resultado experimental é dimensioná-lo obedecendo ao seu número de algarismos significativos.

## 2.1 ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

Para expressar o valor de uma grandeza determinada experimentalmente faz-se uso dos algarismos significativos. O termo “algarismo” representa qualquer um dos dez primeiros números cardinais, incluindo o zero. Seguindo esse princípio, os algarismos significativos se referem aos dígitos (0 - 9) que representam um resultado experimental, de modo que apenas o último algarismo seja duvidoso. Portanto, o número de algarismos significativos de um resultado experimental expressa diretamente a precisão dessa medida.

De forma precisa podemos dizer que o número de algarismos significativos de uma medida é o número mínimo de algarismos necessários para escrever um determinado valor em notação científica sem perda de exatidão.

**Ex.:**

267,3 g =  $2,673 \times 10^2$  g    4 algarismos significativos

0,011 mL =  $1,1 \times 10^{-2}$  mL    2 algarismos significativos

A potência de 10 não influencia em nada o número de algarismos significativos presentes no resultado experimental.

Atenção especial é dada ao algarismo zero, que será considerado significativo, exceto quando ele se situar à esquerda (seguido ou não exclusivamente por zeros) de outro algarismo que compõe o número. Nesse caso ele é usado apenas para indicar a ordem de grandeza (casa decimal) do resultado experimental. Portanto, zeros colocados à direita de outros dígitos só serão significativos se forem resultado de uma medida.

**Ex.:**

1,4550 g	zero significativo	5 algarismos significativos
1,02 mL	zero significativo	3 algarismos significativos
0,001 L	zero não significativo	1 algarismo significativo
0,0059 kg	zero não significativo	2 algarismos significativos

É importante diferenciar o número de algarismos significativos do número de casas decimais, assim como, saber que um não depende do outro.

**Ex.:**

1,4550 g	4 casas decimais	5 algarismos significativos
1455,0 mg	1 casa decimal	5 algarismos significativos

Outra consideração importante que deve ser feita é o resultado do arredondamento proveniente de operações aritméticas (soma, subtração, divisão e multiplicação) envolvendo medidas experimentais com diferentes números de algarismos significativos.

Inicialmente, devemos ter em mente que o arredondamento deve ser feito somente no resultado final para evitar a acumulação de erros de arredondamento nos resultados parciais. Quando usar uma calculadora, é melhor guardar todos os algarismos e arredondar o resultado final.

No caso das operações de soma e subtração o resultado final deverá conter tantas casas decimais quantas existirem no componente com menor número delas.

**Ex.:**

0,3356            4 casas decimais    1.000,0    **1 casa decimal**

+ 2,6	<b>1 casa decimal</b>	= 3,93	2 casas decimais
2,9356		996,07	
<b>2,9</b>		<b>996,1</b>	

Nas operações de soma e subtração o fator predominante na determinação do resultado experimental final é o número de casas decimais e não o número de algarismos significativos dos resultados parciais envolvidos na operação.

Por outro lado, nas operações de divisão e multiplicação o resultado final deverá conter tantos algarismos significativos quantas existirem no componente com menor número deles.

**Ex.:**

1,78	3 algarismos significativos	25,01	4 algarismos significativos
------	--------------------------------	-------	--------------------------------

$\times 4,1$	<b>2 algarismos significativos</b>	$\div 2,7$	<b>2 algarismos significativos</b>
_____		_____	
7,298		9,26	
7,3		9,3	

Nas operações de divisão e multiplicação o fator predominante na determinação do resultado experimental final é o número de algarismos significativos e não o número de casas decimais dos resultados parciais envolvidos na operação.

O arredondamento dos resultados finais segue três regras simples:

1. Se o algarismo que necessita ser rejeitado para manter o número correto de algarismos significativos é maior que 5 ( $> 5$ ), então o último dígito significativo será acrescido de uma unidade;

**Ex.:**

3,29    3,3 (Arredondamento para dois algarismos significativos)

2. Se o algarismo que necessita ser rejeitado para manter o número correto de algarismos significativos é menor que 5 ( $< 5$ ), então o último dígito significativo é mantido;

**Ex.:**

1,43    1,4 (Arredondamento para dois algarismos significativos)

3. Se o algarismo que necessita ser rejeitado para manter o número correto de algarismos significativos é igual a 5 ( $= 5$ ), então o último dígito significativo é arredondado para o número par mais próximo.

**Ex.:**

8,75    8,8 (Arredondamento para dois algarismos significativos)

1,425    1,42 (Arredondamento para três algarismos significativos)

Números exatos devem ser devidamente distintos de números experimentais. Os primeiros são números que são conhecidos exatamente pelo analista, já os números experimentais são, como o próprio nome sugere, quantidades determinadas experimentalmente e, portanto, possuem uma incerteza associada. Porém, um número exato possui um número infinito de algarismos significativos. Este fato deve ser considerado no arredondamento de resultados envolvendo operações aritméticas com números exatos e experimentais.

**Ex.:**

1 dúzia de maçãs

12 maçãs Número exato

Peso médio de 1 maçã

75,3 g Número experimental

**Ex.:**

Peso médio de 1 dúzia de maçãs 75,3    **3 algarismos significativos**

$\times 1200 \infty$  algarismos significativos

903,6

**904**

## 2.2 ERROS EXPERIMENTAIS

Como foi descrito anteriormente, toda medida possui alguma incerteza associada a ela. A essa incerteza damos o nome de erro experimental. Portanto, os resultados experimentais podem ser expressos com alto ou baixo grau de confiança, mas nunca com 100% de certeza.

Os erros experimentais são classificados em sistemáticos ou aleatórios.

Os erros sistemáticos ou determinados têm um valor definido e uma causa identificável e são da mesma ordem de grandeza para réplicas de medidas realizadas de maneira semelhante. Eles surgem,

principalmente, devido a falhas no projeto de um experimento (erros de método), a falhas na manipulação feitas durante a realização das análises (erros operacionais), a inaptidão do analista em fazer uma determinada observação (erros pessoais) e a imperfeições dos instrumentos, aparelhos volumétricos e reagentes (erros devidos a instrumentos e reagentes). Esses erros geram um viés ou bias em um conjunto de resultados que afetam todos os dados de um conjunto na mesma direção, podendo apresentar um sinal positivo ou negativo.

**Ex.:** Em uma bureta não-calibrada a tolerância do fabricante para uma bureta de 50 mL Classe A é de  $\pm 0,05$  mL. Portanto, se o volume transferido é de 33,47 mL, o volume real pode ser algo entre 33,42 e 33,52 mL, devido ao limite de tolerância da vidraria.

A princípio, o erro sistemático pode ser detectado e corrigido, embora essa tarefa não seja muito fácil e exige muito cuidado e habilidade.

Já os erros aleatórios ou indeterminados resultam dos efeitos de variáveis que não estão (e talvez não possam ser) controladas nas medidas. O erro aleatório faz com que os dados experimentais se distribuam de forma mais ou menos simétrica em torno do valor médio. Assim, a probabilidade deste erro ser positivo ou negativo é a mesma. O erro aleatório está sempre presente e não pode ser eliminado, porém pode ser localizado e reduzido em um experimento a partir de sua otimização prévia.

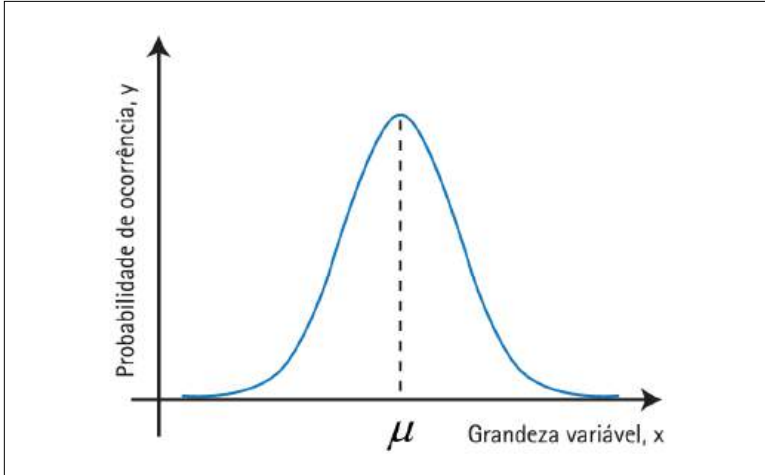
Os erros aleatórios podem ser submetidos também a um tratamento estatístico que permite determinar qual o valor mais provável e também a precisão de uma série de medidas. Isso só é possível porque tais erros seguem a lei de distribuição normal ou distribuição de Gauss. A fórmula para uma curva gaussiana é

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Eq. 2.1}$$



onde  $y$  corresponde à probabilidade de ocorrência de um dado valor  $x_i$  da variável  $x$ ,  $\mu$  é a média da população e  $\sigma$  é o desvio padrão populacional (veja a figura 2.1).

Figura 2.1 Representação gráfica de uma distribuição Gaussiana.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

A média da população,  $\mu$ , divide a curva de Gauss em duas metades simétricas. Como foi visto as letras gregas  $\sigma$  e  $\mu$ , referem-se ao desvio padrão e à média da população total, respectivamente. Por outro lado, as letras romanas  $s$  e  $\bar{x}$  são usadas para amostragens da população, independentemente dos valores da média e do desvio padrão da população.

A média aritmética,  $\bar{x}$ , é dada por

$$\bar{x} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_{n-1} + X_n}{n} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Já o desvio padrão ou dispersão dos valores da amostra é dado por

$$s = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

em que  $n - 1$  são os graus de liberdade do sistema. Normalmente expressamos resultados experimentais na forma de média  $\pm$  desvio padrão, ou seja,  $\bar{x} \pm s$ .

O quadrado do desvio padrão,  $s^2$ , é chamado de variância. Quando o desvio padrão é expresso como uma porcentagem do valor médio ele é chamado de desvio padrão relativo (do inglês, *relative standard deviation*, RSD) ou coeficiente de variação (CV):

$$RSD \text{ ou } CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Eq. 2.4}$$

Nunca podemos medir  $\sigma$  e  $\mu$ , porém os valores de  $\bar{x}$  e  $s$  aproximam-se de  $\mu$  e  $\sigma$  com o aumento do número de medidas. No entanto, é interessante saber qual o intervalo em que deve estar a média da população,  $\mu$ , conhecendo-se a média das determinações  $\bar{x}$ . Quando  $\sigma$  é conhecido, esse intervalo é dado pela equação:

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

em que  $n$  é o número de determinações a partir da qual foi obtido a média  $\bar{x}$  e  $z$  é um valor tabelado. Todavia, geralmente não se dispõe do desvio padrão populacional,  $\sigma$ . Por outro lado, conhecemos apenas sua estimativa,  $s$ . Portanto, é incorreto usar os valores tabelados de  $z$ , que podem ser substituídos pelo chamado valores  $t$ , que também são tabelados (tabela 2.1). Tem-se então uma nova equação, análoga a equação 2.5:

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 2.6}$$

que foi desenvolvida em 1908 por W. S. Gosset (1876-1937), pseudônimo Student, para compensar a diferença entre  $t$  e  $\bar{x}$ , além de considerar que  $s$  é apenas uma aproximação de  $\sigma$ . Essa nova equação determina o intervalo em que,  $\mu$ , deve estar com certa probabilidade, conhecendo-se os parâmetros experimentais  $\bar{x}$ ,  $s$  e  $n$ . Ou seja, determina o intervalo ou limites de confiança da média.

**Tabela 2.1** Valores para o parâmetro  $t$  de Student.

Graus de Liberdade	Probabilidade (%)							
	(n - 1)	60,00	75,00	90,00	95,00	97,50	99,00	99,50
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,254	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
$\infty$	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

Observação: Os valores tabelados correspondem aos pontos  $x$  tais que:  $P(t_n \leq x)$

Fonte: BACCAN *et al.* (2001).

## 2.3 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Explique a diferença entre um erro aleatório e um erro sistemático e cite três tipos de erros sistemáticos.
2. Arredonde cada número como se indica:
  - (a) 2,3367 para 4 algarismos significativos;
  - (b) 1,2584 para 4 algarismos significativos;
  - (c) 0,2252 para 3 algarismos significativos;
  - (d) 4,051 para 2 algarismos significativos;
  - (e) 2,1050 para 3 algarismos significativos.
3. Numa caixa com uma dúzia de ovos, a massa média de um ovo é de 45,79. Qual é a massa total desta dúzia de ovos? Expresse sua resposta com o número correto de algarismos significativos.
4. Escreva cada resposta com o número correto de algarismos.
  - (a)  $1,021 + 2,69$
  - (b)  $12,3 - 1,63$
  - (c)  $4,34 \times 9,2$
  - (d)  $0,0602 \div (2,113 \times 10^4)$
5. O que é uma distribuição Gaussiana e qual a sua aplicação?

## Capítulo 3

---

# *Introduzindo o conceito de equilíbrio*

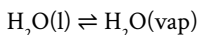
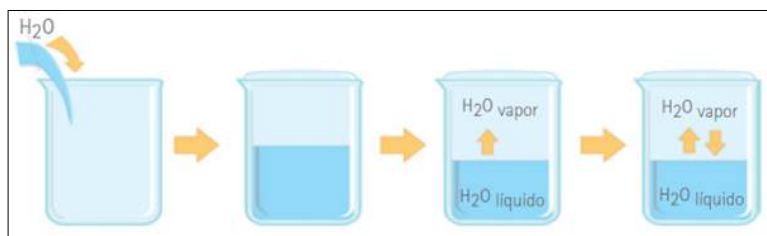
### 3.1 A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

As concentrações de um sistema químico que atinge o equilíbrio refletem a tendência intrínseca dos átomos em existir seja como reagentes ou como produtos.

Um líquido ou um sólido vaporizado podem, mediante uma mudança nas condições, ser condensados. A figura 3.1 ilustra a evaporação e posterior condensação do vapor de água em um recipiente hermeticamente fechado. Imagine que inicialmente foi colocado dentro de um recipiente hermeticamente fechado um pouco de água no estado líquido, com o passar do tempo parte dessa água começa a passar do estado líquido para o estado gasoso. Inicialmente, não há moléculas de água no estado gasoso e a pressão de vapor d'água é zero. Entretanto, ocorre vaporização, e a quantidade de moléculas de água no estado gasoso aumenta e, conseqüentemente, sua pressão também. Perceba que agora pode ocorrer o processo inverso de passagem de uma molécula de água no estado gasoso para o estado

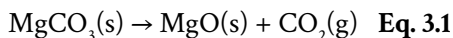
líquido, mas esse processo é mais lento do que o anterior. Porém, como o recipiente é fechado vai chegar um momento que a velocidade de conversão de moléculas do estado líquido para gasoso se iguala à velocidade de conversão de moléculas do estado gasoso para o líquido, nesse momento dizemos que o sistema entrou em equilíbrio físico dinâmico, pois as conversões não param de ocorrerem.

**Figura 3.1** Processo de evaporação e posterior condensação do vapor d'água em um recipiente hermeticamente fechado.

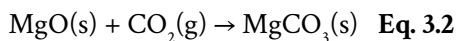


Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

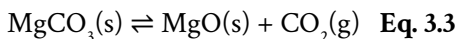
O mesmo princípio pode ser usado para descrever o equilíbrio químico em reações químicas. Sendo que haverá condições de concentração e temperatura sob as quais reagentes e produtos coexistem em equilíbrio (veja figura 3.2). Para verificar isto, vamos analisar o processo de decomposição térmica do  $\text{MgCO}_3$ :



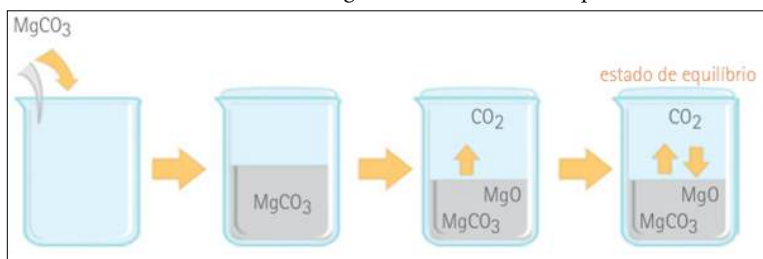
Se essa reação foi efetuada em vaso aberto todo o gás carbônico formado vai ser liberado para a atmosfera, e a reação prossegue até a total conversão do carbonato de magnésio em óxido de magnésio e  $\text{CO}_2$ . Contudo, se o recipiente for fechado o  $\text{CO}_2$  se acumula e a sua pressão começa a aumentar, finalmente a reação inversa começa a ocorrer numa velocidade que aumenta à medida que a concentração (ou pressão parcial) de  $\text{CO}_2$  se eleva.



Desta forma, podemos considerar que o processo é reversível, um fato que podemos indicar com a seguinte notação:



**Figura 3.2** Representação esquemática do processo de decomposição do  $\text{MgCO}_3$  em um vaso fechado. O último estágio mostra o estado de equilíbrio do sistema.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

O primeiro fato importante sobre a natureza do estado de equilíbrio é a sua característica dinâmica, ou seja, trata-se de uma situação permanente mantida pela igualdade das velocidades de duas reações químicas opostas. Isso significa que as reações diretas e inversas não param de ocorrer quando se atinge o estado de equilíbrio, mas sim continuam ocorrendo indefinidamente com a mesma velocidade. Estudos teóricos e experimentais envolvendo os sistemas com reações que ocorrem em nível molecular mostram que as reações entre as espécies participantes continuam mesmo após o equilíbrio ter sido alcançado.

Ademais, a natureza termodinâmica diz respeito a duas tendências opostas: a propensão das moléculas a assumir o estado de menor energia e o ímpeto em direção a um estado de entropia máxima (máxima “desordem” no sistema - um gás tem maior entropia do que um sólido).

Os primeiros a proporem a expressão da constante de equilíbrio foram dois cientistas noruegueses, Cato M. Gullberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900), em trabalhos publicados entre 1864 e 1867. Eles chamaram essa expressão de lei de ação das massas, termo que ainda hoje é usado. Contudo, para entendermos melhor esse conceito devemos buscar uma análise na termodinâmica química, mas isso foge do interesse do livro, portanto, se você quiser saber mais a respeito desse assunto procure um livro de físico-química. Estamos interessados no estudo do estado de um sistema em equilíbrio e como ele chegou ou vai chegar ao equilíbrio, assim, focaremos o nosso trabalho no entendimento do quociente de reação,  $Q$ .

As reações envolvidas em química analítica em geral não resultam numa completa passagem de reagentes a produtos. Ao contrário, elas sempre alcançam um estado de equilíbrio químico, no qual a razão entre a atividade (ou concentração) dos reagentes e produtos é constante.

Considere uma reação geral hipotética:



Em que F, G, H e I são as espécies químicas participantes da reação com os seus respectivos coeficientes estequiométricos, f, g, h e i. A expressão matemática que descreve o quociente da reação genérica e dado por:

$$Q = \frac{[H]^h \times [I]^i}{[F]^f \times [G]^g} \quad \text{Eq. 3.5}$$

### Quadro 3.1

A expressão exata da constante de equilíbrio

A equação acima é apenas uma forma aproximada da expressão da constante de equilíbrio termodinâmica. Por outro lado, a constante de equilíbrio é um fato experimental. A forma exata da constante de equilíbrio é:



$$K = \frac{a_H^h \times a_I^i}{a_F^f \times a_G^g}$$

Em que  $a_H$ ,  $a_I$ ,  $a_F$  e  $a_G$  são as atividades das espécies H, I, F e G.

Se misturarmos amostras de F, G, H e I, o quociente de reação poderá ter qualquer valor dependendo da mistura, mas depois que o equilíbrio é alcançado, obtém-se apenas um único valor de  $Q$ . Por ser muito importante o valor de  $Q$  no equilíbrio, ele recebe um nome e um símbolo diferente, ou seja, ele é chamado de constante de equilíbrio,  $K$ . Na maioria das situações estamos somente interessados na expressão sob condições de equilíbrio, isto é, na expressão da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[H]^h \times [I]^i}{[F]^f \times [G]^g} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Se algumas das espécies forem líquidas ou sólidas puras ou um solvente em excesso, o termo referente a essa espécie não aparece na equação da constante de equilíbrio, pois são considerados constantes (*i.e.*, apresentam atividade igual a 1).

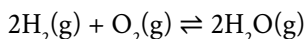
Agora já estamos aptos a expressar a constante de equilíbrio para a reação de decomposição do  $\text{MgCO}_3$ .

$$K' = \frac{[\text{MgO}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{MgCO}_3]} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Como  $K'$ ,  $[\text{MgO}]$  e  $[\text{MgCO}_3]$  são constantes podemos colocar todos juntos numa única constante  $K$ , assim temos:

$$K = [\text{CO}_2] \quad \text{Eq. 3.8}$$

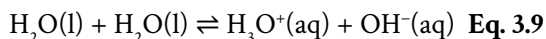
**Atividade 3.1** Escreva a equação da constante de equilíbrio para a seguinte reação:



## 3.2 O ELETRÓLITO ÁGUA

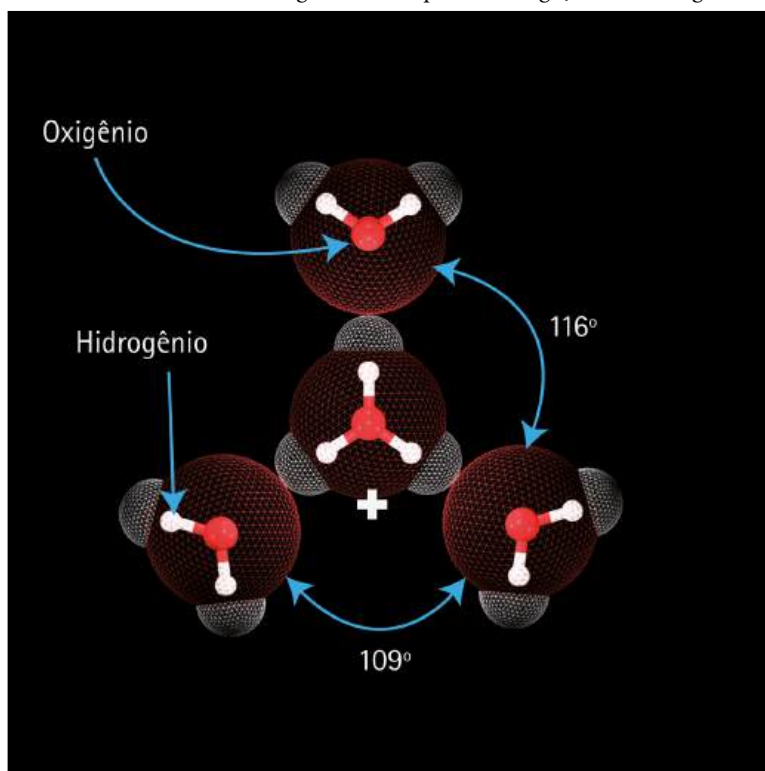
Existem evidências experimentais que a água mesmo extremamente pura conduz carga elétrica durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois fios condutores mergulhados em um recipiente contendo água. Porém, a água à primeira vista seria considerada não condutora de eletricidade. A pergunta é: *Como a água pode conduzir eletricidade?*

Essa pequena condução evidencia a presença de íons que somente podem vir da ionização da molécula de água. A equação seguinte ilustra a formação dos possíveis íons presentes em solução:



Existem evidências experimentais da existência do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que chamamos de íon hidrônio. Esse íon nada mais é do que o próton hidratado, ou seja, o íon consiste em um próton ligado covalentemente a uma molécula de água. Ademais, é possível também existir hidratos superiores como  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  e  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , entretanto, por conveniência, os químicos preferem a notação  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ou mesmo uma mais simples,  $\text{H}^+$ , para representar o próton na dissociação da água (veja figura 3.3).

**Figura 3.3** Íon hidrônio no centro circundado por três moléculas de água, essas moléculas estão fortemente ligadas ao íon por fortes ligações de hidrogênio.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

Em ambiente aquoso o íon hidrônio está fortemente ligado a três moléculas de água por ligações de hidrogênio. A distância de ligação entre o hidrogênio e o oxigênio nessa interação é da ordem de 252 pm (picometro,  $10^{-12}$  m), esse valor é comparável ao valor encontrado para as ligações de hidrogênio na molécula de água H–O–H (283 pm).

O processo descrito acima (eq. 3.9) também é conhecido como autoprotólise. A constante de autoprotólise para a água tem o símbolo especial  $K_w$ , onde o subscrito  $w$  significa água (do inglês “water”).  $K_w$  também é conhecido como produto iônico da água.

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] \quad \text{Eq. 3.10}$$

Vamos agora tentar relacionar essa constante de equilíbrio com um conceito muito importante em química analítica que é o pH. Por definição, pH é o logaritmo negativo da atividade hidrogeniônica (em condição ideal a atividade hidrogeniônica é igual a concentração dos íons hidrônios,  $H_3O^+$  presentes em solução), ou seja:

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{Eq. 3.11}$$

Se aplicarmos a função logarítmica na equação de equilíbrio para autoprotólise da água temos:

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$pK_w = pH + pOH \quad \text{Eq. 3.13}$$

Em que pOH é o logaritmo negativo da concentração de íons hidróxidos. Substituindo o valor da constante temos:

$$-\log(1 \times 10^{-14}) = 14 = pH + pOH \quad \text{Eq. 3.14}$$

Esta é uma maneira prática de expressar, que se o pH = 5,7; então o pOH = 14,0 - 5,7 = 8,3, isto é,  $[OH^-] = 10^{-8,3} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .

Uma solução ácida possui um pH abaixo de 7 e uma solução básica possui pH acima de 7. Embora o pH se situe no intervalo entre 0 a 14, estes não são os limites da escala de pH. Um pH de 15, por exemplo, significa um pOH = -1,0; ou  $[OH^-] = 10 \text{ mol L}^{-1}$ . Esta concentração é facilmente atingida em uma solução concentrada de uma base forte, tal como o NaOH. A tabela 3.1 mostra os valores de pH de diversas substâncias comuns.

**Tabela 3.1** Valores de pH para alguns sistemas e substâncias.

<b>Sistema ou Substância</b>	<b>pH</b>
Água ácida proveniente de uma mina	-1
Ácido de bateria	0
Vinagre	3
Saliva	5,7 -7,1
Bicarbonato de sódio	8,5
Água do mar	10,5
Leite de magnésio	12

Fonte: SKOOG *et al.* (2008).

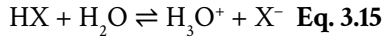
### 3.3 ÁCIDOS E BASES FRACAS

Quando medimos o pH de uma solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ ) verificamos um valor próximo a 3. Por outro lado, se fizermos o mesmo para uma solução aquosa de  $\text{HCl}(\text{aq})$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  teremos o valor perto de 1. A partir da análise deste resultado podemos concluir que a concentração de íons hidrogênio (ou hidrônio) na solução de  $\text{HCl}$  é maior do que na de ácido acético.

Agora imagine fazer o mesmo procedimento para uma solução de  $\text{NaOH}(\text{aq})$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e para uma solução de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  também  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Teremos o seguinte resultado de pH 13 e 11, respectivamente, ou seja, a concentração em quantidade de substância dos íons hidrônios é menor em  $\text{NaOH}(\text{aq})$  do que em  $\text{NH}_3(\text{aq})$ .

O comportamento do ácido acético se deve ao fato de que suas moléculas não estão completamente desprotonadas. Por outro lado, o comportamento da amônia deve-se ao fato de que as suas moléculas não estão completamente protonadas em água. Isto é, eles são considerados respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca.

Quando um ácido fraco é dissolvido em água, estabelece o seguinte equilíbrio:

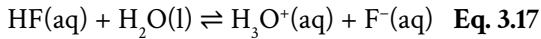


Podemos ver que o ácido fraco reage com a água para formar o íon hidrônio e o seu contra íon,  $\text{X}^-$ . A expressão matemática que descreve este equilíbrio é representada a seguir na equação 3.16:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad \text{Eq. 3.16}$$

$K_a$  é conhecido como a constante do ácido ou constante de ionização do ácido.

Por exemplo, para o ácido fluorídrico, HF em água.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad \text{Eq. 3.18}$$

O valor experimental da  $K_a$  para o ácido fluorídrico a 25 °C é de  $3,5 \times 10^{-4}$ . Esse pequeno valor nos diz que somente uma pequena parte das moléculas de HF doa seus prótons quando dissociada em água. A tabela 3.2 ilustra alguns valores de  $K_a$  para ácidos fracos, como podemos ver o valor do  $K_a$  para HF é típico para ácidos fracos em água.

**Tabela 3.2** Valores típicos de  $K_a$  a 25 °C de algumas substâncias.

Substância	$K_a$
Ácido benzeno sulfônico, $C_6H_5SO_3H$	$2,0 \times 10^{-1}$
Ácido cloroso, $HClO_2$	$1,0 \times 10^{-2}$
Ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$	$8,4 \times 10^{-4}$
Ácido fórmico, $HCOOH$	$1,8 \times 10^{-4}$
Ácido acético, $CH_3COOH$	$1,8 \times 10^{-5}$
Ácido hipocloroso, $HClO$	$3,0 \times 10^{-8}$
Fenol, $C_6H_5OH$	$1,3 \times 10^{-10}$
Ácido bórico, $H_3BO_3$	$5,8 \times 10^{-10}$

Fonte: SKOOG *et al.* (2008).

**Atividade 3.2** Escreva a equação química de dissociação do ácido bórico em água.

Podemos também escrever uma constante de equilíbrio para a transferência de prótons de uma base em água. Por exemplo, a metilamina em meio aquosa ( $CH_3NH_2(aq)$ ):



A constante de equilíbrio é:

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+] \times [OH^-]}{[CH_3NH_2]} \quad \text{Eq. 3.20}$$

Para a metilamina em água a 25 °C, o valor experimental de  $K_b$  é de  $3,6 \times 10^{-4}$ . Esse é um valor típico para base fraca, como podemos ver na tabela 3.3.

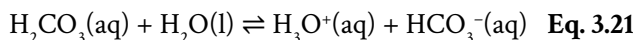
**Tabela 3.3** Valores típicos de  $K_b$  a 25 °C de algumas substâncias.

Substância	$K_b$
Anilina, $C_6H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-10}$
Quinoleína, $C_9H_7N$	$1,0 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina, $NH_2OH$	$1,1 \times 10^{-8}$
Nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$	$1,0 \times 10^{-6}$
Trietilamina, $(C_2H_5)_3N$	$1,0 \times 10^{-3}$

Fonte: SKOOG *et al.* (2008).

### 3.4 ÁCIDO E BASES POLIPRÓTICOS

Ácidos e bases polipróticos são compostos que podem doar ou receber mais de um próton. O ácido carbônico ( $H_2CO_3(aq)$ ), por exemplo, é diprótico, (*i.e.*, durante a sua dissociação pode libera (doar) dois prótons) e o íon fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) é tribásico, ou seja, pode receber três prótons:

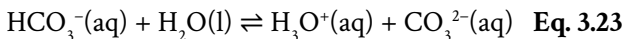


Em que sua primeira constante de ionização é dada pela expressão matemática (equação 3.22):

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+] \times [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \text{Eq. 3.22}$$

O valor experimental da  $K_{a1}$  para a primeira dissociação do ácido carbônico a 25 °C é  $4,5 \times 10^{-7}$ . Esse pequeno valor nos diz que somente uma pequena parcela das moléculas de  $H_2CO_3$  doam seus prótons, quando dissociadas em água. Mas, como existe ainda um próton no seu contra-íon ( $HCO_3^-$ ) formado durante a primeira dissociação esse por sua vez também dissocia liberando o seu próton, contudo, percebe que o valor da nova constante de dissociação é extremamente menor do que o da primeira, sendo o seu valor experimental a 25 °C igual a  $4,7 \times 10^{-11}$ .

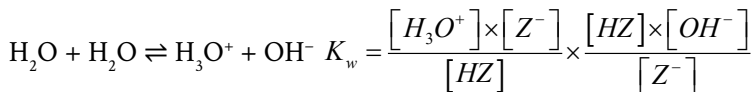
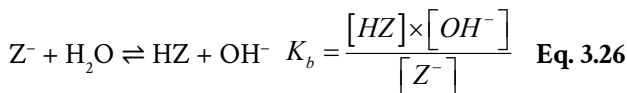
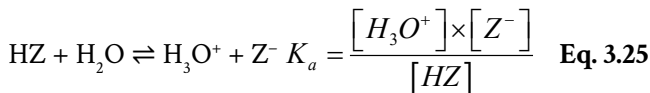




$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{Eq. 3.24}$$

### 3.5 RELAÇÃO ENTRE $K_a$ E $K_b$

Existe uma relação muito importante entre  $K_a$  e  $K_b$  para um par ácido/base conjugado em solução aquosa. Podemos obter esse resultado com o ácido genérico HZ e sua base conjugada  $Z^-$ .



$$K_w = K_a \times K_b \quad \text{Eq. 3.27}$$

Quando essas reações são somadas, as suas constantes de equilíbrio se multiplicam, de forma que podemos expressar o produto iônico da água em termos das constantes do ácido e da base:  $K_w = K_a \times K_b$ .

#### Exemplo 3.1

Determinação de  $K_b$  para a base conjugada

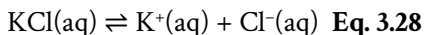
Sabendo que o  $K_{a1}$  para o ácido carbônico é  $4,5 \times 10^{-7}$  determine o  $K_{b1}$  para o íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ).

RESOLUÇÃO: Por meio da relação entre  $K_a$  e  $K_b$  temos:

$$K_w = K_{a1} \times K_{b1} \rightarrow K_{b1} = K_w / K_{a1} = 1,0 \times 10^{-14} / 4,5 \times 10^{-7} = 2,2 \times 10^{-8}$$

### 3.6 HIDRÓLISE DE SAIS

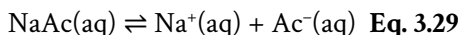
Quando certos sais, como KCl, são dissolvidos em água, a solução fica neutra como a água pura:



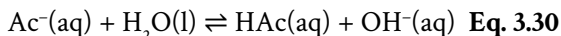
Pois os íons formados podem reagir com a água para formar respectivamente a base forte KOH e o ácido forte HCl, como ácido forte e base forte estão completamente dissociados essa reação não ocorre. Nestas soluções as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  serão iguais e, portanto, o pH será igual a 7.

No entanto, quando se dissolvem certos sais como  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cloreto de amônio) e NaAc (acetato de sódio,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) em água a solução resultante não será neutra. *Por que isso acontece?*

Vamos considerar a dissolução do sal NaAc em água:



Novamente, os íons formados pela dissociação do acetato de sódio podem reagir com a molécula de água. Se o íon  $\text{Na}^+$  reagir com a molécula de água vai formar a base forte NaOH, como base forte está completamente desprotonada, isso não vai acontecer, portanto o íon  $\text{Na}^+$  fica em solução. Contudo, o mesmo não ocorre com os íons acetatos, que ao reagir com a água forma o ácido acético (HAc) que é um ácido fraco, desta forma, uma pequena porção dos íons acetatos ( $\text{Ac}^-$ ) fica protonada em solução:



Como agora existe um excesso de íons  $\text{OH}^-$  presentes em solução, o pH é maior do que de uma solução neutra. Tornando a solução

básica, isto é, a dissociação de um sal com ânion básico resulta em uma solução com caráter básico.

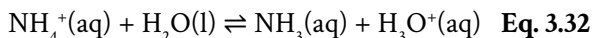
A reação entre a água e o ânion do sal é conhecida como hidrólise do ânion.

A expressão da constante de equilíbrio é dada pela seguinte equação:

$$K_h = \frac{[HAc] \times [OH^-]}{[Ac^-]} \quad \text{Eq. 3.31}$$

$K_h$  é chamada de constante de hidrólise do sal, que pode ser calculada a partir da constante de dissociação do ácido e do produto iônico da água, pela seguinte expressão:  $K_h = K_w/K_a$ .

Agora imagine que você esteja trabalhando com um sal com cátion com caráter ácido, por exemplo, o  $NH_4Cl$ . Quando ele for dissociado em água, os íons  $NH_4^+$  formados podem reagir com água formando a base fraca ( $NH_3$ ) pela seguinte reação:



O íon  $NH_4^+$  cede um próton à água estabelecendo-se o equilíbrio acima que fornece a seguinte expressão para a constante de equilíbrio:

$$K_h = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad \text{Eq. 3.33}$$

O valor da constante de hidrólise pode ser calculado pela equação:  $K_h = K_w/K_b$ .

Como existe um excesso de íons  $H_3O^+$  presentes em solução o pH é menor do que de uma solução neutra. Tornando a solução ácida, isto é, a dissociação de um sal com cátion ácido resulta em uma solução com caráter ácido.

É importante lembrar que tanto a hidrólise de cátions como a hidrólise de ânions podem ser entendidas como reações ácido/base, de acordo com o conceito de Brönsted-Lowry.

**Atividade 3.3** Calcule o pH e as concentrações em quantidades de substâncias das espécies presentes de uma solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio. Dado:  $K_h$  do íon acetato é  $5,6 \times 10^{-10}$ .

### 3.7 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Estabeleça se cada uma das seguintes soluções são: ácidas, alcalinas ou neutras, explique cada caso por meio de equações iônicas quando há hidrólise:  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ . Lembre-se de considerar que cada uma dessas substâncias está separadamente dissolvida em água formando uma solução aquosa.
2. Calcule o pH das seguintes soluções:
  - a)  $\text{HNO}_2$   $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  e  $K_a = 7,1 \times 10^{-4}$
  - b) Trimetilamina  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e  $K_a = 1,6 \times 10^{-11}$
  - c) Nitrito de cálcio  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$
  - d) Dimetilamina  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $K_a = 1,7 \times 10^{-11}$
3. Calcule as concentrações dos íons amônios e amônia em uma solução preparada com  $15 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  e  $20 \text{ mL}$  de  $\text{NH}_3$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ .
4. Por que  $[\text{H}_2\text{O}]$  não aparece na expressão da constante de equilíbrio para soluções aquosas, demonstre matematicamente.
5. Calcule as concentrações dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  na água pura a  $25^\circ\text{C}$ .
6. Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido e o pH e pOH de uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,35 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ .
7. Calcule o valor de  $K_b$  para o equilíbrio entre  $\text{HCN}$  e água, sabendo que  $K_a = 4,0 \times 10^{-10}$ .
8. Se o pH de uma solução de suco de laranja é  $5,5$ , qual é a sua concentração hidrogeniônica?
9. Calcule o  $K_h$  das seguintes reações:
  - a)  $\text{Ac}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HAc}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
  - b)  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

10. Explique porque a dissociação de uma base forte ou de um ácido forte em água gera uma solução neutra?

## Capítulo 4

---

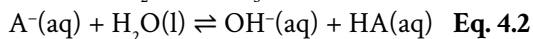
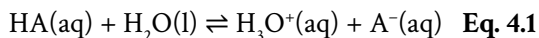
# *Soluções-tampão*

### 4.1 INTRODUÇÃO

Por definição, uma solução-tampão resiste a variações no valor de pH decorrentes da diluição ou da adição de ácidos ou bases. Geralmente as soluções-tampão são preparadas a partir de um par ácido/base conjugado como, por exemplo: ácido acético/acetato de sódio ou cloreto de amônio/amônia. Os químicos, farmacêuticos, biólogos, entre outros, empregam as soluções-tampão para manter o pH de soluções sob níveis predeterminados relativamente constantes. É necessário que existam quantidades comparáveis de ácido e base conjugados (dentro de um fator de 10) para que haja uma ação de tamponamento significativa.

A importância dos tampões não se restringe às reações fora de organismos vivos, porém, é de extrema importância a vida. Existem várias reações em nosso organismo que ocorrem mediante controle de pH, por exemplo, as enzimas digestivas nos lisossomos funcionam melhor em meio ácido, o que permite à célula se proteger de suas próprias enzimas.

Uma solução contendo um ácido fraco, HA, e sua base conjugada,  $A^-$ , pode ser ácida, neutra ou básica, dependendo da posição dos dois equilíbrios envolvidos:



Se o primeiro equilíbrio está mais deslocado para a direita que o segundo, a solução é ácida. Se o segundo equilíbrio é mais favorecido, a solução é básica.

Para encontrar o pH de uma solução contendo tanto um ácido quanto sua base conjugada, precisamos expressar as concentrações do ácido e da base, no equilíbrio, em termos de suas concentrações.

Podemos escrever o primeiro equilíbrio em relação a concentração de íon hidrônio, ou seja, a concentração de HA decresce por uma quantidade igual a  $[H_3O^+]$ , enquanto que o segundo equilíbrio a concentração do ácido aumenta por uma igual quantidade de  $[OH^-]$ . Assim, temos:

$$[HA] = [\text{ácido}] - [H_3O^+] + [OH^-] \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$[A^-] = [\text{sal}] + [H_3O^+] - [OH^-] \quad \text{Eq. 4.4}$$

Como a concentração dos íons hidrônio e hidróxido são extremamente menores do que as concentrações  $[\text{ácido}]$  e  $[\text{sal}]$ , ou por causa da sua relação inversa, sempre é possível eliminá-los das equações, assim temos:

$$[HA] \approx [\text{ácido}] \quad \text{Eq. 4.5}$$

$$[A^-] \approx [\text{sal}] \quad \text{Eq. 4.6}$$

Substituindo esses valores na constante de equilíbrio para a primeira reação, temos:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+] \times [sal]}{[ácido]} \quad \text{Eq. 4.7}$$

Rearranjando a equação em termos da concentração hidrogeniônica,  $[H_3O^+]$ , obtêm-se:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[ácido]}{[sal]} \quad \text{Eq. 4.8}$$

Algumas vezes a suposição que leva a comparação entre  $[HA] \approx [ácido]$  e  $[A^-] \approx [sal]$  não funcionam para ácidos e bases que têm constantes de dissociação maiores que  $10^{-3}$  ou quando a concentração em quantidade de substância, tanto do ácido quanto da base (ou ambas), é muito pequena. Apesar dos limites impostos à equação resultante afirma que a  $[H_3O^+]$  em uma solução contendo um ácido fraco e sua base conjugada é dependente apenas da razão entre as concentrações dos dois solutos. Ademais, levando em consideração que a concentração de cada componente varia proporcionalmente quando o volume se altera, essa razão é independente da diluição.

Agora se aplicarmos a função logarítmica na equação 4.8 e depois multiplicar por  $-1$ , obtêm-se:

$$-\log [H_3O^+] = -\log \left( K_a \times \frac{[ácido]}{[sal]} \right) \quad \text{Eq. 4.9}$$

Logo esta expressão pode ser reescrita:

$$pH = pK_a - \log \frac{[ácido]}{[sal]} \quad \text{Eq. 4.10}$$

Essa expressão é conhecida como equação de Henderson-Hasselbalch, que nada mais é do que uma maneira diferente de expressar a constante de equilíbrio. Contudo, ela permite a determinação do pH de uma solução desde que saibamos a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugada, bem como o  $pK_a$  do ácido. Se



uma solução é preparada a partir da base fraca B e de seu ácido conjugado ( $BH^+$ ), a equação fica assim (equação 4.11):

$$pH = pK_a - \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad \text{Eq. 4.11}$$

Em que  $pK_a$  é a constante de dissociação do ácido fraco  $BH^+$ .

Uma das características desta equação é que independente da complexidade de uma solução, quando  $pH = pK_a$ , a concentração da base conjugada deve ser igual à do ácido. Isto é verdade, pois todos os equilíbrios devem ser satisfeitos simultaneamente em qualquer sistema em equilíbrio. A presença de dois ou mais ácidos e suas bases diferentes devem todos apresentar o mesmo pH segundo a equação 4.9, pois existe apenas uma única concentração hidrogeniônica em solução.

**L. J. Henderson** (1878-1942) foi médico e escreveu a fórmula um ano antes que a palavra tampão e o conceito de pH fossem propostos. Oito anos depois, em 1916, **K. A. Hasselbalch** (1874-1962) escreveu a fórmula em termos de logaritmo em um jornal de bioquímica.

Outro ponto que devemos salientar sobre essa expressão é que, como estamos lidando com logaritmo qualquer mudança na potência de 10 na razão entre a concentração do ácido e da base, o pH muda em uma unidade. Tampões não mantêm o pH a um valor absolutamente constante, mas as variações no pH são relativamente pequenas quando quantidades pequenas de ácidos ou bases são adicionadas a eles.

### Exemplo 4.1

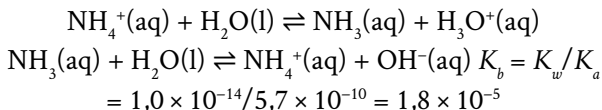
Usando a equação de Henderson-Hasselbach

Calcule o pH de uma solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em  $NH_3$  e  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  em  $NH_4Cl$ .

Dados:

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14}; = 5,7 \times 10^{-10}.$$

RESOLUÇÃO: Os seguintes equilíbrios devem ser considerados:



$K_b$  é muito maior do que  $K_a$ , desta forma, podemos considerar que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  é muito menor do que  $[\text{OH}^-]$ , além disso, a  $[\text{OH}^-]$  é muito menor do que a  $[\text{NH}_3]$  e do  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$  e, portanto:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{Sal}] - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \approx [\text{Sal}] + [\text{OH}^-] \approx [\text{Sal}] \\ [\text{NH}_3] &= [\text{Base}] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{base}] - [\text{OH}^-] \approx [\text{Base}] \end{aligned}$$

Substituindo os valores na equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} = 5,7 \times 10^{-10} - \log \frac{0,20}{0,10} = 9,2$$

Podemos verificar a validade das aproximações, calculando  $[\text{OH}^-]$ . Assim, temos:  $[\text{OH}^-] = 8,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , o que certamente é muito menor que as demais concentrações.

**Atividade 4.1** Calcule o pH de uma solução  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_3$  e  $0,80 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dados:  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ ;  $K_a = 5,7 \times 10^{-10}$ .

**Atividade 4.2** Calcule o pH de uma solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido acético e  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  em acetato de sódio. Dados:  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ ;  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ .

A habilidade de um tampão de prevenir uma variação significativa do pH está diretamente relacionada à concentração das espécies tamponantes presentes, assim como da razão entre as suas

concentrações. Por exemplo, o pH de uma porção contendo 200 mL de um tampão formado pela diluição da solução descrita no exemplo 4.1 por um fator de dez vezes variaria de cerca de 0,4 a 0,5 unidade de pH quando tratada com 50 mL de NaOH  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  ou HCl  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Essa característica define a propriedade tamponante de um tampão, ou seja, a capacidade tamponante,  $C_t$ , que é o número de mols do ácido forte ou da base forte que 1 L (um litro) do tampão pode absorver sem variar o pH de mais de 1 unidade. Podemos expressar  $C_t$  da seguinte forma:

$$C_t = \frac{d_{nb}}{d_{pH}} = -\frac{d_{na}}{d_{pH}} \quad \text{Eq. 4.12}$$

Em que  $d_{nb}$  é a quantidade de substância por litro da base forte,  $d_{na}$  é a quantidade de substância por litro do ácido forte adicionado ao tampão e  $d_{pH}$  é a variação de pH. A  $C_t$  diminui rapidamente à medida que a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugada se torna maior ou menor que a unidade. Por essa razão o ácido escolhido deve ter o  $pK_a$  entre  $\pm 1$  unidade do pH desejado para que o tampão tenha uma capacidade tamponante razoável. Uma solução tampão pode ser preparada pela combinação de quantidades calculadas de um par ácido/base conjugado adequado, dependendo somente do pH desejado. Porém, é natural observar que os valores de pH destas soluções tampão são ligeiramente diferentes, isso ocorre devido a fatores tais como: incertezas nos valores das constantes de dissociação do ácido usado e também das simplificações nos cálculos. Em virtude disso, é necessário ajustar o pH dos tampões preparados com adição de base forte ou ácido forte até o valor desejado usando um pHmetro (instrumento utilizado nas medidas experimentais de pH em laboratórios) para medir. A tabela 4.1 mostra alguns valores de  $pK_a$  para soluções-tampão comuns.

**Tabela 4.1** Parâmetros para algumas substâncias usadas para preparar soluções-tampão.

Substância	$pK_a$	Massa Molar ( $g\ mol^{-1}$ )
Ácido cítrico, $C_6H_8O_7$	3,13 ( $pK_1$ ) 4,76 ( $pK_2$ )	192,15
Ácido fosfórico, $H_3PO_4$	2,15 ( $pK_1$ ) 7,20 ( $pK_2$ )	98,00
Cloridrato de imidazol, $C_3N_2H_4Cl$	6,99	104,54
1,3-diidroxibenzeno, $C_6H_6O_2$	9,30 ( $pK_1$ ) 11,06 ( $pK_2$ )	110,00
N,N-bis(2-hidroxi-etil)glicina, $C_6H_{13}O_4N$	8,33	163,17

Fonte: SKOOG *et al.* (2008).

## 4.2 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Descreva como você poderia preparar 1,0 L de uma solução-tampão com pH 5,0 a partir de ácido acético e acetato de sódio  $2,0\ mol\ L^{-1}$ .
2. Calcule a variação no pH que ocorre quando uma porção de 50 mL de:
  - a) HCl  $0,050\ mol\ L^{-1}$  e adicionada à 250 mL da solução-tampão que foi descrita no exemplo 4.1;
  - b) NaOH  $0,050\ mol\ L^{-1}$ , mesmo do item anterior.
3. O que é uma solução-tampão e quais são suas propriedades?
4. O que é capacidade tamponante?
5. Para um dado sistema tamponado para um certo pH, o que determina sua capacidade de tamponamento?
6. Qual é a massa de formiato de sódio ( $HCO_2Na$ ) que precisa ser adicionada à 500 mL de ácido fórmico ( $HCO_2H$ )  $2,00\ mol\ L^{-1}$  para preparar uma solução-tampão que tenha um pH de 3,60? Dado:  $K_a = 1,80 \times 10^{-4}$ .
7. Uma solução preparada por um aluno de mestrado do curso de química contém dez pares conjugados ácido/base

diferentes. Contudo, o equilíbrio químico desse sistema é governado pelo ácido acrílico e o íon acrilato, que está presente na razão  $[\text{ácido acrílico}]/[\text{acrilato}] = 1,50$ . Qual é o pOH da solução? Dado:  $K_a = 5,62 \times 10^{-5}$ .

8. Para uma determinada reação química, um professor preparou uma solução de o-cresol com concentração em quantidade de substância de  $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 5,20$ . Determine o  $\text{p}K_a$  do o-cresol.
9. Uma solução-tampão foi preparada pela dissolução de  $0,20 \text{ mol}$  do ácido fraco HA mais  $0,025 \text{ mol}$  de sua base conjugada  $A^-$  em  $500 \text{ mL}$ . Determine o pH desta solução-tampão. Dado:  $\text{p}K_a = 5,00$ .
10. Quantos mililitros de ácido nítrico com concentração em quantidade de substância igual a  $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  devem ser adicionados a  $150 \text{ mL}$  de uma solução de  $2,2$  'bipiridina  $3,33 \text{ mol L}^{-1}$  para se alcançar um pH de  $4,30$ ?

## Capítulo 5

---

# *Solubilidade e produto de solubilidade*

### 5.1 SOLUBILIDADE

Nos capítulos anteriores nós ficamos interessados somente nos equilíbrios aquosos que envolviam a transferência de prótons. Contudo, existe uma gama muito grande de outros equilíbrios envolvendo sais sólidos e seus íons dissolvidos em uma solução saturada, para os quais podemos aplicar os mesmos princípios usados nos tópicos anteriores.

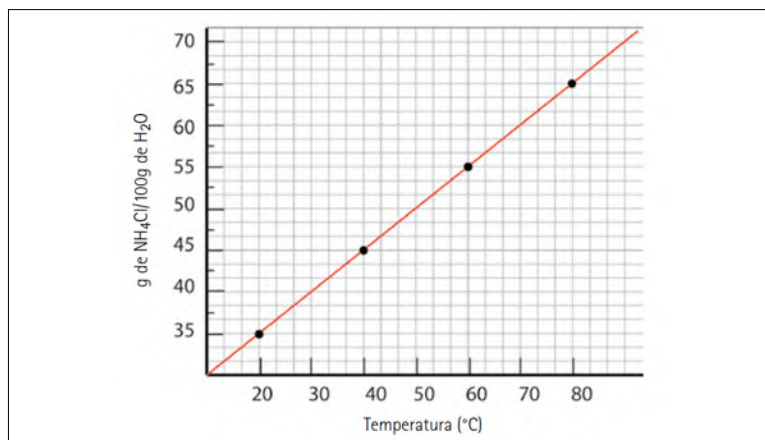
**Solução saturada** é aquela que contém a máxima quantidade de soluto numa dada quantidade de solvente, a uma determinada temperatura; essa quantidade máxima é denominada coeficiente de solubilidade.

Nesse sentido, podemos usar os cálculos de equilíbrios para prever a solubilidade de um determinado sal pouco solúvel e, consequentemente, controlar a sua formação como precipitado. Esse ponto é extremamente importante para a química qualitativa como veremos

na parte prática do curso, pois podemos usar o equilíbrio iônico para separar e analisar misturas de sais.

Ao preparar uma solução, isto é, ao dissolver um soluto em um dado solvente, as moléculas ou os íons do soluto separam-se, permanecendo dispersos no solvente. Conhecendo o coeficiente de solubilidade de uma substância, a diferentes temperaturas, poderemos construir um gráfico relacionando a solubilidade e a temperatura. A figura 5.1 mostra a curva de solubilidade do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em água.

**Figura 5.1** Relação entre a quantidade de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dissolvida em 100 g de água em função da temperatura.

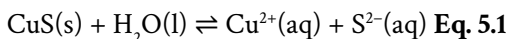


Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

A curva de solubilidade ascendente nos permite concluir que uma elevação na temperatura provoca um aumento da solubilidade. Em geral, essa característica é comum para a maioria das substâncias, porém, existem exceções, ou seja, o aumento na temperatura provoca uma diminuição da solubilidade e neste caso você verá uma curva descendente.

## 5.2 PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Uma grande variedade de sais possui pouca ou quase nenhuma solubilidade em água a temperatura de 25 °C. Desta forma, quase todos os sais pouco solúveis encontram-se essencialmente dissociados em soluções aquosas saturadas, ou seja, somente uma pequena porção está completamente dissociada. Para analisar essa situação vamos ver o que acontece quando sulfeto de cobre (CuS) em excesso está em equilíbrio com a água:



A constante de equilíbrio para esse sistema é:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{CuS}] \times [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{Eq. 5.2}$$

Como a concentração de sólido e de solvente não são levados em consideração, pois a concentração é constante, ou seja, apresentam atividade igual 1, podemos escrever a constante em termos somente da concentração dos íons cobre(II) e sulfetos.

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] \quad \text{Eq. 5.3}$$

Essa nova equação define o equilíbrio entre o sólido e os seus íons constituintes em solução, por se tratar de um equilíbrio especial ele é chamado de produto de solubilidade,  $K_{ps}$ . Já o produto  $[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]$  é chamado de produto iônico e será igual ao produto de solubilidade, quando tivermos uma solução saturada em contato com o excesso de CuS sólido.

O produto de solubilidade é a constante de equilíbrio para a reação de dissociação de um sal sólido pouco solúvel em um determinado solvente.



O significado físico do produto de solubilidade é o seguinte: se uma solução aquosa é deixada em contato com um excesso de CuS, o sólido irá se dissolver até que a condição  $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}]$  seja satisfeita. A partir deste momento, quando essa condição é alcançada, a quantidade de sólido não-dissociado permanece constante. Se essa condição for perturbada pela presença de qualquer um dos íons, pela adição de íons sulfetos, por exemplo, o  $K_{ps}$  será excedido e, portanto, ocorrerá a precipitação de CuS. O valor do  $K_{ps}$  para o CuS é de  $1,3 \times 10^{-36}$  a 25 °C. Esse valor é extremamente pequeno, o que indica que o equilíbrio na equação 5.1 está deslocado para a esquerda, ou seja, existe mais CuS sólido do que dissociado. A tabela 5.1 apresenta o produto de solubilidade de algumas substâncias.

**Tabela 5.1** Produto de solubilidade a 25 °C de algumas substâncias em água.

Substância	$K_{ps}$	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )
Sulfeto de antimônio, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,7 \times 10^{-93}$	339,70
Fluoreto de bário, BaF <sub>2</sub>	$1,7 \times 10^{-6}$	175,33
Iodato de cromo(III), Cr(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$5,0 \times 10^{-6}$	576,70
Brometo de prata, AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$	187,77
Brometo de chumbo(II), PbBr <sub>2</sub>	$7,9 \times 10^{-5}$	367,01
Carbonato de magnésio, MgCO <sub>3</sub>	$1,0 \times 10^{-5}$	84,30
Hidróxido de zinco, Zn(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \times 10^{-17}$	99,41
Cloreto de cobre(I), CuCl	$1,0 \times 10^{-6}$	99,04
Iodeto de mercúrio(I), Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$1,2 \times 10^{-28}$	654,98
Sulfeto de bismuto, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,0 \times 10^{-97}$	453,03
Sulfato de chumbo(II), PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \times 10^{-8}$	303,28

Fonte: SKOOG *et al.* (2008).

Como podemos observar existem substâncias com  $K_{ps}$  muito baixo, como por exemplo, sulfeto de antimônio e sulfeto de bismuto. Em geral os sulfetos são extremamente insolúveis. Em química

analítica qualitativa se emprega muito a precipitação dos íons metálicos na forma de sulfeto devido ao seu pequeno valor de  $K_{ps}$ .

Os rins excretam diariamente várias substâncias pouco solúveis (fosfato de cálcio, oxalato de cálcio, etc.). Se a urina fica saturada com esses sais, eles podem precipitar na forma de cristais, originando os cálculos renais.

### 5.3 EFEITO DO ÍON COMUM

Às vezes é preciso em química analítica precipitar íons de um sal pouco solúvel. Em certos processos industriais, ou mesmo em tratamento de água ou esgoto é preciso precipitar metais traços (antigamente chamados de metais pesados) presentes como contaminantes (Hg, Pb, Cd, As, etc.). Geralmente, esses metais são hidrolisados e precipitados na forma de hidróxidos poucos solúveis em água, contudo, como os íons estão em equilíbrio dinâmico com o sólido, alguns íons permanecem em solução. *Como fazemos para retirar os íons remanescentes?*

Pelo princípio de Le Châtelier (Henri Louis Le Châtelier, 1850-1936) se um sistema em equilíbrio for perturbado, o sistema tenderá a um novo equilíbrio. Imagine que um estudante dissocia uma determinada substância em água. Após o equilíbrio estabelecido, o mesmo estudante adiciona íons que já estavam presentes na solução. Nesse momento, o estudante observa que o equilíbrio é deslocado para a esquerda, reprimindo a dissociação da substância. Este resultado é chamado *efeito do íon comum*, isto é, a presença de íons adicionados na solução reprime a dissociação. Este efeito é também responsável pela redução da solubilidade de um sólido iônico provocada pela presença de cátions ou ânions comuns adicionais aos do sólido. O efeito do íon comum é a redução na solubilidade de um sal pouco solúvel pela adição de um sal solúvel que tenha um íon em comum com ele.

É importante salientar aqui, que o princípio de Le Châtelier e o efeito do íon comum são conceitos diferentes, o primeiro diz respeito

ao estabelecimento do equilíbrio do sistema após sua perturbação por uma agente externo, e o segundo trata da presença de íons semelhantes que ao ser adicionado ao sistema desloca o mesmo. Contudo, um está diretamente relacionado ao outro. Por exemplo, quando aumentamos a concentração de um determinado íon envolvido no equilíbrio entre uma solução saturada e o seu sólido (*e.g.*, a dissolução de CuS, equação 5.1), o equilíbrio se desloca, como previsto pelo princípio de Le Châtelier, de modo a reduzir a perturbação forçada. A solubilidade do precipitado (nesse caso, CuS) diminui. Por se tratar do deslocamento do estado de equilíbrio específico, os químicos têm um nome particular para esse fenômeno, efeito do íon comum.

**Atividade 5.1** Pesquise sobre os conceitos de solubilidade, solução verdadeira, dispersão coloidal e suspensão. Disserte sobre um desses conceitos.

**Atividade 5.2** É certo afirmar que o princípio de Le Châtelier e o efeito do íon comum são sinônimos? Justifique sua resposta.

#### 5.4 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Se volumes iguais de soluções de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{HCl}$   $1,0 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$  são misturados, ocorrerá precipitação? Se sim, qual o composto precipitado e sua quantidade?
2. A solubilidade do hidróxido de manganês(II), em uma solução de pH 11,50 é  $1,0 \times 10^{-10}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Calcule o  $K_{ps}$  para o  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .
3. Qual é o pH mais baixo no qual  $\text{Co}^{2+}$   $0,10$  mol  $\text{L}^{-1}$  pode ser precipitado como  $\text{CoS}$  ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-22}$ ) em uma solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $0,20$  mol  $\text{L}^{-1}$ ).
4. Calcule a solubilidade do sulfeto de cobalto(II) em água pura.  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-22}$ .

5. Calcule a solubilidade do sulfeto de cobalto(II) em  $\text{CoCl}_2$   $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ .
6. Amônia é lentamente adicionada a uma solução  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Calcule a concentração da amônia quando começar a precipitação. Considere que não ocorre variação de volume no sistema.
7. Qual é a concentração de íons sulfatos em uma solução saturada de  $\text{PbSO}_4$ ? Dado: ( $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-8}$ ).
8. Um estudante de química preparou uma solução adicionando  $0,20 \text{ mol}$  de  $\text{AgNO}_3$  e  $2,0 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_3$  em água suficiente para um balão de  $2,0 \text{ L}$ . Calcule a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  em solução.
9. Discuta de forma sintética os conceitos: produto de solubilidade e efeito do íon comum.
10. Qual é a solubilidade aproximada do carbonato de cálcio em água? Considere que a concentração do  $\text{CaCl}_2$  é de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

# *Força iônica e propriedades de precipitados*

## 6.1 CALCULANDO A FORÇA IÔNICA

A posição do equilíbrio é independente da concentração do eletrólito quando somente espécies neutras são consideradas. Por outro lado, estudos têm demonstrado que o efeito dos eletrólitos é severamente dependente das cargas dos participantes de um equilíbrio. Geralmente para participantes iônicos, a grandeza do efeito do eletrólito aumenta com a carga.

Quando analisamos o efeito que pode surgir com a adição de um eletrólito a um sistema, verificamos que o equilíbrio é independente da natureza química do eletrólito, mas ele depende da propriedade do sistema chamada *força iônica*.

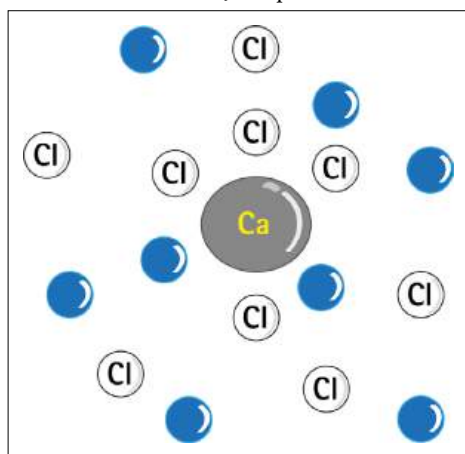
A força iônica,  $\mu$ , nada mais é do que a somatória da concentração dos íons presentes na solução multiplicado por suas cargas elevada ao quadrado, tudo isso dividido por dois, ou seja:

$$\mu = \frac{1}{2} \times ([a] \times Z_a^2 + [b] \times Z_b^2 + [c] \times Z_c^2 + [d] \times Z_d^2 + \dots) \quad \text{Eq. 6.1}$$

Em que  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$  e  $[d]$  representam as concentrações em quantidades de substâncias dos íons presentes em solução e  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_c$  e  $Z_d$  são as suas respectivas cargas.

O efeito do eletrólito ou efeito salino resulta das forças atrativas e repulsivas que existem entre os íons de um eletrólito e os íons envolvidos em um equilíbrio. Desta forma, os íons do reagente dissociado estão cercados por uma solução que contém um excesso de íons do eletrólito de carga oposta. A figura 6.1 ilustra o comportamento observado durante a dissolução de sulfato de cálcio em um meio contendo cloreto de potássio.

**Figura 6.1** Representação esquemática da interação entre os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  em solução aquosa.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

Como podemos ver na figura 6.1 os íons cálcio dissolvidos estão cercados por um ambiente iônico carregado por cargas negativas devido a atração e repulsão eletrostática dos íons cloretos e sódios, respectivamente. Esse efeito de blindagem leva a uma diminuição na atração global que ocorre entre os íons cálcio e sulfato e consequentemente um aumento em sua solubilidade, tornando-se

maior à medida que a concentração dos íons do eletrólito presente em solução fica maior.

### Exemplo 6.1

Determinando a força iônica de uma solução.

Calcule a força iônica de uma solução que contém  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl.

RESOLUÇÃO:

$$\mu = \frac{1}{2} \times \left( [0,20] \times (1)^2 + [0,20] \times (1)^2 \right) = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

**Atividade 6.1** Calcule a força iônica para uma solução que seja:

- $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{FeSO}_4$ ;
- $0,30 \text{ mol L}^{-1}$  em  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ;
- $0,40 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{FeCl}_2$  e  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{FeCl}_3$ .

## 6.2 PROPRIEDADES DE PRECIPITADOS

Quando falamos em química analítica devemos ter em mente que há a necessidade de estudar o crescimento e formação de precipitados. O tamanho das partículas dos precipitados é extremamente importante, pois precipitados com partículas grandes são geralmente preferidos, por causa da sua fácil filtração e lavagem. Ademais, precipitados com grandes partículas são frequentemente mais puros em comparação aos precipitados com partículas pequenas.

Existem vários fatores que determinam o tamanho das partículas em um precipitado. Por exemplo, a solubilidade do precipitado, temperatura experimental, concentração dos reagentes e a velocidade com que os reagentes são misturados. Existe uma expressão matemática que pode auxiliar o profissional, seja ele o cientista, pesquisador, professor ou estudante, para ter estimativa líquida de todos os fatores mencionados acima. Essa expressão é conhecida como supersaturação relativa.

**Solução supersaturada** é uma solução instável que contém uma concentração do soluto mais elevada que uma solução saturada.

O que temos nessa equação é o seguinte:  $C_{st}$ , concentração do soluto em qualquer instante e  $S_{eq}$ , a solubilidade no equilíbrio.

$$\text{Supersaturação relativa} = \frac{C_{st} - S_{eq}}{S_{eq}} \quad \text{Eq. 6.2}$$

A expressão 6.2 é conhecida como a equação de **Von Weimarn (1879-1935)** em reconhecimento ao cientista que a propôs em 1925

Os pesquisadores vêm estudando a formação de precipitados há muito tempo e evidências indicam que o tamanho das partículas de um determinado precipitado varia inversamente com a supersaturação relativa média durante o tempo em que o reagente é introduzido no meio reacional. Desta forma, o precipitado tende a ser coloidal quando a relação  $(C_{st} - S_{eq})/S_{eq}$  é grande e, por outro lado, a formação de sólido cristalino é favorecida quando esta relação é pequena.

### 6.3 FORMAÇÃO DO PRECIPITADO: NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Os precipitados podem ser formados por dois mecanismos distintos:

1. **Nucleação:** processo que envolve um número mínimo de átomos, íons ou moléculas que se agrupam para formar um sólido estável;
2. **Crescimento:** processo pelo qual um núcleo já formado pelo processo de nucleação aumenta de tamanho.

Muitas vezes a nucleação ocorre na superfície de contaminantes sólidos presentes na solução. Se a nucleação é favorecida, o precipitado é composto por uma quantidade grande de pequenas partículas. Por outro lado, se o processo de crescimento é determinante, o precipitado conterà uma pequena quantidade de



partículas grandes. Em algumas áreas é interessante que o precipitado seja formado por pequenas partículas, *e.g.*, quando se trabalha em catálise, pois aumenta a área de contato do material o que promove o desempenho catalítico dele. Contudo, para a análise gravimétrica o ideal é a formação de partículas grandes, pois facilita o processo de lavagem para a remoção de impurezas e sua posterior filtração.

Estudos têm mostrado que a *velocidade de crescimento* das partículas do precipitado melhora muito pouco com uma supersaturação relativa elevada, mas contribui para o crescimento das partículas já formadas. Em oposição, o aumento da supersaturação relativa aumenta enormemente a *velocidade de nucleação*, ou seja, o mecanismo de nucleação é favorecido.

A equação 6.2 pode ser manipulada para se obter supersaturação relativa baixa ou alta, modificando alguns parâmetros tais como: pH, temperatura, soluções diluídas, adição lenta de reagente. Por exemplo, em temperaturas elevadas ocorre o favorecimento do aumento da solubilidade do precipitado ( $S_{eq}$ ) (lembre-se: sempre vai existir exceções) o que minimiza a supersaturação. Se o objetivo é ter um precipitado com partículas menores, pode-se trabalhar com concentrações elevadas o que conduz a um aumento de  $C_{st}$ .

Em condições normais de laboratório muitos precipitados não podem ser formados como cristais. Neste caso, um sólido coloidal é geralmente formado especialmente quando o precipitado apresenta solubilidade muito baixa, por exemplo, muitos compostos do tipo sulfetos e óxidos hidratados. Nesta condição a solubilidade no equilíbrio não altera o valor com respeito à concentração do soluto, e a supersaturação relativa permanece elevada e ocorre a formação de um precipitado coloidal.

As suspensões coloidais apresentam partículas invisíveis a olho nu com diâmetro de partículas da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  cm. Além disso, os precipitados coloidais não apresentam tendência a decantar

a partir de soluções devido ao movimento browniano, assim, esses precipitados são de difícil filtração. Faz-se necessário um procedimento de coagulação ou aglomeração das partículas para facilitar a decantação e sua posterior filtragem. *Por que soluções coloidais não se coagulam espontaneamente?*

Para responder a essa pergunta precisamos saber como é a organização das partículas em uma suspensão coloidal. Inicialmente, podemos inferir que as partículas de um colóide são negativa ou positivamente carregadas, essa carga é resultante dos ânions e cátions que estão ligados à superfície das partículas, por adsorção. A adsorção de íons à superfície do sólido tem origem nas forças normais de ligação que acabam por ser responsáveis pelo crescimento dos cristais.

Quando partículas de uma suspensão coloidal são submetidas em um campo elétrico é possível ver sua migração.

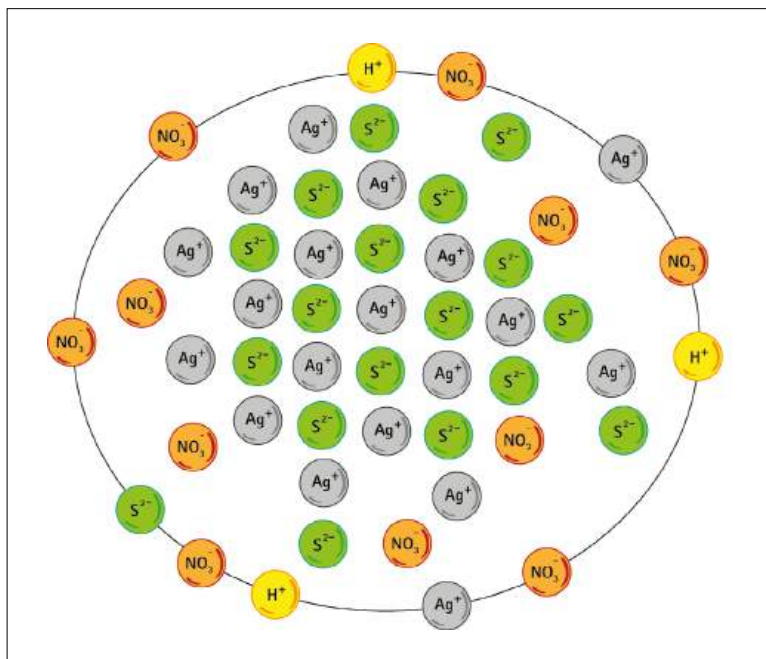
A figura 6.2 ilustra uma partícula coloidal de sulfeto de prata em uma solução que contém um excesso de nitrato de prata. Como podemos ver, existe uma camada de adsorção ligada diretamente à superfície da partícula, constituída principalmente por íons prata.

**Adsorção** é o fenômeno no qual uma substância, seja ela, um gás, um líquido ou sólido fica presa à superfície de um sólido.

**Absorção** é o fenômeno que ocorre quando uma substância fica retida dentro dos poros de um sólido.

Posterior a esta camada, existe outra camada chamada de camada de contra-íon, a qual contém um excesso de cargas negativas devido à presença de nitrato, balanceando a carga da partícula. Esse arranjo de camada é chamado de *dupla camada elétrica* e, é responsável pela estabilidade da suspensão coloidal.

**Figura 6.2** Partícula coloidal de  $\text{Ag}_2\text{S}$  presente em uma solução de  $\text{AgNO}_3$ .



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

É justamente o tamanho da dupla camada elétrica e a sua carga efetiva que evita a coagulação e formação de grandes aglomerados, dificultando a precipitação de suspensões coloidais. Uma maneira de melhorar a aglomeração das partículas coloidais é diminuir a dupla camada elétrica, isto é conseguido com soluções diluídas, por exemplo, no caso exemplificado na figura 6.2, a partícula coloidal de  $\text{Ag}_2\text{S}$  está rodeada por uma camada do contra-íon  $\text{NO}_3^-$  que à medida que a concentração do nitrato diminui essa camada tende a diminuir também. Essa diminuição na camada do contra-íon favorece a aproximação de outra partícula devido à menor distância entre elas agora (com uma camada de contra-íon pequena) assim, as forças de aglomeração são suficientemente efetivas para formar um precipitado coagulado.

Outra maneira de tornar menor a dupla camada elétrica é o aquecimento (digestão), pois o aquecimento diminui o número de

íons dissolvidos e durante o processo de digestão as moléculas de água que estão ligadas fracamente têm a tendência de se desligar do precipitado. Ademais, em altas temperaturas a energia cinética das partículas é maior, e desta forma, a partícula pode superar a barreira imposta pela dupla camada elétrica.

**Digestão** é o processo no qual um precipitado é aquecido por algumas horas em sua solução mãe (solução na qual ele foi formado).

Em alguns casos, pode ser preciso aumentar a concentração do eletrólito na solução para obter o mesmo efeito, ou seja, diminuir a região da dupla camada elétrica pela redução do volume que contém os contra-íons necessários para balancear a carga da camada de adsorção primária. Geralmente, esse mecanismo é usado em estações de tratamento de água, ETA, no processo de coagulação, precipitando as partículas coloidais em suspensão na água a ser tratada. A fim de melhorar a eficiência do processo de coagulação algumas ETAs usam compostos que auxiliam o processo de coagulação, por exemplo, polieletrólitos (poliacrilamida, poliestirenosulfonato), esses compostos possuem grupos carregados ao longo de sua cadeia que ajudam na diminuição da dupla camada elétrica. Após algum tempo de mistura do efluente com os polieletrólitos, o efluente é deixado em repouso para a decantação das partículas.

É importante salientar aqui, que alguns países proíbem o uso de alguns polieletrólitos, em especial a poliacrilamida, uma vez que os resíduos oriundos da fabricação deste polieletrólito são altamente tóxicos para os seres vivos, e podem ser parcialmente eliminados durante o processo de tratamento da água, contaminando a água a ser tratada.

**Figura 6.3** Representação esquemática de um decantador horizontal usado em estações de tratamento de água.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

Em uma ETA convencional os decantadores são horizontais simples, geralmente retangulares ou circulares, que têm boa profundidade e volume, onde retém-se a água por longo tempo, o necessário para a deposição das partículas. Em alguns locais pode-se observar decantadores verticais que têm um menor tempo de retenção da água, porém é necessário equipamento como módulos tubulares que dificultam a saída dos flocos. A figura 6.3 ilustra um decantador horizontal usado em ETA.

Diferentemente ao encontrado numa ETA, na análise laboratorial, o químico está interessado no precipitado formado, e desta forma, ele precisa eliminar os resíduos que possivelmente tenham precipitado junto com o produto desejado, assim o precipitado tem que ser lavado para obter um produto o mais puro possível. Entretanto, durante o processo de lavagem o precipitado coloidal coagulado pode sofrer o processo inverso originando o seu estado disperso inicial, quando isso ocorre os químicos denominam esse processo de *peptização*. Isso ocorre porque quando o coloide coagulado é lavado, parte do eletrólito responsável por sua coagulação é levado embora pela solução de lavagem, aumentando o volume da camada do contra-íon e restabelecendo as forças de repulsão do colóide as quais fazem as partículas se desprenderem, umas das outras.

Para resolver esse problema, o profissional usa durante o processo de lavagem não água pura e sim uma solução contendo um eletrólito que se volatiliza ou sofre decomposição quando o precipitado é seco ou calcinado.

**Atividade 6.2** Explique a diferença entre peptização e coagulação de um coloide.

Existe um fenômeno que interfere na precipitação de produtos com alta pureza que é a coprecipitação. A coprecipitação é o processo pelo qual os compostos normalmente solúveis são removidos da solução junto com o precipitado, isso ocorre por diferentes mecanismos:

1. **Adsorção superficial** – geralmente fonte comum de contaminação, sendo significativamente especial em precipitados com alta área superficial – o composto solúvel é removido da solução adsorvido sobre a superfície do coloide coagulado; Exemplo:  $\text{AgNO}_3$  (solúvel) coprecipitado como  $\text{AgCl}$  (precipitado). Uma maneira de diminuir esse tipo de contaminante é utilizar o processo de digestão ou o processo de reprecipitação.
2. **Formação de cristal misto** – é um tipo de coprecipitação onde um íon contaminante substitui um íon no retículo cristalino, isso geralmente ocorre quando os íons presentes apresentam raio iônico semelhante (< 5% de diferença); estruturas cristalinas iguais e também mesmas cargas, favorecendo o processo de formação de solução sólida. Exemplo:  $\text{MgKPO}_4$  em  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Uma maneira de minimizar esse fenômeno é usar um agente precipitante tal que não ocorra a formação de cristais mistos.
3. **Oclusão** – no estágio de crescimento dos cristais, íons presentes na camada do contra-íon podem ficar presos, ou seja, ocluídos, dentro do cristal em crescimento.

4. **Aprisionamento mecânico** – nesse processo a proximidade de cristais em crescimento se torna mais importante. Se vários cristais se juntarem rapidamente, pode ocorrer a formação de um pequeno envoltório que aprisiona uma determinada porção da solução que acaba precipitando junto com a partícula.

Observações importantes:

1. A formação de cristal misto pode ocorrer em precipitados coloidais e cristalinos, contudo o aprisionamento mecânico e oclusão são processo, particularmente mais importante, para precipitados cristalinos;
2. A coprecipitação pode ocasionar tanto erros negativos quanto positivos;
3. Em velocidade lenta de formação do precipitado (baixa supersaturação) os processos de oclusão e aprisionamento mecânico apresentam poucos problemas.

#### 6.4 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Determine a força iônica das seguintes soluções:
  - a)  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl;
  - b)  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - c)  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl +  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl;
  - d)  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KMnO}_4$ ;
  - e)  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  +  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  +  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
2. Explique a diferença entre:
  - a) Precipitado coloidal e cristalino;
  - b) Precipitação e coprecipitação;
  - c) Oclusão e aprisionamento mecânico;
  - d) Crescimento de partículas e nucleação.
3. Explique porque uma solução coloidal é estável.

4. Esquematize a presença da dupla camada elétrica em uma partícula coloidal.
5. Uma solução aquosa contém  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaBr}$ . Os íons brometos são precipitados como  $\text{AgBr}$  pela adição de  $\text{AgNO}_3$ . Discuta brevemente sobre a carga presente na superfície das partículas coaguladas do coloide, sua fonte de carga e qual o íon que predomina na camada do contra-íon.
6. O que é supersaturação relativa?
7. Sabendo que a supersaturação relativa de um sistema é grande, o que você pode esperar do precipitado? Justifique sua resposta.
8. Calcule a supersaturação relativa de um sistema que tem as seguintes variáveis:  $C_{st}$ , concentração do soluto em qualquer instante =  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e  $S_{eq}$ , a solubilidade no equilíbrio =  $0,00001 \text{ mol L}^{-1}$ .
9. Quais são os fatores que influenciam o tamanho de partículas do precipitado. O que pode ser feito para obter um precipitado com tamanho de partículas grandes.
10. Sabe-se que uma solução de  $\text{LiNO}_3$  tem força iônica de  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Determine a concentração do sal nessa solução.
11. Por que a solubilidade de um composto iônico aumenta com o aumento da força iônica da solução? Justifique sua resposta.



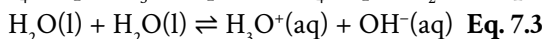
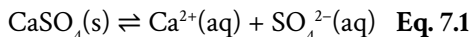
## Capítulo 7

---

# *Tratamento sistemático do equilíbrio*

### 7.1 RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE MÚLTIPLOS EQUILÍBRIOS

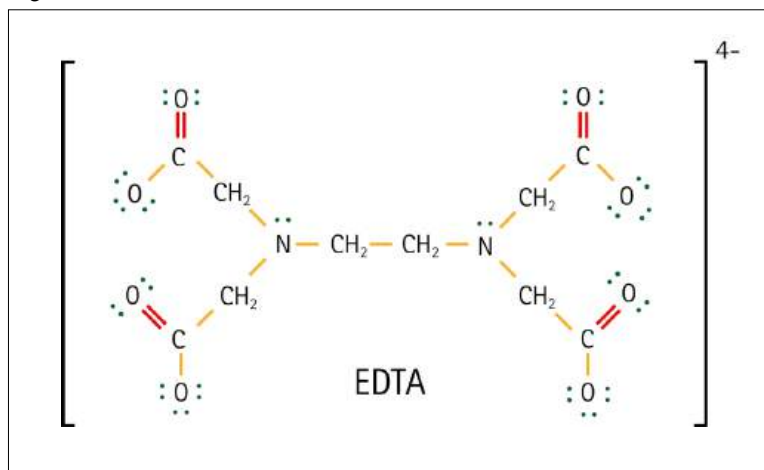
Em química analítica, muitas vezes é importante saber quando um precipitado começará a se formar, pois isso facilita a análise de soluções complexas que contêm vários tipos de íons, e em alguns casos podemos também querer que apenas um tipo de íon precipite para separá-lo da mistura. Já vimos em capítulos anteriores alguns conceitos relacionados à formação de precipitados e o deslocamento do equilíbrio quando o sistema é perturbado pelo efeito do íon comum. Esse comportamento é fruto dos vários equilíbrios que funcionam simultaneamente devido à interação entre as diversas espécies presentes em solução. Por exemplo, uma solução saturada de  $\text{CaSO}_4$  (sulfato de cálcio) apresenta três distintas equações de equilíbrio:



Vamos analisar a introdução de um íon nesse sistema, por exemplo, a introdução de íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  (íon hidrônio). Observa-se que o segundo equilíbrio se desloca no sentido de formar mais  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , pelo consumo de íons sulfatos. Os íons sulfatos são provenientes da dissolução do sulfato de cálcio, desta forma, para compensar o consumo de sulfato pelos íons hidrônio o primeiro equilíbrio desloca para a direita também, em outras palavras a solubilidade do sulfato de cálcio é aumentada pela presença de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Agora imagine a adição do EDTA (ácido etilenodiaminotetracético, ver figura 7.1) ao sistema mencionado acima. O equilíbrio da primeira reação também vai deslocar para a direita favorecendo a solubilidade do sulfato de cálcio.

**Figura 7.1** Fórmula estrutural do íon do ácido etilenodiaminotetracético.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

**EDTA** é um ligante hexadentado, possuindo seis sítios potenciais para ligação de íons metálicos: dois grupos amino e quatro grupos carboxílicos. O EDTA é largamente usado como agente quelante.

Como podemos ver, o efeito do íon comum e o equilíbrio de solubilidade afetam a solubilidade do sulfato de cálcio. Desta forma, se desejamos calcular a solubilidade do sulfato de cálcio neste sistema temos que levar em conta não somente o simples equilíbrio de solubilidade do sulfato de cálcio, mas também os outros equilíbrios presentes no sistema.

Para ajudar a resolver sistemas com múltiplos equilíbrios é preciso adotar uma metodologia sistemática de resolução. Assim, esse capítulo do livro vai tratar da resolução de problemas de equilíbrios múltiplos, isso requer um desenvolvimento de equações independentes e a determinação do número de espécies que participam do sistema em estudo.

As principais equações utilizadas para a resolução de múltiplo equilíbrio são:

- a. Equação das constantes de equilíbrio;
- b. Balanço de massa;
- c. Balanço de carga.

Vamos dar mais atenção aos itens b e c, pois o item a já foi bem discutido em capítulos anteriores.

O balanço de massa está diretamente interessado nas concentrações de equilíbrio das várias espécies presentes na solução problema, tanto umas com as outras, quanto com a concentração analítica dos vários solutos. Por se tratar de uma expressão algébrica ela é denominada de *equação de balanço de massa*. Geralmente, as informações são obtidas do procedimento experimental de preparação das soluções e também dos tipos de equilíbrios presentes. Os exemplos 7.1 e 7.2 ilustram o procedimento que devemos adotar para escrever as expressões de balanço de massa de um sistema.

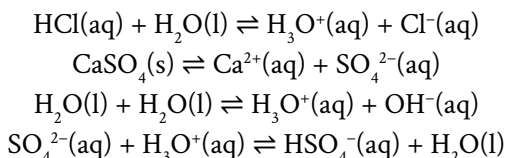
Já a equação que representa o balanço de carga é chamada de *equação de balanço de carga*. Um sistema por mais complexo que seja, ele é eletricamente neutro, ou seja, as soluções são neutras, pois a concentração em quantidade de substância de cargas positivas e de cargas negativas é sempre igual em uma solução eletrolítica.

### Exemplo 7.1

Determinando o balanço de massa 1

Vamos imaginar o seguinte equilíbrio químico entre uma solução de HCl 0,020 mol L<sup>-1</sup> com excesso de CaSO<sub>4</sub>. Escreva as equações de balanço de massa para esse equilíbrio.

RESOLUÇÃO: Quatro equilíbrios estão presentes:



Observação: O HCl é uma ácido forte e consequentemente está completamente dissociado.

O íon hidrônio tem origem na dissociação do ácido clorídrico [Cl<sup>-</sup>] e também na dissociação da água [OH<sup>-</sup>].

Desta forma, o íon hidrônio pode estar presente na forma de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ou associado ao sulfato [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], assim temos:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_4^-] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-] &= 0,020 + [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

No outro extremo temos os íons de cálcio, como podemos ver a única fonte de cálcio é o sulfato de cálcio, por isso, a concentração do [Ca<sup>2+</sup>] deve ser igual à concentração total das espécies contendo sulfato, portantoo:

$$[\text{Ca}_2^+] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

É importante salientar aqui que a concentração de equilíbrio do cátion para um composto solúvel com estequiometria 1:1 é sempre igual à do ânion.

**Atividade 7.1** Escreva as expressões de balanço de massa para uma solução de NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  que está em equilíbrio com excesso de  $\text{CaF}_2$ ?

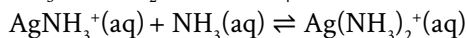
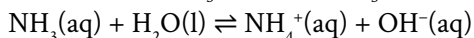
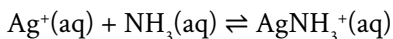
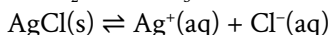
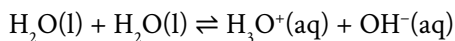
### Exemplo 7.2

Determinando o balanço de massa 2

Neste exemplo vamos imaginar que existe um equilíbrio químico entre uma solução de  $\text{NH}_3$   $0,020 \text{ mol L}^{-1}$  que foi saturada com AgCl. Assim, escreva as equações de balanço de massa para esse equilíbrio.

RESOLUÇÃO:

Nesta situação podemos identificar cinco equilíbrios:



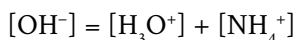
A solução de  $\text{NH}_3$  é a única fonte de espécies contendo amônia, portanto, a concentração  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  é igual à soma de todas as concentrações das espécies presentes em solução que contém o íon amônio e amônia, assim temos:

$$0,020 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

O AgCl tem estequiometria de 1:1 e, é a única fonte das várias espécies que contém íons de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , o qual inclui também as espécies  $\text{AgNH}_3^+$  e  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . A equação de balanço de massa pode ser escrita da seguinte forma:

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

Não podemos esquecer-nos do íon hidróxido que também participa de dois equilíbrios extremamente importantes. Como podemos ver nas equações acima, um íon hidróxido é formado tanto para a dissociação da água quanto para a dissociação da amônia, neste caso, temos:



Observação: Para estequiometria de sais diferentes de 1:1, faz-se necessário a multiplicação da concentração do íon pela razão estequiométrica.

O exemplo 7.3 ilustra o procedimento adotado para se calcular as concentrações molares das cargas positivas e negativas de uma solução contendo 1 mol de  $\text{Ag}^+$  e 1 mol de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### Exemplo 7.3

Determinando a contribuição de carga de um íon presente em solução

Calcule a contribuição de 1 mol de  $\text{Ag}^+$  em uma solução? Posteriormente, faça o mesmo para 1 mol de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

RESOLUÇÃO:

A concentração de cargas com a qual um íon em uma solução contribui é igual à sua concentração em quantidade de substância multiplicada pela sua carga, assim, temos;

$$\frac{\text{mols de cargas positivas}}{L} = \frac{\text{mols de cargas positivas}}{\text{mol } \text{Ag}^+} \times \frac{\text{mol } \text{Ag}^+}{L} = 1 \times [\text{Ag}^+]$$

A concentração de cargas negativas para os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  é

$$\frac{\text{mols de cargas negativas}}{L} = \frac{\text{mols de cargas negativas}}{\text{mol } \text{CO}_3^{2-}} \times \frac{\text{mol } \text{CO}_3^{2-}}{L} = 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

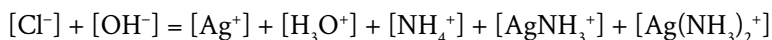
Observe que para os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  a concentração é multiplicada por dois, sua carga.

### Exemplo 7.4

Determinando a equação de balanço de carga.

A partir do exemplo 7.2 determine a equação do balanço de carga para aquele sistema.

RESOLUÇÃO:



Considere agora, uma solução  $0,200 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio. As fontes de cargas positivas e negativas são:  $\text{K}^+$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{OH}^-$ , respectivamente. *Como devemos escrever a equação de balanço de carga?*

Para responder a esta pergunta precisamos calcular as contribuições de carga de cada íon da seguinte forma:

$$\text{mol L}^{-1} \text{ de cargas positivas} = [\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,200 + 1,00 \times 10^{-7} \quad \text{Eq. 7.4}$$

$$\text{mol L}^{-1} \text{ de cargas negativas} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,200 + 1,00 \times 10^{-7} \quad \text{Eq. 7.5}$$

Agora para obter a equação de balanço de carga igualarmos as equações 7.4 e 7.5, temos:

$$[\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,200 + 1,00 \times 10^{-7} \quad \text{Eq. 7.6}$$

Como a contribuição do  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e do  $[\text{OH}^-]$  é muito pequena e igual ( $1,00 \times 10^{-7}$ ), podemos simplificar a equação de balanço de carga para:

$$[\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,200 \quad \text{Eq. 7.7}$$

No método sistemático para a resolução de problemas de múltiplos equilíbrios é preciso seguir uma série de passos para a sua completa resolução, esses passos são sintetizados a seguir:

1. Escreva as equações químicas balanceadas;
2. Escreva uma equação para o analito que você quer determinar a concentração;
3. Com o auxílio da tabela de constante de equilíbrio, escreva as equações de equilíbrio;
4. Determine as equações de balanço de massa;
5. Determine as equações de balanço de carga;
6. Identifique o número de incógnitas e de equações, se for igual você tem a possibilidade de resolver o problema, por outro lado, se o número de incógnitas é maior do que o de equações, o problema não pode ser resolvido;
7. Faça aproximações necessárias para reduzir o número de valores desconhecido e, assim, reduzir o número de equações e cálculos para resolver o problema;
8. Resolva as equações para as incógnitas;
9. Verifique a validade das aproximações. Se forem válidas, o problema foi resolvido.

**Atividade 7.2** Qual é a contribuição em termos de carga de 2 mols de  $K^+$  em uma solução?

## 7.2 PROCEDIMENTO PARA CALCULAR A SOLUBILIDADE PELO MÉTODO SISTEMÁTICO

A seguir são mostrados vários exemplos que ilustram o uso do método sistemático para resolver problemas que envolvem a solubilidade de precipitados em diferentes condições experimentais.

### **Exemplo 7.5**

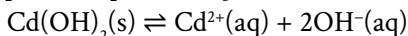
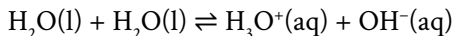
Procedimento usado para calcular a solubilidade pelo método sistemático

Um aluno de mestrado em química precisa calcular a solubilidade molar do  $Cd(OH)_2$  em água, como ele deve proceder?



RESOLUÇÃO: Resolver os 9 passos identificados na seção 7.1.

Passo 1. Escreva as equações para os equilíbrios envolvidos, a dissolução do hidróxido de cádmio e a dissociação da água.



Passo 2. Identificar a incógnita.

Solubilidade molar do hidróxido de cádmio =  $[\text{Cd}^{2+}]$

Passo 3. Constante de equilíbrio das reações envolvidas.

$$[\text{Cd}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 4,00 \times 10^{-12}$$

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

Passo 4. Balanço de massa.

A concentração de íons hidróxidos é a soma da parcela vinda da dissociação do hidróxido de cádmio mais a parcela vinda da dissociação da água. No caso do  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , como podemos ver, é igual a duas vezes a concentração de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , e no caso da dissociação da água é igual a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$[\text{OH}^-] = (2 \times [\text{Cd}^{2+}]) + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Passo 5. Balanço de carga.

$$[\text{OH}^-] = (2 \times [\text{Cd}^{2+}]) + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Observação: Geralmente as equações de balanço de massa e carga são as mesmas.

Passo 6. Determine o número de equações e incógnitas.

Podemos ver que temos três incógnitas que são:  $[\text{OH}^-]$ ;  $[\text{Cd}^{2+}]$  e  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e também temos três equações independentes, portanto, podemos resolver o problema.

Passo 7. Verifique se há aproximações para fazer.

Como podemos ver a constante de solubilidade do hidróxido de cádmio é relativamente grande, portanto, a solução será alcalina, assim, podemos supor que a concentração dos íons hidróxidos é maior do que dos íons hidrônios.

$$[\text{OH}^-] \approx 2 \times [\text{Cd}^{2+}]$$

Passo 8. Faça os cálculos.

$$\begin{aligned}[\text{Cd}^{2+}] \times (2 \times [\text{Cd}^{2+}])^2 &= 4,00 \times 10^{-12} \\ [\text{Cd}^{2+}]^3 &= 4,00 \times 10^{-12} / 4 = 1,00 \times 10^{-12} \\ [\text{Cd}^{2+}]^3 &= 1,00 \times 10^{-12} \\ [\text{Cd}^{2+}] &= \sqrt[3]{1,00 \times 10^{-12}} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

Passo 9. Verifique a validade das aproximações.

Substituindo o valor encontrado na equação do passo 7 temos:

$$[\text{OH}^-] = 2 \times [1,00 \times 10^{-4}] = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

E substituindo esse valor na expressão da constante de equilíbrio da água temos:

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] \times [2,00 \times 10^{-4}] &= 1,00 \times 10^{-14} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2,00 \times 10^{-4}} = 5,00 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

Portanto, a aproximação que foi feita é válida, uma vez que a concentração de íons hidrônio é muito pequena em relação a dos íons hidróxidos.

**Atividade 7.3** Faça o mesmo cálculo para o hidróxido de magnésio dissociado em água. Dado: constante de equilíbrio para o  $\text{Mg(OH)}_2$  é  $7,0 \times 10^{-12}$ .

Vamos ver agora outro exemplo que aborda a questão de erros que podem ser introduzidos quando uma suposição feita no passo de aproximações é errada. Veja em detalhes como a aproximação feita pode conduzir a um erro significativo.

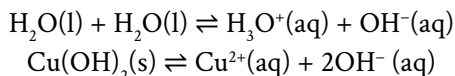
### Exemplo 7.6

Contornando erros de aproximações feitas indevidamente

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

RESOLUÇÃO: Resolver os 9 passos identificados na seção 7.1.

Passo 1. Escreva as equações para os equilíbrios envolvidos, a dissolução do hidróxido de cobre(II) e a dissociação da água.



Passo 2. Identificar a incógnita.

Solubilidade molar do hidróxido de cobre(II) =  $[\text{Cu}^{2+}]$

Passo 3. Constante de equilíbrio das reações envolvidas.

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 &= 4,80 \times 10^{-32} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] &= 1,00 \times 10^{-14}\end{aligned}$$

Passo 4. Balanço de massa.

A concentração de íons hidróxidos é a soma da parcela vinda da dissociação do hidróxido de cobre(II) mais a parcela vinda da dissociação da água. No caso do  $\text{Cu(OH)}_2$ , como podemos ver, é igual a duas vezes a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , e no caso da dissociação da água é igual a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$[\text{OH}^-] = (2 \times [\text{Cu}^{2+}]) + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Passo 5. Balanço de carga.

$$[\text{OH}^-] = (2 \times [\text{Cu}^{2+}]) + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Observação: Novamente, as equações de balanço de massa e carga são as mesmas.

Passo 6. Determine o número de equações e incógnitas.

Podemos ver que temos três incógnitas que são:  $[\text{OH}^-]$ ;  $[\text{Cu}^{2+}]$  e  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e também temos três equações independentes, portanto, podemos resolver o problema.

Passo 7. Verifique se há aproximações para fazer.

Suponha que a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  seja pequena, como no exemplo anterior, assim, podemos supor que a concentração dos íons hidrônios é menor do que a concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

$$[\text{OH}^-] \approx 2 \times [\text{Cu}^{2+}]$$

Passo 8. Faça os cálculos.

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] \times (2 \times [\text{Cu}^{2+}])^2 &= 4,80 \times 10^{-32} \\ [\text{Cu}^{2+}]^3 &= 4,80 \times 10^{-32} / 4 = 1,20 \times 10^{-32} \\ [\text{Cu}^{2+}]^3 &= 1,20 \times 10^{-32} \\ [\text{Cu}^{2+}] &= \sqrt[3]{1,20 \times 10^{-32}} = 2,29 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Passo 9. Verifique a validade das aproximações.

Substituindo o valor encontrado na equação do passo 7 temos:

$$[\text{OH}^-] = 2 \times [2,29 \times 10^{-11}] = 4,58 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

E substituindo esse valor na expressão da constante de equilíbrio da água temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [4,58 \times 10^{-11}] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{4,58 \times 10^{-11}} = 2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, a aproximação que foi feita é inválida, uma vez que a concentração de íons hidrônios não é menor que três vezes o valor calculado para  $[\text{Cu}^{2+}]$ . Desta forma, precisamos voltar ao passo 7.

Agora pressuponha que  $[\text{Cu}^{2+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ , isso faz sentido uma vez que a constante de equilíbrio para essa dissociação é muito pequena e, portanto, a solução será algo ácido.

O balanço de massa fica:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  e substituindo na expressão da autoprotólise da água, temos;

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

Substituindo esse valor na expressão da constante de equilíbrio para o sistema hidróxido de cobre(II) e água temos;

$$[\text{Cu}^{2+}] \times (1,00 \times 10^{-7})^2 = 4,80 \times 10^{-32} = 4,80 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

Agora a hipótese é válida, uma vez que pressupomos que a concentração de cobre é muito menor do que a de íons hidróxidos.

$$\text{Solubilidade} = 4,80 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

**Atividade 7.4** Faça o mesmo cálculo para uma solução de hidróxido de ferro(III).

Um efeito muito importante quando se está trabalhando com solubilidade é o efeito do pH, pois todos os precipitados que contém cátion ou um ânion com propriedades ácidas ou básicas, respectivamente, são dependentes do pH. Em alguns casos, a precipitação de um determinado analito é feita em solução com pH constante, e nestes casos os cálculos de solubilidade são um pouco diferentes dos

vistos até agora. O exemplo 7.7 ilustra o procedimento que deve ser adotado para resolver esse tipo de problema.

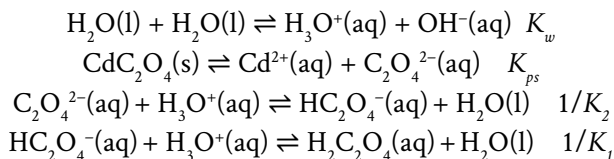
### Exemplo 7.7

Determinando a solubilidade quando o pH é constante

Um estudante de farmácia precisa calcular a solubilidade molar do  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  em uma solução tamponada a pH constante igual a 5,00. Como ele deve proceder?

RESOLUÇÃO: Novamente, resolver os 9 passos identificados na seção 7.1.

Passo 1. Escreva as equações para os equilíbrios envolvidos, a dissolução do oxalato de cádmio, a reação dos íons oxalato com a água e a autoprotólise da água.



Passo 2. Identificar a incógnita.

Solubilidade molar do oxalato de cádmio é igual a concentração dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ , ou seja,

$$\text{Solubilidade do oxalato} = [\text{Cd}^{2+}]$$

Passo 3. Constante de equilíbrio das reações envolvidas.

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 9,00 \times 10^{-8} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] &= 1,00 \times 10^{-14} \\ K_1 &= 5,60 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \\ K_2 &= 5,42 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \end{aligned}$$

Passo 4. Balanço de massa.

Uma vez que o oxalato de cádmio é a única fonte de  $\text{Cd}^{2+}$  e das três espécies de oxalato.

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

E para o pH igual 5,00, temos:

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

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-5}$  substituindo na expressão da constante de autoprotólise da água obtemos a concentração de íons hidróxidos.

$$[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} / 1,00 \times 10^{-5} = 1,00 \times 10^{-9}$$

Passo 5. Balanço de carga.

Observação: Como não foram especificadas as espécies do tampão e nem sua concentração, não temos dados suficientes para escrever o balanço de carga.

Passo 6. Determine o número de equações e incógnitas.

Podemos ver que temos quatro incógnitas que são:  $[\text{Cd}^{2+}]$ ;  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ ;  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$  e  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , assim temos cinco equações independentes, portanto, podemos resolver o problema.

Passo 7. Verifique se há aproximações para fazer.

Observação: Não faremos aproximações, pois uma solução exata é facilmente obtida.

Passo 8. Faça os cálculos.

Para facilitar as contas, primeiramente faremos o uso da expressão da constante de equilíbrio  $K_2$ , posteriormente substituindo os valores encontrados nas equações do  $K_1$  e do balanço de massa.

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2} \text{ substituindo os valores temos,}$$

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[1,00 \times 10^{-5}] \times [C_2O_4^{2-}]}{5,42 \times 10^{-5}} = 0,1845 \times [C_2O_4^{2-}]$$

Substituindo esse resultado na equação de  $K_1$  e arranjando os valores para a determinação da concentração do ácido oxálico, temos:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+] \times [HC_2O_4^-]}{K_1} = \frac{[1,00 \times 10^{-5}] \times (0,1845 \times [C_2O_4^{2-}])}{5,42 \times 10^{-2}} = 3,40 \times 10^{-5} \times [C_2O_4^{2-}]$$

A próxima etapa é substituir esse resultado na equação do balanço de massa, o que leva a seguinte equação:

$$[Cd^{2+}] = \{[C_2O_4^{2-}] + (0,1845 \times [C_2O_4^{2-}]) + (3,40 \times 10^{-5} \times [C_2O_4^{2-}])\} = 1,18 \times [C_2O_4^{2-}]$$

Isolando  $[C_2O_4^{2-}]$  e substituindo-o na expressão da constante de equilíbrio para o sistema oxalato de cádmio e água, temos;

$$[Cd^{2+}] \times ([Cd^{2+}]/1,18) = 9,00 \times 10^{-8}$$

$$[Cd^{2+}] = \sqrt{1,06 \times 10^{-8}} = 3,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, a *solubilidade* dos íons  $Cd^{2+}$  é igual a  $3,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  nesse sistema tamponado a pH 5,00.

Quando o pH é variável ou não é fixo é um pouco mais complicado, contudo, ainda é possível resolver, se consideramos o exemplo 7.7, mas agora em pH variável é preciso levar em conta a concentração dos íons hidróxidos e hidrônios na solução. As equações de balanço de massa e solubilidade permanecem as mesmas, porém agora, é possível escrever a equação de balanço de carga que fica:

$$(2 \times [Cd^{2+}]) + [H_3O^+] = (2 \times [C_2O_4^{2-}]) + [HC_2O_4^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. 7.8}$$

Como podemos perceber agora temos 6 incógnitas e 6 equações independentes, desta forma, é possível resolver o problema algebricamente.



**Atividade 7.5** Calcule a solubilidade do oxalato de cádmio em água em pH não fixo.

### 7.3 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Escreva uma fórmula geral para o balanço de carga.
2. Escreva o balanço de carga para uma solução contendo água, íons hidrônios, íons hidróxidos, íons percloratos, íons cálcio,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , HCN, etanol, íons cianetos, íons de ferro(III), amônia e íons amônio.
3. Defina:
  - a) Balanço de massa;
  - b) Balanço de carga.
4. Escreva o balanço de massa para o íon sódio e o íon fosfato em uma solução preparada pela mistura de 0,020 mol de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  com 0,04 mol de NaOH e diluída para 1,50 L.
5. Escreva o balanço de massa para uma solução preparada pela dissolução de iodato de lantânio em água, suponha que o par iônico  $\text{LaIO}_3^{2+}$  seja formado.
6. Escreva o balanço de massa para uma solução saturada do sal pouco solúvel  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , que produz  $\text{PO}_4^{3-}$  e 3  $\text{Ag}^+$  quando se dissolve.
7. O cátion mais comum em rios e lagos é o  $\text{Ca}^{2+}$ . A principal fonte de  $\text{Ca}^{2+}$  é a dissolução do mineral calcita pela ação do  $\text{CO}_2$ . Determine o balanço de massa em pH neutro para a dissolução da calcita.
8. Por que as concentrações em quantidade de substâncias de algumas espécies aparecem como múltiplos nas equações de balanço de carga?
9. Calcule a solubilidade molar do  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  em uma solução cuja concentração dos íons hidrônios permanece fixa em:  
Dados:  $K_{ps}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1,30 \times 10^{-8}$ .
  - a)  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

- b)  $2,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$   
 c)  $4,00 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
10. Em um laboratório de química geral existe uma solução de carbonato de chumbo tamponada a  $\text{pH} = 7,50$ , qual será a solubilidade molar do carbonato de chumbo nesse equilíbrio? Dados:  $K_{ps}(\text{PbCO}_3) = 7,40 \times 10^{-14}$ .
11. Durante uma aula de química inorgânica o professor preparou uma solução de  $\text{CaF}_2$  em água. Escreva o balanço de carga para esse sistema. Considerando que ocorreu a formação do íon  $\text{CaF}^+$ .
12. Um aluno do curso de engenharia química precisa determinar as concentrações dos seguintes íons e substâncias:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$  e  $\text{HCN}$  em uma solução saturada de  $\text{AgCN}$  cujo  $\text{pH}$  é fixado em 10,00.
13. Escreva o balanço de carga para uma solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico.
14. Por meio do auxílio do método sistemático, calcule a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  em uma solução aquosa saturada de  $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  que se dissocia em cádmio(II) ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e íons ferrocianetos ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ). Dados:  $K_{ps}(\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 4,20 \times 10^{-18}$ .
15. Determine a solubilidade molar do oxalato de bário em água. Dados:  $K_{ps}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,00 \times 10^{-6}$ .
16. Determine a solubilidade molar do oxalato de estrôncio em água. Dados:  $K_{ps}(\text{SrC}_2\text{O}_4) = 4,00 \times 10^{-7}$ .
17. Sabendo que uma solução de fosfato de prata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) foi preparada em um tampão de  $\text{pH} 6,50$ . Determine a concentração em  $\text{g L}^{-1}$  dos íons  $\text{Ag}^+$  nesta solução. Dados:  $K_{ps}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 2,80 \times 10^{-18}$ ;  $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,14 \times 10^{-3}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,25 \times 10^{-8}$  e  $K_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}) = 4,35 \times 10^{-13}$ .

## Capítulo 8

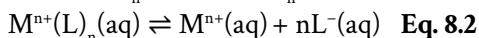
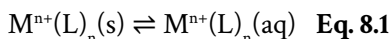
---

# *Tópicos avançados em equilíbrio*

### 8.1 EFEITO DE SOLUTOS NÃO DISSOCIADOS

No último módulo nós estávamos preocupados com a resolução de problemas que não levavam em conta a questão de solutos não dissociados em solução. Agora, precisamos considerar os solutos que não se dissociam completamente em solução. Por exemplo, alguns compostos inorgânicos tais como, cloreto de mercúrio(I) ( $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-18}$ ), brometo de mercúrio(I) ( $K_{ps} = 5,6 \times 10^{-23}$ ), brometo de mercúrio(II) ( $K_{ps} = 1,3 \times 10^{-19}$ ) e fluoreto de lantânio(III) ( $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-19}$ ) que agem como eletrólitos fracos dissociando-se apenas parcialmente em água.

Para todos esses compostos uma solução saturada de qualquer um conduz a dois tipos de equilíbrios, pois haverá uma quantidade significativa de moléculas do haleto não dissociada, bem como uma quantidade de íons dissociada (o cátion e o ânion), portanto, podemos representar esses equilíbrios da seguinte maneira:



Em que  $M^{n+}$  representa o cátion metálico ligado ao haleto que é representado por L (L = cloreto, brometo, fluoreto).

A constante de equilíbrio para a equação 8.1 é escrita com a concentração da espécie não dissociada em solução no numerador e no denominador a concentração da espécie na fase sólida, então temos:

$$\frac{M^{n+}(L)_n}{M^{n+}(L)_n} = K' \quad \text{Eq. 8.3}$$

Como a concentração na fase sólida é uma constante podemos escrever a equação 8.3 da seguinte maneira:

$$[M^{n+}(L)_n] = [M^{n+}(L)_n] \times K' = k_{sol} \quad \text{Eq. 8.4}$$

Em que  $k_{sol}$  é a constante para o equilíbrio representado pela equação 8.1. Nota-se que a concentração do sal de haleto não dissociado,  $M^{n+}(L)_n(s)$ , é constante e independente das concentrações dos íons dissociados.

Para a outra equação, temos:

$$\frac{[M^{n+}] \times [L^-]^n}{M^{n+}(L)_n} = K_{ds} \quad \text{Eq. 8.5}$$

Substituindo a equação 8.4 na equação 8.5, temos:

$$[M^{n+}] \times [L^-]^n = K_{ds} \times k_{sol} = K_{ps} \quad \text{Eq. 8.6}$$

Como podemos verificar o produto das duas constantes obtidas nas equações 8.4 e 8.5 é igual ao produto de solubilidade do sal,  $K_{ps}$ .

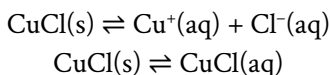
O exemplo 8.1 exemplifica os cálculos necessários para resolver problemas que envolvem solutos não dissociados.

### Exemplo 8.1

Levando em conta o efeito de solutos não dissociados sobre os cálculos de precipitados

Um estudante de licenciatura em química precisa calcular a solubilidade do cloreto de cobre(I) em meio aquoso, os seguintes dados:  $K_{ps} = 1,90 \times 10^{-7}$  e  $K_{sol.} = 3,90 \times 10^{-5}$  são fornecidos pelo professor. Como o aluno deve proceder para fazer o cálculo da solubilidade?

RESOLUÇÃO: Primeiramente, ele deve determinar as equações envolvidas no equilíbrio.



$$\text{Solubilidade} = [\text{CuCl}] + [\text{Cu}^+]$$

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

$$[\text{CuCl}] = K_{sol.}$$

$$[\text{Cu}^+] \times [\text{Cl}^-] = K_{ps}$$

Substituindo os valores, temos:

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^+] \times [\text{Cu}^+] &= 1,90 \times 10^{-7} \\ [\text{Cu}^+] &= \sqrt{1,90 \times 10^{-7}} = 4,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

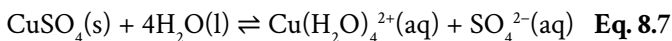
Agora substituindo esse valor na equação de solubilidade, temos:

$$\text{Solubilidade} = 3,90 \times 10^{-5} + 4,36 \times 10^{-4} = 4,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

**Atividade 8.1** O professor da disciplina química analítica solicitou aos alunos do curso que calculassem a solubilidade do cloreto de prata em água. Dados:  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$  e  $K_{sol.} = 3,6 \times 10^{-7}$ . Mostre os cálculos para essa determinação.

## 8.2 DISSOCIAÇÃO DE ÍONS COMPLEXOS

O íon complexo normalmente significa uma partícula carregada composta de um íon central cercado por íons ou moléculas denominadas ligantes. Um íon complexo muito investigado na literatura é o íon cúprico hidratado. O sulfato de cobre(II) anidro apresenta uma coloração branca, contudo quando ele é dissolvido em água forma uma solução azulada, a solução fica azul justamente por que forma um íon complexo que tem um átomo central de cobre rodeado por quatro moléculas de água fortemente ligadas ao íon  $\text{Cu}^{2+}$ , podemos representar essa reação de hidratação da seguinte maneira:



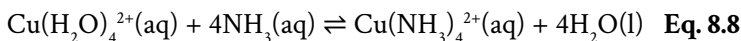
Imagine que você esteja preparando uma solução de sulfato de cobre(II) em água e após a dissolução do sal você adicione um excesso de amônia a esta solução. Você observa que a coloração da solução passou de um azul claro para um azul muito forte. Além disso, inicialmente percebe-se a formação de um precipitado também azul claro e posteriormente o seu desaparecimento. Esse efeito indica que alguma coisa aconteceu durante a adição de amônia. *O que realmente aconteceu?*

Existem alguns objetos à venda que servem para indicar a previsão de chuva. Esses objetos são revestidos com um sal inorgânico, por exemplo, sal de cobalto(II) que tem coloração azul quando é anidro (sem água de hidratação), porém em dias chuvosos, quando a umidade do ar tende a ser maior eles passam a ser rosa, devido à hidratação do sal.

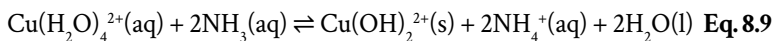
Para responder a essa pergunta precisamos verificar se é possível substituir as moléculas ligantes de água fortemente ligadas aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  por moléculas de amônia.

A análise mostra que realmente é possível substituir as moléculas de água por moléculas de amônia, neste caso nós podemos representar

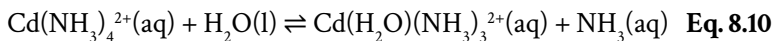
a reação de formação do novo complexo pela troca da  $H_2O$  por  $NH_3$  da seguinte maneira:



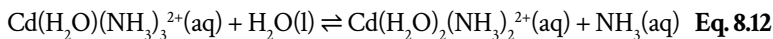
Essa é a reação global do processo de substituição da água por amônia, porém, isso ainda não explica a formação inicial do precipitado azul claro. Uma análise do precipitado formado mostra a presença de hidróxido de cobre(II), esse precipitado é formado devido ao caráter básico da amônia que acaba atuando no primeiro momento com uma base de Brönsted-Lowry deslocando o próton do íon complexo de  $Cu^{2+}$  hidratado e formando o seu ácido conjugado o íon amônio ( $NH_4^+$ ), esse processo pode ser representado pela seguinte equação química:



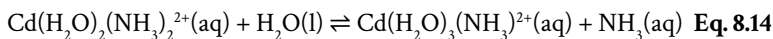
Íons complexos tais como:  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ;  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ;  $Co(NH_3)_6^{2+}$ ;  $Fe(CN)_6^{3-}$  e muitos outros quando dissociados em água apresentam a tendência de trocar ligantes com o solvente por meio de equilíbrios em etapas. Por exemplo, quando o íon complexo de  $Cd^{2+}$  está presente em solução aquosa ele pode sofrer troca de ligantes com o meio em diferentes etapas que podem ser representadas por distintas equações de equilíbrios que são:



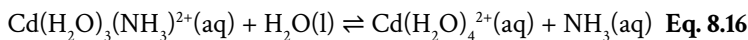
$$K_1 = \frac{[Cd(H_2O)(NH_3)_3^{2+}] \times [NH_3]}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} \quad \text{Eq. 8.11}$$



$$K_2 = \frac{[Cd(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}] \times [NH_3]}{[Cd(H_2O)(NH_3)_3^{2+}]} \quad \text{Eq. 8.13}$$



$$K_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)^{2+}] \times [\text{NH}_3]}{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2^{2+}]} \quad \text{Eq. 8.15}$$



$$K_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}] \times [\text{NH}_3]}{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)^{2+}]} \quad \text{Eq. 8.17}$$

A constante de dissociação global,  $K_{\text{diss}}$  é obtida pela multiplicação das constantes de equilíbrio de cada etapa das reações de troca, ou seja:

$$K_{\text{diss}} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}] \times [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \quad \text{Eq. 8.18}$$

A tabela 8.1 mostra algumas constantes de dissociação global para alguns íons complexos. Muitas vezes você poderá encontrar em outras tabelas as recíprocas destas constantes. Essa constante também pode ser chamada de constante de instabilidade.

**Tabela 8.1** Constante de dissociação global para alguns íons complexos a 25 °C.

Íon complexo	$K_{\text{diss}}$	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,7 \times 10^{-7}$	180,40
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$5,9 \times 10^{-8}$	141,90
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$	$1,5 \times 10^{-2}$	114,84
$\text{Tl}(\text{CN})_4^{3-}$	$2,4 \times 10^{-43}$	308,40
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$9,8 \times 10^{-9}$	160,69
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2+}$	$7,8 \times 10^{-18}$	214,41
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2+}$	$3,2 \times 10^{-16}$	133,41
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$	$8,1 \times 10^{-3}$	124,41
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	$2,0 \times 10^{-10}$	232,84
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3^{2+}$	$7,8 \times 10^{-15}$	245,41
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2^{2+}$	$1,0 \times 10^{-20}$	183,55

Fonte: SKOOG *et al.* (2008).



A estabilidade dos íons complexos varia dentro de limites muito amplos. Quanto mais estável for o complexo, maior será a constante de estabilidade ( $1/K_{diss}$ ), isto é, menor será a tendência de o íon complexo dissociar-se nos seus íons constitutivos.

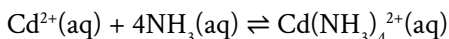
Constante de dissociação de íons complexos são também chamadas constantes de instabilidade. Se o valor da constante é pequeno, mais estável é o complexo.

### Exemplo 8.2

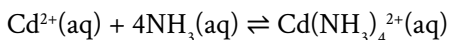
Cálculos de dissociação de íons complexos

Uma solução é preparada dissolvendo 0,20 mol de sulfato de cádmio,  $CdSO_4$  em um 1,0 litro de solução de amônia 4,0 mol  $L^{-1}$ . Calcule a concentração de cádmio(II) na solução resultante. Dados:  $K_{diss}$  para o  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  é  $2,7 \times 10^{-7}$ . Assuma volume constante.

RESOLUÇÃO: Como a constante de dissociação para íon complexo de cádmio(II) é pequena, concluímos que o complexo será formado, portanto, temos:



Como a reação não é quantitativa, parte do  $Cd^{2+}$  ainda permanece hidratado. Primeiro devemos calcular a reação hipotética total e depois vamos admitir que parte do  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  se dissocia ligeiramente para fornecer um pouco de  $Cd^{2+}$  para a solução a fim de estabelecer o equilíbrio final.



Quantidade de substância inicial		
0,20	4,0	0,0
Reação		
-0,20	-0,80	+0,20
Quantidade de substância final		
0,0	3,2	0,20

Portanto, temos:

$$\begin{aligned}
 [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] &\approx 0,20 \text{ mol L}^{-1} \\
 [\text{Cd}^{2+}] &= x \\
 [\text{NH}_3] &\approx 3,2 \text{ mol L}^{-1}
 \end{aligned}$$

A condição de equilíbrio para a dissociação é obtida pela equação 8.18, lembre-se que  $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]$ :

$$K_{diss} = \frac{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}] \times [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

Substituindo os valores, temos:

$$2,7 \times 10^{-7} = \frac{x \times [3,2]^4}{[0,2]} \rightarrow x = 5,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração de cádmio na solução resultante é de  $5,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .

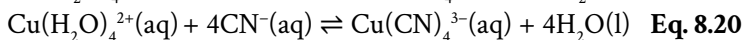
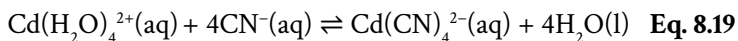
**Atividade 8.2** Calcule a concentração resultante de cádmio(II) na mesma solução do exemplo 8.2, sabe-se que a concentração inicial da solução de amônia é de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Atividade 8.3** Suponha que 33,97 g de nitrato de prata e 2,0 mol de amônia foram dissolvidos em um balão de 1,0 L com água deionizada. Calcule a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  na solução resultante. Use os dados encontrados na tabela 8.1 para a constante de dissociação do  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

### 8.3 AGENTE COMPLEXANTE ALTERANDO A SOLUBILIDADE DE PRECIPITADOS

Na seção anterior vimos que a presença de um agente complexante pode mudar a concentração de um determinado íon complexo em solução, isto foi ilustrado no exemplo 8.2 onde a concentração do  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  foi reduzida pela presença de amônia. Por outro lado, a presença de um agente complexante pode aumentar bruscamente a solubilidade de um determinado precipitado, devido à reação de complexação com o ânion ou cátion do precipitado. Nessa seção focaremos nossa atenção nos casos particulares de aumento de solubilidade de precipitados na presença de agentes complexantes.

Podemos usar esse fenômeno para separar dois metais pela formação de íons complexos. Considere uma solução que contenha os íons dos metais cobre e cádmio e, que você queira separá-los. Para tal separação você, inicialmente, adiciona a esta solução um excesso de solução de cianeto de potássio, KCN. Pela adição de KCN formam os íons complexos de  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  e  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , dados pelas seguintes reações de complexação:



Agora, passando-se sulfeto de hidrogênio pela solução que contém íons  $\text{CN}^-$  em excesso, forma-se um precipitado de sulfeto de cádmio, CdS.

Como podemos observar o sulfeto de cádmio precipita primeiro do que o sulfeto de cobre(II), CuS, apesar do produto de solubilidade do CdS ( $1,40 \times 10^{-28}$ ) ser mais elevado que o do sulfeto de cobre(II) ( $6,50 \times 10^{-37}$ ). Isso ocorre devido à formação do íon complexo cianocuprato(I) que possui maior constante de estabilidade ( $2,00 \times 10^{27}$ ) comparado ao complexo de cádmio ( $7,00 \times 10^{10}$ ), ou seja, o complexo de cobre com cianeto é estável o suficiente para permitir a competição

entre os íons cianetos e as moléculas de água pelos íons de cobre. A consequência principal desse fenômeno é a reação dos íons cádmio com os íons sulfetos, preferivelmente do que com os íons de cobre.

Em alguns casos, compostos já precipitados podem sofrer dissolução durante uma reação de precipitação, pois podem reagir com o excesso do reagente de precipitação para formar compostos complexos que são solúveis em água, por exemplo, AgCl com excesso de KCl formando  $\text{AgCl}_2^-$  e  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ; iodeto de chumbo(II),  $\text{PbI}_2$ , com excesso de iodeto formando  $\text{PbI}^+$ ,  $\text{PbI}_3^-$  e  $\text{PbI}_4^{2-}$ ; hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), com a variação do pH podem ser formadas variadas espécies no sistema, por exemplo:  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Em pH elevado ( $\text{pH} > 10$ , excesso de  $\text{OH}^-$ ) as espécies coagulantes ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) são carregadas negativamente, transformando-se na espécie aniônica  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , denominada tetrahidroxialuminato. Tais espécies aniônicas são bastante solúveis em água.

O exemplo 8.3 ilustra o efeito causado pelo excesso de agente de complexação durante a reação de precipitação do iodeto de chumbo(II).

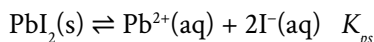
### Exemplo 8.3

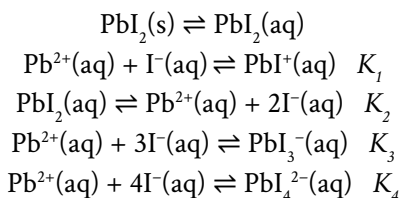
Efeito do excesso de agente de precipitação na solubilidade de precipitados

Calcule a concentração de iodeto de potássio, KI, na qual a solubilidade do iodeto de chumbo seja mínima. Dados:  $K_{ps} = 7,9 \times 10^{-9}$ ;  $K_1$  para  $\text{PbI}^+$  é  $1 \times 10^2$ ;  $K_2$  para o  $\text{PbI}_2(\text{aq})$  é  $7,1 \times 10^{-4}$ ;  $K_3$  para  $\text{PbI}_3^-$  é  $8,3 \times 10^3$  e  $K_4$  para  $\text{PbI}_4^{2-}$  é  $3,0 \times 10^{-4}$ .

RESOLUÇÃO: Primeiramente precisamos encontrar a expressão que descreve o efeito da concentração do [KI] sobre a solubilidade do iodeto de chumbo, e posteriormente calculamos a sua concentração para o mínimo de solubilidade.

Equações envolvidas:





Definir o parâmetro a ser determinado: Solubilidade do  $\text{PbI}_2$  é igual à soma das concentrações das espécies que contêm chumbo, portanto, temos:

$$\begin{aligned} \text{Solubilidade} &= [\text{PbI}_2] + [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbI}^{+}] + [\text{PbI}_3^{-}] + [\text{PbI}_4^{2-}] \\ \text{Escrevendo as equações para as constantes de equilíbrio:} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^{-}]^2 &= K_{ps} = 7,9 \times 10^{-9} \\ [\text{PbI}^{+}] / ([\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^{-}]) &= K_1 = 1,0 \times 10^2 \\ ([\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^{-}]^2) / [\text{PbI}_2(\text{aq})] &= K_2 = 7,1 \times 10^{-4} \\ [\text{PbI}_3^{-}] / ([\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^{-}]^3) &= K_3 = 8,3 \times 10^3 \\ [\text{PbI}_4^{2-}] / ([\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^{-}]^4) &= K_4 = 3,0 \times 10^4 \end{aligned}$$

Determinando o balanço de massa:

$$[\text{I}^{-}] = [\text{KI}] + (2 \times [\text{Pb}^{2+}]) - [\text{PbI}^{+}] - [\text{PbI}_3^{-}] - [\text{PbI}_4^{2-}]$$

Como podemos ver, a concentração de iodeto é igual a concentração do iodeto de potássio mais a porção relacionada com a dissociação do  $\text{PbI}_2(\text{aq})$ . As demais concentrações estão relacionadas com a diminuição da concentração dos íons iodetos em virtude da formação dos complexos de chumbo e iodeto.

Determinado o número de incógnitas: Temos 6 incógnitas ( $[\text{I}^{-}]$ ;  $[\text{Pb}^{2+}]$ ;  $[\text{PbI}^{+}]$ ;  $[\text{PbI}_3^{-}]$ ;  $[\text{PbI}_4^{2-}]$  e  $[\text{PbI}_2]$ ) e 7 equações, portanto, podemos resolver o problema. Contudo, devemos fazer algumas considerações para facilitar os cálculos, por exemplo, podemos supor que a  $[\text{KI}]$  é muito maior do que as concentrações  $(2 \times [\text{Pb}^{2+}]) - [\text{PbI}^{+}] - [\text{PbI}_3^{-}] - [\text{PbI}_4^{2-}]$ , desta forma, temos que:

$$[\text{KI}] = [\text{I}^-]$$

Para determinar  $[\text{PbI}_2]$  devemos dividir o  $K_{ps}$  por  $K_2$  (onde  $K_2 = 7,1 \times 10^{-4}$ ), como explicado na seção 8.1, observe que a concentração do iodeto de chumbo aquoso é constante e independente da concentração de iodeto.

$$[\text{PbI}_2] = 7,9 \times 10^{-9} / 7,1 \times 10^{-4} = 1,1 \times 10^{-6}$$

Para determinar  $[\text{PbI}_4^{2-}]$  precisamos substituir  $K_{ps}$  na equação e rearranjar em termos das constantes:

$$\begin{aligned} [\text{PbI}_4^{2-}] / ([\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^4) &= K_4 \\ [\text{PbI}_4^{2-}] &= K_{ps} \times K_4 \times [\text{I}^-]^2 \end{aligned}$$

Substituindo os valores:

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = 7,9 \times 10^{-9} \times 3,0 \times 10^4 \times [\text{I}^-]^2 = 0,000237 \times [\text{I}^-]^2$$

Agora para encontrar  $[\text{PbI}^+]$  devemos multiplicar por  $1/[\text{I}^-]$  e substituir  $K_{ps}$  e rearranjar a equação de formação:

$$\begin{aligned} [\text{PbI}^+] / ([\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]) &= K_1 \\ [\text{PbI}^+] &= K_{ps} \times K_1 \times [\text{I}^-] = 7,9 \times 10^{-9} \times 1,0 \times 10^2 \times [\text{I}^-] = 7,9 \times 10^{-7} \times [\text{I}^-] \end{aligned}$$

Para determinar  $[\text{Pb}^{2+}]$  devemos rearranjar a equação de equilíbrio do  $K_{ps}$ , assim temos:

$$[\text{Pb}^{2+}] = K_{ps} / [\text{I}^-]^2 = 7,9 \times 10^{-9} / [\text{I}^-]^2$$

E finalmente,  $[\text{PbI}_3^-]$ :

$$[\text{PbI}_3^-]/[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^3 = K_{ps} \times K_3 \times [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^3 \times 7,9 \times 10^{-9} \times [\text{I}^-] = 6,6 \times 10^{-5} \times [\text{I}^-]$$

Observe que podemos montar uma expressão em termos da concentração de iodeto e das constantes simplesmente substituindo os valores encontrados na expressão de solubilidade, assim temos:

$$\text{Solubilidade} = 1,10 \times 10^{-6} + (K_{ps}/[\text{I}^-]^2) + (K_{ps} \times K_1 \times [\text{I}^-]) + (K_{ps} \times K_3 \times [\text{I}^-]) + (K_{ps} \times K_4 \times [\text{I}^-]^2)$$

$$\text{Solubilidade} = 1,10 \times 10^{-6} + (7,9 \times 10^{-9}/[\text{I}^-]^2) + (7,9 \times 10^{-7} \times [\text{I}^-]) + (6,6 \times 10^{-5} \times [\text{I}^-]) + (2,4 \times 10^{-4} \times [\text{I}^-]^2)$$

Agora podemos substituir o valor da  $[\text{I}^-]$  por  $[\text{KI}]$  e derivando em relação a  $[\text{KI}]$  igual a zero obtemos a seguinte equação;

$$0 = -(1,6 \times 10^{-8}/[\text{KI}]^3) + 6,7 \times 10^{-5} + (4,8 \times 10^{-4} \times [\text{KI}])$$

$$0 = -1,6 \times 10^{-8} + (6,7 \times 10^{-5} \times [\text{KI}]^3) + (4,8 \times 10^{-4} \times [\text{KI}]^4)$$

$$[\text{KI}] = [\text{I}^-] = 0,12 \text{ mol L}^{-1}$$

Verificando as considerações anteriores:

$$[\text{Pb}^{2+}] = K_{ps}/[\text{I}^-]^2 = 7,9 \times 10^{-9}/[0,12]^2 = 9,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PbI}^+] = 7,9 \times 10^{-7} \times [\text{I}^-] = 7,9 \times 10^{-7} \times [0,12] = 9,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PbI}_3^-] = 6,6 \times 10^{-5} \times [\text{I}^-] = 6,6 \times 10^{-5} \times [0,12] = 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = 0,00024 \times [\text{I}^-]^2 = 0,00024 \times [0,12]^2 = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, a solubilidade mínima do iodeto de chumbo é:

$$\text{Solubilidade} = 1,1 \times 10^{-6} + 9,5 \times 10^{-7} + 9,5 \times 10^{-8} + 7,9 \times 10^{-6} + 3,5 \times 10^{-6} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

**Atividade 8.4** Calcule a concentração de NaCl na qual a solubilidade do AgCl em solução aquosa seja mínima. Dados:  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ds} = 3,9 \times 10^{-4}$ ;  $K_1(\text{AgCl}_2^-) = 2,0 \times 10^{-5}$  e  $K_2(\text{AgCl}_3^{2-}) = 1$ .

#### 8.4 UMA QUESTÃO PARTICULAR – OS SULFETOS

Os íons sulfetos reagem facilmente com uma gama muito grande de metais formando compostos insolúveis. Dentre esses metais, os mais importantes são os denominados elemento-traço (também chamados de metais pesados), pois esses metais são amplamente investigados por muitos pesquisadores ao redor do mundo devido a sua importância em questões socioambientais, tais metais são, por exemplo, Hg, Pb, Ag, Cd, Cu, As, Sb, etc.

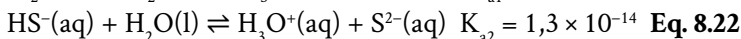
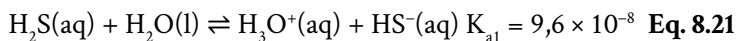
A solubilidade dos compostos de sulfeto é extremamente pequena, isso fica evidenciado pelos baixos valores de produto de solubilidade encontrados, como por exemplo, sulfeto de chumbo(II),  $\text{PbS}$ , ( $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-28}$ ), sulfeto de mercúrio(II),  $\text{HgS}$ , preto ( $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-53}$ ), sulfeto de mercúrio(II) vermelho ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-54}$ ), sulfeto de prata,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , ( $K_{ps} = 8,0 \times 10^{-51}$ ) e sulfeto de cobre(I),  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ( $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-49}$ ). Essa característica proporciona aos químicos a vantagem de precipitar um determinado metal na presença de outros metais sem grandes interferências, ou seja, é possível viabilizar a separação dos elementos-traço de outros metais. Contudo, o controle da concentração de sulfeto para a separação dos metais é extremamente importante durante o processo de precipitação, sendo um dos fatores que determinam uma boa separação.

Para que você possa entender melhor essa questão, vamos analisar a separação de dois metais, por exemplo, Hg e Co em uma solução. Esses metais podem ser separados usando a metodologia da precipitação por sulfetos. Os dados mostram que o sulfeto de cobalto,  $\text{CoS}$  tem um  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-22}$  e o sulfeto de mercúrio(II),  $\text{HgS}$  tem um  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-54}$ , ou seja, o segundo composto possui um  $K_{ps}$   $10^{32}$  vezes menor do que o primeiro, isso significa que o sulfeto de mercúrio(II) vai começar



a precipitar bem antes comparado ao sulfeto de cobalto. Imagine agora que você tenha uma solução composta por  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $0,001$  de  $\text{mol L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$ , fazendo um cálculo rápido da concentração de sulfeto necessário para precipitar os íons mercúrio teremos o seguinte valor  $[\text{S}^{2-}] = K_{ps}(\text{HgS})/[\text{Hg}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-54}/0,001 = 5,0 \times 10^{-51} \text{ mol L}^{-1}$ .

Como você pode perceber o valor encontrado para a concentração de sulfeto necessária para precipitar os íons  $\text{Hg}^{2+}$  é muito pequeno, sendo impossível preparar uma solução com concentração tão pequena. Para contornar esse problema é necessário usar outra metodologia que seja indireta para regular a concentração de íons sulfetos em solução. Isso é feito usando a dissociação do ácido fraco  $\text{H}_2\text{S}$ , como podemos ver o ácido sulfídrico é um ácido diprótico que se dissocia da seguinte maneira:



Podemos demonstrar facilmente por meio da reação global que a concentração dos íons sulfetos está relacionada diretamente com a concentração hidrogeniônica da solução, da seguinte forma:

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{Eq. 8.23}$$

Em que a concentração de uma solução saturada de gás  $\text{H}_2\text{S}$  é aproximadamente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , temos:

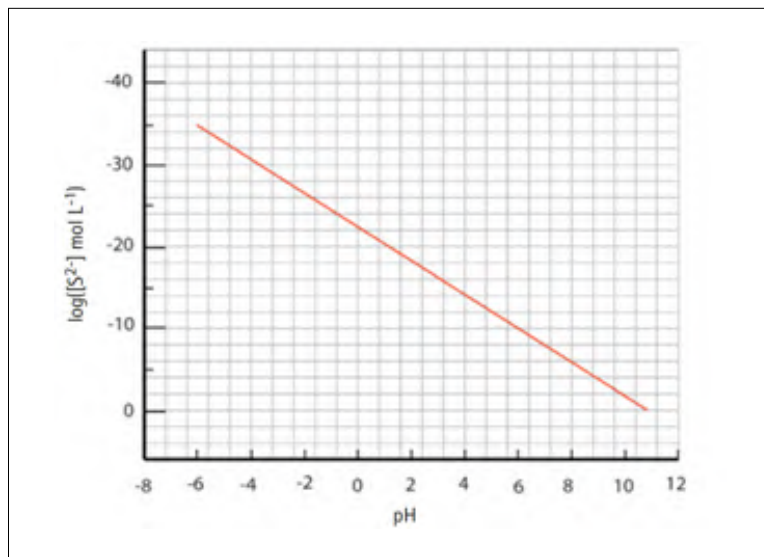
$$9,6 \times 10^{-8} \times 1,3 \times 10^{-14} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{[0,1]} \quad \text{Eq. 8.24}$$

$$1,2 \times 10^{-22} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{S}^{2-}] \quad \text{Eq. 8.25}$$

A figura 8.1 ilustra a variação da concentração de sulfeto em função do pH da solução obtido a partir da equação 8.25. Como podemos observar o aumento do pH desloca o equilíbrio das equações

8.21 e 8.22 no sentido da formação de produtos (direita), aumentando a concentração de íons sulfetos, e por outro lado, quando o pH é diminuído o efeito contrário é observado. Isso mostra que podemos facilmente controlar a concentração de íons sulfetos presentes em solução meramente regulando o pH da solução, ou seja, variando a concentração hidrogeniônica do meio. O exemplo 8.4 demonstra como podemos usar a equação 8.25 na separação de metais.

**Figura 8.1** Variação da concentração de íons sulfeto em função do pH da solução.



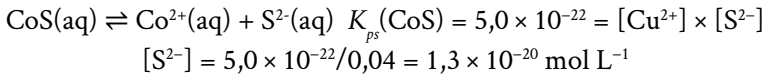
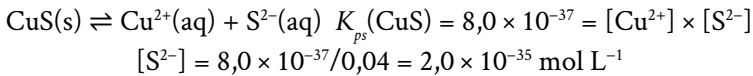
Fonte: Adaptado de SKOOG (2008).

### Exemplo 8.4

Separando metais usando precipitação por sulfeto

Durante uma reação industrial é gerado um efluente contendo  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . A indústria deseja separar os metais presentes neste efluente pela precipitação como sulfeto. Determine qual o pH necessário para separar os metais em uma solução contendo  $\text{H}_2\text{S} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Dados:  $K_{ps}(\text{CuS}) = 8,0 \times 10^{-37}$ ;  $K_{ps}(\text{CoS}) = 5,0 \times 10^{-22}$ .

RESOLUÇÃO: Primeiramente precisamos calcular a concentração do  $[S^{2-}]$  necessária para precipitar o cobre e o cobalto.



Portanto, para precipitar o CuS nesta solução é preciso que  $[S^{2-}]$  ultrapasse o valor  $2,0 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$ . Por outro lado, para precipitar sulfeto de cobalto é preciso de uma concentração de sulfetos de  $1,3 \times 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$ . Assim, a concentração de sulfeto precisa estar acima de  $2,0 \times 10^{-35} \text{ mol L}^{-1}$ , mas abaixo de  $1,3 \times 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$ .

Agora para determinar o pH precisamos usar esses valores na equação 8.25:

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

Substituindo os valores, temos:

Para o cobre

$$1,2 \times 10^{-22} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 2,0 \times 10^{-35}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,2 \times 10^{-22} / 2,0 \times 10^{-35}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = = 2,4 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$$

Como o pH é igual  $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ , temos:

$$\text{pH} = -\log(2,4 \times 10^6) = - 6,4$$

Para o cobalto

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,2 \times 10^{-22} / 1,3 \times 10^{-20}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = = 9,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(9,6 \times 10^{-2}) = 1,0$$

Podemos concluir a partir do resultado encontrado que o sulfeto de cobre sempre será precipitado em uma solução saturada com  $\text{H}_2\text{S}$ , pois facilmente é atingido o valor necessário de concentração de íons sulfetos. Entretanto, no caso do sulfeto de cobalto é preciso de uma solução com pH próximo a 1,0. Desta forma, se você quer separar íons cobre de cobalto basta manter a solução com pH 1,0 que você somente vai precipitar sulfeto de cobre.

**Atividade 8.5** Faça o mesmo cálculo proposto no exemplo 8.4 para uma separação quantitativa de sulfeto de mercúrio(II),  $K_{ps}(\text{HgS}) = 5,0 \times 10^{-54}$ , nas mesmas condições substituindo o íons de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Hg}^{2+}$ . Nesse caso, qual sulfeto precipita primeiro?

## 8.5 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Calcule a solubilidade do brometo de prata,  $\text{AgBr}$ , em água. Dados:  $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-13}$  e  $K_{sol.} = 3,0 \times 10^{-8}$ .
2. A constante de formação para o  $\text{SnCl}_2(\text{aq})$  em solução aquosa contendo nitrato de sódio a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é  $K_2 = 12$ . Se as concentrações para os íons  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  forem fixadas em  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , qual será a concentração de  $\text{SnCl}_2(\text{aq})$  no sistema.
3. Calcule a concentração resultante de cádmio(II) na mesma solução do exemplo 8.2, sabe que a concentração inicial da solução de amônia é  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .
4. Calcule a solubilidade molar do  $\text{CuS}$  em uma solução na qual a concentração hidrogeniônica é mantida a  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .
5. Suponha que 80 g de nitrato de prata e 4,0 mol de amônia foram dissolvidos em um balão de 2 L com água deionizada. Calcule a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  na solução resultante. Use os dados encontrados na tabela 8.1 para a constante de dissociação do  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

6. Um aluno de mestrado em química preparou uma solução saturada com  $\text{Zn(OH)}_2$  contendo uma  $[\text{OH}^-]$  constante de  $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Determine a concentração de cada uma das espécies em equilíbrio. Dados:  $K_{ps}(\text{Zn(OH)}_2) = 3,0 \times 10^{-16}$ ;  $K_1(\text{Zn(OH)}^+) = 4,0 \times 10^{-5}$ ;  $K_3(\text{Zn(OH)}_3^-) = 1,4 \times 10^{-16}$  e  $K_4(\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 3,6 \times 10^{-16}$ .
7. Calcule a concentração de NaBr na qual a solubilidade de AgBr em solução aquosa seja mínima. Dados:  $K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,0 \times 10^{-13}$ ;  $K_{diss}(\text{AgBr}) = 2,5 \times 10^{-6}$ ;  $\log K_1 K_2(\text{AgBr}_2^-) = 7,5$ .
8. Faça o mesmo cálculo proposto no exemplo 8.4 para uma separação quantitativa do cobre, sabendo que a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e de  $\text{Co}^{2+}$  é  $0,0003 \text{ mol L}^{-1}$ .
9. Uma solução tamponada a pH 7,0 contém carbonato de bário,  $K_{ps}(\text{BaCO}_3) = 5,0 \times 10^{-9}$ . Calcule a solubilidade molar do carbonato de bário nessa solução.
10. Calcule a solubilidade molar do CdS em função do pH (de 1 até 12). Determine pontos a cada 0,5 unidade de pH e faça o gráfico da solubilidade contra o pH.
11. Um aluno do curso de química analítica experimental precisa separar quantitativamente os seguintes metais,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Ele sabe que a concentração dos metais é  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Usando a precipitação por sulfeto, determine o pH necessário para separar os metais em uma solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  (Considere  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Dados:  $K_{ps}(\text{ZnS}) = 1,2 \times 10^{-23}$ .

## Capítulo 9

---

# *Química analítica quantitativa: conceitos e definições*

Até o momento vimos que a Química Analítica pode ser definida como a aplicação de um processo ou de uma série de processos para identificar ou quantificar uma substância, ou componentes de uma solução ou mistura, ou ainda, para determinar a estrutura de compostos químicos.

Ao receber uma amostra completamente desconhecida, a primeira coisa que o analista deve fazer é estabelecer que substâncias estão presentes, ou de forma inversa, que impurezas estão presentes na amostra. A resposta a esse questionamento pertence ao domínio da química analítica qualitativa, e já foi discutida nos oito capítulos anteriores deste livro.

Após o conhecimento prévio das substâncias presentes na amostra, o passo seguinte, frequentemente, é determinar quanto de cada componente, ou quanto de um determinado componente, está presente na amostra. Essas novas determinações pertencem à alçada da

química analítica quantitativa e serão discutidas detalhadamente a partir desse capítulo.

Uma análise química envolve uma série de etapas e procedimentos. Cada um deles deve ser considerado conduzido cuidadosamente, de modo a diminuir ao máximo os erros e manter a exatidão e reprodutibilidade. Basicamente, podemos dividir essas etapas em:

1. Amostragem: processo de seleção de uma amostra representativa do produto como um todo que depende do tamanho e da natureza física da amostra;
2. Preparação da amostra analítica: como o próprio nome sugere é um processo preliminar no qual uma amostra representativa é convertida em uma forma apropriada para a análise química. Ela pode envolver: redução do tamanho das partículas, mistura para homogeneização, secagem, determinação do peso ou do volume da amostra, dentre outros;
3. Dissolução da amostra: que pode ser realizado por aquecimento, ignição, fusão, uso de solvente(s) e diluição (mais conhecido);
4. Remoção de interferentes: eliminação de substâncias presentes na amostra que possam interferir na medida. Essa etapa pode ser realizada por filtração, extração com solventes, troca de íons, separação cromatográfica, dentre outras;
5. Medidas na amostra e controle de fatores instrumentais tais como: padronização, calibração, otimização, medida da resposta (absorbância, sinal de emissão, potencial, corrente, etc.);
6. Resultado(s): cálculo do(s) resultado(s) analítico(s) e avaliação estatística dos dados;
7. Apresentação de resultados: podem ser feitas na forma de impressão de textos (laudos, relatórios, prognósticos, etc.), impressão gráfica, arquivamento de dados, dentre outros.

Cumpridas as etapas preliminares da análise química, o analista deve ser capaz de selecionar uma dentre várias possibilidades

de análise de uma determinada amostra. Portanto, o analista deve conhecer os detalhes práticos das diversas técnicas e seus princípios teóricos. Ele deve estar familiarizado também com as condições nas quais cada método é confiável, conhecer as possíveis interferências que podem atrapalhar e saber resolver quaisquer problemas que eventualmente ocorram. O analista deve se preocupar com a acurácia e a precisão, o tempo de análise e o custo.

Alguns fatores devem ser levados em conta ao selecionar um método apropriado de análise, dentre eles podemos destacar: a natureza da informação procurada, a quantidade de amostra disponível ou a percentagem do constituinte a ser determinado e a utilização dos resultados da análise. De acordo com os dados gerados, a análise química pode ser classificada em quatro tipos:

1. Análise aproximada: determina a quantidade de cada elemento em uma amostra, mas não os componentes presentes;
2. Análise parcial: determina apenas alguns constituintes da amostra;
3. Análise de traços: tipo de análise parcial em que se determinam certos constituintes presentes em quantidades muito pequenas;
4. Análise completa: determina a proporção de cada componente da amostra.

Quanto aos fenômenos químicos envolvidos nas técnicas usadas, a análise quantitativa baseia-se na:

1. Reprodutibilidade das reações químicas adequadas, seja na medida das quantidades de reagente necessárias para completar a reação ou na determinação da quantidade de produto obtido na reação;
2. Medidas elétricas apropriadas (ex. potenciometria);
3. Medida de certas propriedades espectroscópicas (ex. espectros de absorção);
4. Deslocamento característico, sob condições controladas, de uma substância em meio definido.



Muitas vezes, dois ou mais desses princípios podem ser usados em combinação de modo a se obter a identificação e quantificação de um analito.

No entanto, esse livro está focado no acompanhamento quantitativo das reações químicas. Essa é base dos métodos tradicionais ou “clássicos” da análise química, com destaque para a *gravimetria* e a *volumetria*.

Nos capítulos que virão a seguir, será feita uma descrição detalhada desses dois métodos.

**Atividade 9.1** Sugira uma análise química completa de um componente específico em uma amostra nativa e apresenta detalhadamente todas as etapas envolvidas nesse processo.

## Capítulo 10

---

# *Análise gravimétrica*

### 10.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A análise gravimétrica é um método quantitativo de análise química, na qual os constituintes procurados são convertidos em uma substância de composição conhecida (elemento, íon ou radical) que pode ser separada da amostra investigada sem muita dificuldade e, desta forma, a massa da substância obtida pode ser pesada. Posteriormente, pode-se obter a massa da substância original através de cálculos usando as massas atômicas relativas de seus elementos.

Os passos geralmente executados em uma análise gravimétrica podem ser sintetizados a seguir:

1. Preparação de uma solução contendo uma massa conhecida de uma determinada amostra;
2. Separação do analito desejado;
3. Determinação da massa do constituinte isolado;
4. Cálculo da quantidade do analito investigado presente na amostra inicial pela observação da massa da substância isolada.

As seguintes vantagens estão associadas à análise gravimétrica, por exemplo, com o advento do uso de balanças analíticas modernas

houve um favorecimento na obtenção de medidas acuradas e precisas. Além disso, a facilidade de identificar possíveis fontes de erros, pois testes para verificar o término da precipitação ou mesmo a presença de impurezas são facilmente aplicáveis. Considerando a presença de uma balança calibrada o método pode ser considerado absoluto, pois envolve uma medida direta, sem auxílio de padrões primários, ou a calibração de padrões secundários.

Como mencionado anteriormente, o uso da precipitação, ou seja, da transformação do analito (solúvel) em uma substância pouco solúvel, pode ser considerado um dos métodos mais empregado para isolar um determinado constituindo de uma amostra. Um reagente é adicionado para formar um composto pouco solúvel com o constituinte desejado, separando a substância a ser analisada do restante da amostra, devido à precipitação específica do material em análise. Posteriormente, o analito separado pode ser filtrado e lavado com bastante água para remover qualquer tipo de impureza presente no precipitado e, finalmente, ser seco e pesado. Em alguns casos, o analito pode ser identificado pela calcinação e posteriormente determinando em função da massa do óxido conhecido formado. Certas substâncias também podem ser separadas em virtude de sua fácil conversão em compostos gasosos. Por exemplo, na determinação de carbonatos em compostos minerais, estes podem ser tratados com ácido e identificados “qualitativamente” pelo desprendimento de gás ( $\text{CO}_2$ ) e, posteriormente, o gás pode ser absorvido e seu peso pode ser determinado “quantitativamente” pelo desprendimento de peso do material absorvente.

Outro método usado para separar substâncias é a eletrodeposição, que geralmente é usada na separação de metais pela deposição eletroquímica via corrente elétrica através de uma solução contendo os metais dissolvidos. Por exemplo, o cobre presente em certos tipos de ligas pode ser determinado usando o método eletroquímico livre de outros metais sob as mesmas condições de deposição.

A escolha do método deve levar em consideração a forma do precipitado do elemento ou íon a ser determinado, pois se o precipitado

formado for muito solúvel, ou caso ocorram perdas significativas durante a separação (filtração) e pesagem do precipitado, pode levar a erros grosseiros no final da análise.

São três os fatores que influenciam o sucesso de uma análise por precipitação:

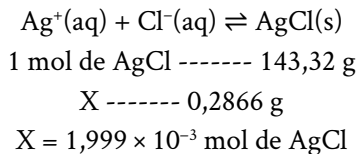
1. A quantidade de analito que deve permanecer em solução não pode ultrapassar 0,1 mg, o qual é o limite das maiorias das balanças de precisão comuns nos laboratórios (*balança analítica*). Isto significa que o precipitado formado deve ser pouco solúvel, para minimizar perdas durante o processo de filtração;
2. As partículas não devem passar pelo meio filtrante, sendo facilmente separadas e lavadas para a retirada de impurezas;
3. O material formado deve ser de fácil manipulação de tal forma que seja possível transformar o precipitado em uma substância conhecida e de composição química bem definida. Geralmente, isso pode ser obtido pela calcinação do precipitado ou por outro método químico simples.

### **Exemplo 10.1**

Determinando a quantidade de  $\text{Cl}^-$  presente em uma solução

Um exemplo conhecido em análise gravimétrica é a determinação de cloreto via precipitação com  $\text{AgNO}_3$ . Por exemplo, uma amostra (50,00 mL) de um determinado efluente contendo  $\text{Cl}^-$  foi tratada com excesso de nitrato de prata, após filtração e secagem do precipitado formado obteve-se uma massa de  $\text{AgCl}$  igual a 0,2866 g. Determine a massa de  $\text{Cl}^-$  presente neste efluente. Qual é a concentração em quantidade de substância do  $\text{Cl}^-$ . Dados:  $M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$ ?

RESOLUÇÃO:



Portanto, temos:

$$\begin{aligned} &\sim 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol de Cl}^- \\ 1 \text{ mol de Cl}^- &\text{-----} 35,5 \text{ g} \\ 2,0 \times 10^{-3} &\text{-----} Z \\ Z &= 0,0709 \text{ g de Cl}^- \end{aligned}$$

No caso da concentração molar, temos:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,050} = 0,040 \text{ mol L}^{-1}$$

A tabela 10.1 mostra alguns analito que podem ser precipitados e determinados via análise gravimétrica. Como podemos ver na tabela 10.1, alguns analitos precisam ser tratados inicialmente para a retirada de interferentes.

Procedimentos simples podem contornar vários problemas encontrados em uma análise gravimétrica, por exemplo: Erros relativos à coprecipitação (esse tópico foi estudado no capítulo 6) podem ser minimizados utilizando soluções diluídas; os reagentes devem ser misturas lentamente, com agitação constante, para reduzir o processo de supersaturação, favorecendo assim, o crescimento dos núcleos inicialmente formados; a retirada de impurezas pode ser feita mediante a dissolução do precipitado em um solvente apropriado e em seguida reprecipitando-o, deste modo, as impurezas serão reduzidas, tornando o precipitado mais puro.

**Tabela 10.1** Dados referentes a diversas análises gravimétricas.

Analito	Material precipitado	Material pesado	Interferentes
Ca <sup>2+</sup>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ou CaO	Uma grande variedade de metais
Fe <sup>3+</sup>	Fe(HCO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vários metais
Co <sup>2+</sup>	Co(1-nitroso-2-naftolato) <sub>3</sub>	CoSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> ; Pd <sup>2+</sup> ; Zr <sup>4+</sup>
Cl <sup>-</sup>	AgCl	AgCl	Br <sup>-</sup> ; I <sup>-</sup> ; SCN <sup>-</sup> ; S <sup>2-</sup> ; S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; CN <sup>-</sup>
SCN <sup>-</sup>	CuSCN	CuSCN	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; Pb <sup>2+</sup> ; Hg <sup>2+</sup> ; Ag <sup>+</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub> (por acidificação)	CO <sub>2</sub>	O CO <sub>2</sub> é retido em Ascarita

Fonte: Adaptado de HARRIS *et al.* (2005).

**Colóides** são partículas com diâmetros na faixa de 1 a 500 nm. Eles são maiores que as moléculas, mas são muito pequenos para precipitar.

## 10.2 AGENTES DE PRECIPITAÇÃO

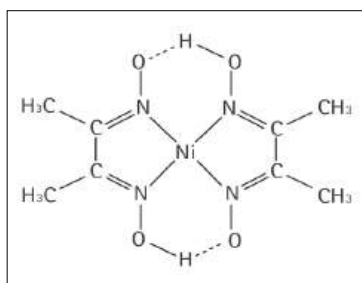
As precipitações gravimétricas são geralmente feitas com um número limitado de reagentes orgânicos, embora algumas determinações envolvem reagentes inorgânicos, tais como os íons do metal bário, os quais são precipitados usando sulfato como reagente de precipitação.

A vantagem de usar reagentes orgânicos está no fato de que estes compostos, na sua grande maioria, produzem precipitados coloridos e com formação de um produto com grande massa. Em virtude da massa molecular relativamente alta desses compostos, obtém-se assim uma massa de precipitado maior o que favorece a determinação de pequenas quantidades de íons.

A tabela 10.2 ilustra uma gama de compostos orgânicos que geralmente são usados na análise gravimétrica. É importante destacar aqui dois compostos que são extremamente úteis e reconhecidamente usuais nesses tipos de análises: dimetilglioxima (DMG) que é usada na determinação de níquel pela formação de um precipitado

vermelho brilhante,  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$  (ver figura 10.1) e a 8-hidroxi-quinolina (nome usual: oxina). Esse tipo de quelato forma precipitados insolúveis com vários íons metálicos, em virtude disso, é preciso ajustar o pH do meio para a precipitação do analito desejado. Por exemplo, os íons cálcio precipitam em pH próximo a 6,8 e tem sua precipitação completada em uma faixa de pH que vai de 9,2 a 12,7. Já os íons do metal tungstênio têm o início da precipitação em pH 3,5 e a sua precipitação é completada no intervalo de pH de 5,0 a 5,7.

**Figura 10.1** Complexo de níquel com dimetilgloxima.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

**Tabela 10.2** Agentes orgânicos de precipitação.

Agente	Fórmula Química	Analito
1-Nitroso-2-Naftol	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Pd}^{2+}$
Furil- $\alpha$ -dioxina	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	$\text{Ni}^{2+}$
Dimetilgloxima	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$
Cicloexano-1,2diona	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	$\text{Pd}^{2+}$
Cupferron	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$
8-Hidroxiquinolina	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Th}^{4+}$
Cupron	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$	$\text{Cu}^{2+}$
Ácido antranílico	$\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_7\text{N}$	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$
Ácido quinaldínico	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	$\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ag}^{+}$

Fonte: Adaptado de HARRIS *et al.* (2005).

### 10.3 COMBUSTÃO E O MÉTODO GRAVIMÉTRICO

O uso da combustão como meio de determinar a composição de compostos orgânicos e a quantidade de matéria em termos de carbono (C) e hidrogênio (H) foi bastante usado em décadas passadas. Geralmente, o composto em questão era queimado na presença de um excesso de  $O_2$  e o teor de C e H era determinado forçando o gás a passar por um meio que continha um material absorvente de água, por exemplo, pentóxido de fósforo. Em seguida, o gás passava por um recipiente que absorvia  $CO_2$ , ou seja, um frasco contendo hidróxido de sódio em amianto, comumente denominado de Ascarita. No final do processo a massa do material era pesada e a diferença observada correspondia à quantidade de carbono e hidrogênio adsorvido na forma de  $CO_2$  e água.

Atualmente, o processo é mais simples e a determinação ocorre via análise da condutividade térmica, absorção do infravermelho, etc. Neste caso, o equipamento utiliza um catalisador para aumentar a eficiência do processo de oxidação (geralmente,  $WO_3$ ) e além de carbono e hidrogênio é também analisado nitrogênio e enxofre. O enxofre pode oxidar formando  $SO_3$  e  $SO_2$ , porém, o  $SO_3$  não pode ser analisado via condutividade térmica, portanto, para a determinação quantitativa do enxofre, o  $SO_3$  é convertido a  $SO_2$  via reação com cobre metálico a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, os produtos formados durante a calcinação são arrastados utilizando um gás inerte, por exemplo, o gás hélio, para um cromatógrafo a gás, sendo separados e identificados via um detector de condutividade térmica. Em alguns casos, o equipamento pode usar também um detector de infravermelho para quantificar C, H e S, na forma de  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $SO_2$ .

**Atividade 10.1** 0,200 g de uma amostra contendo KCl e NaCl, resultante de um processo de limpeza de um tanque numa indústria, gerou um precipitado de cloreto de prata seco de 0,450 g. Determine o percentual de cada composto halogenado presente nessa amostra. Dados:  $M(\text{NaCl}) = 58,4\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M(\text{KCl}) = 74,5\text{ g mol}^{-1}$ ; razão K/Na = 0,25.



## 10.4 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Cite algumas propriedades desejadas de precipitados?
2. Um químico analisando uma amostra de água do mar de 3,00 g via o processo de oxidação da matéria orgânica dissolvida obteve uma massa 1,25 g de produto de combustão na forma de  $\text{CO}_2$ . Calcule o teor de carbono em  $\text{mg L}^{-1}$ . Dados:  $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $d(\text{água do mar}) = 1,025 \text{ g mL}^{-1}$ .
3. A reação entre íons de  $\text{Ni}^{2+}$  com o reagente de precipitação dimetilglioxima produz o bis(dimetilglioximato) de níquel(II) (composto vermelho). Uma amostra de 0,50 g contendo íons níquel(II) foi analisada via reação com dimetilglioxima, produzindo 1,25 g de um composto vermelho característico do complexo de níquel(II). Calcule o teor de íons níquel presente na amostra analisada, considerando que o produto formado seja o bis(dimetilglioximato) de níquel(II). Dados:  $M(\text{bis(dimetilglioximato) de níquel(II)}) = 288,9 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g mol}^{-1}$ .
4. Quantos miligramas de dióxido de carbono são liberados durante a queima de uma amostra contendo 3,00 g de uma mistura de carbonato de magnésio e carbonato de potássio? Sabe-se que inicialmente estão presentes 40% de carbonato de magnésio e 45% de carbonato de potássio.
5. Faça a equação balanceada para a combustão do seguinte composto  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2\text{SFI}$  durante uma análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

# *Introdução à análise volumétrica*

Apesar do constante desenvolvimento científico e tecnológico, as reações por via úmida ainda desempenham um papel importantíssimo para a química analítica moderna. Em alguns campos da química, as análises volumétricas são insubstituíveis, devido, dentre outros fatores, a sua simplicidade; praticidade (instrumentos não requerem recalibração constante); precisão (0,1%) superior a maior parte dos métodos instrumentais; excelente relação custo/benefício para um pequeno número de amostras; possibilidade de automatização dos ensaios e constante utilização na calibração ou validação de análises de rotina.

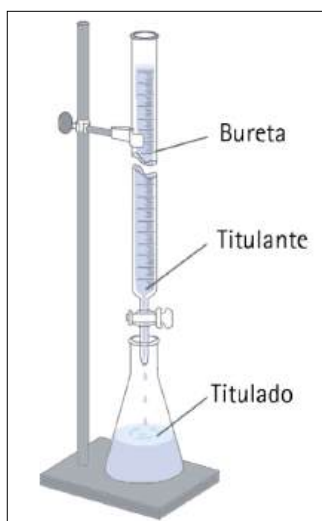
Porém, existem algumas desvantagens associadas à análise volumétrica clássica. A baixa sensibilidade e seletividade, quando comparados aos métodos instrumentais, são os mais importantes. Outro ponto negativo é a péssima relação custo/benefício quando empregada a um grande número de determinações semelhantes. Contudo, o balanço geral entre vantagens e desvantagens ainda é positivo e conforme será visto no decorrer deste livro, ainda existe um campo considerável para a aplicação da análise volumétrica na química analítica quantitativa.

Em linhas gerais, a *análise volumétrica* ou *análise titrimétrica* determina o volume de uma solução reagente, cuja concentração é conhecida com exatidão (solução padrão ou solução padronizada), que é necessário para reagir quantitativamente com um volume determinado da solução que contém a substância a ser analisada (analito).

Na volumetria, a solução do reagente cuja concentração é conhecida é denominada *titulante*, já a solução formada pelo analito é denominada *titulado*. O processo pelo qual a solução padrão é adicionada à solução de um analito até que a reação entre as duas soluções seja completa é denominado de *titulação*.

Em alguns casos é necessário adicionar um excesso de titulante ao titulado para, em seguida, determinar a quantidade excedente por um processo chamado de *retrotitulação* ou *titulação de retorno*.

**Figura 11.1** Esquema típico para uma titulação volumétrica composto por bureta, garra, suporte universal e erlenmeyer. O titulante está contido dentro da bureta e o analito ou titulado está contido no erlenmeyer.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

As soluções padrões ou soluções de referência são formadas por substâncias conhecidas como *padrões primários* e *padrões secundários*. Tais substâncias dão origem às chamadas soluções padrões primários e soluções padrões secundários.

Um padrão primário é formado por uma substância tão pura ( $\geq 99,9\%$  pureza) de forma que sua solução possa ser preparada por pesagem direta e diluição até o volume adequado. Além da elevada pureza um padrão primário deve ser estável quando seco por aquecimento ou por vácuo, não deve se decompor quando estocado em estado puro, não deve ser higroscópico, deve possuir massa molecular relativamente alta para minimizar os erros de pesagem e deve apresentar elevada solubilidade nas condições de trabalho. Porém, poucos compostos preenchem ou mesmo aproximam-se de todos esses requisitos, conseqüentemente, somente um número limitado de substâncias padrão primário estão disponíveis comercialmente (ex. carbonato de sódio/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , hidrogenofteralato de potássio/ $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  e oxalato de sódio/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Dentro deste contexto, compostos menos puros podem ser utilizados no lugar de um padrão primário, desde que tenham sua pureza cuidadosamente estabelecida por análise química ou por comparação por titulação contra um padrão primário. Esses compostos são conhecidos como padrões secundários e são bastante empregados como material de referência na análise volumétrica.

Para que uma reação de titulação possa ocorrer dentro de um alto grau de confiança, é necessário que ela possua elevadas constantes de velocidade e equilíbrio, ou seja, cada adição de titulante deve ser consumida rapidamente e completamente pelo analito até o seu completo consumo. Além disso, a reação deve possuir uma estequiometria conhecida e reprodutível.

O completo consumo do analito ou *ponto de equivalência* da titulação ocorre quando a quantidade de titulante adicionado é quimicamente equivalente ao titulado, ou seja, quando a quantidade necessária para a reação estequiométrica entre o reagente padrão e o analito é exatamente alcançada.

No entanto, o ponto de equivalência em uma titulação é um resultado ideal (teórico), ou seja, não podemos determiná-lo experimentalmente em uma titulação. O que realmente medimos é o *ponto final* da titulação, que é indicado pela mudança súbita em uma propriedade física da solução (ex. mudança de cor, formação de precipitado, pH, diferença de potencial, entre outras). Para isso podemos empregar equipamentos específicos ou um *indicador*.

Um indicador é um composto com uma propriedade física (normalmente a cor) que muda abruptamente nas proximidades do ponto de equivalência. Essa mudança é causada pelo consumo ou pelo aparecimento de um excesso de titulante e ocorrem na região do ponto de equivalência. Portanto, essas alterações podem causar alterações na aparência do indicador, tais como: aparecimento ou desaparecimento de cor, alteração de cor, aparecimento ou desaparecimento de turbidez.

A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é representada pelo *erro de titulação* e depende dentre outras coisas do indicador escolhido em cada titulação.

A análise volumétrica envolve uma vasta gama de procedimentos analíticos quantitativos, dentre eles podemos destacar a volumetria de precipitação ou titulometria gravimétrica, a volumetria de neutralização ou titulometria ácido/base, a volumetria de complexação ou titulometria complexométrica e a volumetria de oxirredução ou titulometria *redox*. Nos próximos capítulos, serão apresentados em detalhes cada uma dessas técnicas volumétricas.

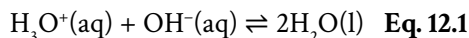
**Atividade 11.1** Apresente de forma sucinta e dissertativa todos os conceitos inicialmente utilizados para descrever a análise volumétrica. Como sugestão construa o corpo de seu texto empregando as palavras que foram destacadas em negrito nesse texto introdutório.

## Capítulo 12

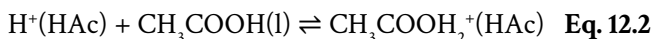
---

# *Volumetria de Neutralização*

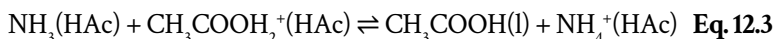
Como vimos no Capítulo 3, os equilíbrios ácidos-bases sempre estão presentes na química e em outras ciências, tais como: a bioquímica, a química ambiental, as ciências biológicas, dentre outras. Esses equilíbrios são normalmente descritos por reações em soluções aquosas e ocorrem devido à reação de neutralização decorrente da titulação de íons hidrogênio hidratado ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) com íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) ou *vice-versa*. Tais íons podem estar presentes em titulações com ácidos fortes e fracos, bases fortes e fracas e sais de ácidos fracos e bases fracas. Eles são descritos pela seguinte reação de neutralização:



**Observação:** Para solventes próticos não aquosos (ex. etanol, ácido acético glacial - HAc) o íon hidrogênio também sofre solvatação em pequenas extensões.



Em meio não aquoso a reação de neutralização é dada por:



No entanto, como foi descrito no início da sessão, normalmente, os ensaios analíticos quantitativos são realizados em meio aquoso. Assim, os ensaios descritos neste livro se restringiram às reações realizadas somente em soluções aquosas.

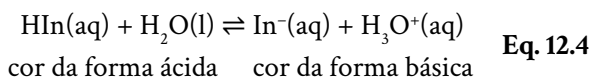
Os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  necessários para uma reação de neutralização são oriundos dos analitos e reagentes padrões disponíveis na titulação. Apesar de destacarmos que esses íons podem estar presentes em titulações com ácidos fortes e fracos, bases fortes e fracas e sais de ácidos fracos e bases fracas, na prática, as soluções padrões usadas nas titulações de neutralização são formadas por ácidos ou bases fortes, uma vez que essas substâncias reagem de forma mais completa com o analito em relação aos ácidos ou bases fracas e seus sais, consequentemente, fornecem pontos finais mais nítidos.

Os principais ácidos fortes empregados como soluções padrões em titulações de neutralização são os ácidos clorídrico ( $\text{HCl}$ ), perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Já as bases fortes mais empregadas são os hidróxidos de sódio ( $\text{NaOH}$ ), potássio ( $\text{KOH}$ ) e, raramente, bário ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ).

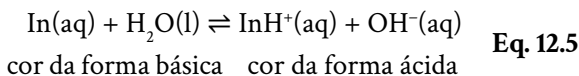
O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) é pouco empregado em titulações de neutralização devido a suas propriedades oxidantes que podem promover reações paralelas indesejáveis. Os ácidos perclórico e sulfúrico também são poderosos agentes oxidantes a quente e apresentam um elevado grau de periculosidade, no entanto, em soluções diluídas e a frio tais características são minimizadas

## 12.1 INDICADORES ÁCIDO/BASE

Em uma titulação de neutralização, o ponto de equivalência química é, normalmente, determinado por um indicador químico mais conhecido como *indicador ácido/base*. Esses indicadores são ácidos ou bases orgânicas (fracos) que apresentam colorações diferentes, dependendo da forma que se encontram na solução (forma não dissociada difere da cor de sua base ou ácido conjugado). Nesse caso, pode-se empregar o conceito de ácido e base de Brønsted-Lowry que designa a forma ácida como  $HIn$  e a forma básica ou base conjugada como  $In^-$ . Tem-se, então, o seguinte equilíbrio para um indicador do tipo ácido ( $HIn$ ):



Já para um indicador do tipo básico ( $In$ ) tem-se o seguinte equilíbrio:



Logo, a expressão da constante de equilíbrio para a dissociação de um indicador do tipo ácido é dada por:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \quad \text{Eq. 12.6}$$

Rearranjando-a tem-se que

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \quad \text{Eq. 12.7}$$

Já que  $K_a$  é constante, pode-se inferir que a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica depende exclusivamente do valor da concentração hidrogeniônica. No entanto, o olho humano



só é sensível a uma diferença de cor em uma solução contendo uma mistura de  $HIn$  e  $In^-$  se a razão  $\frac{[HIn]}{[In^-]}$  estiver dentro de uma faixa limitada de concentração de 10 a 0,1. Em razões maiores ou menores, a cor não apresenta variação para o olho humano e, portanto, independe da razão.

Na prática, se a relação entre as concentrações da forma ácida e da forma básica for igual ou superior a 10 ( $\geq 10$ ), a cor ácida será predominante em solução, como se todo o indicador estivesse na forma ácida.

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \quad \text{Eq. 12.8}$$

Por outro lado, quando a relação entre as concentrações da forma básica e da forma ácida for igual ou maior que 10 ( $\geq 10$ ), a cor básica será predominante em solução, como se todo o indicador estivesse nessa forma.

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \quad \text{ou} \quad \frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{Eq. 12.9}$$

Se as duas razões de concentração presentes nas equações 12.8 e 12.9 forem substituídas na equação 12.7, a faixa de concentração de íon hidrônio necessária para alterar a cor do indicador pode ser avaliada. Assim, observa-se a cor ácida para:

$$[H_3O^+] = 10K_a \quad \text{Eq. 12.10}$$

e a cor básica para

$$[H_3O^+] = 0,1K_a \quad \text{Eq. 12.11}$$

A faixa de pH do indicador é obtida a partir do logaritmo negativo das equações 12.10 e 12.11:

$$pH(\text{cor ácida}) = -\log(10K_a) = pK_a - 1 \quad \text{Eq. 12.12}$$

$$pH(\text{cor básica}) = -\log(0,1K_a) = pK_a + 1 \quad \text{Eq. 12.13}$$

$$\text{faixa de pH do indicador} = pK_a \pm 1 \quad \text{Eq. 12.14}$$

Na prática, os limites do intervalo de pH no qual o indicador sofre alteração de cor não são descritos com rigor pela equação 12.14, pois além de dependerem do próprio indicador, também dependem do observador. A equação 12.14 é limitada pelo fato de que algumas mudanças de cores são mais fáceis de serem observadas do que outras, e desse modo as aproximações geralmente feitas nas derivações desta expressão nem sempre são aceitas. No entanto, os limites indicados por esta equação são considerados uma boa aproximação do que realmente ocorre. A tabela 12.1 apresenta os valores de  $pK_e$  e os intervalos de pH de viragem para alguns indicadores ácido/base.

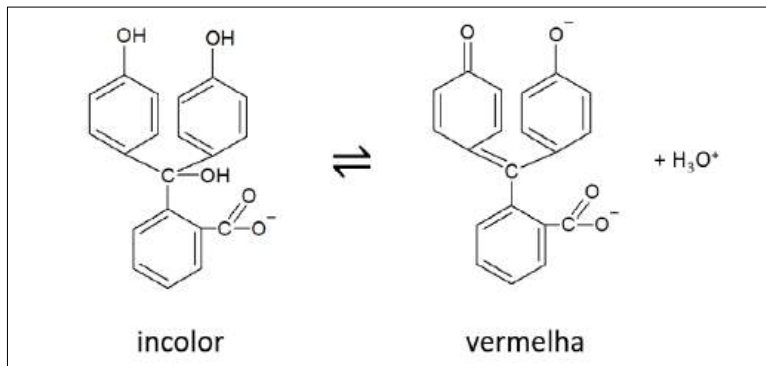
De acordo com sua estrutura química, os indicadores formam três grupos principais formados pelas:

1. Ftaleína (ex.fenolftaleína);
2. sulfoftaleínas (ex.vermelho de fenol);
3. azo compostos (ex. alaranjado de metila).

Um dos indicadores mais empregados em titulações ácido/base é a fenolftaleína, que apresenta as estruturas envolvidas em seu equilíbrio de neutralização de acordo com a figura 12.2.

A escolha do indicador mais adequado para uma titulação ácido/base depende do valor do pH do ponto final da reação de neutralização em questão e de sua correlação com a faixa de pH do indicador, obtida a partir da equação 12.14 ou da tabela 12.1.

**Figura 12.2.** Estruturas envolvidas no equilíbrio de neutralização da fenolftaleína.



Fonte: Adaptado de SKOOG *et al.* (2008).

**Tabela 12.1** Principais indicadores Ácido/Base.

Nome Comum	Faixa de Transição de pH	$pK_a^a$	Mudança de Cor <sup>b</sup>	Tipo de Indicador <sup>c</sup>
Azul de timol	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	1,65 8,96	V – A A – Az	1
Amarelo de metila	2,9 – 4,0		V – A	2
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	3,46	V – L	2
Verde de bromocresol	3,8 – 5,4	4,66	A – Az	1
Vermelho de metila	4,2 – 6,3	5,00	V – A	2
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8	6,12	A – P	1
Azul de bromotimol	6,2 – 7,6	7,10	A – Az	1
Vermelho fenol	6,8 – 8,4	7,81	A – V	1
Púrpura de cresol	7,6 – 9,2		A – P	1
Fenolftaleína	8,3 – 10,0		I – V	1
Timolftaleína	9,3 – 10,5		I – Az	1
Amarelo de alizarina	10 – 12		I – A	2

<sup>a</sup>Em força iônica de 0,1 e para reação  $\text{InH}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{In}(\text{aq})$ ;

<sup>b</sup>Az = azul; I = incolor; L = laranja; P = púrpura; V = vermelho; A = amarelo;

<sup>c</sup>(1) Tipo ácido:  $\text{HIn}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{In}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ;

(2) Tipo básico:  $\text{In}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{InH}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ .

Fonte: Adaptado de Harris *et al.* (2006)

## 12.2 CURVAS DE NEUTRALIZAÇÃO

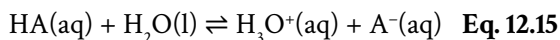
O equilíbrio químico dos processos de neutralização pode ser visualizado pelo estudo das mudanças de concentração do íon hidrogênio durante a titulação. O gráfico de pH contra a porcentagem de ácido neutralizado ou volume em mililitros (mL) da base adicionada é conhecido como curva de neutralização ou, usualmente, como curva de titulação. A partir dessa curva é possível determinar as quantidades dos componentes ácidos e básicos em uma mistura e os seus valores de  $pK$ . As curvas de titulação podem ser levantadas experimentalmente pela determinação do pH durante a titulação por um método potenciométrico ou calculadas a partir de princípios teóricos.

A seguir serão apresentadas as curvas de titulação para neutralizações envolvendo ácido forte com base forte, ácido fraco com base forte, base fraca com ácido forte e ácido fraco com base fraca. Nosso objetivo é construir, a partir de princípios teóricos, um gráfico que mostre como o pH varia com a adição do titulante para que possamos entender o que está ocorrendo durante a titulação e sermos capazes de interpretar uma curva de titulação experimental.

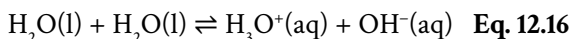
## 12.3 TITULAÇÃO DE UM ÁCIDO FORTE COM UMA BASE FORTE

Em titulações envolvendo ácidos e bases fortes, os íons hidrônio ( $H_3O^+$ ), responsáveis pelo valor do pH da solução, podem provir de duas fontes diferentes:

- (i) da reação de dissociação do ácido com a água



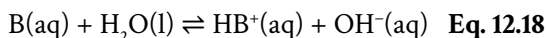
- (ii) da reação de dissociação da própria água



Entretanto, em todas as soluções, exceto as mais diluídas ( $[\text{HA}] < 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), a contribuição de íons hidrônio do ácido forte excede a do solvente. Assim, para uma solução de um ácido forte (HA) com uma concentração superior a  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , pode-se escrever:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HA}} + [\text{OH}^-] \approx c_{\text{HA}} \quad \text{Eq. 12.17}$$

em que  $[\text{OH}^-]$  representa a contribuição dos íons hidrônio da dissociação da água. Analogamente, para uma solução de base forte (B) temos, além da reação (Eq. 12.17), a seguinte reação:



Deste modo, a contribuição dos íons hidróxido presentes em uma solução de uma base forte pode ser representada pela seguinte equação:

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{B}} + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_{\text{B}} \quad \text{Eq. 12.19}$$

Além disso, nos cálculos teóricos envolvendo o equilíbrio de neutralização consideramos a reação entre o ácido forte e a base forte como completa. Portanto, para o cálculo do pH antes ou depois do ponto de equivalência a solução resultante será considerada como uma mistura do ácido forte ou da base forte em excesso e do sal formado, dependendo da localização dos pontos considerados. No ponto de equivalência o pH será calculado a partir da solução contendo o sal formado pela reação entre o ácido forte e a base forte.

A seguir, consideramos a titulação de 50,00 mL de uma solução de HCl  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  com uma solução de NaOH  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . O pH da solução será calculado no início ( $V_{\text{NaOH}} = 0,00 \text{ mL}$ ) e após a adição de 25,00 mL, 50,00 mL e 100,00 mL da solução padrão de NaOH.

$V_{\text{NaOH}} = 0,00 \text{ mL}$  (antes do início da titulação)

Antes da titulação ser iniciada, o pH da solução de HCl  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  é obtido a partir da equação 12.17, ou seja

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] \quad \text{Eq. 12.20}$$

como

$$[\text{HCl}] = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

temos que:

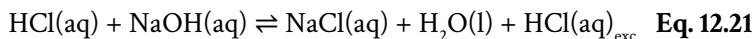
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

logo

$$pH = 1,00 \quad (\text{Ponto A})$$

$V_{\text{NaOH}} = 25,00 \text{ mL}$  (antes do ponto de equivalência)

Para calcular o pH da solução após a adição de 25,00 mL de NaOH admite-se que o sistema encontra-se antes do ponto de equivalência. Neste caso a solução resultante (50,00 mL de HCl + 25,00 mL de NaOH) apresenta um excesso de ácido ( $\text{HCl}_{\text{exc}}$ ) e um sal formado segundo a reação:



Como o sal formado (NaCl) não possui efeito sobre o pH do meio, o pH do meio será uma função direta da concentração de  $\text{HCl}_{\text{exc}}$ , ou seja

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl_{exc}}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.22}$$

onde  $n_{HCl_{exc}}$  é o número de moles ou quantidade de HCl que restaram após a reação de neutralização incompleta com NaOH e  $V_T$  é o volume total da solução.

Logo,

$$n_{HCl_{exc}} = n_{HCl} - n_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.23}$$

onde  $n_{HCl}$  corresponde à quantidade de HCl presente inicialmente na solução e  $n_{NaOH}$  corresponde à quantidade de NaOH adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 12.23 na Equação 12.22, tem-se que

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl} - n_{NaOH}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.24}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{HCl} = V_{HCl} [HCl] \quad \text{Eq. 12.25}$$

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} [NaOH] \quad \text{Eq. 12.26}$$

$$V_T = V_{HCl} + V_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.27}$$

Substituindo-se as Equação 12.25, 12.26 e 12.27 na Equação 12.24, tem-se que

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{(V_{HCl} [HCl]) - (V_{NaOH} [NaOH])}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \quad \text{Eq. 12.28}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[H_3O^+] = \frac{\{[(50,00 \times 0,10) - (25,00 \times 0,10)]\} \times 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \times 10^{-3}}$$

$$[H_3O^+] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

logo

$$pH = 1,48 \quad \text{(Ponto B)}$$

$V_{NaOH} = 50,00 \text{ mL}$  (no ponto de equivalência)

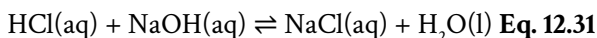
Ao adicionar-se 50,00 mL de solução de NaOH em 50,00 mL de solução de HCl, ambos na mesma concentração, atingi-se o ponto de equivalência do sistema. Neste ponto da titulação tem-se a seguinte equação

$$n_{HCl} = n_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.29}$$

ou seja

$$V_{HCl} [HCl] = V_{NaOH} [NaOH] \quad \text{Eq. 12.30}$$

Neste caso, a solução resultante é composta apenas pelo sal (NaCl) e a água (H<sub>2</sub>O) oriundos da reação de neutralização.



A concentração do sal formado pode ser obtida a partir da equação

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{n_{Na^+} \text{ ou } n_{Cl^-}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.32}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{Na^+} = n_{Cl^-} = V_{Na^+} [Na^+] = V_{Cl^-} [Cl^-] \quad \text{Eq. 12.33}$$

$$V_T = V_{HCl} + V_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.34}$$



Substituindo-se as Equação 12.33 e 12.34 na Equação 12.32, tem-se que

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{V_{Na^+} [Na^+]}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \quad \text{Eq. 12.35}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{(50,00 \times 0,10) \times 10^{-3}}{(50,00 + 50,00) \times 10^{-3}}$$
$$[Na^+] = [Cl^-] = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

No entanto, o pH do meio é dado única e exclusivamente pela concentração de íons hidrônio em solução. Como todo íon hidrônio e todo o íon hidróxido desta solução provêm da dissociação da água, tem-se que

$$[H_3O^+] = [OH^-] \quad \text{Eq. 12.36}$$

Substituindo-se a equação 12.36 na expressão do produto iônico da água

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad \text{Eq. 12.37}$$

tem-se

$$[H_3O^+]^2 = 1,00 \times 10^{-14}$$

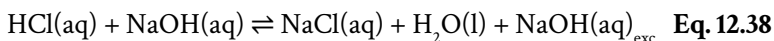
$$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-7}$$

logo

$$pH = 7,00 \quad \text{(Ponto C)}$$

$V_{\text{NaOH}} = 100,00 \text{ mL}$  (após o ponto de equivalência)

Para calcular o pH da solução após a adição de 100,00 mL de NaOH admite-se que o sistema encontra-se após o ponto de equivalência. Neste caso a solução resultante (50,00 mL de HCl + 100,00 mL de NaOH) apresenta um excesso de base ( $\text{NaOH}_{\text{exc}}$ ) e um sal formado segundo a reação:



Como o sal formado (NaCl) não possui efeito sobre o pH do meio, o pH do meio será calculado indiretamente a partir da concentração de  $\text{NaOH}_{\text{exc}}$ , ou seja

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}_{\text{exc}}] = \frac{n_{\text{NaOH}_{\text{exc}}}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.39}$$

onde  $n_{\text{NaOH}_{\text{exc}}}$  é a quantidade de NaOH que restaram após a reação de neutralização incompleta com HCl e  $V_T$  é o volume total da solução.

Logo,

$$n_{\text{NaOH}_{\text{exc}}} = n_{\text{NaOH}} - n_{\text{HCl}} \quad \text{Eq. 12.40}$$

onde  $n_{\text{HCl}}$  corresponde à quantidade de HCl presente inicialmente na solução e  $n_{\text{NaOH}}$  corresponde à quantidade de NaOH adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 12.40 na Equação 12.39, tem-se que

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}_{\text{exc}}] = \frac{n_{\text{NaOH}} - n_{\text{HCl}}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.41}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} [\text{HCl}] \quad \text{Eq. 12.25}$$

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} [\text{NaOH}] \quad \text{Eq. 12.26}$$

$$V_T = V_{HCl} + V_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.27}$$

Substituindo-se as Equação 12.25, 12.26 e 12.27 na Equação 12.41, tem-se que

$$[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{(V_{NaOH} [NaOH]) - (V_{HCl} [HCl])}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \quad \text{Eq. 12.42}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[OH^-] = \frac{\{[(100,00 \times 0,10) - (50,00 \times 0,10)]\} \times 10^{-3}}{(50,00 + 100,00) \times 10^{-3}}$$

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

portanto

$$pOH = 1,48$$

Substituindo-se a equação 12.43 (derivada do produto iônico da água)

$$pH + pOH = 14 \quad \text{Eq. 12.43}$$

tem-se que

$$pH = 12,52 \quad \text{(Ponto D)}$$

A tabela 12.2 apresenta pontos adicionais de pH calculados para outros volumes de titulante.

A disposição de todos esses dados em um gráfico dá origem a figura 12.3, que apresenta a curva de titulação completa para a titulação de neutralização. Pode-se observar uma acentuada variação do pH próximo ao ponto de equivalência (Ponto C). O ponto de

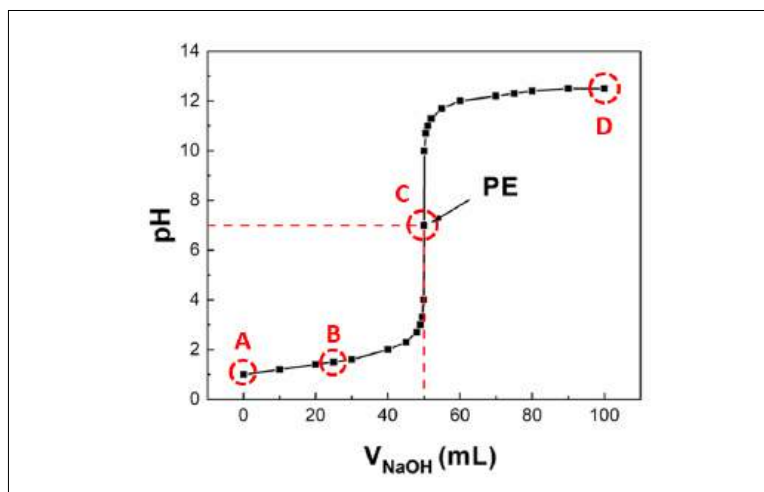
equivalência ou ponto final pode ser tomado como o ponto de inflexão da curva de titulação. Em uma curva de titulação sigmoideal, como a apresentada na figura 12.3, o ponto de inflexão é a parte de variação mais acentuada da curva de titulação, na qual a sua alteração com volume é máxima. Essa alteração pode ser estimada visualmente a partir do gráfico ou utilizando-se cálculos para encontrar a primeira e a segunda derivadas da curva de titulação.

**Tabela 12.2** Variação do pH durante a titulação de um ácido forte (HCl) com uma base forte (NaOH).

<b>Volume do Titulante (<math>V_{\text{NaOH}}</math>)</b>	<b>pH</b>	<b>Volume do Titulante (<math>V_{\text{NaOH}}</math>)</b>	<b>pH</b>
<b>0,00</b>	<b>1,00</b>	<b>50,00</b>	<b>7,00</b>
10,00	1,20	50,10	10,00
20,00	1,40	50,50	10,70
<b>25,00</b>	<b>1,48</b>	51,00	11,00
30,00	1,60	52,00	11,30
40,00	2,00	55,00	11,70
45,00	2,30	60,00	12,00
48,00	2,7	70,00	12,30
49,00	3,00	80,00	12,40
49,50	3,30	90,00	12,50
49,90	4,00	<b>100,00</b>	<b>12,52</b>

Fonte: Autoria própria (2011)

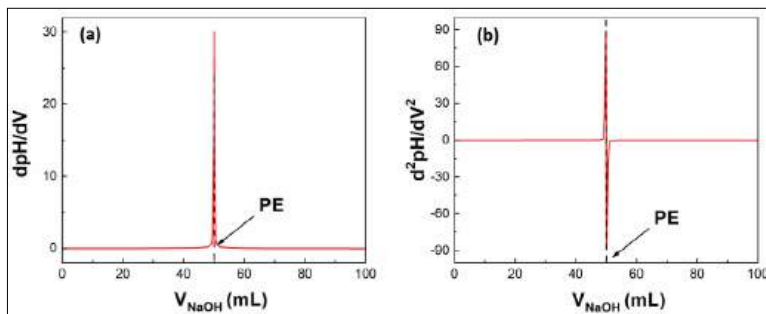
**Figura 12.3** Curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução  $1,00 \times 10^{-1}$  mol  $L^{-1}$  de HCl com NaOH na mesma concentração.



Fonte: Autoria própria (2011)

A primeira derivada ( $dpH/dV$ ) nos dá a inclinação da curva de titulação. Como podemos ver na figura 12.4a, ela parte de zero antes do ponto de equivalência até atingir o máximo no ponto de equivalência, voltando a quase zero após o ponto de equivalência. Uma segunda diferenciação pode ser realizada para localizar o máximo da primeira derivada, uma vez que a inclinação da primeira derivada vai de positivo a negativo quando passamos pelo máximo. Tal procedimento consiste na determinação do ponto de equivalência a partir do cálculo da segunda derivada da curva de titulação ( $d^2pH/dV^2$ ), uma vez que ela apresenta um valor igual a zero no ponto de equivalência.

**Figura 12.4** (a) Primeira e (b) segunda derivada da curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  de HCl com NaOH na mesma concentração.



Fonte: Autoria própria (2011)

## 12.4 TITULAÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO COM UMA BASE FORTE

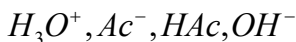
Para derivar uma curva de titulação envolvendo ácidos fracos e bases fortes é necessário o cálculo de quatro situações diferenciadas:

1. No início da titulação, onde a solução contém somente um ácido fraco, o pH é calculado a partir da concentração do soluto,  $[\text{HA}]$ , e sua constante de dissociação,  $K_a$ ;
2. Após a adição do titulante básico, porém antes do ponto de equivalência, a solução consistirá em uma série de tampões. Portanto, o pH de cada tampão pode ser calculado a partir da concentração analítica da base e da concentração residual de ácido fraco;
3. No ponto de equivalência, a solução resultante possui apenas o par conjugado do ácido (isto é, um sal,  $\text{A}^-$ ). Logo, o pH é calculado a partir da concentração deste produto;
4. Finalmente, após o ponto de equivalência, o excesso de titulante básico forte reprime o caráter ácido do produto da reação de tal forma que o pH é controlado, praticamente, apenas pela concentração do excesso de titulante.

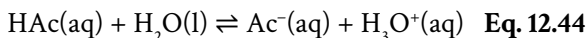
Para exemplificar a construção de uma curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte consideramos a titulação de 50,00 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou  $\text{HAc}$ )  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  com uma solução padrão de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , após a adição de 25,00 mL, 50,00 mL e 100 mL da base.

$V_{\text{NaOH}} = 0,00 \text{ mL}$  (antes do início da titulação)

Antes da titulação ser iniciada o pH da solução de  $\text{HAc}$   $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  pode ser calculado a partir da contabilização das seguintes espécies presentes em solução:



Devido à reação



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-] = K_a [\text{HAc}] \quad \text{Eq. 12.45}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad \text{Eq. 12.37}$$

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = C_{\text{HAc}} \quad \text{Eq. 12.46}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{Eq. 12.47}$$

A equação 12.46 representa o balanceamento de material na forma de ácido acético. Assim,  $C_{\text{HAc}}$  representa a concentração analítica de  $\text{HAc}$ . Já a equação 12.47 representa o balanceamento de carga da solução. Devido à baixa dissociação em meio aquoso sofrido por um ácido fraco e pela água, as seguintes aproximações podem ser realizadas para essas duas equações:

$$[HAc] = C_{HAc} \quad \text{Eq. 12.48}$$

$$[H_3O^+] = [Ac^-] \quad \text{Eq. 12.49}$$

Substituindo-se as expressões das equações 12.48 e 12.49 na equação 12.45 tem-se:

$$[H_3O^+]^2 = K_a C_{HAc} \quad \text{Eq. 12.50}$$

como

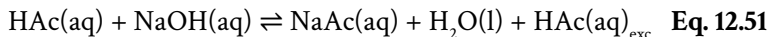
$$C_{HAc} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$
$$K_a = 1,80 \times 10^{-5} \quad (\text{para o HAc})$$

logo

$$[H_3O^+]^2 = (1,80 \times 10^{-5}) \times (1,00 \times 10^{-1})$$
$$[H_3O^+] = 1,34 \times 10^{-3}$$
$$pH = 2,87 \quad (\text{Ponto A})$$

**$V_{NaOH} = 25,00 \text{ mL}$  (antes do ponto de equivalência)**

Para calcular o pH da solução após a adição de 25,00 mL de NaOH admite-se que o sistema encontra-se antes do ponto de equivalência. Neste caso a solução resultante (50,00 mL de HAc + 25,00 mL de NaOH) apresenta um excesso de ácido ( $HAc_{exc}$ ) que restou sem reagir e um sal (NaAc) formado segundo a reação:



Portanto, o problema se resume em calcular o pH de uma solução tampão formada pela mistura de um ácido fraco (HAc) e seu sal (NaAc), ou seja



$$C_{HAc} = \frac{n_{HAc_{exc}}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.52}$$

onde  $n_{HAc_{exc}}$  é a quantidade de HAc que restaram após a reação de neutralização incompleta com NaOH e  $V_T$  é o volume total da solução.

Logo,

$$n_{HAc_{exc}} = n_{HAc} - n_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.53}$$

onde  $n_{HAc}$  corresponde à quantidade de HAc presente inicialmente na solução e  $n_{NaOH}$  corresponde à quantidade de NaOH adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 12.53 na Equação 12.52, tem-se que

$$C_{HAc} = \frac{n_{HAc} - n_{NaOH}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.54}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{HAc} = V_{HAc} [HAc] \quad \text{Eq. 12.55}$$

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} [NaOH] \quad \text{Eq. 12.26}$$

$$nV_T = V_{HAc} + V_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.56}$$

Substituindo-se as Equação 12.55, 12.26 e 12.56 na Equação 12.54, tem-se que

$$C_{HAc} = \frac{(V_{HAc} [HAc]) - (V_{NaOH} [NaOH])}{V_{HAc} + V_{NaOH}} \quad \text{Eq. 12.57}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$C_{HAc} = \frac{\{[(50,00 \times 0,10) - (25,00 \times 0,10)]\} \times 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \times 10^{-3}}$$

$$C_{HAc} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração analítica de acetato ( $Ac^-$ ), que é igual à concentração de íons  $Na^+$ , é calculada pela equação:

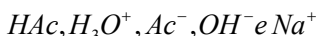
$$C_{Ac^-} = [Na^+] = \frac{V_{NaOH} [NaOH]}{V_{HAc} + V_{NaOH}} \quad \text{Eq. 12.58}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$C_{Ac^-} = [Na^+] = \frac{(25,00 \times 0,10) \times 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \times 10^{-3}}$$

$$C_{Ac^-} = [Na^+] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[H_3O^+][Ac^-] = K_a [HAc] \quad \text{Eq. 12.45}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \text{Eq. 12.37}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = C_{HAc} + C_{Ac^-} \quad \text{Eq. 12.59}$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.60}$$

A equação 12.59 representa o balanceamento de material na forma de espécies acetato. Já a equação 12.60 representa o balanceamento de carga da solução.

Rearranjando a equação 12.59 tem-se que

$$C_{Ac^-} = [HAc] + [Ac^-] - C_{HAc} \quad \text{Eq. 12.61}$$

Substituindo este valor na equação 12.60 e sabendo que

$$[Na^+] = C_{Ac^-}$$

Tem-se que

$$[H_3O^+] + [HAc] + [Ac^-] - C_{HAc} = [Ac^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.62}$$

$$[H_3O^+] + [HAc] = C_{HAc} + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.63}$$

Devido à baixa dissociação sofrida pela água, pode-se considerar a seguinte aproximação:

$$[HAc] = C_{HAc} \quad \text{Eq. 12.48}$$

Substituindo na equação 12.59 tem-se que

$$[Ac^-] = C_{Ac^-} \quad \text{Eq. 12.64}$$

Substituindo as equações 12.48 e 12.64 na equação 12.45 tem-se que:

$$[H_3O^+] C_{Ac^-} = K_a C_{HAc} \quad \text{Eq. 12.65}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{HAc}}{C_{Ac^-}} \quad \text{Eq. 12.66}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[H_3O^+] = 1,80 \times 10^{-5} \times \frac{3,33 \times 10^{-2}}{3,33 \times 10^{-2}}$$

$$[H_3O^+] = 1,80 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4,75 \quad \text{(Ponto B)}$$

A equação 11.66 é usada para calcular os valores de pH antes do ponto de equivalência, pois em todos esses pontos temos a formação de um sistema tampão (exceto quando  $V_{\text{NaOH}} = 0,00 \text{ mL}$ ). Porém, essa equação não é válida para regiões próximas ao ponto de equivalência, uma vez que neste caso o equilíbrio da água não pode ser desprezado.

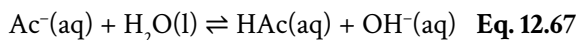
**$V_{\text{NaOH}} = 50,00 \text{ mL}$  (no ponto de equivalência)**

Ao adicionar-se 50,00 mL de solução de NaOH em 50,00 mL de solução de HAc, tem-se uma solução  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de NaAc, uma vez que

$$C_{\text{Ac}^-} = [\text{Na}^+] = \frac{[(50,00 \times 0,10) \times 10^{-3}]}{(50,00 + 50,00) \times 10^{-3}} \quad \text{Eq. 12.58}$$

$$C_{\text{Ac}^-} = [\text{Na}^+] = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

O cálculo do pH neste ponto da titulação consiste na determinação do pH de um sal de ácido fraco e base forte conforme a reação:



onde

$$K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} \quad \text{Eq. 12.68}$$

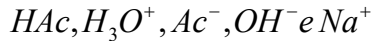
A constante de hidrólise ( $K_h$ ) é calculada pela equação:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{Eq. 12.69}$$

$$K_h = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,80 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5,56 \times 10^{-10}$$

Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[Ac^-]K_h = [HAc][OH^-] \quad \text{Eq. 12.68}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \text{Eq. 12.37}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = C_{Ac^-} \quad \text{Eq. 12.70}$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.71}$$

A equação 12.70 representa o balanceamento de material na forma de espécies acetato. Já a equação 12.71 representa o balanceamento de carga da solução.

Sabe-se que:

$$[Na^+] = C_{Ac^-} \quad \text{Eq. 12.72}$$

e substituindo-se a equação 12.70 na equação 12.71 tem-se

$$[H_3O^+] + [HAc] + [Ac^-] = [Ac^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.73}$$

$$[H_3O^+] + [HAc] = [OH^-] \quad \text{Eq. 12.74}$$

Essa equação pode ser aproximada para

$$[HAc] = [OH^-] \quad \text{Eq. 12.75}$$

Já a equação 12.70 pode ser aproximada para

$$[Ac^-] = C_{Ac^-} \quad \text{Eq. 12.76}$$

Substituindo-se as equações 12.75 e 12.76 na equação 12.59 chega-se a:

$$C_{Ac^-} K_h = [OH^-]^2 \quad \text{Eq. 12.77}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[OH^-]^2 = (5,56 \times 10^{-10})(5,00 \times 10^{-2})$$

$$[OH^-]^2 = 2,78 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = 5,27 \times 10^{-6}$$

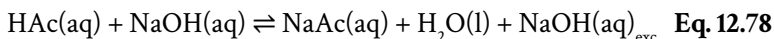
$$pH = 5,28$$

logo

$$pH = 14,00 - 5,28 = 8,72 \quad \text{(Ponto C)}$$

**$V_{NaOH} = 100,00 \text{ mL}$  (após o ponto de equivalência)**

Para calcular o pH da solução após a adição de 100,00 mL de NaOH admite-se que o sistema encontra-se após do ponto de equivalência. Neste caso a solução resultante (50,00 mL de HAc + 100,00 mL de NaOH) apresenta um excesso de base ( $NaOH_{exc}$ ) e um sal formado segundo a reação:



Como o sal formado (NaAc) não possui efeito sobre o pH do meio, o pH do meio será calculado indiretamente a partir da concentração de  $NaOH_{exc}$ , ou seja

$$[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{n_{NaOH_{exc}}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.38}$$

onde  $n_{NaOH_{exc}}$  é a quantidade de NaOH que restaram após a reação de neutralização incompleta com HAc e  $V_T$  é o volume total da solução.

Logo,

$$n_{NaOH_{exc}} = n_{NaOH} - n_{HAc} \quad \text{Eq. 12.79}$$

onde  $n_{HAc}$  corresponde à quantidade de HAc presente inicialmente na solução e  $n_{NaOH}$  corresponde à quantidade de NaOH adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 12.79 na Equação 12.38, tem-se que

$$[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{n_{NaOH} - n_{HAc}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.80}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{HAc} = V_{HAc} [HAc] \quad \text{Eq. 12.55}$$

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} [NaOH] \quad \text{Eq. 12.26}$$

$$V_T = V_{HAc} + V_{NaOH} \quad \text{Eq. 12.56}$$

Substituindo-se as Equação 12.55, 12.26 e 12.56 na Equação 12.80, tem-se que

$$[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{(V_{NaOH} [NaOH]) - (V_{HAc} [HAc])}{V_{HAc} + V_{NaOH}} \quad \text{Eq. 12.81}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[OH^-] = \frac{\{[(100,00 \times 0,10) - (50,00 \times 0,10)]\} \times 10^{-3}}{(50,00 + 100,00) \times 10^{-3}}$$

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

$$pOH = 1,48$$

logo

$$pH = 14,00 - 1,48 = 12,52 \quad \text{(Ponto D)}$$

A tabela 12.3 apresenta pontos adicionais de pH calculados para outros volumes de titulante.

Da mesma forma como apresentado anteriormente na figura 12.4, à disposição de todos esses dados em um gráfico dão origem a figura 12.5. Essa figura apresenta a curva de titulação completa para a titulação de neutralização de um ácido fraco com uma base forte e seu ponto de inflexão (Ponto C) usada para obtenção gráfica do ponto de equivalência.

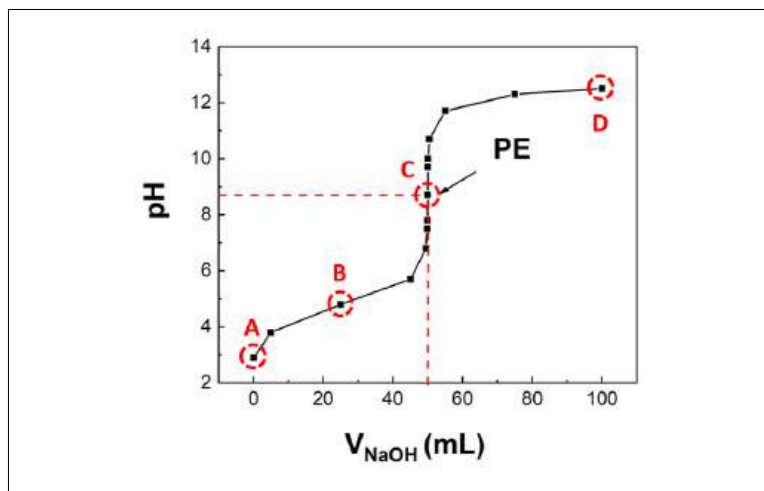
**Tabela 12.3** Variação do pH durante a titulação de um ácido fraco (HAc) com uma base forte (NaOH).

Volume do Titulante ( $V_{\text{NaOH}}$ )	pH	Volume do Titulante ( $V_{\text{NaOH}}$ )	pH
<b>0,00</b>	<b>2,87</b>	<b>50,00</b>	<b>8,72</b>
5,00	3,80	50,05	9,70
<b>25,00</b>	<b>4,75</b>	50,10	10,00
45,00	5,70	50,50	10,70
45,50	6,80	55,00	11,70
49,90	7,50	75,00	12,30
49,95	7,80	<b>100,00</b>	<b>12,52</b>

Fonte: Fonte: Autoria própria (2011)



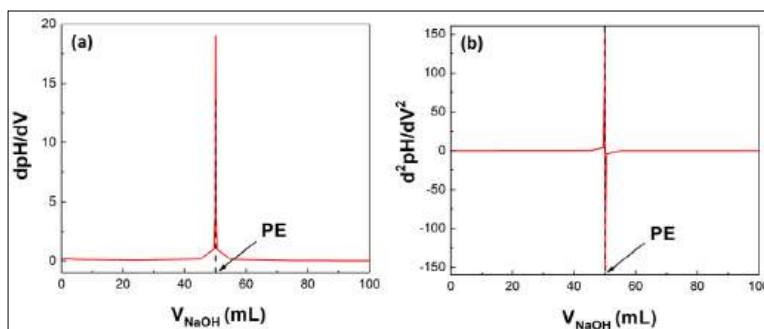
**Figura 12.5** Curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução  $1,00 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> de HAc com NaOH na mesma concentração.



Fonte: Fonte: Autoria própria (2011)

A seguir apresentamos a primeira derivada (Figura 12.6a) e a segunda derivada (Figura 12.6b) da curva de titulação, também utilizados na determinação gráfica do ponto de equivalência.

**Figura 12.6.** (a) Primeira e (b) segunda derivada da curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução  $1,00 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> de HAc com NaOH na mesma concentração.



Fonte: Fonte: Autoria própria (2011)

## 12.5 TITULAÇÃO DE UMA BASE FRACA COM UM ÁCIDO FORTE

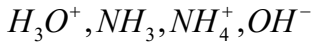
Assim como no caso anterior, para derivar uma curva de titulação envolvendo bases fracas e ácidos fortes também é necessário o cálculo de quatro situações diferenciadas:

1. No início da titulação, onde a solução contém somente uma base fraca, o pH é calculado a partir da concentração do soluto,  $[B]$ , e sua constante de dissociação,  $K_b$ ;
2. Após a adição do titulante ácido, porém antes do ponto de equivalência, a solução consistirá em uma série de tampões. Portanto, o pH de cada tampão pode ser calculado a partir da concentração analítica do ácido e da concentração residual da base fraca;
3. No ponto de equivalência, a solução resultante possui apenas o par conjugado da base (isto é, um sal,  $BH^+$ ). Logo, o pH é calculado a partir da concentração deste produto;
4. Finalmente, após o ponto de equivalência, o excesso de titulante ácido forte reprime o caráter básico do produto da reação, de tal forma que o pH é controlado, praticamente, apenas pela concentração do excesso de titulante.

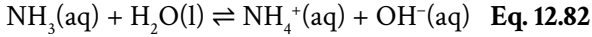
Para exemplificar a construção de uma curva de titulação de uma base fraca com um ácido forte consideramos a titulação de 50,00 mL de amônia ( $NH_3$ )  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  com uma solução padrão de ácido clorídrico (HCl)  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , após a adição de 25,00 mL, 50,00 mL e 100 mL do ácido.

**$V_{HCl} = 0,00 \text{ mL}$  (antes do início da titulação)**

Antes da titulação ser iniciada o pH da solução de  $NH_3$   $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  pode ser calculado a partir da contabilização das seguintes espécies presentes em solução:



Devido à reação



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[NH_4^+][OH^-] = K_b [NH_3] \quad \text{Eq. 12.83}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \text{Eq. 12.37}$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_3} \quad \text{Eq. 12.84}$$

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \quad \text{Eq. 11.85}$$

A equação 12.84 representa o balanceamento de material na forma de amônia. Assim,  $C_{NH_3}$  representa a concentração analítica de  $NH_3$ . Já a equação 12.85 representa o balanceamento de carga da solução. Devido à baixa dissociação em meio aquoso sofrido por uma base fraca e pela água, as seguintes aproximações podem se realizadas para essas duas equações:

$$[NH_3] = C_{NH_3} \quad \text{Eq. 12.86}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] \quad \text{Eq. 12.87}$$

Substituindo-se as expressões das equações 12.86 e 12.87 na equação 11.83 tem-se:

$$[OH^-]^2 = K_b C_{NH_3} \quad \text{Eq. 12.88}$$

como

$$C_{NH_3} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$$

$$K_b = 1,80 \times 10^{-5} \text{ (para o } NH_3 \text{)}$$

logo

$$[OH^-]^2 = (1,80 \times 10^{-5}) \times (1,00 \times 10^{-1})$$

$$[OH^-] = 1,34 \times 10^{-3}$$

$$pOH = 2,87$$

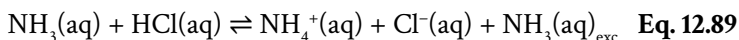
logo

$$pH = 14,00 - 2,87$$

$$pH = 11,13 \text{ (Ponto A)}$$

**$V_{HCl} = 25,00 \text{ mL}$  (antes do ponto de equivalência)**

Para calcular o pH da solução após a adição de 25,00 mL de HCl admite-se que o sistema encontra-se antes do ponto de equivalência. Neste caso a solução resultante (50,00 mL de  $NH_3$  + 25,00 mL de HCl) apresenta um excesso de base ( $NH_{3exc}$ ) que restou sem reagir e um sal ( $NH_4Cl$ ) formado segundo a reação:



Portanto, o problema se resume em calcular o pH de uma solução tampão formada pela mistura de uma base fraca ( $NH_3$ ) e seu sal ( $NH_4Cl$ ), ou seja

$$C_{NH_3} = \frac{n_{NH_{3exc}}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.90}$$

onde é  $n_{NH_{3exc}}$  a quantidade de  $NH_3$  que restou após a reação de neutralização incompleta com HCl e  $V_T$  é o volume total da solução.

Logo,

$$n_{NH_3exc} = n_{NH_3} - n_{HCl} \quad \text{Eq. 12.91}$$

onde  $n_{NH_3}$  corresponde a quantidade de  $NH_3$  presente inicialmente na solução e  $n_{HCl}$  corresponde a quantidade de  $HCl$  adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 12.91 na Equação 12.90, tem-se que

$$C_{NH_3} = \frac{n_{NH_3} - n_{HCl}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.92}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{NH_3} = V_{NH_3} [NH_3] \quad \text{Eq. 12.93}$$

$$n_{HCl} = V_{HCl} [HCl] \quad \text{Eq. 12.94}$$

$$V_T = V_{NH_3} + V_{HCl} \quad \text{Eq. 12.95}$$

Substituindo-se as Equação 12.93, 12.94 e 12.95 na Equação 12.92, tem-se que

$$C_{NH_3} = \frac{(V_{NH_3} [NH_3]) - (V_{HCl} [HCl])}{V_{NH_3} + V_{HCl}} \quad \text{Eq. 12.96}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$C_{NH_3} = \frac{[(50,00 \times 0,10) - (25,00 \times 0,10)] \times 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_3} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração analítica do íon amônio ( $NH_4^+$ ), que é igual à concentração de íons  $Cl^-$ , é calculada pela equação:

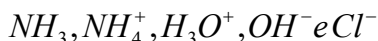
$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{V_{HCl} [HCl]}{V_{NH_3} + V_{HCl}} \quad \text{Eq. 12.97}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{(25,00 \times 0,10) \times 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[NH_4^+][OH^-] = K_b [NH_3] \quad \text{Eq. 12.83}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \text{Eq. 12.37}$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_3} + C_{NH_4^+} \quad \text{Eq. 12.98}$$

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.99}$$

A equação 12.98 representa o balanceamento de material na forma de espécies amônia. Já a equação 12.99 representa o balanceamento de carga da solução.

Rearranjando a equação 12.98 tem-se que

$$C_{NH_4^+} = [NH_3] + [NH_4^+] - C_{NH_3} \quad \text{Eq. 12.100}$$

Substituindo este valor na equação 12.99 e sabendo que

$$[Cl^-] = C_{NH_4^+} \quad \text{Eq. 12.101}$$

Tem-se que

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [NH_3] + [NH_4^+] - C_{NH_3} + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.102}$$

$$[H_3O^+] + C_{NH_3} = [NH_3] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.103}$$

Devida à baixa dissociação sofrida pela água, pode-se considerar a seguinte aproximação:

$$C_{NH_3} = [NH_3] \quad \text{Eq. 12.104}$$

Substituindo na equação 12.100 tem-se que

$$[NH_4^+] = C_{NH_4^+} \quad \text{Eq. 12.105}$$

Substituindo as equações 12.104 e 12.105 na equação 12.83 tem-se que:

$$C_{NH_4^+} [OH^-] = K_b C_{NH_3} \quad \text{Eq. 12.83}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} \quad \text{Eq. 12.106}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[OH^-] = 1,80 \times 10^{-5} \times \frac{3,33 \times 10^{-2}}{3,33 \times 10^{-2}}$$

$$[OH^-] = 1,80 \times 10^{-5} p$$

$$pOH = 4,75$$

logo

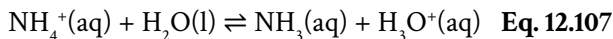
$$\begin{aligned}pH &= 14,00 - 4,75 \\pH &= 9,25 \text{ (Ponto B)}\end{aligned}$$

$V_{\text{HCl}} = 50,00 \text{ mL}$  (no ponto de equivalência)

Ao adicionar-se 50,00 mL de solução de HCl em 50,00 mL de solução de  $\text{NH}_3$ , tem-se uma solução  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , uma vez que

$$\begin{aligned}C_{\text{NH}_4^+} &= [\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{HCl}} [\text{HCl}]}{V_{\text{NH}_3} + V_{\text{HCl}}} \quad \text{Eq. 12.91} \\C_{\text{NH}_4^+} &= [\text{Cl}^-] = \frac{(50,00 \times 0,10) \times 10^{-3}}{(50,00 + 50,00) \times 10^{-3}} \\C_{\text{NH}_4^+} &= [\text{Cl}^-] = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

O cálculo do pH neste ponto da titulação consiste na determinação do pH de um sal de base fraca e ácido forte conforme a reação:



onde

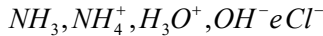
$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{Eq. 12.108}$$

A constante de hidrólise ( $K_h$ ) é calculada pela equação:

$$\begin{aligned}K_h &= \frac{K_w}{K_b} \quad \text{Eq. 12.109} \\K_h &= \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,80 \times 10^{-5}} \\K_h &= 5,56 \times 10^{-10}\end{aligned}$$



Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[NH_4^+]K_h = [NH_3][H_3O^+] \quad \text{Eq. 12.108}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \text{Eq. 12.37}$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_4^+} \quad \text{Eq. 12.110}$$

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.99}$$

A equação 12.110 representa o balanceamento de material na forma de íons amônio. Já a equação 12.99 representa o balanceamento de carga da solução.

Sabe-se que:

$$[Cl^-] = C_{NH_4^+}$$

e substituindo-se a equação 12.110 na equação 12.99 tem-se

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [NH_3] + [NH_4^+] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.77}$$

$$[H_3O^+] = [NH_3] + [OH^-] \quad \text{Eq. 12.111}$$

Essa equação pode ser aproximada para

$$[H_3O^+] = [NH_3] \quad \text{Eq. 12.112}$$

Já a equação 12.100 pode ser aproximada para

$$[NH_4^+] = C_{NH_4^+} \quad \text{Eq. 12.113}$$

Substituindo-se as equações 12.113 e 12.106 na equação 12.108 chega-se a:

$$C_{NH_4^+} K_h = [H_3O^+]^2 \quad \text{Eq. 12.114}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[H_3O^+]^2 = (5,56 \times 10^{-10})(5,00 \times 10^{-2})$$

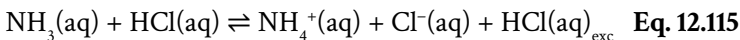
$$[H_3O^+]^2 = 2,78 \times 10^{-11}$$

$$[H_3O^+] = 5,27 \times 10^{-6}$$

$$pH = 5,28 \quad \text{(Ponto C)}$$

**$V_{HCl} = 100,00 \text{ mL}$  (após o ponto de equivalência)**

Para calcular o pH da solução após a adição de 100,00 mL de HCl admite-se que o sistema encontra-se após do ponto de equivalência. Neste caso a solução resultante (50,00 mL de  $NH_3$  + 100,00 mL de HCl) apresenta um excesso de ácido ( $HCl_{exc}$ ) e um sal formado segundo a reação:



Como o sal formado ( $NH_4Cl$ ) não possui efeito sobre o pH do meio, o pH do meio será calculado indiretamente a partir da concentração de  $HCl_{exc}$ , ou seja

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl_{exc}}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.116}$$

Onde  $n_{HCl_{exc}}$  é a quantidade de HCl que restaram após a reação de neutralização incompleta com  $NH_3$  e  $V_T$  é o volume total da solução. Logo,

$$n_{HCl_{exc}} = n_{HCl} - n_{NH_3} \quad \text{Eq. 12.117}$$

onde  $n_{NH_3}$  corresponde a quantidade de  $NH_3$  presente inicialmente na solução e  $n_{HCl}$  corresponde a quantidade de HCl adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 12.117 na Equação 12.116, tem-se que

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl} - n_{NH_3}}{V_T} \quad \text{Eq. 12.118}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{NH_3} = V_{NH_3} [NH_3] \quad \text{Eq. 12.93}$$

$$n_{HCl} = V_{HCl} [HCl] \quad \text{Eq. 12.94}$$

$$V_T = V_{NH_3} + V_{HCl} \quad \text{Eq. 12.95}$$

Substituindo-se as Equação 12.93, 12.94 e 12.95 na Equação 12.118, tem-se que

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{(V_{HCl} [HCl]) - (V_{NH_3} [NH_3])}{V_{NH_3} + V_{HCl}} \quad \text{Eq. 12.119}$$

Substituindo-se os termos pelos valores numéricos apresentados no exemplo, obtém-se

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{\{[(100,00 \times 0,10) - (50,00 \times 0,10)]\} \times 10^{-3}}{(50,00 + 100,00) \times 10^{-3}}$$

$$[H_3O^+] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = 1,28 \text{ (Ponto D)}$$

A tabela 12.5 apresenta pontos adicionais de pH calculados para outros volumes de titulante.

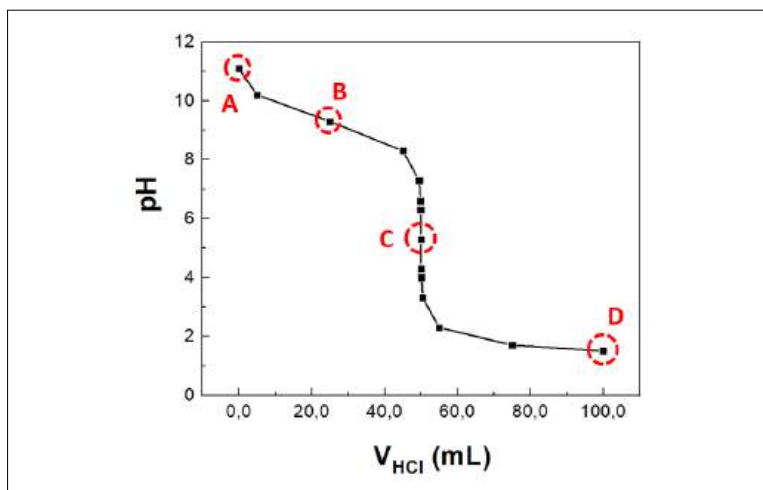
**Tabela 12.5** Variação do pH durante a titulação de uma base fraca ( $NH_3$ ) com um ácido forte (HCl).

Volume do Titulante ( $V_{HCl}$ )	pH	Volume do Titulante ( $V_{HCl}$ )	pH
<b>0,00</b>	<b>11,13</b>	<b>50,00</b>	<b>5,28</b>
5,00	10,20	50,05	4,30
<b>25,00</b>	<b>9,25</b>	50,10	4,00
45,00	8,30	50,50	3,30
49,50	7,30	55,00	2,30
49,90	6,60	75,00	1,70
49,95	6,30	<b>100,00</b>	<b>1,48</b>

Fonte: Autoria própria (2011)

Da mesma forma como apresentado anteriormente, a disposição de todos esses dados em um gráfico dá origem a figura 12.7. Essa figura apresenta a curva de titulação completa para a titulação de neutralização de uma base fraca com um ácido forte e seu ponto de inflexão (Ponto C) usada para obtenção gráfica do ponto de equivalência. Nota-se que o gráfico da figura 9 apresenta um perfil sigmoidal inverso ao da titulação envolvendo um ácido forte e uma base fraca.

**Figura 12.7** Curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução  $1,00 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub> com HCl na mesma concentração.



Fonte: Autoria própria (2011)

## 12.6 TITULAÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO COM UMA BASE FRACA (OU *VICE-VERSA*)

Neste caso, a parte da curva de titulação correspondente ao ácido (ou seja, antes do ponto de equivalência) é análoga à curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte. Já a parte alcalina da curva de titulação (ou seja, depois do ponto de equivalência) coincide com a curva de titulação de uma base fraca com um ácido forte. Portanto, o único ponto pendente em uma titulação de um ácido fraco com uma base fraca é o pH no ponto de equivalência que será determinado a partir da equação da constante de hidrólise do sal.

Para tanto, consideramos a titulação de 50,00 mL de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH ou HAC)  $1,00 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> com 50,00 mL de solução padrão de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH)  $1,00 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, de acordo com as reações:



$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HAc}]}{[\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-]} \quad \text{Eq. 12.121}$$

Substituindo nesta equação as concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{HAc}$  pelos valores obtidos a partir das equações das constantes de dissociação correspondentes (equações 12.83 e 12.45 respectivamente), virá:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{K_b K_a [\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-]} \quad \text{Eq. 12.122}$$

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_b K_a} = \frac{K_w}{K_b K_a} \quad \text{Eq. 12.123}$$

Substituindo a equação 12.121 na equação 12.123 e sabendo que de acordo com a equação de hidrólise:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Ac}^-] = C_{\text{NH}_4\text{Ac}} \quad \text{e} \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HAc}]$$

tem-se que:

$$\frac{[\text{HAc}]^2}{C_{\text{NH}_4\text{Ac}}^2} = \frac{K_w}{K_b K_a} \quad \text{Eq. 12.124}$$

$$[\text{HAc}] = \sqrt{\frac{C_{\text{NH}_4\text{Ac}}^2 K_w}{K_b K_a}} \quad \text{Eq. 12.125}$$

Substituindo o valor da  $[\text{HAc}]$  proveniente da constante de dissociação do ácido acético (equação 12.83); esse valor será:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{NH}_4\text{Ac}}}{K_a} = \sqrt{\frac{C_{\text{NH}_4\text{Ac}}^2 K_w}{K_b K_a}} \quad \text{Eq. 12.126}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \quad \text{Eq. 12.127}$$

Aplicando logaritmos e mudando o sinal, tem-se, finalmente que:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b \quad \text{Eq. 12.128}$$

No caso considerado, como o  $pK_a=4,73$  e  $pK_b=4,75$ , tem-se:

$$pH=7 + 2,37 - 2,38 = 6,99$$

Independente da concentração do sal, o pH da solução no ponto de equivalência, é praticamente igual a 7, isto é, coincide com o ponto de neutralidade de uma titulação ácido/base forte. No entanto, isto só se verifica quando  $pK_a = pK_b$ , ou seja, quando o ácido e a base que reagem têm igual força. Se o ácido for mais forte ( $pK_a < pK_b$ ), o pH da solução do sal é inferior a 7 e a solução tem reação ácida. Por outro lado, quando a base for mais forte ( $pK_a > pK_b$ ), o pH da solução do sal é superior a 7 e a solução tem reação alcalina.

Essa titulação não possui interesse prático, uma vez que o salto de pH não existe. Portanto, é impossível proceder-se a titulação precisa com qualquer indicador conhecido.

## 12.7 TITULAÇÃO DE ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

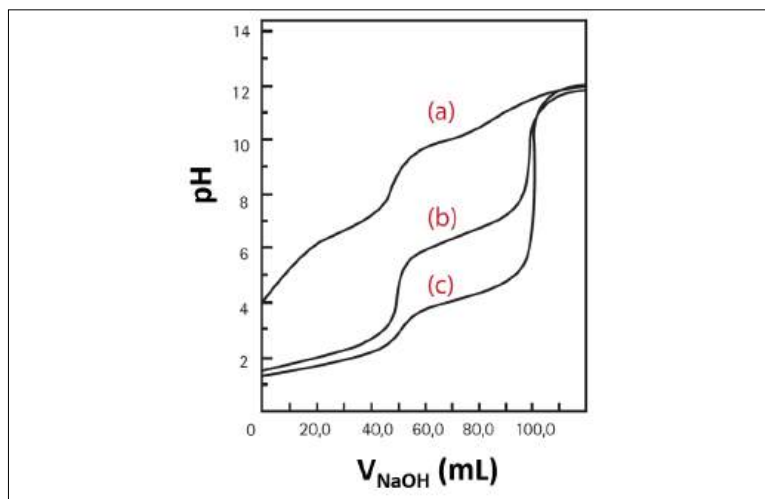
Os ácidos polipróticos possuem mais de um átomo de hidrogênio substituível por moléculas. Para tanto, consideramos a titulação de um ácido diprótico do tipo  $H_2A$ .

De um modo geral, para que se possa titular o primeiro hidrogênio ionizável separadamente do segundo, a relação  $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$  deve-se situar, pelo menos, ao redor de  $10^4$ . Como exemplo, temos o ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ) onde é possível titular separadamente o primeiro hidrogênio ionizável, porque a relação  $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$  é cerca de  $10^4$  ( $9,5 \times 10^3$ ), mas o segundo átomo de hidrogênio da molécula não pode ser titulado porque  $K_{a2}$  é muito pequeno ( $5,6 \times 10^{-11}$ ).

No caso do ácido maléico ( $\text{HOOC-CH=C-COOH}$ ), é possível titular separadamente os dois átomos de hidrogênio ionizáveis da molécula, já que a relação  $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$  é de  $2,2 \times 10^4$  e

$K_{a2} = 5,9 \times 10^{-7}$ . Já para o ácido oxálico ( $\text{HOOC-COOH}$ ), sendo a relação  $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 1,0 \times 10^3$ , a pequena variação de pH nas proximidades do primeiro ponto de equivalência faz com que somente o segundo ponto de equivalência tenha importância analítica (veja a figura 12.8).

**Figura 12.8** Curva de titulação dos ácidos dipróticos (a) ácido carbônico, (b) ácido maléico e (c) ácido oxálico com base forte (NaOH).



Fonte: Adaptado de SKOOG *et al.* (2008).

Para a titulação de um ácido triprótico, tal como o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), com uma solução padrão de NaOH, pode-se determinar o primeiro e o segundo ponto de equivalência separadamente, pois as reações  $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$  e  $\frac{K_{a2}}{K_{a3}}$  são maiores que  $10^4$ .



## 12.8 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Explique a diferença entre ponto final e ponto de equivalência.
2. Esboce de forma detalhada uma curva de titulação ácido/base para as seguintes situações: ácido forte/base forte, ácido forte/base fraca e ácido fraco/base forte. Em seguida, descreva por que tais curvas possuem uma mudança abrupta no ponto de equivalência.
3. Usando os dados da tabela 12.5, determine graficamente o ponto de equivalência para a titulação de 50,00 mL de amônia ( $\text{NH}_3$ )  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  com uma solução padrão de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  empregando a primeira e a segunda derivada da curva de titulação de um ácido forte/base fraca.
4. Explique por que titulações envolvendo ácidos fracos com bases fracas (e vice-versa) são pouco empregadas.
5. Esboce de forma detalhada uma curva de um ácido diprótico fraco com  $\text{NaOH}$  e exemplifique, com suas palavras, quais aspectos químicos controlam a variação do pH em cada região distinta da curva.

## Capítulo 13

---

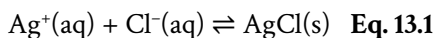
# *Volumetria de precipitação*

### 13.1 OBTENDO A CURVA NA ANÁLISE TITRIMÉTRICA POR PRECIPITAÇÃO

Numa titulação por precipitação precisamos investigar o que ocorre durante a titulação, ou seja, como está variando a concentração dos reagentes e produtos, assim pode-se utilizar essas informações para deduzir uma expressão algébrica que descreve de forma matemática o comportamento químico observado. A construção da curva de titulação é um passo extremamente importante, pois favorece o entendimento dos princípios que regem a análise titrimétrica, além de contribuir com o controle experimental da titulação, aumentando a qualidade da titulação analítica. Esses fatores devem ser considerados, pois em uma análise por titulação de neutralização (como mencionado anteriormente) é imprescindível a escolha do melhor indicador para a verificação do ponto final da titulação. Desta forma, os cálculos teóricos iniciais são necessários, sem o qual seria impossível determinar o pH do meio reacional no final da titulação. No caso, de uma titulação por precipitação, o  $K_{ps}$  (produto de solubilidade, para

maiores detalhes veja o capítulo 5) e as concentrações do titulante e do titulado influenciam o ponto final da determinação.

Para entendermos melhor, vamos estudar como é o comportamento da curva de titulação por precipitação da seguinte análise: Um químico quer verificar a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  em uma amostra de solução de soro fisiológico, para tal análise ele vai utilizar a titulação por precipitação com  $\text{Ag}^+$ . Inicialmente, ele utiliza uma alíquota de 50,00 mL de amostra, o fabricante do produto especifica que a concentração de  $\text{Cl}^-$  é 0,9%, isto significa que para cada 100 g de solução existe 0,9 g de NaCl ou  $\sim 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . A equação química que representa a reação durante o procedimento experimental é mostrada a seguir:



Que pode ser representado matematicamente pelo produto de solubilidade:

$$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] \quad \text{Eq. 13.2}$$

A tabela 13.1 a seguir resume os resultados obtidos durante a titulação, lembrando que o titulante está na bureta e o analito (titulado) está no béquer ou erlenmeyer. Pode-se observar três regiões distintas na tabela 13.1, nas primeiras adições a concentração do  $\text{Ag}^+$  sofrer pequena alteração no seu valor devido ao fato de que a reação encontra-se deslocada para a completa formação do  $\text{AgCl}$ , o que é indicado pelo valor baixo da constante de equilíbrio para essa reação. Em outras palavras, a cada alíquota de titulante adicionado o  $\text{Ag}^+$  reage completamente com os íons cloreto presente em solução. Para calcular o valor exato da concentração remanescente de  $[\text{Ag}^+]_{\text{rem}}$  é preciso levar em consideração o fator de diluição e a concentração dos íons cloretos que ainda não foram titulados, assim temos:

$$[Ag^+]_{rem} = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} \quad \text{Eq. 13.3}$$

Em que

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{inicial} - [Cl^-]_{titulado} \quad \text{Eq. 13.4}$$

$$[Cl^-]_{titulado} = [Ag^+]_{adicionado} \quad \text{Eq. 13.5}$$

No ponto de equivalência a concentração de íons prata é encontrada igualando as concentrações de  $Ag^+$  e  $Cl^-$  e substituindo na expressão do produto de solubilidade, assim temos:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = Z \quad \text{Eq. 13.6}$$

$$K_{ps} = Z^2 = 1,8 \times 10^{-10} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1} \quad \text{Eq. 13.7}$$

Após o ponto de equivalência a concentração de íons prata é calculada levando em consideração o fator de diluição e a quantidade de  $Ag^+$  na solução.

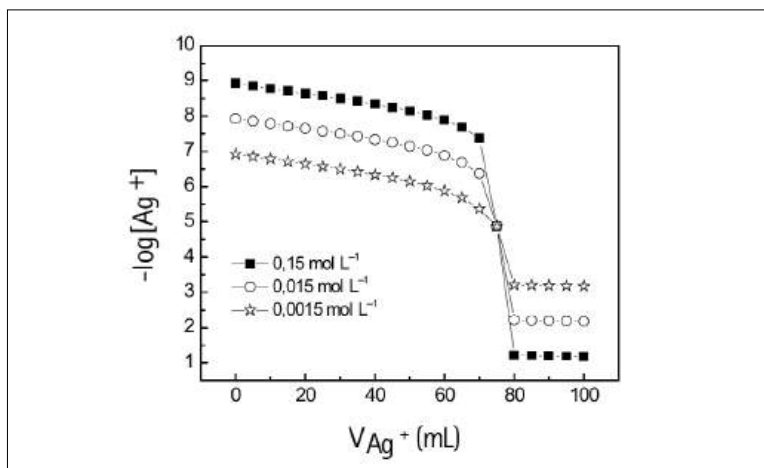
A figura 13.1 ilustra o gráfico obtido durante uma titulação de precipitação utilizando diferentes concentrações iniciais de nitrato de prata.

**Tabela 13.1** Parâmetros experimentais obtidos para a titulação de uma solução de soro fisiológico com nitrato de prata ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ).

$V_{\text{Ag}^+}/\text{mL}$	$n_{\text{Cl}^-}/\text{mol}$	$[\text{Cl}^-]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{Ag}^+]/\text{mol L}^{-1}$	$-\log([\text{Ag}^+])$
0	0,0075	0,1500	$1,20 \times 10^{-9}$	8,922
5	0,0070	0,1273	$1,41 \times 10^{-9}$	8,849
10	0,0065	0,1083	$1,66 \times 10^{-9}$	8,779
15	0,0060	0,0923	$1,95 \times 10^{-9}$	8,709
20	0,0055	0,0785	$2,29 \times 10^{-9}$	8,639
25	0,0050	0,0667	$2,70 \times 10^{-9}$	8,568
30	0,0045	0,0563	$3,20 \times 10^{-9}$	8,494
35	0,0040	0,0471	$3,83 \times 10^{-9}$	8,417
40	0,0035	0,0389	$4,63 \times 10^{-9}$	8,334
45	0,0030	0,0316	$5,70 \times 10^{-9}$	8,244
50	0,0025	0,0250	$7,20 \times 10^{-9}$	8,142
55	0,0020	0,0190	$9,45 \times 10^{-9}$	8,024
60	0,0015	0,0136	$1,32 \times 10^{-8}$	7,879
65	0,0010	0,0087	$2,07 \times 10^{-8}$	7,684
70	0,0005	0,0041	$4,32 \times 10^{-8}$	7,364
<b>75</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	<b><math>1,34 \times 10^{-5}</math></b>	<b>4,873</b>
80	-	-	0,0615	1,211
85	-	-	0,0629	1,201
90	-	-	0,0643	1,192
95	-	-	0,0655	1,184
100	-	-	0,0667	1,176

Fonte: Autoria própria (2011)

**Figura 13.1** Curvas de titulação de precipitação de íons cloretos com íons prata mostrando o efeito da concentração.



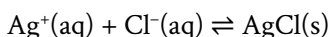
Fonte: Autoria própria (2011)

### Exemplo 13.1

Fazendo cálculos durante uma análise titrimétrica.

Durante uma análise titrimétrica uma amostra (25,00 mL) de uma solução de NaCl com concentração de  $0,150 \text{ mol L}^{-1}$  é titulada com uma solução de nitrato de prata  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ . Determine o ponto de equivalência para essa análise, em termos de volume do titulante e  $p_{Ag^+}$ . Dados:  $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,80 \times 10^{-10}$ .

RESOLUÇÃO:



Para calcular o volume ( $V$ ) que deve ser adicionado a solução contendo os íons cloretos é preciso olhar para a reação de precipitação. Assim, temos que 1 mol de  $Ag^+$  reage com 1 mol de  $Cl^-$ , portanto:

$$0,0250 \text{ L} \times 0,150 \text{ mol L}^{-1} = V \times 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V = 0,075 \text{ L ou } 75,0 \text{ mL}$$

O resultado com respeito ao  $pAg^+$  é independente da concentração de íons cloreto presente na solução ou mesmo da concentração da solução de nitrato de prata, pois no ponto de equivalência a quantidade de  $Ag^+$  adicionada a solução titulada é igual a quantidade de cloreto presente (formando o precipitado de  $AgCl$ ). Desta forma, podemos dizer que todo  $Cl^-$  foi consumido pela  $Ag^+$  adicionado. Contudo, para resolver o problema precisamos levar em consideração a redissolução do  $AgCl$  formado, para isso, devemos igualar as concentrações de  $[Ag^+]$  e  $[Cl^-]$  e substituir na expressão do produto de solubilidade do  $AgCl$ , assim temos:

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [Cl^-] = 1,80 \times 10^{-10}$$

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

$$a^2 = 1,80 \times 10^{-10}$$

$$a = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, o  $pAg^+$  é:

$$pAg^+ = -\log [Ag^+] = -\log[1,34 \times 10^{-5}] = 4,87$$

**Atividade 13.1:** 0,400 mL de uma amostra desconhecida contendo  $KCl$ , gerou um precipitado de cloreto de prata seco de 0,500 g após diluição em 100 mL de água deionizada e posterior titulação com uma solução de Nitrato de Prata  $0,075 \text{ mol L}^{-1}$ .

- a) Calcule o volume de  $AgNO_3$  utilizado para essa titulação;
- b) Determine o percentual do composto halogenado presente nessa amostra.

Dados:  $M(KCl) = 74,5 \text{ g mol}^{-1}$ .

Existem outros métodos para determinar o ponto final de uma titulação por precipitação que são:

1. Método Fajans;
2. Método Volhard.

No primeiro método a titulação faz uso de um indicador de adsorção, ou seja, uma substância que interage com as partículas formadas do precipitado, geralmente essa substância é um corante que após adsorver no precipitado, promove uma alteração de cor do

mesmo. A técnica se baseia no fato de que a carga do precipitado no início da precipitação é negativa devido ao excesso de ânions na solução titulada. Contudo, no final da titulação após o ponto de equivalência, existe um excesso de cargas positivas (presença dos cátions, por exemplo,  $\text{Ag}^+$ ) que faz a superfície das partículas do precipitado ficar carregada positivamente atraindo a substância indicadora. Desta forma, é possível determinar o ponto final da titulação. A visualização do ponto final é obtida não pela mudança de cor do precipitado, mas sim pela mudança de cor do corante indicador, pois a substância usada como indicador ao se ligar ao precipitado muda de cor.

O segundo método se baseia na titulação de retorno, ou seja, utiliza-se um excesso de  $\text{Ag}^+$  para titular os íons de um haleto qualquer (por exemplo: Cl, Br, I), em seguida, o excesso de  $\text{Ag}^+$  é titulado para se determinar a concentração que está em excesso, possibilitando saber qual era a concentração do titulado. Na titulação de íons brometo e iodeto não é preciso retirar o precipitado formado, mas no caso de titular íons cloreto faz-se necessário retirar o precipitado por filtração, pois o mesmo pode interferir na análise do excesso de íons prata devido ao processo de redissolução do precipitado ( $\text{AgCl}$ ), pois o método utiliza a precipitação dos íons prata com solução padrão de tiocianato de potássio ( $\text{KSCN}$ ) na presença de íons ferro(III). Primeiramente, ocorre a formação do  $\text{AgSCN}$  e depois, quando não há mais íons prata em solução, o ferro reage com  $\text{SCN}^-$  para formar o complexo de cor vermelha ( $\text{FeSCN}^{2+}$ ), possibilitando a determinação do ponto final da titulação.

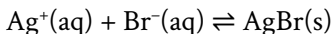
### Exemplo 13.2

Fazendo cálculos durante uma análise titrimétrica.

Quantos mililitros de  $\text{AgNO}_3$   $0,350 \text{ mol L}^{-1}$  são necessários para titular 50,0 mL de uma amostra de brometo de sódio ( $\text{NaBr}$ )  $0,2500 \text{ mol L}^{-1}$ . Dados:  $K_{ps}(\text{AgBr}) = 7,70 \times 10^{-13}$ .



### RESOLUÇÃO:



Para calcular o volume ( $V$ ) que deve ser adicionado à solução contendo os íons brometos é preciso olhar para a reação de precipitação. Assim temos que 1 mol de  $\text{Ag}^+$  reage com 1 mol de  $\text{Br}^-$ , portanto:

$$V \times 0,3500 \text{ mol L}^{-1} = 0,050 \text{ L} \times 0,250 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V = 0,03571 \text{ L} = 35,7 \text{ mL}$$

## 13.2 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. 25,00 mL de uma solução contendo NaCl e NaBr dissolvidos foi titulada usando  $\text{AgNO}_3$  0,02500 mol  $\text{L}^{-1}$ . Sabendo que foram feitas três titulações obtendo os seguintes valores em volume de titulante: 50,20 mL; 49,70 mL e 51,50 mL. Determine a porcentagem em massa de cloreto na amostra. Dado: massa da mistura = 0,0980 g.
2. Determine no ponto de equivalência o  $\text{pAg}^+$  para os íons cloretos e brometos do exercício anterior. Dados:  
 $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,80 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,00 \times 10^{-13}$ .
3. Defina: ponto final, titulação de retorno e solução padrão.
4. Quantos mililitros de  $\text{AgNO}_3$  0,0500 mol  $\text{L}^{-1}$  são necessários para titular 30,00 mL de uma amostra de KBr 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ ?
5. Qual a diferença entre titulação de Volhard e Fajans.

## Capítulo 14

---

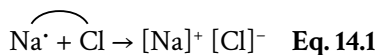
# *Volumetria de Oxirredução*

### 14.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS SOBRE ELETROQUÍMICA

Antes de começar propriamente o tema titulação de oxirredução é preciso definir e apresentar algumas características e propriedades dos processos eletroquímicos. Toda reação química que ocorre com transferência de elétrons de uma substância para outra é definida como reação eletroquímica, ou seja, um processo eletroquímico. No entanto, é comum o estudante fazer o seguinte questionamento: *Por que ocorre essa transferência de elétrons durante esse processo?*

### 14.2 CONCEITOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

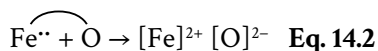
Na formação de uma ligação iônica, um dos átomos cede definitivamente elétrons para o outro. Por exemplo:



Dizemos, então, que o sódio sofreu *oxidação* (perda de elétrons) e o cloro sofreu *redução* (ganho de elétrons). Evidentemente,

os fenômenos de oxidação e redução são sempre simultâneos e constituem a chamada *reação de oxirredução* ou *redox*.

O significado primitivo da palavra oxidação veio da reação com o oxigênio, como, por exemplo:



Neste caso, o ferro também se oxida (ou, em linguagem popular, “enferrujou”).

Primitivamente, a palavra redução significa volta ao estado inicial; de fato, invertendo a reação anterior, o ferro volta à forma metálica inicial.

#### **Resumindo:**

- Oxidação **é a perda de elétrons.**
- Redução **é o ganho de elétrons.**
- Reação de oxirredução **é quando há transferência de elétrons.**

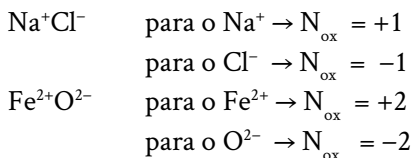
Nos exemplos anteriores, o cloro e o oxigênio são chamados **oxidantes** porque provocaram as oxidações do sódio e do ferro, respectivamente. Ao contrário, o sódio e o ferro são chamados **redutores** porque provocaram as reduções do cloro e do oxigênio, respectivamente.

#### **Generalizando:**

- O **oxidante** é o elemento (ou substância) que provoca oxidações (ele próprio se reduzindo).
- **Redutor** é o elemento (ou substância) que provoca reduções (ele próprio se oxidando).

### 14.3 CONCEITO DE NÚMERO DE OXIDAÇÃO

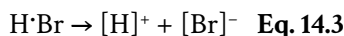
No caso dos compostos iônicos, chama-se *número de oxidação* ( $N_{\text{ox}}$ ) a própria carga elétrica do íon, ou seja, o número de elétrons que o átomo perdeu ou ganhou. Por exemplo:



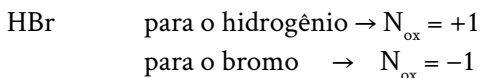
### E no caso dos compostos covalentes?

Nesse caso, não há um átomo que “perca” e outro que “ganhe” elétrons, já que os átomos estão apenas “compartilhando” elétrons. Entretanto, podemos estender o conceito de número de oxidação também para os compostos covalentes, dizendo que seria a carga elétrica teórica que o átomo iria adquirir se houvesse “quebra” da ligação covalente, ficando os elétrons com o átomo mais eletronegativo. Por exemplo, já sabemos que na molécula de HBr (brometo de hidrogênio) o átomo de bromo é mais eletronegativo que o de hidrogênio e, em consequência, atrai o par eletrônico covalente “para o seu lado”.

Se, por influência de alguma força externa, houver uma ruptura dessa ligação, é evidente que o par eletrônico ficará com o bromo, ou seja:



Em virtude dessa possibilidade dizemos, então, que:



Enfim, consultando a tabela de eletronegatividade, você poderá “prever” o local da ruptura das ligações e contar o número de elétrons “ganhados” e “perdidos” pelos átomos e, assim, calcular seus números de oxidação.

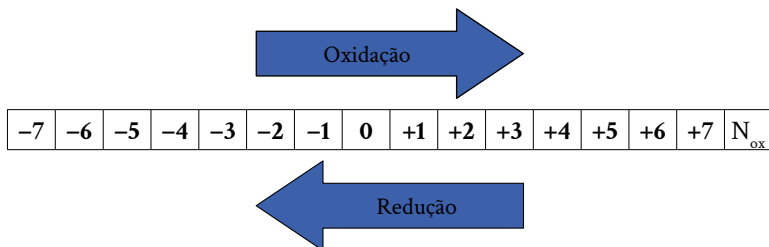
### Resumindo, podemos dizer que:

- Nos compostos iônicos, o número de oxidação é a carga elétrica do íon. Nos compostos moleculares, é a carga elétrica que o átomo iria adquirir se houvesse ruptura da ligação covalente, ficando os elétrons com o átomo *mais eletronegativo*.

Dado o conceito de número de oxidação, podemos ampliar o conceito de oxidação e redução, dizendo:

- **Oxidação** é a perda de elétrons ou aumento do número de oxidação de um elemento.
- **Redução** é o ganho de elétrons ou diminuição do número de oxidação de um elemento.

**Esquemáticamente:**



**Eletroquímica** é o estudo das reações de oxirredução que produzem ou são produzidas pela corrente elétrica.

De fato, nas células galvânicas ocorrem reações espontâneas que produzem corrente elétricas.

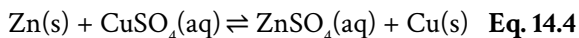
**Em resumo:**

**Célula Eletroquímica**

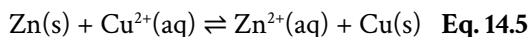
**REAÇÃO QUÍMICA  $\rightleftharpoons$  CORRENTE ELÉTRICA**

#### 14.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Uma célula eletroquímica pode ser representada pela seguinte reação de oxirredução:



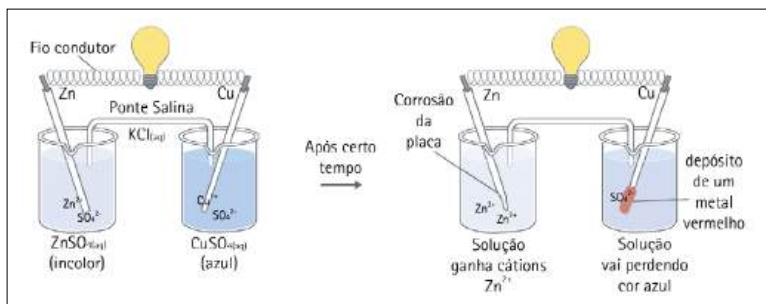
ou, abreviadamente:



São os elétrons que passam do Zn ao  $\text{Cu}^{2+}$ , que produzem a corrente elétrica.

A montagem esquemática de uma célula galvânica é mostrada na figura 14.1.

**Figura 14.1.** Montagem de uma célula galvânica simples chamada comumente de pilha de Daniell.



Fonte: Laboratório de Design Instrucional/Ufes (2010).

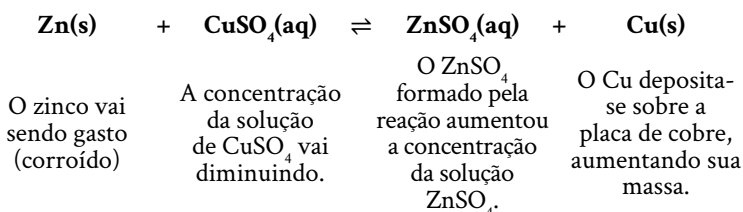
Na figura 14.1 é possível observar que existem dois compartimentos que são denominados de meias-células, os quais são conectados por meio de uma ponte salina ou uma membrana semipermeável que pode ser, por exemplo, uma porcelana porosa:

1. No compartimento da esquerda (meia-célula do zinco), existe uma placa de zinco mergulhada em solução aquosa de sulfato de zinco; o zinco apresenta uma tendência espontânea para perder elétrons ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  é a meia-reação de oxidação); desse modo, a placa de zinco “cede” elétrons para o circuito externo da célula galvânica o que faz com que a mesma passe a ser denominada de eletrodo negativo ou *ânodo*;
2. No compartimento da direita (meia-célula do cobre), existe uma placa de cobre mergulhada em solução aquosa de sulfato cúprico; por sua vez, o  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta uma tendência espontânea para receber elétrons ( $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  é a meia-reação de redução); Assim temos, que o Cu “captura” elétrons

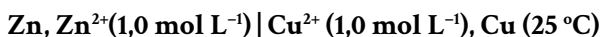
do circuito externo, por meio da placa metálica de cobre, que fica carregada, gerando o chamado eletrodo positivo ou *cátodo*). Observe que a soma das duas equações anteriores nos fornece a equação total da célula galvânica.

3. A ponte salina e a membrana separadora de porcelana porosa devem impedir a mistura das duas soluções, contudo, devem permitir a passagem dos íons que estão sendo atraídos ou repelidos pelas forças elétricas.

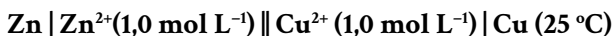
No momento que a célula é conectada a um circuito externo, os elétrons fluem do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre. Assim, após um determinado tempo de funcionamento do sistema, é possível notar que a placa de zinco vai sendo corroída em virtude da passagem do zinco metálico para solução na forma de  $\text{Zn}^{2+}$ . Por outro lado, a placa de cobre vai aumentando de tamanho devido à deposição de cobre que reduz, da solução sobre a placa de cobre. Essas reações fazem com que as concentrações das soluções se alterem, ou seja, a concentração de zinco em solução aumenta e a de cobre diminui.



Convencionou-se representar as células galvânicas esquematicamente da seguinte maneira:



ou



onde estão indicados os eletrodos, as quantidades de substâncias das soluções e a temperatura de funcionamento da célula galvânica. O

diagrama em forma de barras representa as interfaces eletrodo/solução (para uma barra, |) e a separação entre duas meias-reações por meio da ponte salina ou placa porosa (duas barras, ||). Em suma, a célula galvânica ou célula eletroquímica é um dispositivo que transforma energia química em energia elétrica. Isso é conseguido, por meio de uma reação de oxirredução, com o oxidante e o redutor separados em compartimentos diferentes, de modo que o redutor seja obrigado a ceder seus elétrons ao oxidante através de um circuito externo (fio).

Durante a passagem de corrente, ou seja, do fluxo de elétrons no circuito externo, medidas elétricas podem ser feitas para entender os fenômenos que estão ocorrendo durante a reação de oxirredução. Isso só é possível porque o potencial elétrico da célula galvânica é diretamente proporcional à variação da energia livre da reação redox e, por conseguinte, a corrente elétrica é proporcional à velocidade de reação *redox*.

Por definição, a corrente elétrica é a medida da quantidade de carga que flui por segundo em um circuito e sua unidade de medida é o ampère, A. A carga elétrica,  $q$ , de um elétron é  $1,602 \times 10^{-19}$  (definida em coulombs, C). A relação matemática que representa a carga e o número de mols é:

$$q = n \times F \quad \text{Eq. 14.7}$$

onde  $n$  é a quantidade de elétrons e  $F$  é constante de Faraday,  $F$  ( $\text{C mol}^{-1}$ ). O valor da constante de Faraday é  $9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ . Esse número representa a carga de 1 mol de elétron e é obtido pela multiplicação entre a carga de 1 elétron vezes o número de Avogadro ( $1,602 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} = 9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ).

O trabalho,  $W$ , necessário para levar uma carga elétrica,  $q$ , de um determinado ponto a outro, está diretamente relacionado com a diferença de *potencial elétrico*,  $E$ , (medido em volts, V).

$$W = E \times q \quad \text{Eq. 14.8}$$



O máximo trabalho elétrico que pode ser realizado sobre a vizinhança é igual à variação de energia livre,  $\Delta G$ , assim temos:

$$\Delta G = -W = -(E \times q) \quad \text{Eq. 14.9}$$

$$\Delta G = -(n \times F \times E) \quad \text{Eq. 14.10}$$

Finalmente, a lei de Ohm diz que a corrente elétrica que flui em um sistema elétrico é proporcional a diferença de potencial do sistema e inversamente proporcional a resistência,  $R$  (dado em ohm) do sistema, assim tem-se:

$$I = \frac{E}{R} \quad \text{Eq. 14.11}$$

### Exemplo 14.1

Fazendo cálculos de potencial numa célula galvânica.

Calcule a diferença de potencial da célula galvânica apresentada na figura 14.1 sabendo que a energia livre para a reação global é  $-212 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dados:  $F = 9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ .

RESOLUÇÃO:

Para calcular a diferença de potencial ( $E$ ) devemos utilizar a equação 14.10. Esta equação relaciona a energia livre com a diferença de potencial da célula galvânica, assim temos:

$$\Delta G = -(n \times F \times E)$$

$$E = -\Delta G / n \times F = -(-212000) / 2 \times 9,649 \times 10^4 = 1,10 \text{ J C}^{-1}$$

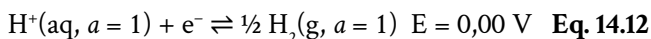
$$E = +1,10 \text{ V}$$

$\Delta G$  negativo indica uma reação espontânea e, conseqüentemente a diferença de potencial observada no voltímetro é positiva.

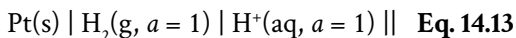
Existe uma impossibilidade na determinação do potencial absoluto de uma determinada reação. Em virtude disso, o que se faz na prática é escolher um potencial de referência e a partir dele determinar o potencial da reação em relação ao potencial de referência. Para

fazer isso, os pesquisadores escolheram arbitrariamente o potencial de redução da reação de hidrogênio na superfície de um eletrodo de platina (Pt) em uma solução com atividade,  $a$ , igual 1 para os íons  $H^+$  como tendo o potencial igual a 0,00 V a qualquer temperatura e a partir dele obteve-se os demais potenciais para as outras reações. Por ser um potencial específico, os pesquisadores denominaram como sendo potencial padrão de redução,  $E^\circ$ .

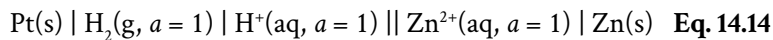
O eletrodo padrão de hidrogênio (E.P.H.) é representado pela seguinte reação na superfície da platina:



A meia-célula pode ser escrita da seguinte maneira:



Os cientistas convencionaram que o eletrodo representado à esquerda é o eletrodo de referência e deve ser conectado ao terminal negativo do voltímetro e, por conseguinte, o eletrodo representado à direita deve ser conectado ao terminal positivo. Deste modo, se alguém precisa determinar o potencial padrão de redução da meia-reação do Zinco ( $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ ) deve-se construir a seguinte célula eletroquímica (*i.e.*, não é uma célula galvânica):



O potencial observado no voltímetro é igual a  $-0,76 \text{ V}$ , isto significa que os elétrons estão passando do eletrodo de Zn para o eletrodo de Pt.

A tabela 14.1 ilustra o potencial padrão de redução de algumas meias-reações importantes. Como podemos observar as meias-reações na parte inferior têm MAIOR tendência de ocorrer como redução, enquanto as reações na parte superior têm a MENOR tendência

de ocorrer como redução, ou seja, apresentam maior tendência em ocorrer como oxidação.

Devemos levar em consideração o efeito da concentração dos reagentes e produtos quando falamos de potencial elétrico durante a realização de um experimento eletroquímico, pois em condições padrões (pressão de 1 atm, atividade igual 1) o potencial é semelhante ao reportado na tabela 14.1. Contudo, quando a concentração de uma reagente ou produto muda, o potencial da célula eletroquímica também muda. Podemos sintetizar o seguinte princípio:

*o potencial observado na célula galvânica aumentará se: a concentração de um reagente aumentar ou se a concentração de um produto for diminuída e vice-versa*

**Michael Faraday** (1791-1867) cientista experimental de grande talento do século XIX descobriu as leis da eletrólise. Foi discípulo de Humphry Davy na Royal Institution e em 1825 sucedeu-o como diretor do laboratório.

### **Então, como podemos relacionar potencial e concentração?**

Para responder a esta pergunta, precisamos recorrer a seguinte expressão matemática obtida para variação de energia livre, (mais informações consulte um livro de físico-química):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \times T \times \ln Q \quad \text{Eq. 14.15}$$


em que,  $Q$  é o quociente da reação,  $T$  é a temperatura (K),  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Substituindo a equação 14.10 nesta, temos:

$$-(n \times F \times E) = -(n \times F \times E^\circ) + (R \times T \times \ln Q) \quad \text{Eq. 14.16}$$

$$E = E^\circ - \frac{R \times T \times \ln Q}{n \times F} \quad \text{Eq. 14.17}$$

Essa relação é comumente conhecida como *equação de Nernst*, em homenagem a Walther Nernst (1864-1941) que foi o primeiro pesquisador a publicá-la em 1888.

**Tabela 14.1.** Potencial padrão de redução obtido em solução ácida ( $[H^+] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) a 25 °C.

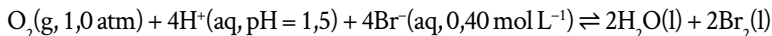
<b>Reação</b> <b>Oxidação <math>\rightleftharpoons</math> Redução</b>	<b><math>E^\circ</math> (V)</b>	<b>Força crescente dos agentes oxidantes</b>
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	- 3,040	
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	- 2,906	
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	- 1,680	
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	- 0,762	
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	- 0,409	
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	- 0,236	
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	- 0,141	
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000	
$Sn^{4+}(aq) + 4e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	0,154	
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,339	
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0,799	
$O_2(aq) + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	1,229	
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	1,360	
$H_2O_2(aq) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$	1,763	
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	2,889	

Fonte: Adaptado de SKOOG *et al.* (2008)

### Exemplo 14.2

Fazendo cálculos com a equação de Nernst.

Calcule o potencial da célula galvânica em que ocorre a seguinte reação:



Em seguida, verifique qual é o  $E$  para a reação quando a célula está operando a  $40^\circ\text{C}$  e o potencial observado é  $0,045 \text{ V}$ . Dados:  $R \times T/F = 0,0257 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{O}_2} = 1,229 \text{ V}$  e  $E^\circ_{\text{Br}^-} = 1,077 \text{ V}$ .

RESOLUÇÃO:

Para calcular o potencial ( $E$ ) devemos primeiro determinar  $Q$  (quociente reacional) e o número de elétrons, e substituir os valores na equação 14.17.

Calculando o quociente reacional:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,5$$

$$[\text{H}^+] = 0,032 \text{ mol L}^{-1}$$

$$Q = 1/([\text{H}^+]^4 \times (P_{\text{O}_2}) \times [\text{Br}^-]^4) = 1/[(0,032)^4 \times (1,0) \times (0,40)^4]$$

$$Q = 3,73 \times 10^7$$

O número de elétrons pode ser facilmente visualizado na reação, ou seja, na primeira meia-reação ( $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ) fornece 4 elétrons e na segunda meia-reação ( $4\text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 4\text{e}^- + 2\text{Br}_2(\text{l})$ ) também, portanto, o  $n$  é igual a 4.

Para determinar o  $E^\circ$  é preciso levar em consideração quem está se oxidando e quem está reduzindo. Usando a meia-reação é possível ver que o oxigênio está ganhando elétrons, se reduzindo e o brometo está perdendo elétrons e se oxidando, portanto, devemos inverter o sinal do  $E^\circ_{\text{Br}^-}$ , assim temos:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{O}_2} + E^\circ_{\text{Br}^-} = 1,229 - 1,077 = 0,152 \text{ V}$$

Finalmente, podemos substituir os valores obtidos na equação 14.17 (equação de Nernst) e, assim obter o potencial da célula:

$$E = 0,152 - 0,0257 \times \ln(3,73 \times 10^7)/4$$

$$E = + 0,040 \text{ V}$$

Para determinar o  $E^o$  para a reação ocorrendo a 40 °C é preciso substituir os valores na equação de Nernst levando em consideração os seguintes valores para as constantes  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T(\text{K}) = 273 + 40 = 313 \text{ K}$  e  $F = 9,648 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$ , assim temos:

$$E^o = 0,045 + (8,31 \times 313 / 4 \times 96480) \times \ln (3,73 \times 10^7)$$

$$E^o = 0,045 + 0,118 = 0,163 \text{ V}$$

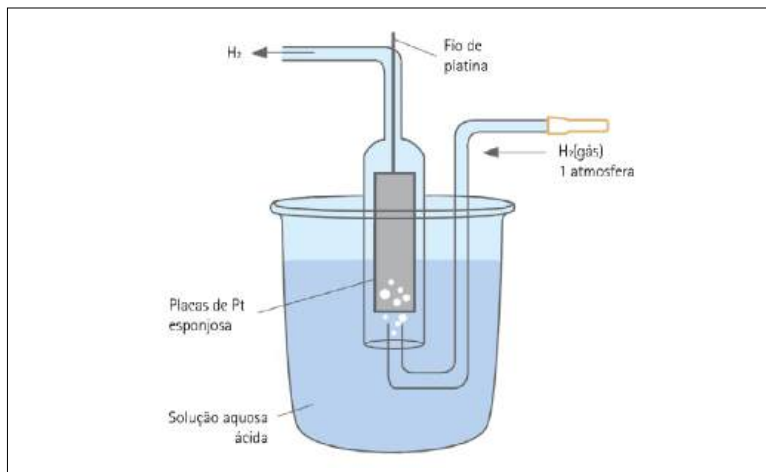
#### 14.5 ELETRODOS QUE OPERAM COMO REFERÊNCIA

Existem vários tipos de eletrodos de referência que podem ser encontrados na literatura, contudo, vamos nos atentar a descrever os quatro mais importantes que são:

1. Eletrodo de Hidrogênio;
2. Eletrodo de calomelano;
3. Eletrodo de prata/cloreto de prata;
4. Eletrodo combinado.

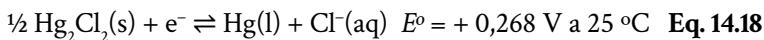
A figura 14.2 ilustra o eletrodo de hidrogênio o qual é constituído de um recipiente contendo um fio de platina platinizada exposto a solução ácida com atividade igual a 1 para os íons  $\text{H}^+$  e também o fio fica em contato com uma atmosfera de hidrogênio molecular com pressão de 1 atm (atividade unitária). Esse sistema representa o eletrodo padrão de hidrogênio e o seu potencial é por convenção igual a 0,00 V em qualquer temperatura ( $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}, a = 1) \mid \text{H}^+(\text{aq}, a = 1) \parallel$ ). Os íons  $\text{H}^+(\text{aq})$  entram em equilíbrio com o hidrogênio molecular mediante a superfície da platina platinizada, o qual adsorve/dessorve o hidrogênio em seus diferentes planos cristalográficos. Existem várias desvantagens em utilizar o eletrodo de referência de hidrogênio, pois como podemos ver, ele apresenta vários complicadores em sua preparação e operação. Desta forma, os pesquisadores desenvolveram outros tipos de eletrodos de referência, mais práticos e com potencial estável.

**Figura 14.2.** Representação esquemática de um eletrodo de hidrogênio.



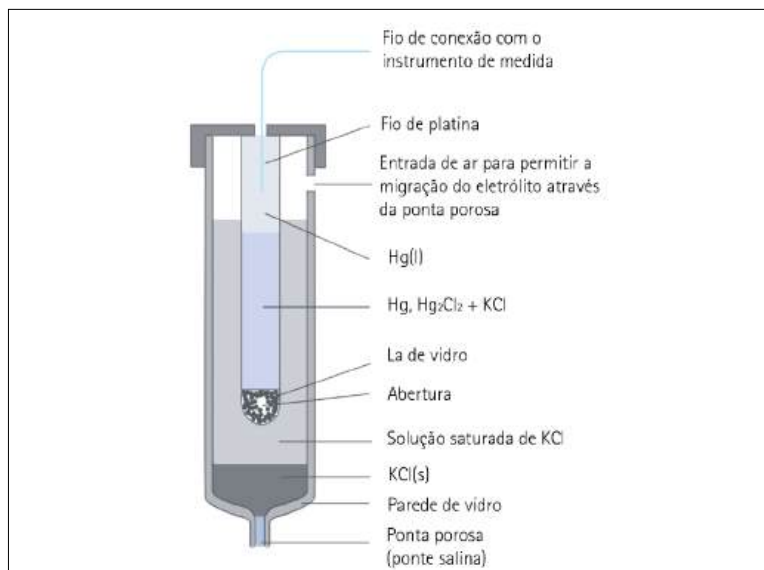
Fonte: Adaptado de HARRIS *et al.* (2006).

A figura 14.3 representa uma imagem esquemática de um eletrodo de referência de calomelano. O eletrodo é constituído por mercúrio e calomelano (cloreto de mercúrio(I)) em solução de cloreto de potássio que pode ser  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  ou uma solução saturada ( $3,50 \text{ mol L}^{-1}$ ). A reação química que governa o eletrodo de referência de calomelano é:



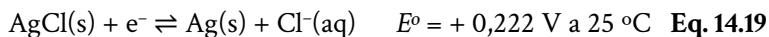
No caso em que a célula eletroquímica for saturada com KCl a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  o potencial passa a ser  $+ 0,241 \text{ V vs. EPH}$  e o eletrodo fica sendo denominado eletrodo calomelano saturado, ECS. Existe uma vantagem em trabalhar com solução saturada de KCl, pois a concentração de cloreto não muda se o líquido evaporar.

**Figura 14.3** Representação esquemática de um eletrodo de calomelano.



Fonte: Adaptado de HARRIS *et al.* (2006).

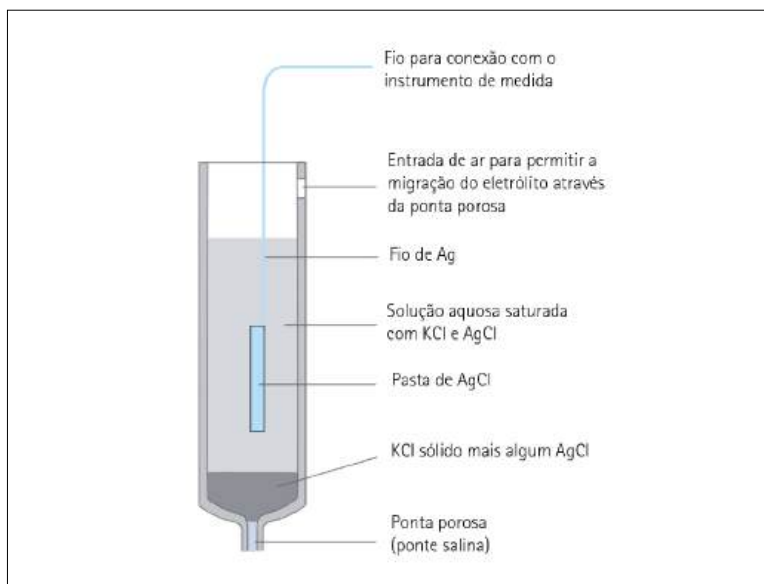
A figura 14.4 representa o eletrodo de prata/cloreto de prata. Como podemos ver esse eletrodo é formado por um tubo de vidro contendo um fio de prata no qual está depositado cloreto de prata. O fio está submerso em uma solução saturada de cloreto de potássio. A reação química que atua no eletrodo de prata-cloreto de prata é:



Contudo, o potencial observado é diferente do esperado, pois a atividade dos íons cloreto não é unitária, assim, o potencial observado do Ag/AgCl(KCl,sat.) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, é + 0,199 V a 25 °C.



**Figura 14.4.** Representação esquemática de um eletrodo de prata/cloreto de prata.



Fonte: Adaptado de HARRIS *et al.* (2006).

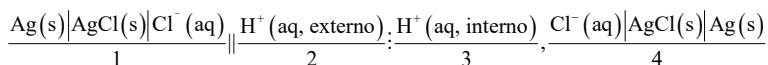
**Atividade 14.1.** Utilizando um fio de prata com depósito de AgCl, béquer, sal de cloreto de potássio e uma ponte salina, desenhe esquematicamente um eletrodo de prata/cloreto de prata.

Observação: Uma ponte salina é constituída por um tubo na forma de U preenchido com um gel contendo  $\text{KNO}_3$  concentrado e suas extremidades são cobertas por vidro poroso, que permite a difusão dos íons e tem como objetivo principal manter a eletroneutralidade em qualquer região da célula eletroquímica.

O eletrodo combinado mostrado na figura 14.5 é um sistema compacto, no qual um eletrodo de vidro acha-se envolvido pelo eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. O eletrodo de vidro é um *eletrodo de membrana* (ou eletrodo indicador) no qual o potencial

entre a superfície de uma membrana de vidro e a solução é diretamente proporcional ao pH do meio e assim, este eletrodo pode ser usado para determinar a concentração dos íons hidrogênio presente em uma solução. Como o pH é sensível a temperatura, os eletrodos combinados atuais apresentam um sensor de temperatura acoplado ao sistema para compensar automaticamente as leituras de pH em diferentes amostras.

O diagrama de barras para este eletrodo é:

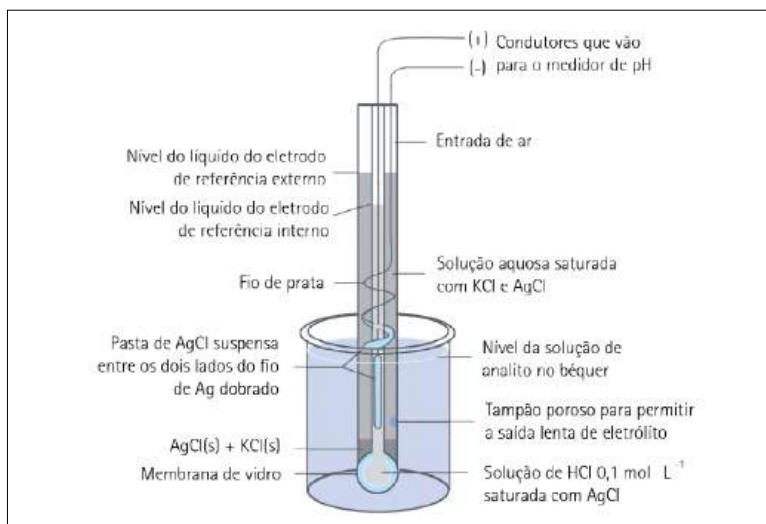


onde 1 representa o eletrodo de referência externo (Ag/AgCl); 2 representa o eletrodo de vidro, medindo a atividade dos íons de H<sup>+</sup> externo, ou seja, na solução do analito; 3 representa o eletrodo de vidro, medindo a atividade dos íons H<sup>+</sup> interno, ou seja, dentro do eletrodo de vidro e finalmente 4 representa o eletrodo de referência interno (Ag/AgCl). O sinal pontilhado (:) representa a membrana de vidro que interage seletivamente com os íons H<sup>+</sup> presente em solução.

O sistema medidor de pH ou pHmetro consiste de um potenciômetro (aparelho medidor de diferença de potencial), um eletrodo combinado e compensador de temperatura. Antes de qualquer medida com pHmetro faz-se necessário dois controles:

1. **Controle de desvio lateral** – necessário para corrigir desvios laterais da curva potencial do eletrodo combinado em função do pH, com relação ao ponto isopotencial. Esse controle é feito mediante calibração do equipamento por meio de uma solução tampão de pH 7;
2. **Controle de inclinação** – necessário para corrigir desvios de inclinação da reta em virtude da influência da temperatura. Esse controle é feito usando uma segunda solução tampão de pH 9, por exemplo, o qual promove o ajuste da inclinação.

Figura 14.5 Representação esquemática de um eletrodo combinado.

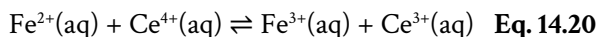


Fonte: Adaptado de HARRIS *et al.* (2006).

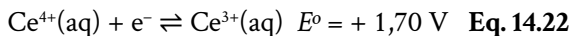
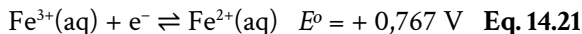
## 14.6 CONHECENDO A TITULAÇÃO *REDOX*

Por definição uma titulação do tipo *redox* é aquela que ocorre usando uma reação de oxirredução entre o titulante e analito (substância que está sendo investigada). Uma das vantagens em utilizar a titulação *redox* está no fato de que ela é capaz de revelar qual o estado de oxidação do elemento investigado.

Para ilustrar uma titulação *redox* considere a titulação 50,00 mL de uma solução sulfato de amônio e ferro(II) com uma solução padrão de sulfato de cério(IV) e ferro(II). O sistema faz uso de um eletrodo de platina (eletrodo indicador) e um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado. A titulação pode ser representada pela seguinte reação química:



O eletrodo de platina é usado como eletrodo indicador e no equilíbrio duas meias-reações podem ser escritas para representar o que está ocorrendo na superfície do eletrodo de platina:



Assim, temos que durante a titulação de ferro(II) com cério(IV) ocorre uma variação do potencial em função da adição da solução de cério e isso pode ser determinado utilizando a equação de Nernst e a diferença de potencial da célula eletroquímica. Antes do ponto de equivalência existe um excesso de íons ferro(II) em solução que não reagiu, portanto, temos:

$$\Delta E = E_x - E_{ref} \quad \text{Eq. 14.23}$$

Em que  $E_{ref}$  é o potencial do eletrodo de referência (neste caso é o ECS) e  $E_x$  representa o potencial da espécie que está sendo estudada, ou seja, os íons ferro(II).  $E_x$  pode ser determinado usando a equação de Nernst:

$$E_x = E^{\circ}_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} - \frac{0,0257 \times \ln Q}{n} \quad \text{Eq. 14.24}$$

Para a reação  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , temos:

$$E_x = 0,767 - 0,0257 \times \ln ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}])/1 \quad \text{Eq. 14.25}$$

Substituindo o valor do eletrodo de referência e a equação 14.23 na equação 14.24, temos

$$E = 0,767 - 0,0257 \times \ln ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]) - 0,241 \quad \text{Eq. 14.26}$$

$$E = 0,526 - 0,0257 \times \ln ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]) \quad \text{Eq. 14.27}$$

Quando o ponto de equivalência é alcançado a  $[Fe^{2+}]$  se iguala a  $[Ce^{4+}]$  e o mesmo é obtido para  $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$  e a diferença de potencial da célula eletroquímica é independente das concentrações e dos volumes dos reagentes. Desta forma, para calcular a diferença de potencial devemos somar os potenciais das meias-reações do ferro e do cério.

$$E_x = 0,767 - 0,0257 \times \ln([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]) \quad \text{Eq. 14.28}$$

$$E_x = 1,70 - 0,0257 \times \ln([Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]) \quad \text{Eq. 14.29}$$

$$2 \times E_x = 0,767 + 1,70 - 0,0257 \times \ln([Fe^{2+}] \times [Ce^{3+}]/[Fe^{3+}] \times [Ce^{4+}]) \quad \text{Eq. 14.30}$$

Como as atividades dos íons ferro são iguais aos dos íons cério, o logaritmo é zero, assim temos:

$$E_x = 2,467/2 = 1,23 \text{ V} \quad \text{Eq. 14.31}$$

Substituindo esse valor na equação 14.23, temos:

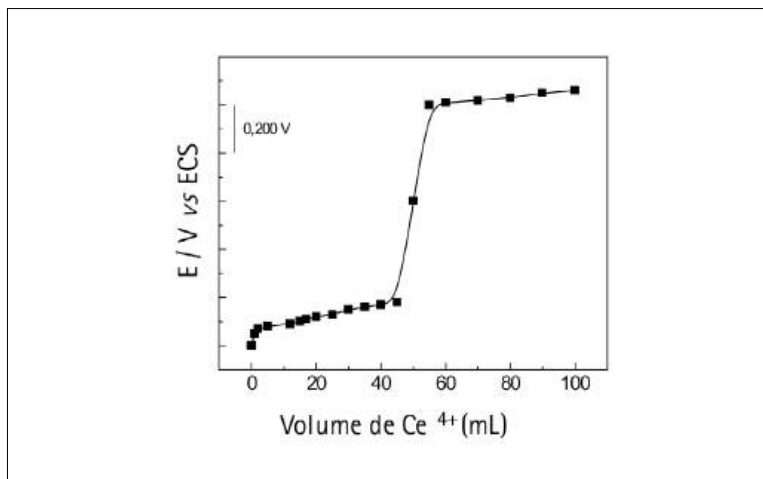
$$E = 1,23 - 0,241 = 0,990 \text{ V} \quad \text{Eq. 14.32}$$

Após o ponto de equivalência a atividade dos íons cério governa o sistema e a expressão que podemos usar para calcular a diferença de potencial é descrita a seguir:

$$E = \{1,70 - 0,0257 \times \ln([Ce^{3+}]/[Ce^{4+}])\} - 0,241 \quad \text{Eq. 14.33}$$

A figura 14.6 representa a curva de titulação *redox* obtida para a titulação de íons ferro(II) com íons cério(IV) em meio de ácido perclórico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Como podemos ver o aumento do potencial é bem lento até o ponto de equivalência, o qual aumenta abruptamente no ponto de equivalência e rapidamente fica novamente constante após o ponto final da titulação.

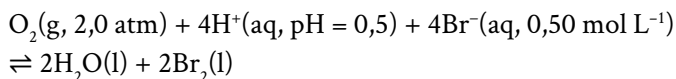
**Figura 14.6.** Curva de titulação *redox* dos íons ferro(II) com íons cério (IV) em meio ácido.



Fonte: Autoria própria (2011)

#### 14.7 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Defina: corrente elétrica, potencial elétrico e carga elétrica?
2. Explique como uma pilha pode gerar energia elétrica utilizando uma reação química.
3. Calcule o potencial da célula galvânica em que ocorre a seguinte reação:



Em seguida, verifique qual é o  $E^0$  para a reação quando a célula está operando a  $60^\circ\text{C}$  e o potencial observado é  $0,105 \text{ V}$ . Dados:  $R \times T/F = 0,0257 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{O}_2} = 1,229 \text{ V}$  e  $E^0_{\text{Br}^-} = 1,077 \text{ V}$ .

4. Defina  $E$  e  $E^0$  para uma reação de oxirredução. Por que o  $E$  se torna zero quando a célula eletroquímica atinge o equilíbrio?
5. Escreva a equação de Nernst para a meia-reação:  $\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SbH}_3(\text{g})$   $E^0 = -0,456 \text{ V}$ . Se o pH da solução

for 2,0 e a pressão do  $\text{SbH}_3$  for de 2,0 mbar, qual será o potencial da célula eletroquímica hipotética?

6. Faça o desenho esquemático de um eletrodo combinado e escreva as meias-reações para o eletrodo de vidro e de referência.

## Capítulo 15

---

# *Volumetria de complexação*

### 15.1 INTRODUZINDO O CONCEITO DE TITULAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO

No estudo da titulação complexométrica é importante lembrar alguns conceitos sobre formação de complexo (reação de complexação). Esse tópico já foi abordado em alguns detalhes no Capítulo 8, portanto, para uma melhor interpretação dos resultados mostrados ao longo deste capítulo é interessante reler o Capítulo 8 seções 8.2 e 8.3.

Nas titulações complexométricas os íons metálicos reagem com um ligante apropriado formando um complexo que pode ser determinado utilizando um método adequado para identificar o ponto final da titulação. Geralmente, o ponto de equivalência é determinado com o auxílio de uma substância indicadora. No caso do uso de um método instrumental, por exemplo, na espectrofotometria, o ponto final é determinado a partir da leitura da solução de íon metálico em função da concentração ou volume do titulante (agente complexante). Nas titulações usando o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) como titulante o ponto final pode ser verificado com o auxílio de um eletrodo indicador, por exemplo, o eletrodo combinado de vidro (eletrodo de pH).



Existem vários tipos de agentes complexantes inorgânicos e orgânicos que podem ser usados em diferentes situações e substância analisada, a tabela 15.1 mostra alguns agentes amplamente utilizados em análise titrimétrica por complexação.

Geralmente, os ligantes podem ser classificados em termos dos números de ligações que fazem com os íons metálicos, ou seja, monodentado (coordena-se com um íon metálico); bidentado (coordena-se com um íon metálico utilizando dois pares de elétrons) e nos casos onde a molécula ligante tem múltiplos pontos de coordenação o ligante é chamado de multidentado.

**O processo de formação de anéis que ocorre pela formação de várias ligações nos ligantes bidentado e multidentado é chamado de quelação.**

**Tabela 15.1** Agentes de complexação.

Nome	Fórmula química	Aplicação
Nitrato de mercúrio(II)	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	brometo, cloreto, cianeto
Nitrato de prata	$\text{AgNO}_3$	cianeto
Cianeto de potássio	$\text{KCN}$	cobre(II), mercúrio(II), níquel(II)
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	vários metais
8-Hidroxiquinolina	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	zinco(II), alumínio(III)
Ácido nitrilotriacético	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$	ferro(III), cobre(II)

Fonte: Adaptado de SKOOG *et al.* (2008)

A estabilidade dos ligantes é influenciada por algumas características tais como: efeito estérico, basicidade, velocidade de complexação e propriedades de quelação. Sendo que a última é uma das mais importantes no tocante a química analítica, pois o complexo metálico será mais estável se houver maior número de pontos de ligações.

Outro fator importante é a velocidade de complexação, pois quando se trata de análise química o tempo de reação para que um processo ocorra é fundamental, uma vez que reações rápidas são desejadas. Imagine que você esteja fazendo uma determinação por titulação complexométrica na qual o ligante apresenta uma lenta reação de substituição, sua análise pode levar horas ou mesmo dias, isto é uma situação indesejada.

Portanto, complexos que sofrem reações de substituição nucleofílicas durante sua mistura são desejados e, esses compostos são chamados de lábeis. Já os compostos que apresentam o comportamento oposto são denominados de inertes. A formação de complexo lábil ou inerte depende de alguns fatores, porém podemos fazer algumas observações para se determinar se um complexo vai ser lábil ou inerte:

1. Elementos de transição do segundo e terceiro período da tabela periódica, em geral, formam complexos inertes;
2. Elementos do grupo principal e elementos de transição do primeiro período da tabela periódica formam complexos lábeis, com exceção do cromo e cobalto.

Os ligantes inorgânicos tais como  $\text{Ag}^+$  são considerados ligantes simples e por formarem complexos monodentados eles podem apresentar baixa estabilidade e, em função disto, um ponto final durante a titulação de difícil identificação. Deste modo, é preferível trabalhar com compostos que formam complexos com ligantes multidentados (quatro ou seis grupos doadores), pois esses tipos de ligantes formam complexos mais estáveis e com ponto final de titulação mais nítido, além é claro, de reagirem com os íons metálicos em uma única etapa.

O agente de complexação orgânico mais usado em titulação complexométrica é o EDTA. O EDTA é um ligante hexadentado, possuindo seis sítios potenciais para a ligação de íons metálicos: dois grupos aminos e quatro grupos carboxílicos. O EDTA é largamente usado como *agente quelante*, ou seja, são reagentes orgânicos que geram os compostos de coordenação muito pouco solúveis contendo pelo menos dois grupos funcionais.

O EDTA possui 6 pKs, um para cada dissociação de próton que são:  $pK_1 = 0,0$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ );  $pK_2 = 1,5$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ );  $pK_3 = 2,00$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ );  $pK_4 = 2,69$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ );  $pK_5 = 6,13$  ( $\text{NH}^+$ ) e  $pK_6 = 10,37$  ( $\text{NH}^+$ ). Na prática utiliza-se o símbolo Y para representar a molécula de EDTA e para os prótons,  $\text{H}^+$ , assim, podemos escrever o EDTA da seguinte maneira:  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ . A porção de EDTA na forma  $\text{Y}^{4-}$ ,  $\alpha\text{Y}^{4-}$  é dada pela seguinte expressão matemática:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^{+}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]} \quad \text{Eq. 15.1}$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{EDTA}]} \quad \text{Eq. 15.2}$$

Na titulação complexométrica com EDTA, precisamos levar em consideração a expressão matemática que descreve a relação entre a concentração do cátion em função da quantidade de titulante (EDTA) adicionado. Pois no início da titulação existe um excesso de íons do cátion metálico (analito) e, conforme vai sendo adicionado EDTA ao meio nas proximidades do ponto final (equivalência) as demais constantes de formação do EDTA devem ser utilizadas para calcular a concentração do cátion. Para ilustrar os cálculos necessários numa titulação complexométrica com EDTA discutiremos a resolução do exemplo 15.1.

### Exemplo 15.1

Fazendo cálculos para titulação complexométrica com EDTA.

Calcule  $p\text{Mg}^{2+}$  para três regiões distintas de uma titulação de 100,00 mL de uma solução de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  com solução de EDTA de concentração  $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ , sabendo que o meio foi tamponado a pH 11,0:

- antes do ponto de equivalência;
- no ponto de equivalência e c) após o ponto de equivalência.

Dados:  $\log K_f\text{MgY}^{2-} = 8,79$ ;  $\alpha\text{Y}^{4-} = 0,81$  em pH = 11,0

### RESOLUÇÃO:

Para calcular o  $\text{pMg}^{2+}$  para as três regiões distintas primeiramente devemos determinar a constante de formação condicional,  $K'_f$ , para a reação entre os íons  $\text{Mg}^{2+}$  e o EDTA ( $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-}(\text{aq})$ ), assim:

$$K'_f = \alpha \text{Y}^{4-} \times K_f = 0,81 \times 10^{8,79} = 4,99 \times 10^8$$

Como a constante de formação condicional tem um valor grande a reação será completa para cada alíquota de EDTA adicionada.

Antes do ponto de equivalência, por exemplo, após a adição de 5,00 mL do titulante o  $\text{pMg}^{2+}$  pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \text{pMg}^{2+} &= -\log [\text{Mg}^{2+}] \\ [\text{Mg}^{2+}] &= \text{porção restante} \times [\text{Mg}^{2+}]_{\text{original}} \times \text{Fator de diluição} \end{aligned}$$

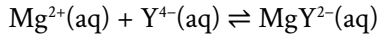
Para saber a porção restante devemos determinar o ponto de equivalência, isso é facilmente obtido levando em consideração a reação de 1 para 1 do metal e EDTA, assim, temos que:

$$\begin{aligned} 100,00 \text{ mL de } \text{Mg}^{2+} \times 0,020 \text{ mol L}^{-1} &= 0,040 \text{ mol L}^{-1} \text{ de} \\ \text{EDTA} &= 50,00 \text{ mL de EDTA} \end{aligned}$$

Portanto, o ponto de equivalência é 50,00 mL.

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] &= [(50,00 - 5,00)/50,00] \times 0,020 \times (100,00/105,00) \\ [\text{Mg}^{2+}] &= 0,90 \times 0,020 \times 0,952 = 0,01714 \text{ mol L}^{-1} \\ \text{pMg}^{2+} &= -\log [0,01714] = 1,766 \end{aligned}$$

Para construir uma curva de titulação, você pode usar o mesmo cálculo para determinar  $\text{pMg}^{2+}$  para qualquer adição de EDTA até o ponto de equivalência. No ponto de equivalência devemos assumir que todo o  $\text{Mg}^{2+}$  foi consumido para formar  $\text{MgY}^{2-}$ , ou seja,  $[\text{MgY}^{2-}] = 0,020 \times (100,00/150,00) = 0,0133 \text{ mol L}^{-1}$ .



[inicial]	0,020	-	0,0
[final]	z	z	0,0133 - z

Portanto, temos:

$$\begin{aligned} [\text{MgY}^{2-}]/[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{Y}^{4-}] &= K_f' = 4,99 \times 10^8 \\ (0,0133 - z)/z^2 &= 4,99 \times 10^8 \end{aligned}$$

Resolvendo para z, temos:

$$z = 5,17 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

e portanto,  $\text{pMg}^{2+}$  é;

$$\text{pMg}^{2+} = -\log [5,17 \times 10^{-6}] = 5,29$$

Após o ponto de equivalência, as concentrações do complexo e do EDTA podem ser calculadas levando em consideração o fator de diluição, lembre-se que podemos desprezar a  $[\text{Mg}^{2+}]$  que não reagiu, pois a concentração é muito pequena, assim temos:

$$[\text{MgY}^{2-}] = (0,020 \times 100,00)/152,00 = 0,01316 \text{ mol L}^{-1}$$

e para o  $[\text{Y}^{4-}]$ :

$$[\text{Y}^{4-}] = (0,040 \times 2,00)/152,00 = 0,0005263 \text{ mol L}^{-1} = 5,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

e finalmente, temos  $\text{pMg}^{2+}$ :

$$\begin{aligned} \text{pMg}^{2+} &= -\log([\text{MgY}^{2-}]/K_f' \times [\text{Y}^{4-}]) \\ \text{pMg}^{2+} &= -\log(0,01316 / 4,99 \times 10^8 \times 5,26 \times 10^{-4}) = 7,30 \\ \text{pMg}^{2+} &= 7,30 \end{aligned}$$

Para construir a curva de titulação o aluno deve levar em consideração as três regiões distintas e utilizar as expressões destinadas a cada parte da curva, assim é possível montar a curva de titulação com EDTA.

## 15.2 CONSTRUINDO E FIXANDO O CONHECIMENTO

1. Defina: agente de complexação.
2. Um aluno de mestrado está titulando uma solução de  $\text{Ca}^{2+}$   $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$  com solução EDTA  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 10,0. Dados:  $\log K_f \text{CaY}^{2-} = 10,65$ ;  $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 0,30$  em pH 10,0
  - a) Calcule o volume de EDTA no ponto de equivalência;
  - b) Calcule  $\text{pCa}^{2+}$  antes ponto de equivalência, no ponto de equivalência e depois do ponto de equivalência.
3. Faça a curva de titulação ( $\text{pCa}^{2+}$  versus volume de EDTA) do exercício anterior sabendo que a titulação foi feita adicionando EDTA em alíquota de 1,00 mL, ou seja, faça os cálculos para cada adição de EDTA até passar 10 mL do ponto final.
4. Explique a diferença entre compostos lábeis e inertes.

# Referências

ATKINS P.; JONES L. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman: Porto Alegre, 2001.

ALEXÉEV, V. **Análise Quantitativa**. 3. ed. Porto: Livraria Lopes da Silva, 1983.

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

BRADY, J. HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. v. 1.

BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. Gravimetric analysis. **Encyclopedia Britannica**. 2021. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/gravimetric-analysis>. Acesso em: 14 ago. 2021.

FERREIRA, R. Q; RIBEIRO, J. **Química Analítica 2**. Vitória: Núcleo de Educação Aberta e a Distância, 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 3. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1991.

JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **VOGEL: Química Analítica Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992.

MAHAN, B. **Química um Curso Universitário**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.

MASTERTON, W. L., HURLEY, C. N. **Química – Princípios e Reações**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2010.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Análise química quantitativa/Vogel**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

POMPER, P. Lomonosov and the Discovery of the Law of the Conservation of Matter in Chemical Transformations. **Ambix**, v. 10, n. 3, p. 119-127, 1962. DOI: 10.1179/amb.1962.10.3.119

RIBEIRO, J. **Química Analítica I**. Núcleo de Educação Aberta e a Distância. Vitória: Núcleo de Educação Aberta e a Distância, 2010.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1982. v. 2.

SAWYER, C. N.; MCCARTHY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineering**, 3. ed. Singapura: McGraw Hill, 1978.



SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 6. ed. New York: Saunders, 1992.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007. v. 1 e 2.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**, 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

# *Sobre os autores*

*Prof. Dr. Josimar Ribeiro*

Possui graduação em Química com Atribuição Tecnológica pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP/USP) (1999), mestrado em Química pela FFCLRP/USP (2002) e doutorado em Química pela FFCLRP/USP (2006). Foi agraciado com o diploma de Honra ao Mérito e Prêmio Lavoisier por ser o Melhor aluno do Curso de Bacharelado em Química concedido pelo CRQ-IV (1996-1999). Foi agraciado com a Medalha Cientista da International Association of Advanced Materials (IAAM) de 2017 devido a sua contribuição no campo da ciência e tecnologia de materiais avançados. Realizou o primeiro pós-doutorado na Université de Poitiers - França (2007) trabalhando com catalisadores para célula a combustível (CAPES). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química, subárea Eletroquímica. Atualmente trabalha como professor associado IV no Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo (CCE-UFES).

*Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira*

Possui curso técnico em Química Industrial pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará (1996-1999), graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (2000-2003), doutorado-direto em Química (Química Analítica) pela Universidade de São Paulo (2004-2009), pós-doutorado pela Universidade Federal do ABC (2009-2010) e pela *Dublin City University* (2017-2018). Atualmente, trabalha como Professor Associado 3 em regime de dedicação exclusiva na Universidade Federal do Espírito Santo, possuindo experiência na área de Química Analítica, com ênfase em Eletroquímica e atuando principalmente com os seguintes temas: determinação de metais traço, poluentes emergentes, ensaios antioxidantes, eletrodo de diamante dopado com boro, eletrodos impressos, eletroquímica de interface e análise de combustíveis (gasolina e biodiesel).

# Tabela Periódica dos elementos

- Hidrogênio
- Metais alcalinos e Alcalino terras
- Lantanídeos
- Semi Metais
- Metais de transição
- Líquidos
- Atividade
- Metais representativos
- Não-metálicos representativos
- Gases nobres
- Gases
- Sintético



1	2											13	14	15	16	17	18																							
1	H	2											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18																		
3	Li	4	Be											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18																	
5	Li	6	Be	B	C	N	O	F	Ne											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18											
7	Li	8	Be	B	C	N	O	F	Ne	11	Na	12	Mg											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18							
9	Li	10	Ne											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18																	
11	Na	12	Mg											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18																	
19	K	20	Ca											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18																	
21	K	22	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18							
23	K	24	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18							
25	K	26	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18							
27	K	28	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18							
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18	
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18	
87	Rb	88	Ba	89	La	104	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
89	Rb	90	Ba	91	La	106	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
91	Rb	92	Ba	93	La	108	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
93	Rb	94	Ba	95	La	110	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
95	Rb	96	Ba	97	La	112	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
97	Rb	98	Ba	99	La	114	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
101	Rb	102	Ba	103	La	116	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
103	Rb	104	Ba	105	La	118	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
105	Rb	106	Ba	107	La	120	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
107	Rb	108	Ba	109	La	122	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
109	Rb	110	Ba	111	La	124	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
111	Rb	112	Ba	113	La	126	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
113	Rb	114	Ba	115	La	128	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
115	Rb	116	Ba	117	La	130	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
117	Rb	118	Ba	119	La	132	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18
119	Rb	120	Ba	121	La	134	Rf	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po											13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17	18

Massas atômicas entre parênteses são aquelas do isótopo mais estável ou comum.

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
138,905	140,116	140,907	140,908	144,242	144,913	147,071	150,367	150,919	157,253	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	
138,905	140,116	140,907	140,908	144,242	144,913	147,071	150,367	150,919	157,253	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	162,500	

