



..... **Química Analítica II**

Rafael de Queiroz Ferreira
Josimar Ribeiro

ne@ad

Universidade Aberta do Brasil
Universidade Federal do Espírito Santo

Química
Licenciatura

O livro de Química Analítica II foi elaborado para oferecer uma completa introdução dos conteúdos abordados pela Química Analítica Quantitativa que são pertinentes aos alunos do curso de licenciatura em Química. O texto utilizado neste livro traz uma abordagem moderna, eficiente e consistente para a interpretação dos fenômenos que ocorre durante as reações químicas, para a solução de problemas da Química Analítica Quantitativa, 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 serão desenvolvidos no curso experimental de Química Analítica II, iniciando no Módulo 1, com uma síntese dos principais termos e conceitos envolvidos nos experimentos. Já o Módulo 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 Quantitativa são discutidos nos demais módulos, tais como: Análise Gravimétrica (Módulo 3); Volumetria de Neutralização (Módulo 4); Volumetria de Precipitação (Módulo 5); Volumetria de Oxirredução (Módulo 6) e Volumetria de Complexação (Módulo 7). Enfim, os estudantes terão a oportunidade de verificar e acompanhar o seu desenvolvimento por meio das várias atividades que são introduzidas no decorrer dos Módulos. E ao final de cada Módulo o aluno pode fortalecer ainda mais o conhecimento adquirido durante a leitura do texto, fazendo os exercícios propostos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Núcleo de Educação Aberta e a Distância

Química Analítica 2

Rafael de Queiroz Ferreira
Josimar Ribeiro

Vitória
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Presidente da República

Dilma Rousseff

Ministro da Educação

Aloizio Mercadante

Diretoria de Educação a Distância DED/CAPES/MEC

João Carlos Teatini de Souza Climaco

Reitor

Reinaldo Centoducatte

Diretora Geral do Núcleo de Educação Aberta e a Distância - ne@ad

Maria Aparecida Santos Corrêa Barreto

Coordenadora UAB da UFES

Teresa Cristina Janes Carneiro

Coordenadora Adjunta UAB da UFES

Maria José Campos Rodrigues

Diretora Administrativa do ne@ad

Maria José Campos Rodrigues

Diretor Pedagógico do ne@ad

Júlio Francelino Ferreira Filho

Diretor do Centro de Ciências Exatas

Armando Biondo Filho

Coordenador do Curso de Graduação Licenciatura em Química - EAD/UFES

Josimar Ribeiro

Design Gráfico

LDI - Laboratório de Design Instrucional

ne@ad

Av. Fernando Ferrari, 514
CEP 29075-910, Goiabeiras
Vitória - ES
(27) 4009 2208

Laboratório de Design Instrucional

LDI Coordenação

Heliana Pacheco
José Otavio Lobo Name
Ricardo Esteves

Gerência

Susllem Meneguzzi

Editoração

Marianna Schmidt

Capa

Marianna Schmidt

Ilustração

Leonardo Trombetta Amaral

Impressão

Gráfica e Editora Liceu

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

F383q Ferreira, Rafael de Queiroz.
Química analítica, 2 / Rafael de Queiroz Ferreira, Josimar
Ribeiro. - Vitória : UFES, Núcleo de Educação Aberta e a
Distância, 2011.
105 p. : il.

Inclui bibliografia.

ISBN: 978-85-60312-61-0

1. Química analítica. I. Ribeiro, Josimar. II. Título.

CDU: 543



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir deste trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

A reprodução de imagens nesta obra tem caráter pedagógico e científico, amparada pelos limites do direito de autor, de acordo com a lei nº 9.610/1998, art. 46, III (citação em livros, jornais, revistas ou qualquer outro meio de comunicação, de passagens de qualquer obra, para fins de estudo, crítica ou polêmica, na medida justificada para o fim a atingir, indicando-se o nome do autor e a origem da obra). Toda reprodução foi realizada com amparo legal do regime geral de direito de autor no Brasil.

Pequena Nuvem de Magalhães



Sumário

Módulo 1 Química analítica quantitativa

15 1.1. Conceitos e definições

Módulo 2 Tratamento de dados analíticos

17 2.1. Algarismos significativos

20 2.2. Erros experimentais

22 2.3. Construindo e fixando o conhecimento

23 Referências bibliográficas

Módulo 3 Análise Gravimétrica

29 3.1. Introdução

33 3.2. Agentes de precipitação

29 3.3. Combustão e o método gravimétrico

33 3.4. Construindo e fixando o conhecimento

29 Referências bibliográficas

Módulo 4 Análise Volumétrica

35 4.1. Introdução

36 4.2. Volumetria de neutralização

37 Indicadores ácido/base

39 Curvas de neutralização

37 4.3. Construindo e fixando o conhecimento

39 Referências bibliográficas



..... Módulo 1

Química analítica cuantitativa

1.1 Conceitos e definições

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 estejam 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 foram discutidas no primeiro volume deste livro.

Após o conhecimento prévio das substâncias presentes na amostra, o passo seguinte, freqüentemente, é determinar quanto de cada componente, ou de determinado componente, está presente na amostra. Essas novas determinações pertencem à alçada da *Química Analítica Quantitativa* e serão discutidas detalhadamente neste livro.

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

I. Amostragem: processo de seleção de uma amostra representativa do produto como um todo que depende do tamanho e da natureza física da amostra;

II. 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. Ele pode envolver: redução do tamanho das partículas, mistura para homogeneização, secagem, determinação do peso ou do volume da amostra, dentre outros;

III. Dissolução da amostra: que pode ser realizado por aquecimento, ignição, fusão, uso de solvente(s) e diluição (mais conhecido);

IV. 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;

V. Medidas na amostra e controle de fatores instrumentais como: padronização, calibração, otimização, medida da res-

posta (absorbância, sinal de emissão, potencial, corrente, etc.);

VI. **Resultado(s):** cálculo do(s) resultado(s) analítico(s) e avaliação estatística dos dados;

VII. **Apresentação de resultados:** podem ser feita 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:

I. **Análise aproximada:** determina a quantidade de cada elemento em uma amostra, mas não os componentes presentes;

II. **Análise parcial:** determina apenas alguns constituintes da amostra;

III. **Análise de traços:** tipo de análise parcial em que se determinam certos constituintes presentes em quantidades muito pequenas;

IV. **Análise completa:** determina a proporção de cada componente da amostra.

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

I. 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;

- II. Medidas elétricas apropriadas (ex.: potenciometria);
- III. Medida de certas propriedades espectroscópicas (ex.: espectros de absorção);
- IV. 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.

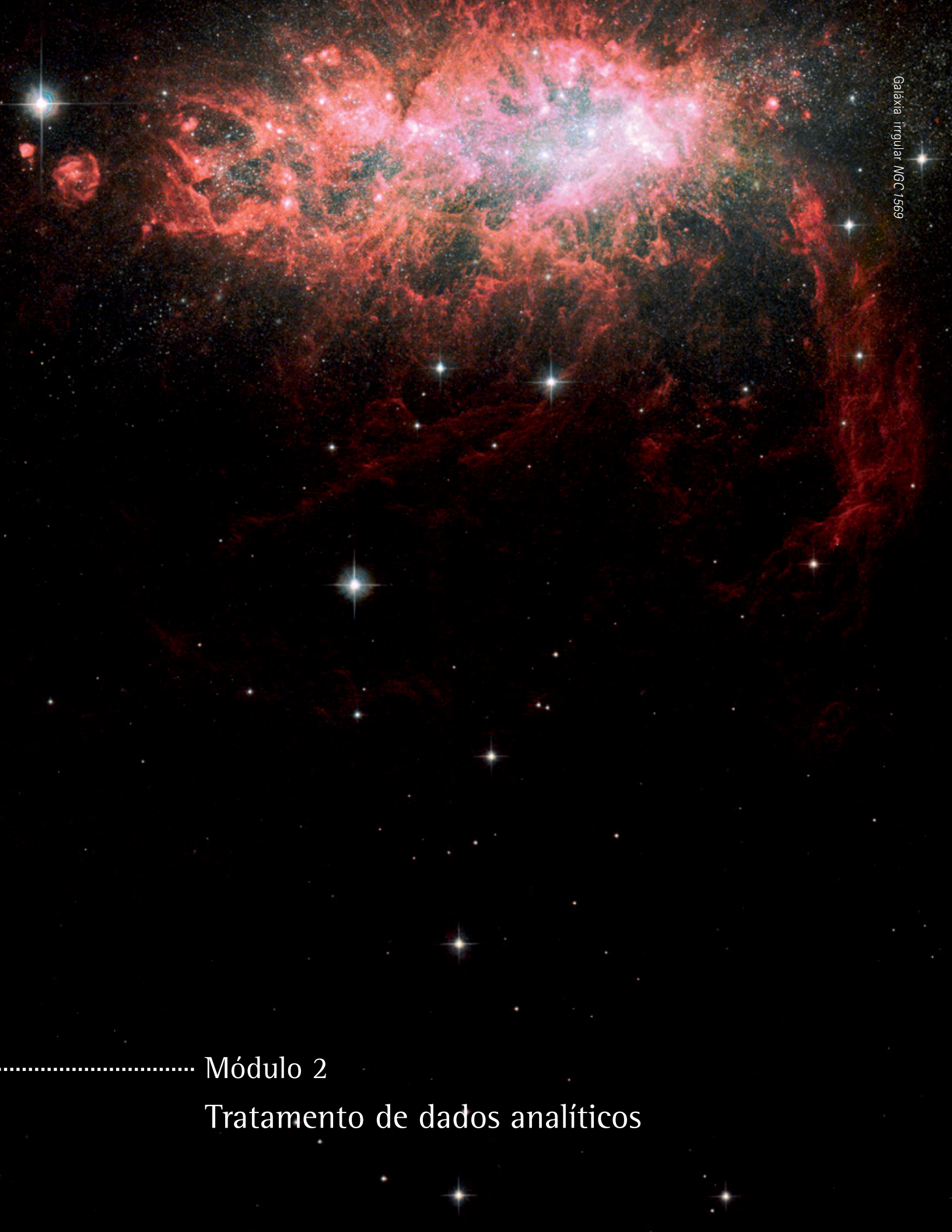
No entanto, esse livro está focado no acompanhamento quantitativo das reações químicas. Essa é base dos métodos tradicionais ou “clássicos” da análise química, com destaque para a **gravimetria** e **volumetria** ou **titrimetria**.

Nos capítulos que virão a seguir, será feita uma descrição detalhada desses dois métodos. No entanto, inicialmente faremos uma rápida descrição do **tratamento de dados analíticos**, onde será feita uma apresentação sucinta da estatística aplicada à ensaios químicos.



Atividade 1

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



..... Módulo 2

Tratamiento de datos 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 a 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 à 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.

Exemplo 2.1

$267,3 \text{ g} = 2,673 \times 10^2 \text{ g}$ 4 algarismos significativos
 $0,011 \text{ mL} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mL}$ 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.

Exemplo 2.2

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.

Exemplo 2.3

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.

Exemplo 2.4

0,3356	4 casas decimais	1.000,0	1 casa decimal
+ 2,6	1 casa decimal	- 3,93	2 casas decimais
2,9356		996,07	
2,9		996,1	

■ 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.

■ 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.

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.

Exemplo 2.5

1,78	3 algarismos significativos	25,01	4 algarismos significativos
x 4,1	2 algarismos significativos	÷ 2,7	2 algarismos significativos
7,298		9,26	
7,3		9,3	

O arredondamento dos resultados finais segue três regras simples:

I. 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;

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

II. 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;

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

III. 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.

8,75 8,8 (Arredondamento para dois algarismos significativos)
 1,245 1,24 (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.

Exemplo 2.6

1 dúzia de maçãs	12 maçãs	Número exato
Massa média de 1 maçã	75,3 g	Número experimental

Exemplo 2.7

Massa média de 1 dúzia de maçãs	75,3	3 algarismos significativos
	x 12	
	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.

Exemplo 2.8

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 exija 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 simétricas em torno do valor médio. Assim, a probabilidade desse 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 trata-

mento 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

equação 1
$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

onde y corresponde à probabilidade de ocorrência de um dado valor x_i da variável x , μ é a média da população e σ é o desvio padrão populacional (veja a Figura 1).

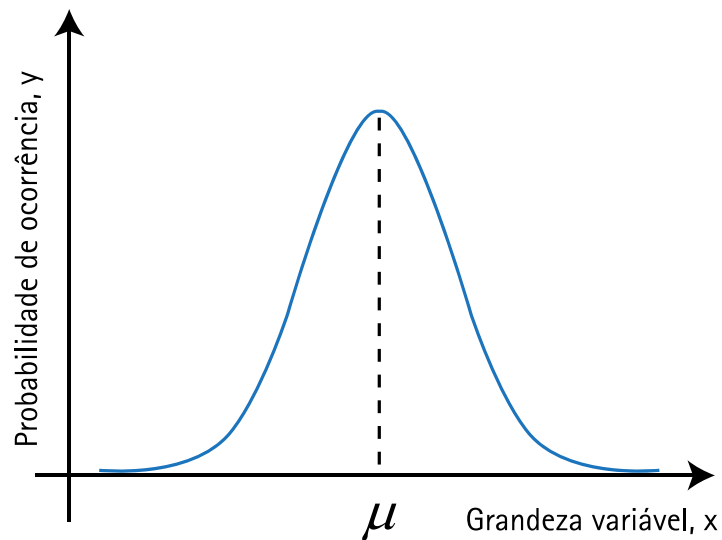


Figura 1
Representação gráfica de uma distribuição Gaussiana.

A média da população, μ , divide a curva de Gauss em duas metades simétricas. Como foi visto as letras gregas σ e μ , 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

equação 2
$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_{n-1} + x_n}{n}$$

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

equação 3
$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

onde $n - 1$ 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 , é chamado de variância. O desvio padrão é expresso como uma porcentagem do valor médio e, portanto, é chamado de desvio padrão relativo (do inglês, *relative standard deviation*, RSD) ou coeficiente de variação (CV).

$$RSD \text{ ou } CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{equação 4}$$

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

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots \text{equação 5}$$

onde 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, σ . 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 1). Tem-se então uma nova equação, análoga a equação 5

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots \text{equação 6}$$

que foi desenvolvida em 1908 por W. S. Gosset (pseudônimo Student) para compensar a diferença entre t e \bar{x} , além de considerar que s é apenas uma aproximação de σ . Essa nova equação determina o intervalo em que, μ , 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 1. Valores para o parâmetro t de Student

Graus de Liberdade (n - 1)	Probabilidade (%)							
	60,00	75,00	90,00	95,00	97,50	99,00	99,50	99,95
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
∞	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

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

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?

Referências bibliográficas

- RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1ª Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.
- HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8ª edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6ª edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.
- ALEXÉEV, V. *Análise Quantitativa*. 3ª edição, Ed. Livraria Lopes da Silva: Porto, 1983, 574p.

Módulo 3
Análise gravimétrica

3.1 Introdução

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. E 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:

- I. Preparação de uma solução contendo uma massa conhecida de uma determinada amostra;
- II. Separação do analito desejado;
- III. Determinação da massa do constituinte isolado;
- IV. 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 insolúvel, pode ser considerado um dos métodos mais empregado para isolar um determinado constituinte de uma amostra. Um reagente é adicionado para formar um composto insolúvel 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 seco e pesado. Em alguns casos, o analito pode ser identificado pela calcinação e posteriormente determinando

a 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, esses podem ser tratados com ácido e identificados **Qualitativamente** pela evolução de gás (CO_2) e, posteriormente o gás pode ser absorvido e seu peso pode ser determinado **Quantitativamente** pelo ganho 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, cobre presentes em certos tipos de ligas pode ser determinado usando o método eletroquímico livre de outros metais sobre 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 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:

I. 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 muito insolúvel, assim perdas durante o processo de filtração poderão ser minimizadas;

II. As partículas não devem passar pelo meio filtrante, sendo facilmente separadas e lavadas para a retirada de impurezas;

III. 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.

A Tabela 2 mostra alguns analitos que podem ser precipitados e determinados via análise gravimétrica. Como podemos ver na Tabela 2, alguns analitos precisam ser tratados inicialmente para a retirada de interferentes.

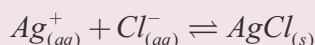
Procedimentos simples podem contornar vários problemas en-

Exemplo 3.1

Determinando a quantidade de Cl⁻ presente em uma solução.

Um exemplo conhecido em análise gravimétrica é a determinação de cloreto via precipitação com AgNO₃. Por exemplo, uma amostra (50,00 mL) de um determinado efluente contendo Cl⁻ foi tratada com excesso de nitrato de prata, após filtração e secagem do precipitado formado obteve-se uma massa de AgCl igual a 0,2866 g. Determine a massa de Cl⁻ presente nesse efluente. Qual a concentração molar de Cl⁻. Dados: $Mm_{AgCl} = 143,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $Mm_{Cl^-} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

RESOLUÇÃO:



1 mol de AgCl 143,32g

x 0,2866g

$$x = 1,999 \times 10^{-3} \text{ mol de AgCl}$$

Portanto, temos: $\sim 2,0 \times 10^{-3}$ mol de Cl⁻

1 mol de Cl⁻ 35,5g

$2,0 \times 10^{-3}$ z

$$z = 0,0709 \text{ g de Cl}^-$$

No caso da concentração molar, temos:

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

contrados em uma análise gravimétrica, por exemplo: Erros relativos à co-precipitação (esse tópico foi estudado no livro de Química Analítica I no capítulo 5) podem ser minimizados utilizando soluções diluídas; os reagentes devem ser misturados 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.

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

Tabela 2. Dados referentes a diversas análises gravimétricas

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

Dados retirados da referência (HARRIS, 2005).

3.2 Agentes de precipitação

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

A vantagem de usar reagentes orgânicos está no fato de na sua grande maioria produz 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 3 ilustra uma gama de compostos orgânicos que geralmente são usados nos processos de análise gravimétrica. É importante destacar aqui alguns compostos que são extremamente úteis e reconhecidamente usual nesses tipos de análises que são: Dimetilglioxima (DMG) que é usada na determinação de níquel pela formação de um precipitado vermelho brilhante, Ni(C₄H₇O₂N₂)₂ (ver Figura 2); 8-hidroxiquinolina (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 pH = 9,2-12,7. Já os íons do metal W tem o início da precipitação em pH = 3,5 e a sua precipitação é completada no intervalo de pH de 5,0-5,7.

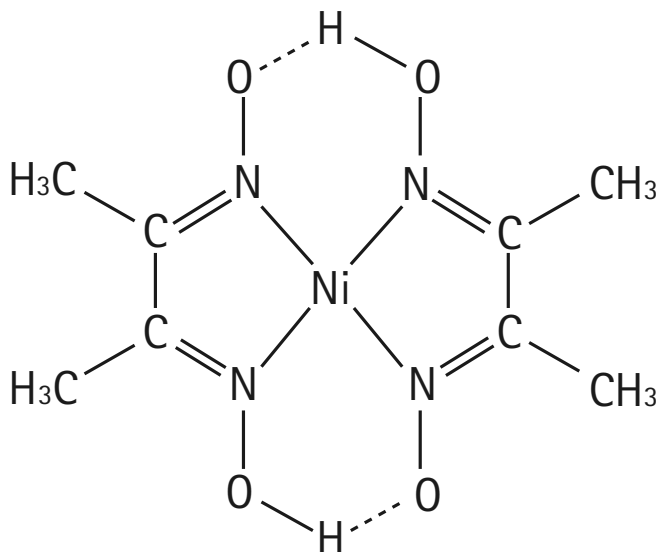


Figura 2
Complexo de Niquel com dimetilgloxima.

Tabela 3. Agentes orgânicos de precipitação.

Agente	Fórmula Química	Analito
1-Nitroso-2-Naftol	$C_{10}H_7O_2N$	Fe^{3+} , Co^{2+} , Zr^{4+} , Pd^{2+}
Furil- α -dioxina	$C_{10}H_8O_4N_2$	Ni^{2+}
Dimetil-gloxima	$C_4H_7O_2N_2$	Ni^{2+} , Pd^{2+}
Cicloexano-1,2diona	$C_6H_{10}O_2N_2$	Pd^{2+}
Cupferron	$C_6H_9O_2N_3$	Fe^{3+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , Ga^{3+} , Ti^{4+}
8-Hidroxiquinolina	C_9H_7ON	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Th^{4+}
Cupron	$C_{14}H_{13}O_2N$	Cu^{2+}
Ácido antranílico	$C_7O_2H_7N$	Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}
Ácido quinaldínico	$C_9H_7O_2N$	Pt^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+

3.3 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 C e H foi bastante usada em décadas passadas. Geralmente, o composto em questão era queimado na presença de um excesso de O_2 e o teor de carbono e hidrogênio 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 , 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 Cu metálico a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, os produtos formados durante a calcinação são arrastados utilizando um gás inerte, por exemplo, He 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 2

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: $Mm\ NaCl = 58,4\ g\cdot mol^{-1}$; $Mm\ KCl = 74,5\ g\cdot mol^{-1}$.

3.4 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 CO_2 . Calcule o teor de carbono em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dados: $M_m \text{CO}_2 = 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Densidade da água do mar = $1,025 \text{ g/mL}$
3. A reação entre íons de 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: $M_m \text{ complexo} = 288,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_m \text{ Ni} = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
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 $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2\text{SFl}$ durante uma análise elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre.

Referências bibliográficas

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/242396/gravimetric-analysis> dia 08/06/2011.

<http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/572/572bk15/572BK15.html> dia 08/06/2011.

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1ª Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

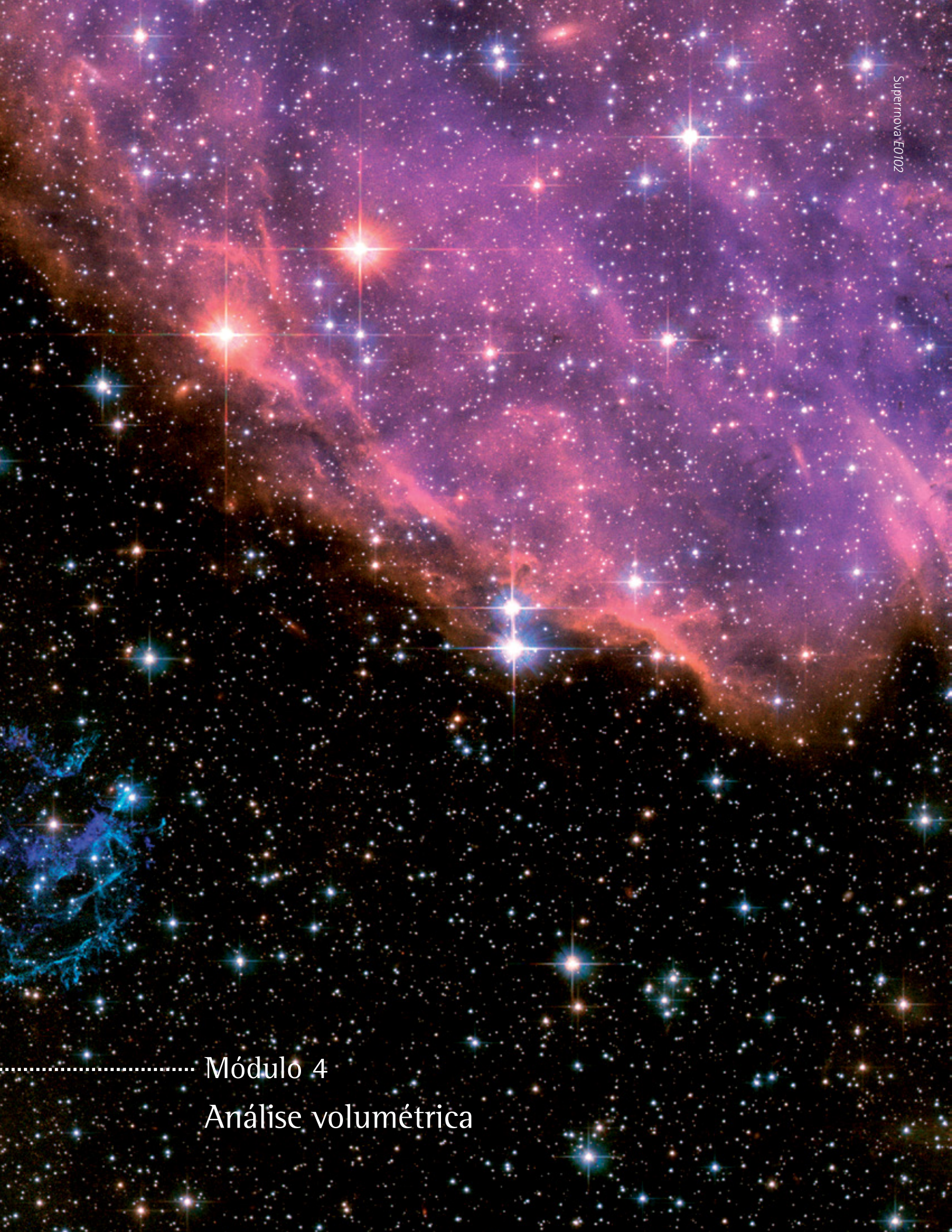
BRADY, J. & HUMISTON, G. E. *Química Geral*, 2ª Edição, vol. I, Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1986, 410p.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6ª edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.

JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. *Química Analítica Quantitativa/VOGEL*: 5ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, 1992, 712p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8ª edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.



..... Módulo 4

Análise volumétrica

4.1 Introdução

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: 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 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**.

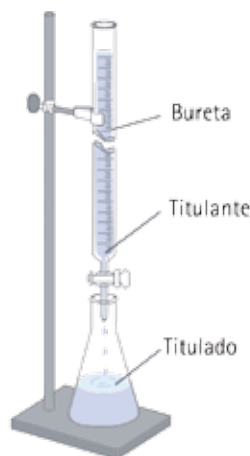


Figura 3
Esquema típico para uma titulação volumétrica composto por bureta, garra, suporte universal e erlenmeyer. O titulante está contido dentro da bureta e o analito ou titulado está contido no erlenmeyer.

As soluções padrões ou soluções de referência são formadas por substâncias conhecidos como padrões primários e padrões secundários. Tais substâncias dão origem às chamadas soluções padrões primário 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 preparar 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 padrões primário está disponível comercialmente (Ex: carbonato de sódio / Na_2CO_3 , hidrogenoftalato 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 perturbações 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 oxidação-redução ou titulometria redox. Nos próximos capítulos, serão apresentados em detalhes cada uma dessas técnicas volumétricas.



Atividade 3

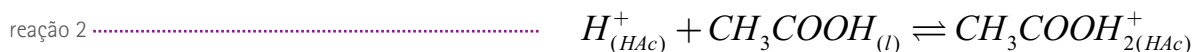
Apresente de forma sucinta e dissertativa todos os conceitos inicialmente utilizados para descrever a análise volumétrica. Como sugestão construa o corpo de seu texto empregando as palavras que foram destacadas em negrito nesse texto introdutório.

4.2 Volumetria de neutralização

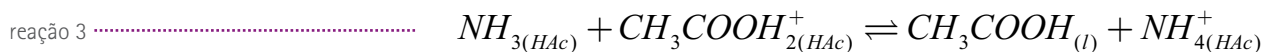
Como vimos no primeiro volume desse trabalho, os equilíbrios ácidos/bases sempre estão presentes na química e em outras ciências tais como a bioquímica, a química ambiental, as ciências biológicas, dentre outras. Esses equilíbrios são normalmente descritos por reações em soluções aquosas e ocorrem devido à reação de neutralização decorrente da titulação de íons hidrogênio hidratado (H_3O^+) com íons hidroxila (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:



Para solventes não aquosos (Ex. etanol, ácido acético glacial) 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 seção, normalmente, os ensaios analíticos quantitativos são realizados em meio aquoso. Assim, os ensaios descritos nesse livro se restringirão às reações realizadas somente em soluções aquosas.

Os íons H_3O^+ e 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 formada 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, conseqüentemente, fornecem pontos finais mais nítidos.

Os principais ácidos fortes empregados como soluções padrões em titulações de neutralização são os ácidos clorídrico (HCl), perclórico ($HClO_4$) e sulfúrico (H_2SO_4). Já as bases fortes mais empregadas são os hidróxidos de sódio (NaOH), potássio (KOH) e, raramente, bário ($Ba(OH)_2$).

■ O ácido nítrico (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.

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 e 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:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \text{equação 7}$$

Rearranjando-a tem-se que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \text{equação 8}$$

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 $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ 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 (≥ 10), a cor ácida será predominante em solução, como se todo o indicador estivesse na forma ácida.

equação 9
$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10$$

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

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

Se as duas razões de concentração presentes nas equações 9 e 10 forem substituídas na equação 8, a faixa de concentração de íon hidrônio necessária para alterar a cor do indicador pode ser avaliada. Assim, observasse a cor ácida para

equação 11
$$[H_3O^+] = 10K_a$$

e a cor básica para

equação 12
$$[H_3O^+] = 0,1K_a$$

A faixa de pH do indicador é obtida a partir do logaritmo negativo das equações 11 e 12:

equação 13
$$pH(\text{cor ácida}) = -\log(10K_a) = pK_a - 1$$

equação 14
$$pH(\text{cor básica}) = -\log(0,1K_a) = pK_a + 1$$

equação 15
$$\text{faixa de pH do indicador} = pK_a \pm 1$$

Na prática, os limites do intervalo de pH no qual o indicador sofre alteração de cor não são descritos com rigor pela equação 15, pois além de dependerem do próprio indicador, também dependem do observador. A equação 15 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 4 apresenta os valores de pK 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:

- I. Ftaleína (ex.: fenolftaleína);
- II. Sulfoftaleínas (ex.: vermelho de fenol);
- III. 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 são mostrados na Figura 4.

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 faixa de pH do indicador, obtida a partir da equação 15 ou da Tabela 4.

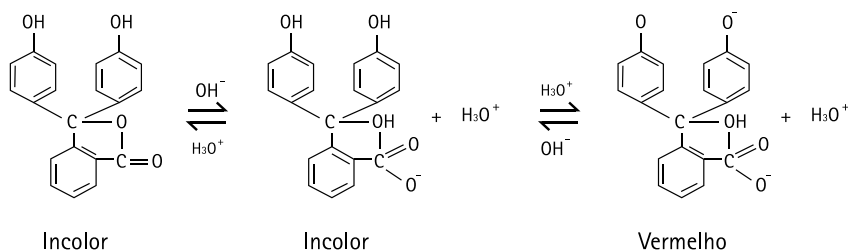


Figura 4
Estruturas envolvidas no equilíbrio de neutralização da fenolftaleína.

Tabela 4. Principais indicadores Ácido/Base.

Nome comum	Faixa de transição de pH	pKa ^a	Mudança de Cor ^b	Tipo de indicador ^c
Azul de timol	1,2 – 2,8	1,65	V – A	1
	8,0 – 9,6	8,96	A – Az	2
Amarelo de metila	2,9 – 4,0		V – A	2
Alaranjado de metila	3,1 – 4,4	3,46	V – L	1
Verde de bromocresol	3,8 – 5,4	4,66	A – Az	2
Vermelho de metila	4,2 – 6,3	5,00	V – A	1
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	2
Amarelo de alizarina	10 – 12		I – A	

^aEm força iônica de 0,1 e para reação $\text{InH}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{In}_{(\text{aq})}$;

^bAz = azul; I = incolor; L = laranja; P = púrpura; V = vermelho; A = amarelo;

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

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 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 calculada 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.

Titulação de um ácido forte com uma base forte

Em titulações envolvendo ácidos e bases fortes, os íons hidrônio, 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 ($[HA] < 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 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 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pode-se escrever:

$$[H_3O^+] = c_{HA} + [OH^-] \approx c_{HA} \quad \text{..... equação 16}$$

em que $[OH^-]$ representa a contribuição dos íons hidróxido da dissociação da água. Analogamente, para uma solução de base forte (B) temos, além da reação 7, a seguinte reação:



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

equação 17 $[OH^-] = c_B + [H_3O^+] \approx c_B$

Além disso, nos cálculos teóricos envolvendo o equilíbrio de neutralização consideraremos 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, consideraremos a titulação de 50,00 mL de uma solução de HCl $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com uma solução de NaOH $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ é obtido a partir da equação 16, ou seja

equação 18 $[H_3O^+] = [HCl]$

como

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

temos que:

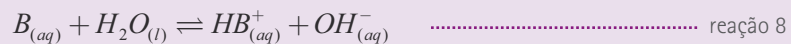
$$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

logo

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

$V_{NaOH} = 25,00 \text{ mL}$ (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 HCl + 25,00 mL de NaOH) apresenta um excesso de ácido (HCl_{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 HCl_{exc} , ou seja

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl_{exc}}}{V_T} \quad \dots\dots\dots \text{ equação 19}$$

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

Logo,

$$n_{HCl_{exc}} = n_{HCl} - n_{NaOH} \quad \dots\dots\dots \text{ equação 20}$$

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

Substituindo-se a Equação 20 na Equação 19, tem-se que

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl} - n_{NaOH}}{V_T} \quad \dots\dots\dots \text{ equação 21}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{HCl} = V_{HCl} [HCl] \quad \dots\dots\dots \text{ equação 22}$$

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} [NaOH] \quad \dots\dots\dots \text{ equação 23}$$

$$V_T = V_{HCl} + V_{NaOH} \quad \dots\dots\dots \text{ equação 24}$$

Substituindo-se as Equação 22, 23 e 24 na Equação 21, tem-se que

$$\text{equação 25} \dots\dots\dots [H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{\{V_{HCl}[HCl]\} - \{V_{NaOH}[NaOH]\}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

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

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

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

logo

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

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

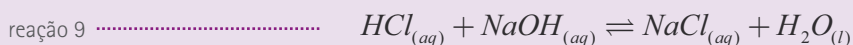
Ao adicionar-se 50,00 mL de solução de NaOH em 50,00 mL de solução de HCl, ambos na mesma concentração, atingi-se o ponto de equivalência do sistema. Neste ponto da titulação tem-se a seguinte equação

$$\text{equação 26} \dots\dots\dots n_{HCl} = n_{NaOH}$$

ou seja

$$\text{equação 27} \dots\dots\dots V_{HCl}[HCl] = V_{NaOH}[NaOH]$$

Neste caso, a solução resultante é composta apenas pelo sal (NaCl) e a água (H₂O) oriundos da reação de neutralização.



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

$$\text{equação 28} \dots\dots\dots [Na^+] = [Cl^-] = \frac{n_{Na^+} \text{ ou } n_{Cl^-}}{V_T}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{Na^+} = n_{Cl^-} = V_{Na^+} [Na^+] = V_{Cl^-} [Cl^-] \quad \dots\dots\dots \text{equação 29}$$

$$V_T = V_{HCl} + V_{NaOH} \quad \dots\dots\dots \text{equação 30}$$

Substituindo-se as Equação 29 e 30 na Equação 28, tem-se que

$$[Na^+] = [Cl^-] = \frac{V_{Na^+} [Na^+]}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \quad \dots\dots\dots \text{equação 31}$$

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

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

$$[Na^+] = [Cl^-] = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 hidroxila desta solução provêm da dissociação da água, tem-se que

$$[H_3O^+] = [OH^-] \quad \dots\dots\dots \text{equação 32}$$

Substituindo-se a equação 32 na expressão do produto iônico da água

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad \dots\dots\dots \text{equação 33}$$

tem-se

$$[H_3O^+]^2 = 1,00 \times 10^{-14}$$

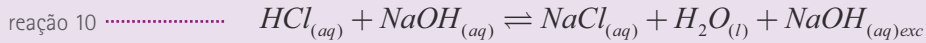
$$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-7}$$

logo

$$pH = 7,00 \quad \text{(Ponto C)}$$

$V_{NaOH} = 100,00 \text{ mL}$ (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 ($NaOH_{exc}$) 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 $NaOH_{exc}$, ou seja

equação 34 $[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{n_{NaOH_{exc}}}{V_T}$

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

Logo,

equação 35 $n_{NaOH_{exc}} = n_{NaOH} - n_{HCl}$

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

Substituindo-se a Equação 35 na Equação 34, tem-se que

equação 36 $[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{n_{NaOH} - n_{HCl}}{V_T}$

Paralelamente, tem-se que

equação 22 $n_{HCl} = V_{HCl}[HCl]$

equação 23 $n_{NaOH} = V_{NaOH}[NaOH]$

equação 24 $V_T = V_{HCl} + V_{NaOH}$

Substituindo-se as Equações 22, 23 e 24 na Equação 36, tem-se que

$$[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{\{V_{NaOH}[NaOH]\} - \{V_{HCl}[HCl]\}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \dots\dots\dots \text{equação 37}$$

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

$$[OH^-] = \frac{[(100,00 \times 0,10) - (50,00 \times 0,10)] \times 10^{-3}}{(50,00 + 100,00) \times 10^{-3}}$$

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

portanto

$$pOH = 1,48$$

Substituindo-se a equação 38 (derivada do produto iônico da água)

$$pH + pOH = 14 \dots\dots\dots \text{equação 38}$$

tem-se que

$$pH = 12,52 \quad \text{(Ponto D)}$$

A Tabela 5 apresenta pontos adicionais de pH calculados para outros volumes de titulante.

A disposição de todos esses dados em um gráfico dá origem a Figura 5, 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 sigmóide, como a apresentada na Figura 5, 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 5. Variação do pH durante a titulação de um ácido forte (HCl) com uma base forte (NaOH).

Volume do Titulante (V_{NaOH})	pH	Volume do Titulante (V_{NaOH})	pH
0,00	1,00	50,00	7,00
10,00	1,20	50,10	10,00
20,00	1,40	50,50	10,70
25,00	1,48	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	100,00	12,52

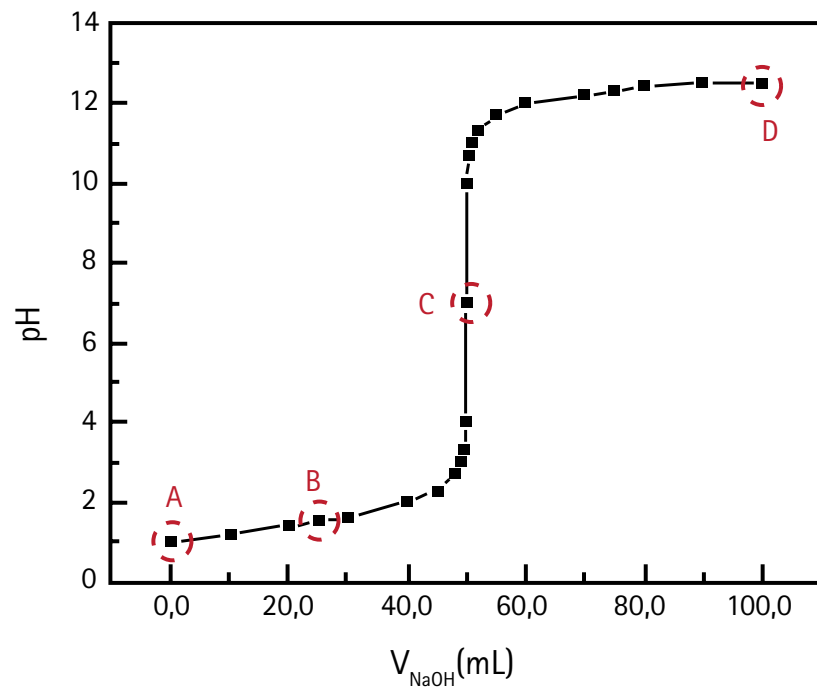


Figura 5
Curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl com NaOH na mesma concentração.

A primeira derivada (dpH/dV) nos dá a inclinação da curva de titulação. Como podemos ver na Figura 6a, 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.

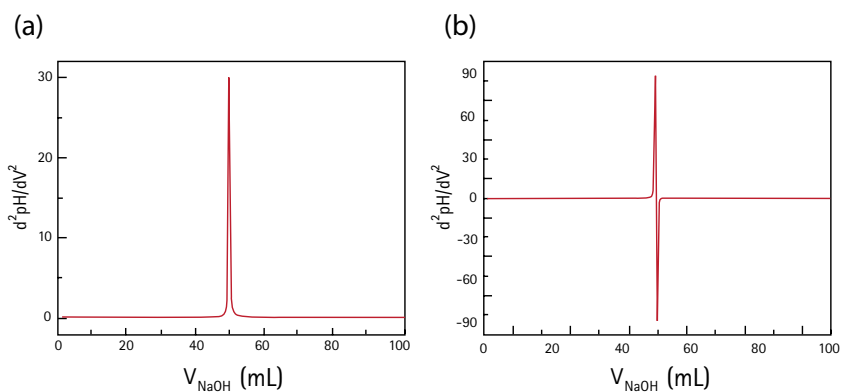


Figura 6
(a) Primeira e (b) segunda derivada da curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl com NaOH na mesma concentração.

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:

I. No início da titulação, onde a solução contém somente um ácido fraco, o pH é calculado a partir da concentração do soluto, [HA], e sua constante de dissociação, K_a ;

II. 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;

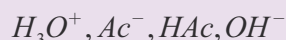
III. No ponto de equivalência, a solução resultante possui apenas o par conjugado do ácido (isto é, um sal, A^-). Logo, o pH é calculado a partir da concentração desse produto;

IV. 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.

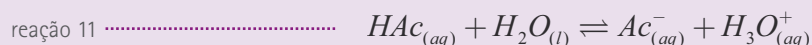
Para exemplificar a construção de uma curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte consideraremos a titulação de 50,00 mL de ácido acético (CH_3COOH ou HAc) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com uma solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 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 HAc $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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.



A equação 40 representa o balanceamento de material na forma de ácido acético. Assim, C_{HAc} representa a concentração analítica de HAc . Já a equação 41 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 se realizadas para essas duas equações:



Substituindo-se as expressões das equações 42 e 43 na equação 39 tem-se:



como

$$C_{HAc} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$K_a = 1,80 \times 10^{-5} \text{ (para o HAc)}$$

logo

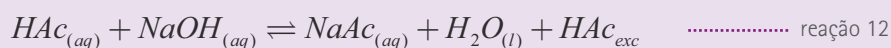
$$[H_3O^+]^2 = (1,80 \times 10^{-5}) \times (1,00 \times 10^{-1})$$

$$[H_3O^+] = 1,34 \times 10^{-3}$$

$$pH = 2,87 \quad \text{(Ponto A)}$$

$V_{NaOH} = 25,00 \text{ mL}$ (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

$$C_{HAc} = \frac{n_{HAc_{exc}}}{V_T} \quad \text{..... equação 45}$$

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

Logo,

$$n_{HAc_{exc}} = n_{HAc} - n_{NaOH} \quad \text{..... equação 46}$$

onde n_{HAc} corresponde à quantidade de matéria do HAc presente inicialmente na solução e n_{NaOH} corresponde à quantidade de matéria de NaOH adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 46 na Equação 45, tem-se que

equação 47
$$C_{HAc} = \frac{n_{HAc} - n_{NaOH}}{V_T}$$

Paralelamente, tem-se que

equação 48
$$n_{HAc} = V_{HAc} [HAc]$$

equação 23
$$n_{NaOH} = V_{NaOH} [NaOH]$$

equação 49
$$V_T = V_{HAc} + V_{NaOH}$$

Substituindo-se as Equação 48, 23 e 49 na Equação 47, tem-se que

equação 50
$$C_{HAc} = \frac{\{V_{HAc} [HAc]\} - \{V_{NaOH} [NaOH]\}}{V_{HAc} + V_{NaOH}}$$

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

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

$$C_{HAc} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A concentração analítica de acetato (Ac^-), que é igual à concentração de íons Na^+ , é calculada pela equação:

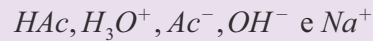
equação 51
$$C_{Ac^-} = [Na^+] = \frac{V_{NaOH} [NaOH]}{V_{HAc} + V_{NaOH}}$$

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

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

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

Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[H_3O^+][Ac^-] = K_a[HAc] \quad \dots\dots\dots \text{equação 39}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \dots\dots\dots \text{equação 33}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = C_{HAc} + C_{Ac^-} \quad \dots\dots\dots \text{equação 52}$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-] \quad \dots\dots\dots \text{equação 53}$$

A equação 52 representa o balanceamento de material na forma de espécies acetato. Já a equação 53 representa o balanceamento de carga da solução.

Rearranjando a equação 52 tem-se que

$$C_{Ac^-} = [HAc] + [Ac^-] - C_{HAc}$$

Substituindo este valor na equação 53 e sabendo que

$$[Na^+] = [C_{Ac^-}]$$

Tem-se que

$$[H_3O^+] + [HAc] + [Ac^-] - C_{HAc} = [Ac^-] + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] + [HAc] = C_{HAc} + [OH^-] \quad \dots\dots\dots \text{equação 54}$$

Devido à baixa dissociação sofrida pela água, pode-se considerar a seguinte aproximação:

$$[HAc] = C_{HAc} \quad \dots\dots\dots \text{equação 42}$$

Substituindo na equação 52 tem-se que

$$[Ac^-] = C_{Ac^-} \quad \dots\dots\dots \text{equação 55}$$

Substituindo as equações 42 e 55 na equação 39 tem-se que:

$$[H_3O^+]C_{Ac^-} = K_a C_{HAc}$$

equação 56 $[H_3O^+] = \frac{K_a C_{HAc}}{C_{Ac^-}}$

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 56 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 $V_{NaOH} = 0,00$ 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.

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

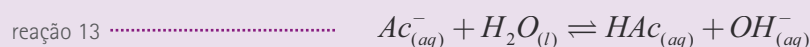
Ao adicionar-se 50,00 mL de solução de NaOH em 50,00 mL de solução de HAc, tem-se uma solução $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaAc, uma vez que

equação 51 $C_{Ac^-} = [Na^+] = \frac{V_{NaOH} [NaOH]}{V_{HAc} + V_{NaOH}}$

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

$$C_{Ac^-} = [Na^+] = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \quad \dots\dots\dots \text{equação 52}$$

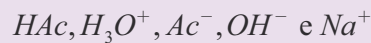
A constante de hidrólise (K_h) é calculada pela equação:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots\dots\dots \text{equação 57}$$

$$K_h = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,00 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5,56 \times 10^{-10}$$

Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \quad \dots\dots\dots \text{equação 52}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \dots\dots\dots \text{equação 33}$$

$$[HAc] + [Ac^-] = C_{Ac^-} \quad \dots\dots\dots \text{equação 54}$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-] \quad \dots\dots\dots \text{equação 55}$$

A equação 54 representa o balanceamento de material na forma de espécies acetato. Já a equação 55 representa o balanceamento de carga da solução.

Sabe-se que:

$$[Na^+] = C_{Ac^-} \quad \dots\dots\dots \text{equação 56}$$

e substituindo-se a equação 54 na equação 55 tem-se

$$[H_3O^+] + [HAc] + [Ac^-] = [Ac^-] + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] + [HAc] = [OH^-] \quad \dots\dots\dots \text{equação 58}$$

Essa equação pode ser aproximada para

equação 59 $[HAc] = [OH^-]$

Já a equação 54 pode ser aproximada para

equação 60 $[Ac^-] = C_{Ac^-}$

Substituindo-se as equações 59 e 60 na equação 52 chega-se a:

equação 61 $C_{Ac^-} K_h = [OH^-]^2$

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

$$[OH^-]^2 = (5,56 \times 10^{-10})(5,00 \times 10^{-2})$$

$$[OH^-]^2 = 2,78 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = 5,27 \times 10^{-6}$$

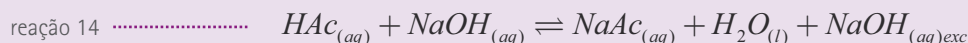
$$pOH = 5,28$$

logo

$$pH = 14 - 5,28 = 8,72 \text{ (Ponto C)}$$

$V_{NaOH} = 100,00 \text{ mL}$ (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

equação 34 $[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{n_{NaOH_{exc}}}{V_T}$

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

Logo,

$$n_{NaOH_{exc}} = n_{NaOH} - n_{HAc} \quad \dots\dots\dots \text{equação 62}$$

onde n_{HAc} corresponde à quantidade de matéria do HAc presente inicialmente na solução e n_{NaOH} corresponde à quantidade de matéria de NaOH adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 62 na Equação 34, tem-se que

$$[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{n_{NaOH} - n_{HAc}}{V_T} \quad \dots\dots\dots \text{equação 63}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{HAc} = V_{HAc} [HAc] \quad \dots\dots\dots \text{equação 48}$$

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} [NaOH] \quad \dots\dots\dots \text{equação 23}$$

$$V_T = V_{HAc} + V_{NaOH} \quad \dots\dots\dots \text{equação 49}$$

Substituindo-se as Equação 48, 23 e 49 na Equação 63, tem-se que

$$[OH^-] = [NaOH_{exc}] = \frac{\{V_{NaOH} [NaOH]\} - \{V_{HAc} [HAc]\}}{V_{HAc} + V_{NaOH}} \quad \dots\dots\dots \text{equação 64}$$

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

$$[OH^-] = \frac{[(100,00 \times 0,10) - (50,00 \times 0,10)] \times 10^{-3}}{(50,00 + 100,00) \times 10^{-3}}$$

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

$$pOH = 1,48$$

logo

$$pH = 14,00 - 1,88 = 12,52 \quad \text{(Ponto D)}$$

A Tabela 6 apresenta pontos adicionais de pH calculados para outros volumes de titulante. Da mesma forma como apresentado anteriormente na Figura 6, à disposição de todos esses dados em um gráfico dão origem a Figura 7. 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 6. Variação do pH durante a titulação de um ácido fraco (HAc) com uma base forte (NaOH).

Volume do Titulante (V_{NaOH})	pH	Volume do Titulante (V_{NaOH})	pH
0,00	2,87	50,00	8,72
5,00	3,80	50,05	9,70
25,00	4,75	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	100,00	12,52

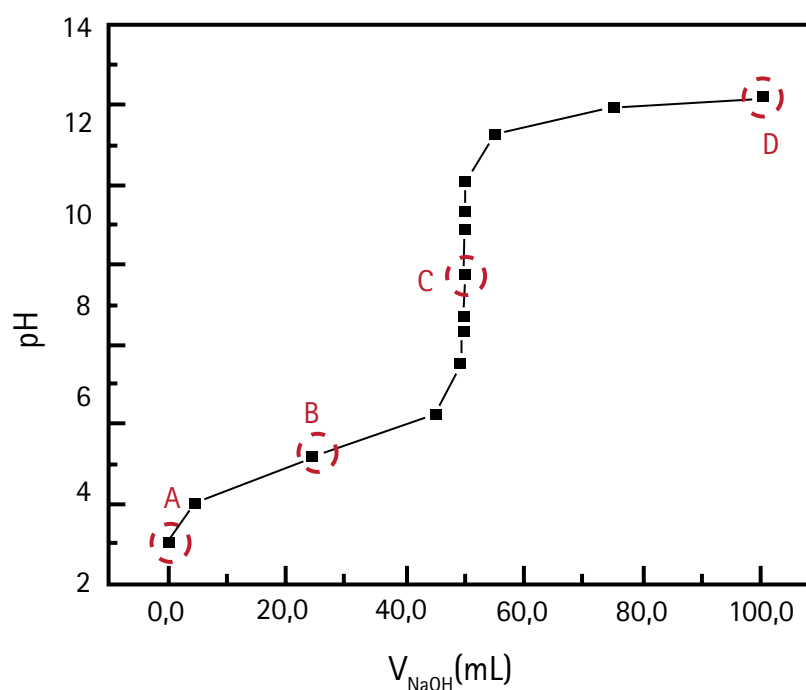


Figura 7
Curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HAc com NaOH na mesma concentração.

A seguir apresentamos a primeira derivada (Figura 8a) e a segunda derivada (Figura 8b) da curva de titulação, também utilizados na determinação gráfica do ponto de equivalência.

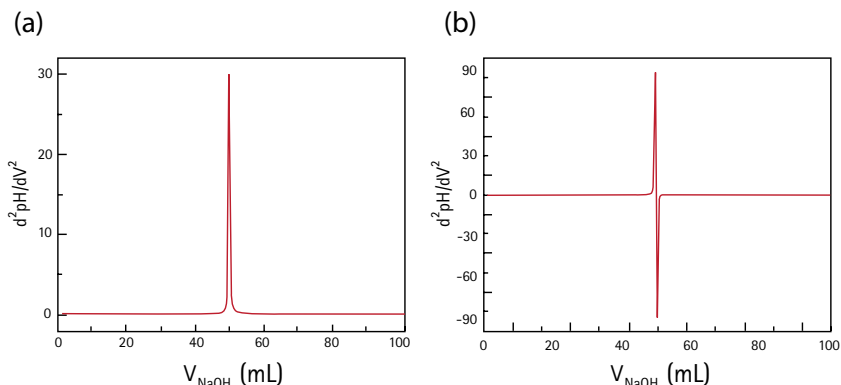


Figura 8
(a) Primeira e (b) segunda derivada da curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HAc com NaOH na mesma concentração.

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:

I. No início da titulação, onde a solução contém somente um base fraca, o pH é calculado a partir da concentração do soluto, [B], e sua constante de dissociação, K_b ;

II. 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;

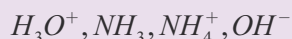
III. No ponto de equivalência, a solução resultante possui apenas o par conjugado da base (isto é, um sal, BH^+). Logo, o pH é calculado a partir da concentração desse produto;

IV. 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.

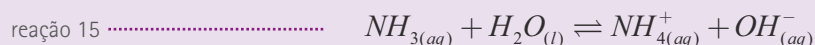
Para exemplificar a construção de uma curva de titulação de uma base fraca com um ácido forte consideraremos a titulação de 50,00 mL de amônia (NH_3) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com uma solução padrão de ácido clorídrico (HCl) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, após a adição de 25,00 mL, 50,00 mL e 100,00 mL do ácido.

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

Antes da titulação ser iniciada o pH da solução de NH_3 $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pode ser calculado a partir da contabilização das seguintes espécies presentes em solução:



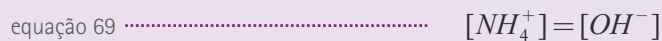
Devido à reação



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.



A equação 66 representa o balanceamento de material na forma de amônia. Assim, C_{NH_3} representa a concentração analítica de NH_3 . Já a equação 67 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:



Substituindo-se as expressões das equações 68 e 69 na equação 65 tem-se:



como

$$C_{\text{NH}_3} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_b = 1,80 \times 10^{-5} \text{ (para o } \text{NH}_3\text{)}$$

logo

$$[OH^-]^2 = (1,80 \times 10^{-5}) \times (1,00 \times 10^{-1})$$

$$[OH^-] = 1,34 \times 10^{-3}$$

$$pOH = 2,87$$

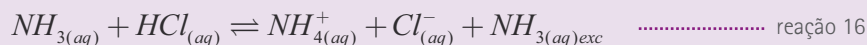
logo

$$pH = 14 - 2,87$$

$$pH = 11,13 \quad \text{(Ponto A)}$$

$V_{HCl} = 25,00 \text{ mL}$ (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

$$C_{NH_3} = \frac{n_{NH_{3exc}}}{V_T} \quad \text{..... equação 71}$$

onde $n_{NH_{3exc}}$ é o número de moles ou quantidade de matéria de NH_3 que restaram após a reação de neutralização incompleta com HCl e V_T é o volume total da solução.

Logo,

$$n_{NH_{3exc}} = n_{NH_3} - n_{HCl} \quad \text{..... equação 72}$$

onde n_{NH_3} corresponde à quantidade de matéria do NH_3 presente inicialmente na solução e n_{HCl} corresponde à quantidade de matéria de HCl adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 72 na Equação 71, tem-se que

equação 73
$$C_{NH_3} = \frac{n_{NH_3} - n_{HCl}}{V_T}$$

Paralelamente, tem-se que

equação 74
$$n_{NH_3} = V_{NH_3} [NH_3]$$

equação 75
$$n_{HCl} = V_{HCl} [HCl]$$

equação 76
$$V_T = V_{NH_3} + V_{HCl}$$

Substituindo-se as Equação 74, 75 e 76 na Equação 73, tem-se que

equação 77
$$C_{NH_3} = \frac{\{V_{NH_3} [NH_3]\} - \{V_{HCl} [HCl]\}}{V_{NH_3} + V_{HCl}}$$

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

$$C_{NH_3} = \frac{[(50,00 \times 0,10) - (25,00 \times 0,10)] \times 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_3} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A concentração analítica do íon amônio (NH_4^+), que é igual à concentração de íons Cl^- , é calculada pela equação:

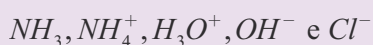
equação 79
$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{V_{HCl} [HCl]}{V_{NH_3} + V_{HCl}}$$

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

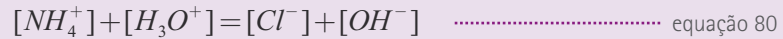
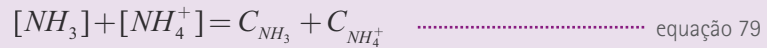
$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{(25,00 \times 0,10) \times 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:

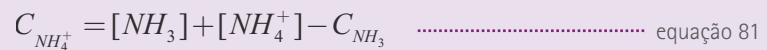


Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.



A equação 79 representa o balanceamento de material na forma de espécies amônia. Já a equação 80 representa o balanceamento de carga da solução.

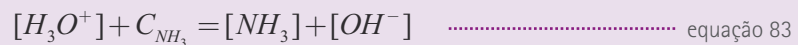
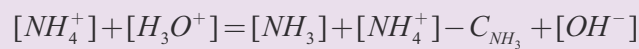
Rearranjando a equação 79 tem-se que



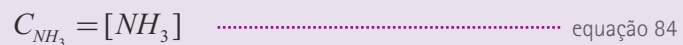
Substituindo este valor na equação 82 e sabendo que



Tem-se que



Devido à baixa dissociação sofrida pela água, pode-se considerar a seguinte aproximação:



Substituindo na equação 81 tem-se que



Substituindo as equações 84 e 85 na equação 67 tem-se que:



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

$$[OH^-] = 1,80 \times 10^{-5} \times \frac{3,33 \times 10^{-2}}{3,33 \times 10^{-2}}$$

$$[OH^-] = 1,80 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 4,75$$

logo

$$pH = 14,00 - 4,75$$

$$pH = 9,25 \quad \text{(Ponto B)}$$

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

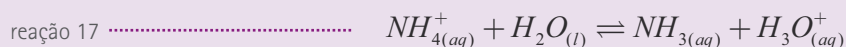
Ao adicionar-se 50,00 mL de solução de HCl em 50,00 mL de solução de NH_3 , tem-se uma solução $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de NH_4Cl , uma vez que

equação 78 $C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{V_{HCl}[HCl]}{V_{NH_3} + V_{HCl}}$

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = \frac{(50,00 \times 0,10) \times 10^{-3}}{(50,00 + 50,00) \times 10^{-3}}$$

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

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

equação 87 $K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

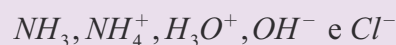
A constante de hidrólise (K_h) é calculada pela equação:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \dots\dots\dots \text{equação 88}$$

$$K_h = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,80 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5,56 \times 10^{-10}$$

Para essa situação temos as seguintes espécies presentes em solução:



Para equacionar todas essas variáveis é preciso desenvolver quatro equações.

$$[NH_4^+]K_h = [NH_3][H_3O^+] \dots\dots\dots \text{equação 87}$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \dots\dots\dots \text{equação 33}$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_4^+} \dots\dots\dots \text{equação 89}$$

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] \dots\dots\dots \text{equação 80}$$

A equação 89 representa o balanceamento de material na forma de íons amônio. Já a equação 80 representa o balanceamento de carga da solução.

Sabe-se que:

$$[Cl^-] = C_{NH_4^+}$$

e substituindo-se a equação 89 na equação 80 tem-se

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [NH_3] + [NH_4^+] + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [NH_3] + [OH^-] \dots\dots\dots \text{equação 90}$$

Essa equação pode ser aproximada para

$$[H_3O^+] = [NH_3] \dots\dots\dots \text{equação 91}$$

Já a equação 89 pode ser aproximada para

equação 85 $[NH_4^+] = C_{NH_4^+}$

Substituindo-se as equações 91 e 85 na equação 87 chega-se a:

equação 92 $C_{NH_4^+} K_h = [H_3O^+]^2$

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

$$[H_3O^+]^2 = (5,56 \times 10^{-10})(5,00 \times 10^{-2})$$

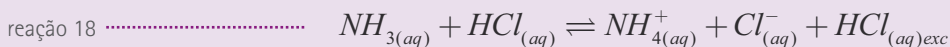
$$[H_3O^+]^2 = 2,78 \times 10^{-11}$$

$$[H_3O^+] = 5,27 \times 10^{-6}$$

$$pH = 5,28 \quad \text{(Ponto C)}$$

$V_{HCl} = 100,00 \text{ mL}$ (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

equação 93 $[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl_{exc}}}{V_T}$

onde: $\frac{n_{HCl_{exc}}}{V_T}$ é o número de moles ou quantidade de matéria de HCl que restaram após a reação de neutralização incompleta com NH_3 e V_T é o volume total da solução.

Logo,

equação 94 $n_{HCl_{exc}} = n_{HCl} - n_{NH_3}$

onde n_{NH_3} corresponde à quantidade de matéria do NH_3 presente inicialmente na solução e n_{HCl} corresponde à quantidade de matéria de HCl adicionada por titulação.

Substituindo-se a Equação 94 na Equação 93, tem-se que

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{n_{HCl} - n_{NH_3}}{V_T} \quad \dots\dots\dots \text{equação 95}$$

Paralelamente, tem-se que

$$n_{NH_3} = V_{NH_3} [NH_3] \quad \dots\dots\dots \text{equação 74}$$

$$n_{HCl} = V_{HCl} [HCl] \quad \dots\dots\dots \text{equação 75}$$

$$V_T = V_{HCl} + V_{NH_3} \quad \dots\dots\dots \text{equação 76}$$

Substituindo-se as Equação 74, 75 e 76 na Equação 95, tem-se que

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{\{V_{HCl} [HCl]\} - \{V_{NH_3} [NH_3]\}}{V_{NH_3} + V_{HCl}} \quad \dots\dots\dots \text{equação 96}$$

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

$$[H_3O^+] = [HCl_{exc}] = \frac{[(100,00 \times 0,10) - (50,00 \times 0,10)] \times 10^{-3}}{(50,00 + 100,00) \times 10^{-3}}$$

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

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

A Tabela 7, a seguir, apresenta pontos adicionais de pH calculados para outros volumes de titulante.

Tabela 7. Variação do pH durante a titulação de uma base fraca (NH_3) com um ácido forte (HCl).

Volume do Titulante (V_{NaOH})	pH	Volume do Titulante (V_{NaOH})	pH
0,00	11,13	50,00	5,28
5,00	10,20	50,05	4,30
25,00	9,25	50,10	4,00
45,00	8,30	50,50	3,30
45,50	7,30	55,00	2,30
49,90	6,60	75,00	1,70
49,95	6,30	100,00	1,48

Da mesma forma como apresentado anteriormente, a disposição de todos esses dados em um gráfico dá origem a Figura 9. 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.

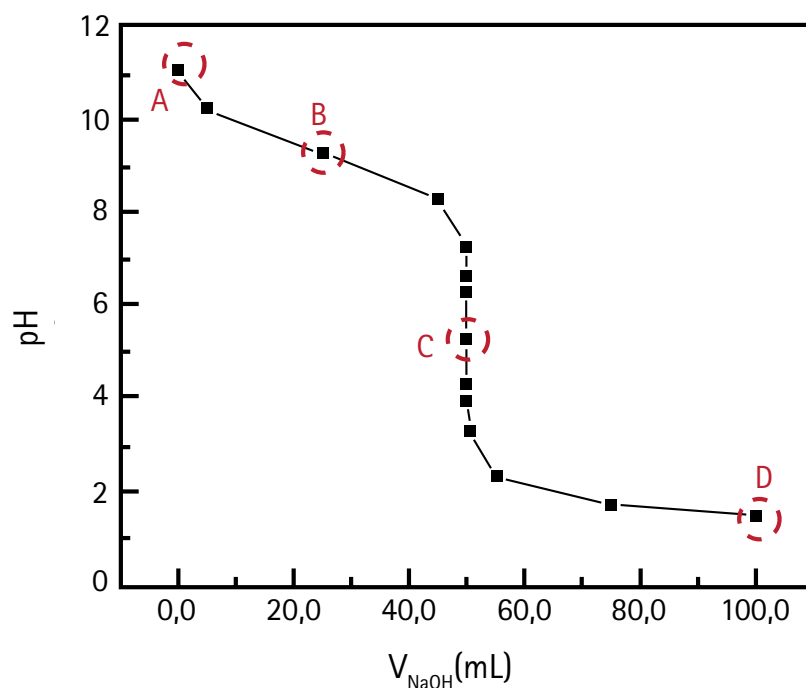
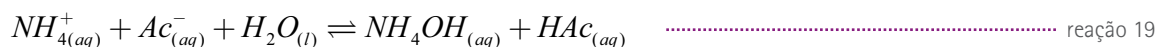


Figura 9
Curva de titulação ácido/base de 50,00 mL de solução $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_3 com HCl na mesma concentração.

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, consideraremos a titulação de 50,00 mL de ácido acético (CH_3COOH ou HAc) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com 50,00 mL de solução padrão de hidróxido de amônio (NH_4OH) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de acordo com as reações:



$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HAc}]}{[\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-]} \quad \text{equação 97}$$

Substituindo nesta equação as concentrações de NH_4OH e HAc pelos valores obtidos a partir das equações das constantes de dissociação correspondentes (equações 65 e 39 respectivamente), virá:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{K_b K_a [\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-]}$$
$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_b K_a} = \frac{K_w}{K_b K_a} \quad \text{equação 98}$$

Substituindo a equação 98 na equação 97 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:

$$\frac{[\text{HAc}]^2}{C_{\text{NH}_4\text{Ac}}^2} = \frac{K_w}{K_b K_a}$$

equação 99 $[HAc] = \sqrt{\frac{C_{NH_4Ac}^2 K_w}{K_b K_a}}$

Substituindo o valor da [HAc] proveniente da constante de dissociação do ácido acético (equação 39); esse valor será:

$$\frac{[H_3O^+] C_{NH_4Ac}}{K_a} = \sqrt{\frac{C_{NH_4Ac}^2 K_w}{K_b K_a}}$$

equação 100 $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$

Aplicando logaritmos e mudando o sinal, tem-se, finalmente que:

equação 101 $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b$

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 fortes. 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.

Titulação de ácidos polipróticos

Os ácidos polipróticos possuem mais de um átomo de hidrogênio substituível por molécula. Para tanto, consideraremos 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 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 K_{a1}/K_{a2} é cerca de 10^4 ($8,2 \times 10^3$), 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 ($\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$), é possível titular separadamente os dois átomos de hidrogênio ionizáveis da molécula, já que a relação K_{a1}/K_{a2} é de $5,8 \times 10^4$ e $K_{a2}=2,6 \times 10^{-7}$. Já para o ácido oxálico ($\text{HOOC}-\text{COOH}$), sendo a relação $K_{a1}/K_{a2}=1,1 \times 10^3$, 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 10).

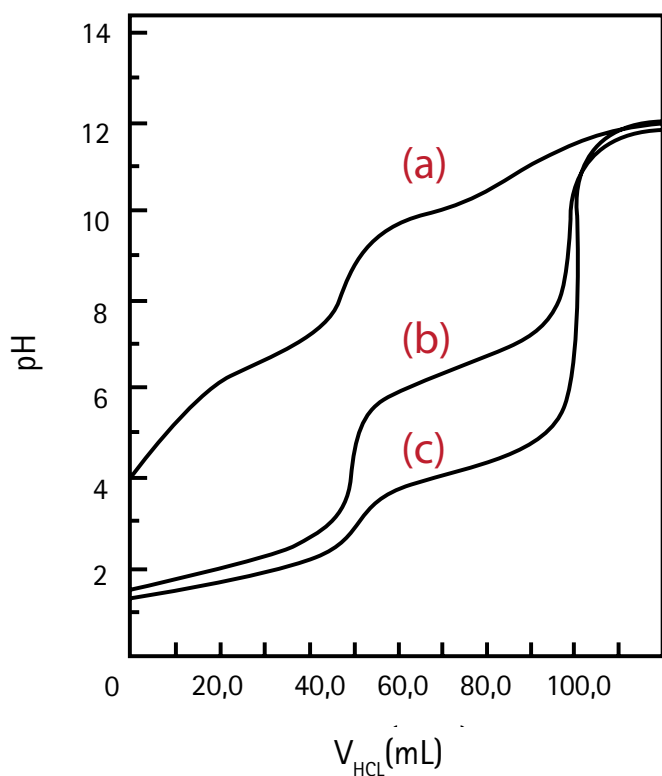


Figura 10
Curva de titulação dos ácidos dipróticos
(a) ácido carbônico, (b) ácido maléico e (c)
ácido oxálico com base forte (NaOH).

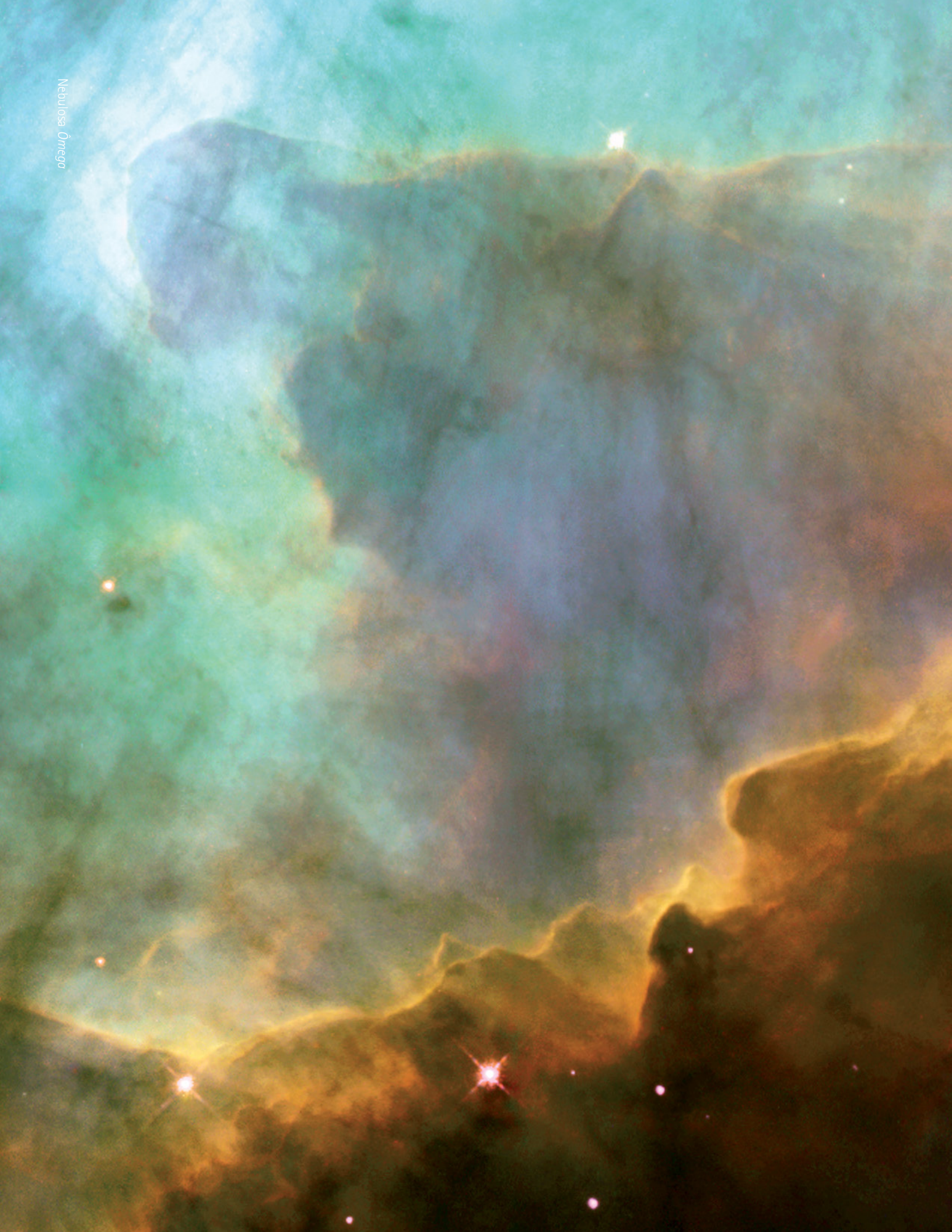
Para a titulação de um ácido triprótico, tal como o ácido fosfórico (H_3PO_4), com um solução padrão de NaOH, pode-se determinar o primeiro e o segundo ponto de equivalência separadamente, pois as reações K_{a1}/K_{a2} e K_{a1}/K_{a3} são maiores que 10^4 .

4.3 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 7, determine graficamente o ponto de equivalência para a titulação de 50,00 mL de amônia (NH_3) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com uma solução padrão de ácido clorídrico (HCl) $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 NaOH e exemplifique, com suas palavras, quais aspectos químicos controlam a variação do pH em cada região distinta da curva.

Referências bibliográficas

- RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1ª Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.
- HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8ª edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6ª edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.
- ALEXÉEV, V. *Análise Quantitativa*. 3ª edição, Ed. Livraria Lopes da Silva: Porto, 1983, 574p.





..... Módulo 5

Volumetria de precipitação

5.1 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 descreva 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 a teoria no livro de Química Analítica I, seção 4) e a concentração do titulante e do titulado influenciam o ponto final da determinação.

Vamos estudar como é o comportamento da curva de titulação por precipitação da seguinte análise: Um químico quer verificar a concentração dos íons Cl^- em uma amostra de solução de soro fisiológico, para tal análise ele vai utilizar a titulação por precipitação com Ag^+ . Inicialmente, ele utiliza uma alíquota de 50,00 mL de amostra, o fabricante do produto especifica que a concentração de 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 abaixo:



Que pode ser representado matematicamente pelo produto de solubilidade:

$$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] \quad \text{equação 102}$$

A Tabela 8 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 8, nas primeiras adições a concentração do Ag^+ sofre pequena alteração no seu valor devido ao fato que a reação encontra-se deslocada para a completa formação do $AgCl$ o que é indicado pelo valor baixo da constante de equilíbrio para essa reação. Em outras palavras, a cada alíquota de titulante adicionado o Ag^+ reage completamente com os íons cloreto presente em solução. Para calcular o valor exato da concentração remanescente de $[Ag^+]_{rem}$ é preciso levar em consideração o fator de diluição e a concentração dos íons cloretos que ainda não foram titulados, assim temos:

equação 103 $[Ag^+]_{rem} = K_{ps} / [Cl^-]$

Onde:

equação 104 $[Cl^-] = [Cl^-]_{inicial} - [Cl^-]_{titulado}$

equação 105 $[Cl^-]_{titulado} = [Ag^+]_{adicionado}$

No ponto de equivalência a concentração de íons prata é encontrada igualando a $[Ag^+]$ com a concentração de íons Cl^- e substituindo na expressão do produto de solubilidade, assim temos:

equação 106 $[Ag^+] = [Cl^-] = z$

$$K_{ps} = z^2 = 1,8 \times 10^{-10} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

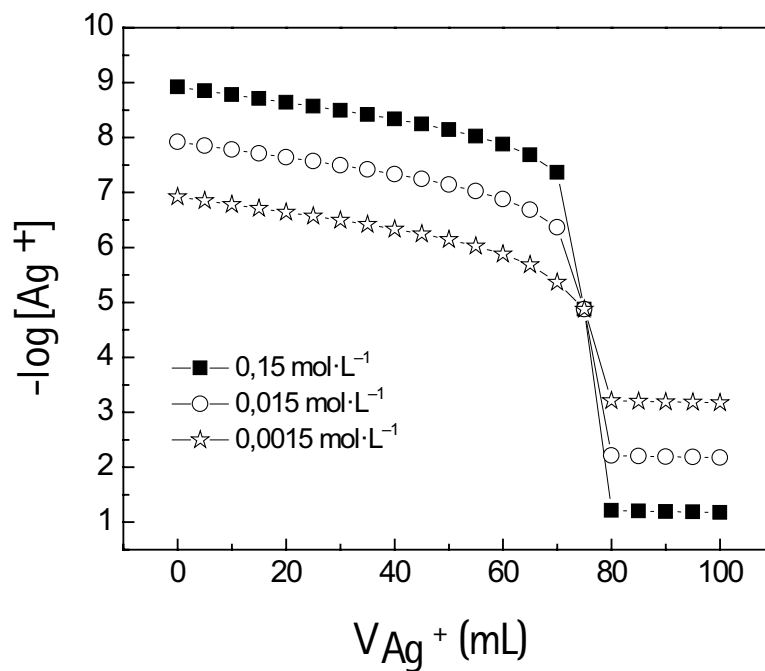
Após o ponto de equivalência a concentração de íons prata é calculada levando em consideração o fator de diluição e o número de mols adicionado de Ag^+ na solução.

A Figura 11 ilustra o gráfico obtido durante uma titulação de precipitação utilizando diferentes concentrações iniciais de nitrato de prata.

Tabela 8. Parâmetros experimentais obtidos para a titulação de uma solução de soro fisiológico com nitrato de prata ($0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

$V_{\text{Ag}^+} / \text{mL}$	$n_{\text{Cl}^-} / \text{mol}$	$[\text{Cl}^-] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Ag}^+] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$-\log([\text{Ag}^+])$
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	$1,32 \times 10^{-9}$	7,879
65	0,0010	0,0087	$2,07 \times 10^{-9}$	7,684
70	0,0005	0,0041	$4,32 \times 10^{-9}$	7,364
75	0,0000	0,0000	$1,34 \times 10^{-9}$	4,873
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

Figura 11
Curvas de titulação de precipitação de íons cloretos com íons prata mostrando o efeito da concentração.

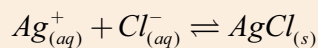


Exemplo 5.1

Fazendo cálculos durante uma análise titrimétrica.

Durante uma análise titrimétrica uma amostra (25,00 mL) de uma solução de NaCl com concentração de $0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ é titulada com uma solução de nitrato de prata $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Determine o ponto de equivalência para essa análise, em termos de volume do titulante e pAg^+ . Dados: $K_{ps}(AgCl) = 1,80 \times 10^{-10}$.

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:

$$0,0250 \text{ L} \times 0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = V \times 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$V = 0,075 \text{ L ou } 75,0 \text{ mL}$$

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 $[\text{Ag}^+]$ e $[\text{Cl}^-]$ e substituir na expressão do produto de solubilidade do AgCl, assim temos:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,80 \times 10^{-10}$$

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

$$a^2 = 1,80 \times 10^{-10}$$

$$a = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto, o pAg^+ é:

$$\text{pAg}^+ = -\log [\text{Ag}^+] = -\log[1,34 \times 10^{-5}] = 4,87$$

Existem outros métodos para determinar o ponto final de uma titulação por precipitação que são:

- I. Método Fajans;
- II. 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, o mesmo muda de cor. 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, 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 da cor do corante indicador, pois a substância usada como indicador ao se ligar ao precipitado muda de cor.

No segundo método a técnica se baseia na titulação de retorno, ou seja, utiliza-se um excesso de Ag^+ para titular os íons de um haleto qualquer (por exemplo: Cl, Br, I) em seguida o excesso de Ag^+ é titu-

lado para se determinar a concentração que esta em excesso, assim é possível saber qual era a concentração do titulado. Na titulação de Br e I 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 (AgCl), pois o método utiliza a precipitação dos íons prata com solução padrão de tiocianato de potássio, KSCN na presença de íons Fe (III). Primeiramente, forma o AgSCN e depois, quando não tem mais íons prata em solução, o ferro reage com SCN⁻ para formar o complexo de cor vermelha de FeSCN²⁺, assim é possível determinar o ponto final da titulação.

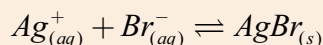
Exemplo 5.2

Fazendo cálculos durante uma análise titrimétrica.

Quantos mililitros de AgNO₃ 0,350 mol·L⁻¹ são necessário para titular 50,0 mL de uma amostra de Brometo de Sódio (NaBr) 0,2500 mol·L⁻¹.

Dados: $K_{ps}(\text{AgBr}) = 7,70 \times 10^{-13}$.

RESOLUÇÃO:



Para calcular o volume (V) que deve ser adicionado a solução contendo os íons brometos é preciso olhar para a reação de precipitação. Assim temos que 1 mol de Ag⁺ reage com 1 mol de Br⁻, portanto:

$$V \times 0,3500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,050 \text{ mL} \times 0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V = 0,03571 \text{ L} = 35,71 \text{ mL}$$



Atividade 4

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 mol·L⁻¹.

- Calcule o volume de AgNO₃ utilizado para essa titulação;
- Determine o percentual do composto halogenado presente nessa amostra.

Dados: $\overline{MM}(\text{KCl}) = 74,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.2 Construindo e fixando o conhecimento

1. 25,00 mL de uma solução contendo NaCl e NaBr dissolvidos foi titulada usando AgNO_3 $0,02500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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: $m_{\text{mistura}}=0,0980\text{g}$.
2. Determine no ponto de equivalência o pAg^+ para os íons cloretos e brometos do exercício anterior.
Dados: $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,80 \times 10^{-10}$; $K_{\text{ps}}(\text{AgBr}) = 5,00 \times 10^{-13}$.
3. Defina: ponto final, titulação de retorno e solução padrão.
4. Quantos mililitros de AgNO_3 $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ são necessário para titular 30,00 mL de uma amostra de KBr $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?
5. Qual a diferença entre titulação de Volhard e Fajans?

Referências bibliográficas

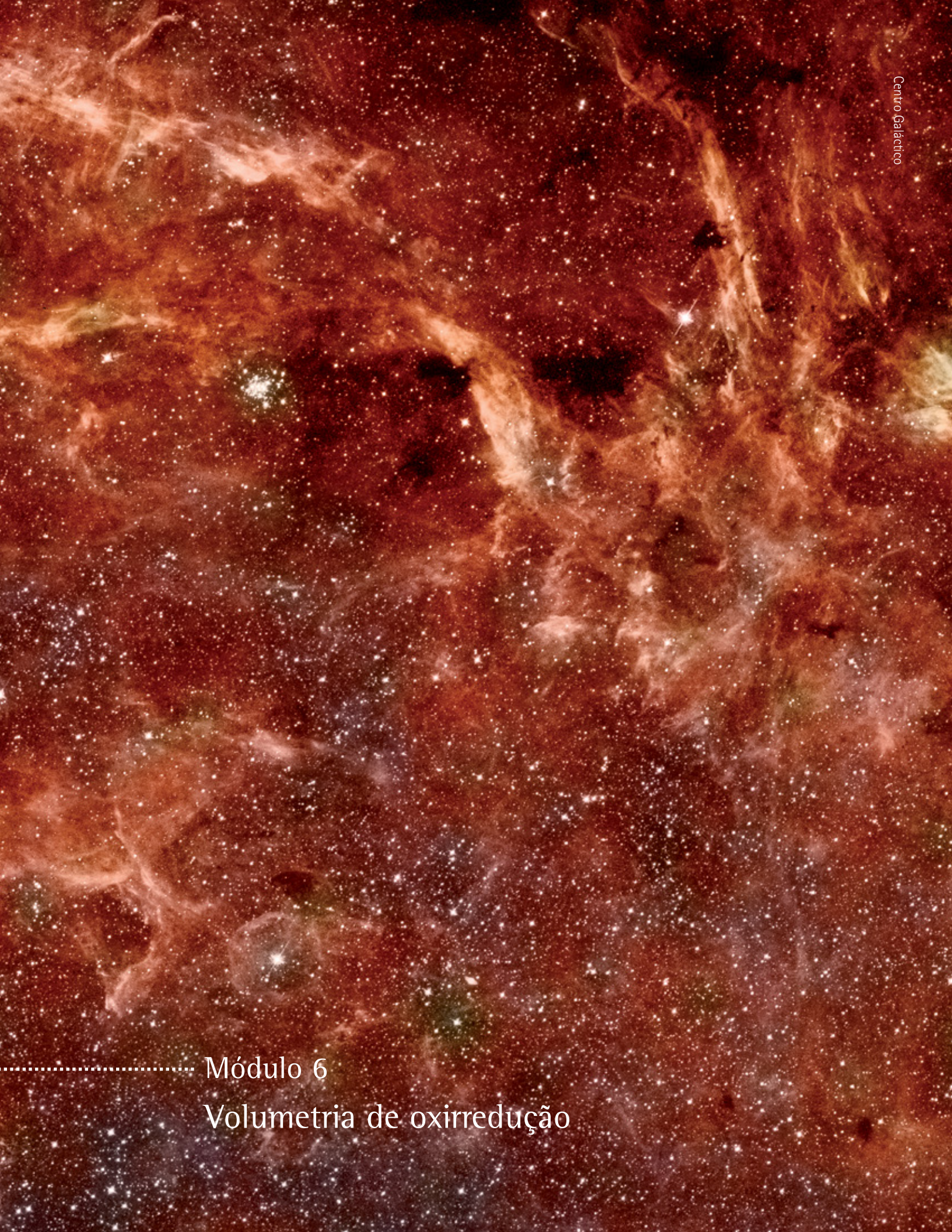
<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAASmYAE/relatorio-quimica-analitica-volumetria-precipitacao-metodo-mohr-metodo-direto>, visualizado em 21/06/2011.

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1ª Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6ª edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8ª edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.



..... Módulo 6

Volumetria de oxirredução

6.1 Conceitos Fundamentais sobre Eletroquímica

Antes de começar propriamente o tema titulação **redox** 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?**

6.2 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 oxidou (ou, em linguagem popular, “enferrujou”).

Primitivamente, a palavra redução significou 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.

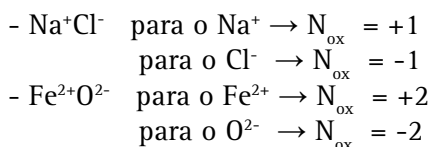
Generalizando:

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).

6.3 Conceito de número de oxidação

No caso dos compostos iônicos, chama-se **número de oxidação** (N_{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 conseqüência, 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:

- HBr para o hidrogênio $\rightarrow N_{ox} = +1$
para o bromo $\rightarrow N_{ox} = -1$

Enfim, consultando a tabela de eletronegatividade, você poderá “prever” o local da ruptura das ligações e contar o número de elétrons “ganhos” e “perdidos” pelos átomos e, assim, calcular seus números de oxidação.

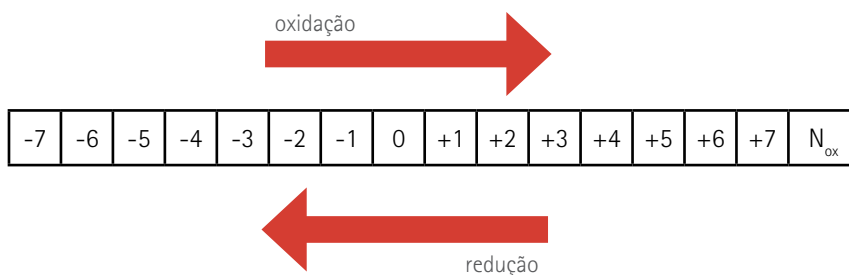
Resumindo, podemos dizer que:

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 perda de elétrons ou aumento do número de oxidação de um elemento.

Redução é ganho de elétrons ou diminuição do número de oxidação de um elemento.



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.



6.4 Célula eletroquímica

Uma célula eletroquímica pode ser representada pela seguinte reação de oxirredução:



ou, abreviadamente:



São os elétrons que passam do Zn ao Cu^{2+} , que produzem a corrente elétrica. A montagem esquemática de uma célula galvânica é mostrada na Figura 12.

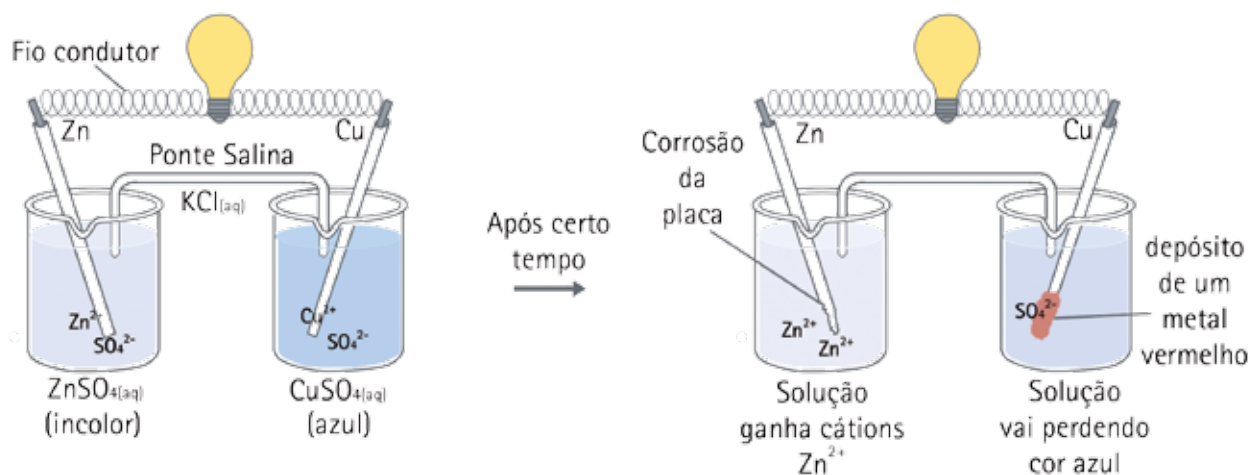


Figura 12

Montagem de uma célula galvânica simples chamada comumente de pilha de Daniell.

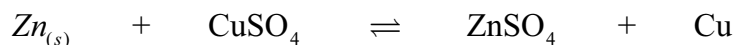
Na Figura 12 é possível observar que existem dois compartimentos que são denominados de meias-células, os quais são conectados através de uma ponte salina ou uma membrana semipermeável que pode ser, por exemplo, uma porcelana porosa:

1. nos compartimentos 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 ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ é a semi-reação de oxidação); desse modo, a chapa de zinco “solta” elétrons para o circuito externo da célula galvânica o que conduz a seguinte definição a respeito da placa de zinco que passa a ser denominado 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 Cu^{2+} apresenta uma tendência espontânea para receber elétrons ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ é a semi-reação de redução); Assim temos, que o Cu “captura” elétrons do circuito externo, através da placa metálica de cobre, que fica carregada positivamente e conseqüentemente dizemos que a placa de cobre é o eletrodo positivo ou *cátodo*); observa que a soma das duas equações anteriores nos fornece a equação total da célula galvânica.

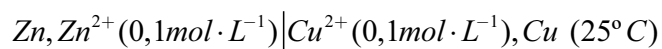
3. a ponte salina e a membrana separadora de porcelana porosa devem impedir a mistura das duas soluções, contudo, devem permitir a passagem dos íons que estão sendo atraídos ou repelidos pelas forças elétricas.

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 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.

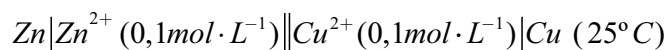


O zinco vai sendo gasto (corroído)	A concentração da solução de CuSO_4 vai diminuindo.	O ZnSO_4 formado pela reação aumentou a concentração da solução ZnSO_4 .	O Cu deposita-se sobre a placa de cobre, aumentando sua massa.
------------------------------------	--	--	--

Convencionou-se representar as células galvânicas esquematicamente da seguinte maneira:



ou



onde estão indicados os eletrodos, as molaridades 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 redox. Isso só é possível porque o potencial elétrico da célula galvânica é diretamente proporcional à variação da energia livre da reação redox e, por outro lado, 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 moles é:

equação 107 $q = n \times F$

onde n é o número de moles de elétrons e F é constante de Faraday, F ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$). O valor da constante de Faraday é $9,649 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. 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 ($1,602 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} = 9,649 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

O trabalho, necessário para levar uma carga elétrica de um determinado ponto a outro, está diretamente relacionado com a diferença de **potencial elétrico**, E , (medido em volts, V).

equação 108 $\text{Trabalho} = E \times q$

O máximo trabalho elétrico que pode ser realizado sobre a vizinhança é igual à variação de energia livre, ΔG , assim temos:

equação 109 $\Delta G = -\text{Trabalho} = -(E \times q)$

equação 110 $\Delta G = -(n \times F \times E)$

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:

$$I = \frac{E}{R} \quad \dots\dots\dots \text{equação 111}$$

Exemplo 6.1

Fazendo cálculos de potencial numa célula galvânica.

Calcule a diferença de potencial da célula galvânica apresentada na Figura 12 sabendo que a energia livre para a reação global é $-212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dados: $F = 9,649 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

RESOLUÇÃO:

Para calcular a diferença de potencial (E) devemos utilizar a equação 110. Esta equação relaciona a energia livre com a diferença de potencial da célula galvânica, assim temos:

$$\Delta G = -n \times F \times E$$

$$E = -\Delta G / n \times F = -(-212000) / 2 \times 9,649 \times 10^4 = 1,10 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}$$

$$E = + 1,10 \text{ V}$$

ΔG 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 uma eletrodo de Pt em uma solução com atividade, A, igual 1 para os íons H^+ como tendo o potencial igual a 0,00 V a 25 °C 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° .

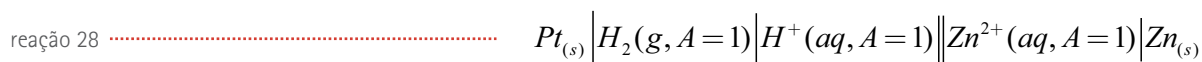
O eletrodo-padrão de hidrogênio (E.P.H.) é representado pela seguinte reação na superfície da platina:



A meia-célula pode ser escrita da seguinte maneira:



Os cientistas convencionaram que o eletrodo representado a esquerda é o eletrodo de referência e deve ser conectado ao terminal negativo do voltímetro e, por conseguinte, o eletrodo representado a 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:



O potencial observado no voltímetro é igual a -0,76 V, isto significa que os elétrons estão passando do eletrodo de Zn para o eletrodo de Pt.

A Tabela 9 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 9. Contudo, quando a concentração de uma reagente ou produto muda, o potencial da célula eletroquímica também muda. Podemos sintetizar o seguinte princípio:

Michael Faraday (1791– 867) ■
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.

“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”

Então, como podemos relacionar potencial e concentração?

Para responder a esta pergunta, precisamos recorrer a seguinte expressão matemática obtida para variação de energia livre, (para mais informações consulte um livro de Físico-Química).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \times T \times \ln Q \quad \dots\dots\dots \text{equação 112}$$

Onde Q é o quociente da reação (mais informações ler o livro de Química Analítica I, capítulo II), T é a temperatura (K), R é a constante dos gases (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹). Substituindo a equação 110 nesta, temos:

$$-(n \times F \times E) = -(n \times F \times E^\circ) + R \times T \times \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{R \times T \times \ln Q}{n \times F} \quad \dots\dots\dots \text{equação 113}$$

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 9. Potencial-padrão de redução obtido em solução ácida ([H⁺]=1,00mol·L⁻¹)

Reação	E° (V)	Força crescente dos agentes oxidantes
Oxidação ⇌ Redução		
Li ⁺ _(aq) + e ⁻ ⇌ Li _(s)	- 3,040	
Ba ²⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ Ba _(s)	- 2,906	
Al ³⁺ _(aq) + 3e ⁻ ⇌ Al _(s)	- 1,680	
Zn ²⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ Zn _(s)	- 0,762	
Fe ²⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ Fe _(s)	- 0,409	
Ni ²⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ Ni _(s)	- 0,236	
Sn ²⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ Sn _(s)	- 0,141	
2H ⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ H _{2(g)}	0,000	
Sn ⁴⁺ _(aq) + 4e ⁻ ⇌ Sn ²⁺ _(aq)	0,154	
Cu ²⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ Cu _(s)	0,339	
Ag ⁺ _(aq) + e ⁻ ⇌ Ag _(s)	0,799	
O _{2(aq)} + 4H ⁺ _(aq) + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O _(l)	1,229	
Cl _{2(g)} + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻ _(aq)	1,360	
H ₂ O _{2(aq)} + 2H ⁺ _(aq) + 2e ⁻ ⇌ 2H ₂ O _(l)	1,763	
F _{2(g)} + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻ _(aq)	2,889	

Exemplo 6.2

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 esta operando a 40°C e o potencial observado é $0,045 \text{ V}$. Dados: $R \times T / F = 0,0257 \text{ V}$; $E^\circ_{O_2} = 1,229 \text{ V}$ e $E^\circ_{Br^-} = 1,077 \text{ V}$.

RESOLUÇÃO:

Para calcular o potencial (E) devemos primeiro determinar Q (quociente reacional) e o número de elétrons, n , e substituir os valores na equação 113.

Calculando o quociente reacional:

$$\text{pH} = -\log [H^+] = 1,5$$

$$[H^+] = 0,032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$Q = 1 / \{ [H^+]^4 \times (P_{O_2}) \times [Br^-]^4 \} = 1 / [(0,032)^4 \times (1,0) \times (0,40)^4]$$

$$Q = 3,73 \times 10^7$$

O número de elétrons pode ser facilmente visualizado na reação, ou seja, na primeira meia-reação ($O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$) fornece 4 elétrons e na segunda meia-reação ($4Br^-_{(aq)} \rightleftharpoons 4e^- + 2Br_{2(l)}$) também, portanto, o n é igual a 4.

Para determinar o E° é preciso levar em consideração quem está 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 $E^\circ_{Br^-}$, assim temos:

$$E^\circ = E^\circ_{O_2} + E^\circ_{Br^-} = 1,229 - 1,077 = 0,152 \text{ V}$$

Finalmente, podemos substituir os valores obtidos na equação 113 (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° 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 $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $T(\text{K}) = 273 + 40 = 313 \text{ K}$ e $F = 9,648 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$, assim temos:

$$E^\circ = 0,045 + [8,31 \times 313 / 4 \times 96480] \times \ln (3,73 \times 10^7)$$

$$E^\circ = 0,045 + 0,118 = 0,163 \text{ V}$$

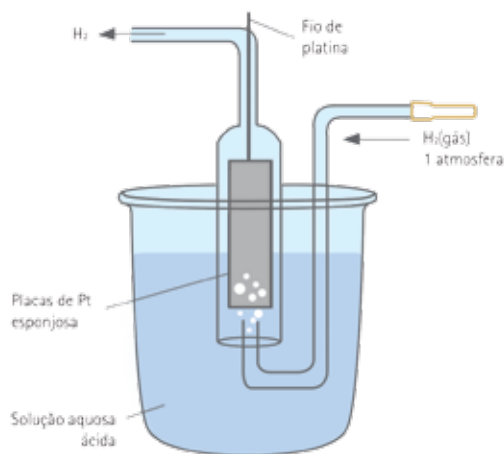
6.5 Eletrodos que operam como referência

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:

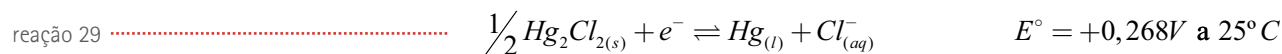
- I. Eletrodo de Hidrogênio;
- II. Eletrodo de calomelano;
- III. Eletrodo de prata-cloreto de prata;
- IV. Eletrodo combinado.

A Figura 13 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 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 a 25°C ($\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}, A = 1) \mid \text{H}^+(\text{aq}, A = 1) \parallel$). 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 várias dificuldades em sua preparação e operação. Desta forma, os pesquisadores desenvolveram outros tipos de eletrodos de referência, mais práticos e com potencial estável.

Figura 13
Representação esquemática de um
eletrodo de hidrogênio.

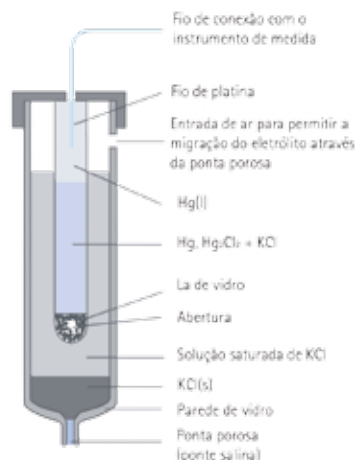


A Figura 14 representa uma imagem esquemática de um eletrodo de referência de calomelano. O eletrodo é constituído por mercúrio e calomelano (cloreto de mercúrio I) em solução de cloreto de potássio que pode ser $0,10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou uma solução saturada ($3,50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A reação química que governa o eletrodo de referência de calomelano é:

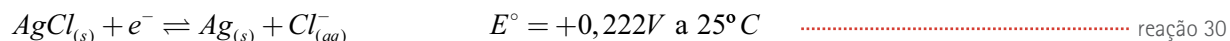


No caso em que a célula eletroquímica for saturada com KCl a 25°C o potencial passa a ser $+0,241\text{V}$ e o eletrodo fica sendo denominado eletrodo calomelano saturado, ECS. Existe uma vantagem em trabalhar com solução saturada de KCl, pois a concentração de cloreto não muda se o líquido evaporar.

Figura 14
Representação esquemática de um
eletrodo de calomelano. Adaptado de
HARRIS, 2006.



A Figura 15 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 $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl,sat.})}$ em relação E.P.H. é $+ 0,197 \text{ V}$ a 25°C .

■ Uma Ponte Salina é constituída por um tubo na forma de U preenchido com um gel contendo 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.

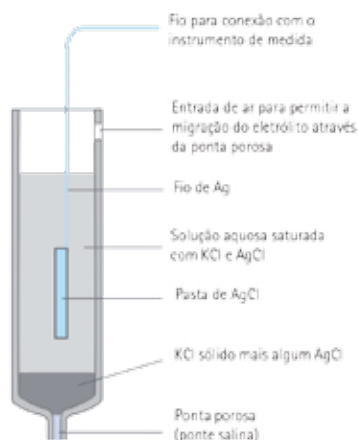


Figura 15
Representação esquemática de um eletrodo de prata-cloreto de prata.
Adaptado de HARRIS, 2006.

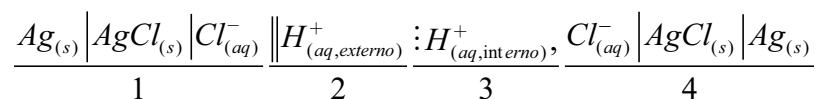


Atividade 5

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.

O eletrodo combinado mostrado na Figura 16 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) onde o potencial entre a superfície de uma membrana de vidro e a solução é diretamente proporcional ao pH do meio e assim, esse 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 eletrodo de vidro, medindo a atividade dos íons de H⁺ externo, ou seja, na solução do analito; 3 eletrodo de vidro, medindo a atividade dos íons H⁺ interno, ou seja, dentro do eletrodo de vidro e finalmente 4 eletrodo de referência interno (Ag/AgCl). O sinal pontilhado (·) representa a membrana de vidro que interage seletivamente com os íons H⁺ presente em solução.

O sistema medidor de pH ou pH-metro consiste de um potenciômetro (aparelho medidor de diferença de potencial), um eletrodo combinado e compensador de temperatura. Antes de qualquer medida com pH-metro faz-se necessário dois controles:

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;

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 promover o ajuste da inclinação.

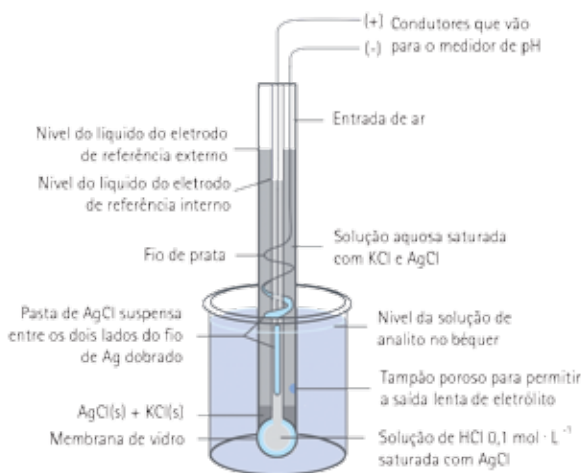


Figura 16
Representação esquemática de um eletrodo combinado. Adaptado de HARRIS, 2006.

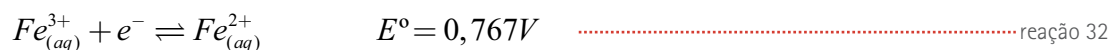
6.6 Conhecendo a titulação REDOX

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 em solução que não reagiu, portanto, temos:

equação 114
$$\Delta E = E_x - E_{ref}$$

Onde E_{ref} é o potencial do eletrodo de referência (neste caso é o ECS) e E_x representa o potencial da espécie que esta sendo estudada, ou seja, os íons ferro(II). E_x pode ser determinado usando a equação de Nernst:

equação 115
$$E_x = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - \frac{0,0257 \times \ln Q}{n}$$

Para a reação do Fe(III)/Fe(II), temos:

$$E_x = 0,767 - 0,0257 \times \ln([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]) / 1$$

Substituindo o valor do eletrodo de referência e a equação 115 na equação 114, temos

$$E = 0,767 - 0,0257 \times \ln([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]) - 0,241$$

$$E = 0,526 - 0,0257 \times \ln([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]) - 0,241$$

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.

$$E_x = 0,767 - 0,0257 \times \ln([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}])$$

$$E_x = 1,70 - 0,0257 \times \ln([Ce^{3+}]/[Ce^{4+}])$$

$$2 \times E_x = 0,767 + 1,70 - 0,0257 \times \ln([Fe^{2+}] \times [Ce^{3+}]/[Fe^{3+}] \times [Ce^{4+}])$$

Como as atividades dos íons Ferro são iguais aos dos íons cério, o logaritmo é zero, assim temos:

$$E_x = 2,467 / 2 = 1,23V$$

Substituindo esse valor na equação 114, temos:

$$E = 1,23 - 0,241 = 0,990V$$

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:

$$E = \{1,70 - 0,0257 \times \ln([Ce^{3+}]/[Ce^{4+}])\} - 0,241$$

A Figura 17 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⁻¹. 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.

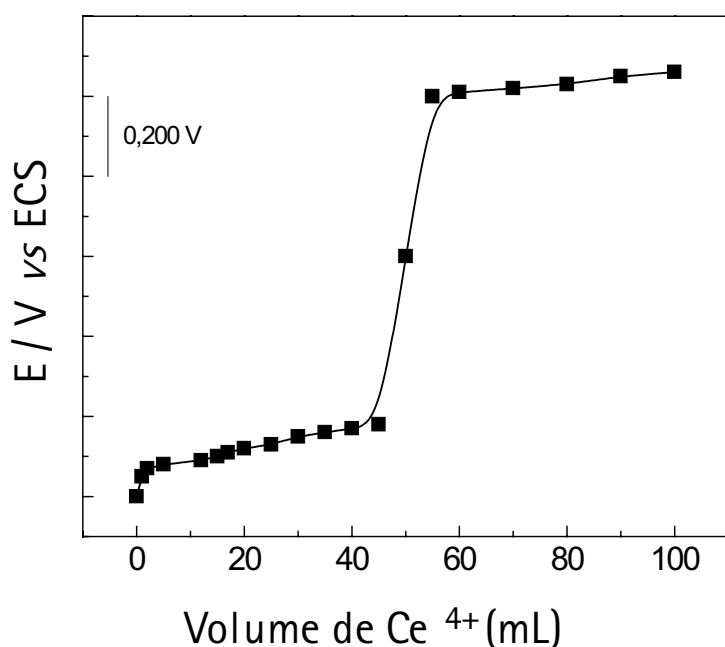
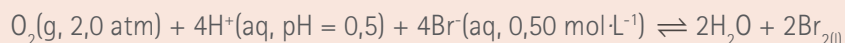


Figura 17
Curva de titulação Redox dos íons ferro(II) com íons cério(IV) em meio ácido.

6.7 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° para a reação quando a célula esta operando a 60°C e o potencial observado é $0,105 \text{ V}$. Dados: $R \times T / F = 0,0257 \text{ V}$; $E^\circ\text{O}_2 = 1,229 \text{ V}$ e $E^\circ\text{Br}^- = 1,077 \text{ V}$.

4. Defina E e E° para uma reação do tipo 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: $\text{Sb}_{(\text{s})} + 3\text{H}^+_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SbH}_{3(\text{g})}$, $E^\circ = -0,456 \text{ V}$. Se o pH da solução for $2,0$ e a pressão do SbH_3 for de $2,0 \text{ mbar}$, qual será o potencial da célula eletroquímica hipotética?
6. Faça o desenho esquemático de um eletrodo combinado de vidro e escreva as meias-reações para o eletrodo de vidro e de referência.

Referências bibliográficas

- RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1ª Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6ª edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.
- HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8ª edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.
- SAWYER, C. N.; MCCARTHY, P. L. *Chemistry for Environmental Engineering*, 3ª edição, McGraw Hill, Singapore, Philippines, 1978, 532p.
- MASTERTON, W. L.; HURLEY, C. N. *Química – Princípios e Reações*. 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, 2010, 663p.

Supernova Cassiopeia A





..... Módulo 7

Volumetria de complexação

7.1 Introduzindo o conceito de titulação por complexação

No estudo da titulação complexamétrica é importante lembrar alguns conceitos sobre formação de complexo (reação de complexação). Esse tópico já foi abordado na disciplina Química Analítica I, portanto, para uma melhor interpretação dos resultados mostrados ao longo deste capítulo é interessante reler o capítulo 7 seções 7.2 e 7.3 do livro de Química Analítica I.

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, espectrofotométricas de íons metálicos o ponto final é determinado varrendo a coloração da solução em função da concentração ou volume do titulante (o complexo é colorido). Nas titulações usando o EDTA (ácido etileno-diaminotetracético) 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 10 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, multidentado é chamado de quelação.

Tabela 10. Agentes de complexação.

Nome	Fórmula química	Aplicação
Nitrato de Mercúrio II	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Brometo, Cloreto, Cianeto
Nitrato de Prata	AgNO_3	Cianeto
Cianeto de potássio	KCN	Cobre (II), Mercúrio II, Níquel II
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$	Vários metais
8-Hidroxiquinolina	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	Zinco (II), Alumínio (III)
Ácido nitrilotriacético	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_8$	Ferro (III), Cobre (II)

A estabilidade dos ligantes é influenciada por algumas características tais como: efeito estéricos; 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:

- I. Elementos de transição do segundo e terceiro período da tabela periódica, em geral, formam complexos inertes;
- II. 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 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. Em virtude disso, 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: $\text{pK}_1 = 0,0$ (CO_2H); $\text{pK}_2 = 1,5$ (CO_2H); $\text{pK}_3 = 2,00$ (CO_2H); $\text{pK}_4 = 2,69$ (CO_2H); $\text{pK}_5 = 6,13$ (NH^+) e $\text{pK}_6 = 10,37$ (NH^+). Na prática utiliza-se o símbolo Y para representar a molécula de EDTA e para os prótons, H^+ , assim, podemos escrever o EDTA da seguinte maneira H_6Y^{2+} . A porção de EDTA na forma Y^{4-} , $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ e dada pela seguinte expressão matemática:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^+] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]}$$

..... equação 116

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{EDTA}]}$$

..... equação 117

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 ilustra os cálculos necessários numa titulação complexométrica com EDTA discutiremos a resolução do exemplo 7.1.

Exemplo 7.1

Fazendo cálculos para titulação complexométrica com EDTA.

Calcule pMg^{2+} para três regiões distintas de uma titulação de 100,00 mL de uma solução de Mg^{2+} , $0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com solução de EDTA de concentração $0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sabendo que o meio foi tamponado a $pH = 11,0$:

- a) antes do ponto de equivalência;
- b) no ponto de equivalência; e
- c) após o ponto de equivalência.

Dados: $\log K_{f_{MgY^{2-}}} = 8,79$; $\alpha_{Y^{4-}} = 0,81$ em $pH = 11,0$

RESOLUÇÃO:

Para calcular o pMg^{2+} para as três regiões distintas primeiramente devemos determinar a constante de formação condicional, K_f' , para a reação entre os íons Mg^{2+} e o EDTA ($Mg^{2+}_{(aq)} + Y^{4-}_{(aq)} \rightleftharpoons MgY^{2-}_{(aq)}$), assim:

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} \times K_f = 0,81 \times 10^{8,79} = 4,99 \times 10^8$$

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 pMg^{2+} pode ser calculado da seguinte maneira:

$$pMg^{2+} = -\log [Mg^{2+}]$$

$$[Mg^{2+}] = \text{porção restante} \times [Mg^{2+}]_{\text{original}} \times \text{Fator de diluição}$$

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:

$$100,00 \text{ mL de } Mg^{2+} \times 0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ de } Mg^{2+} / 0,040 \text{ mol L}^{-1} \text{ de EDTA} = 50,00 \text{ mL de EDTA}$$

Portanto, o ponto de equivalência é 50,00 mL.

$$[\text{Mg}^{2+}] = (50,00 - 5,00)/50,00 \times 0,020 \times 100,00/105,00$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,90 \times 0,020 \times 0,952 = 0,01714 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pMg}^{2+} = -\log [0,01714] = 1,766$$

Para construir uma curva de titulação, você pode usar o mesmo cálculo para determinar pMg^{2+} para qualquer adição de EDTA até o ponto de equivalência. No ponto de equivalência devemos assumir que todo o Mg^{2+} foi consumido para formar MgY^{2-} , ou seja, $[\text{MgY}^{2-}] = 0,020 \times 100,00/150,00 = 0,0133 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



[inicial]	0,020	-	0,0
[final]	z	z	0,0133 - z

Portanto, temos:

$$[\text{MgY}^{2-}]/[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{Y}^{4-}] = K_f' = 4,99 \times 10^8$$

$$(0,0133 - z)/z^2 = 4,99 \times 10^8$$

Resolvendo para z, temos:

$$z = 5,17 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

e portanto, 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 [] é muito pequena, assim temos:

$$[\text{MgY}^{2-}] = 0,020 \times 100,00/152,00 = 0,01316 \text{ mol L}^{-1}$$

e para o $[\text{Y}^{4-}]$:

$$[Y^{4-}] = 0,040 \times 2,00/152,00 = 0,0005263 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 5,26 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

e finalmente, temos pMg^{2+} :

$$pMg^{2+} = -\log([MgY^{2-}]/K_f \times [Y^{4-}])$$

$$pMg^{2+} = -\log(0,01316 / 4,99 \times 10^8 \times 5,26 \times 10^{-4}) = 7,30$$

$$pMg^{2+} = 7,30$$

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.

7.2 Construindo e fixando o conhecimento

1. Defina agente de complexação.
2. Um aluno de mestrado está titulando uma solução de Ca^{2+} $0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com solução EDTA $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em $\text{pH} = 10,0$. Dados: $\log K_{\text{CaY}^{2-}} = 10,65$; $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 0,30$ em $\text{pH} = 10,0$
 - a) Calcule o volume de EDTA no ponto de equivalência;
 - b) Calcule pCa^{2+} antes ponto de equivalência, no ponto de equivalência e depois do ponto de equivalência.
3. Faça a curva de titulação (pCa^{2+} versus volume de EDTA) do exercício anterior sabendo que a titulação foi feita adicionando EDTA em alíquota de $1,00 \text{ mL}$, 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 bibliográficas

<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAASmYAE/relatorio-quimica-analitica-volumetria-precipitacao-metodo-mohr-metodo-direto>, visualizado em 21/06/2011.

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1ª Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6ª edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8ª edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

Tabela periódica

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																		
1 H Hidrogênio 1.00794	2 He Hélio 4.002602											3 Li Lítio 6.941	4 Be Berílio 9.012182	5 B Boro 10.811	6 C Carbono 12.0107	7 N Nitrogênio 14.00874	8 O Oxigênio 15.9994	9 F Fluor 18.9984032	10 Ne Neônio 20.1797																
11 Na Sódio 22.989770	12 Mg Magnésio 24.3050											13 Al Alumínio 26.981538	14 Si Silício 28.0855	15 P Fósforo 30.973761	16 S Enxofre 32.066	17 Cl Cloro 35.453	18 Ar Argon 39.948																		
19 K Potássio 39.0983	20 Ca Cálcio 40.078	21 Sc Escândio 44.955910	22 Ti Titânio 47.867	23 V Vanádio 50.9415	24 Cr Cromo 51.9961	25 Mn Manganes 54.938049	26 Fe Ferro 55.8457	27 Co Cobalto 58.933200	28 Ni Níquel 58.6934	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinco 65.409	31 Ga Gálio 69.723	32 Ge Germani 72.64	33 As Arsênio 74.92160	34 Se Selênio 78.96	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Criptônio 83.798																		
37 Rb Rubídio 35.4678	38 Sr Estrôncio 87.62	39 Y Ítrio 88.90585	40 Zr Zircônio 91.224	41 Nb Níbio 92.90638	42 Mo Molibdênio 95.94	43 Tc Técnicio (98)	44 Ru Rútenio 101.07	45 Rh Ródio 102.90550	46 Pd Paládio 106.42	47 Ag Prata 107.8682	48 Cd Cádmio 112.411	49 In Índio 114.818	50 Sn Estanho 118.710	51 Sb Antimônio 121.760	52 Te Telúrio 127.80	53 I Iodo 126.90447	54 Xe Xenônio 131.293																		
55 Cs Césio 132.90545	56 Ba Bário 137.327	57 a 71										57 Ra Rádio (226)	58 Fr Frâncio (223)	59 Ra Rádio (226)	60 Ac Actínio (227)	61 Th Tório 232.0381	62 Pa Protactínio 231.03588	63 U Urânio 238.02891	64 Np Neptúnio (237)	65 Pu Plutônio (244)	66 Am Americônio (243)	67 Cm Cúrio (247)	68 Bk Berquélio (247)	69 Cf Califórnio (251)	70 Es Einsteini (252)	71 Fm Fermi (257)	72 Mendelevi Mendelévio (258)	73 No Nobelíu (259)	74 Lr Laurêncio (262)						
87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89 a 103										87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89 Ac Actínio (227)	90 Th Tório 232.0381	91 Pa Protactínio 231.03588	92 U Urânio 238.02891	93 Np Neptúnio (237)	94 Pu Plutônio (244)	95 Am Americônio (243)	96 Cm Cúrio (247)	97 Bk Berquélio (247)	98 Cf Califórnio (251)	99 Es Einsteini (252)	100 Fm Fermi (257)	101 Md Mendelévio (258)	102 No Nobelíu (259)	103 Lr Laurêncio (262)							
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
IA		IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		IIB		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA		IIA		IIIA			
Metals alcalinos		Metals alcalinos-terrosos		Metals de transição		Lantanídeos		Metals alcalinos		Actinídeos		Metals alcalinos-terrosos		Metals de transição		Lantanídeos		Metals alcalinos		Metals alcalinos-terrosos		Metals de transição		Lantanídeos		Metals alcalinos		Metals alcalinos-terrosos		Metals de transição		Lantanídeos			
C		Br		H		Tc		Sólidos		Líquidos		Gases		Sintético																					

Massas atômicas entre parênteses são aquelas do isótopo mais estável ou comum.

Nota: Os números de subgrupo 1-18 foram adotados em 1984 pela International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Os nomes dos elementos 112-118 são os equivalentes latinos desses números.

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira

Possui curso técnico em Química Industrial pelo Centro Federal de Educação Tecnológica (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) e pós-doutorado pela Universidade Federal do ABC (2009-2010). Atualmente, trabalha como Professor Adjunto 1 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: ensaios antioxidantes, eletrodo de diamante dopado com boro, eletroquímica de interface, biodiesel e biossensores.

Prof. Dr. Josimar Ribeiro

Possui graduação em Química (Bacharelado e Licenciatura) pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCL-RP / USP) (1999), mestrado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCL-RP / USP (2002) e doutorado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCL-RP / USP (2006). Realizou o primeiro pós-doutorado na Université de Poitiers - França (2007) trabalhando com catalisadores para célula a combustível. Tendo realizado o segundo pós-doutorado na Universidade de São Paulo no Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP (2008). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química, subárea Eletroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: Tratamento de efluentes, ADEs, óxidos de metais de transição, difração de raios X e desenvolvimento de eletrocatalisadores para célula a combustível (Pt-Sn-Ir-Ru-Mo-W). Atualmente trabalha como professor adjunto II no Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo (CCE-UFES).



UFES

www.neaad.ufes.br

(27) 4009 2208

