

O Efeito da Concentração nas Curvas de Titulação

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

O Efeito da Extensão da Reação nas Curvas de Titulação

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

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

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

13F-2 Curvas de Titulação para Misturas de Ânions

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

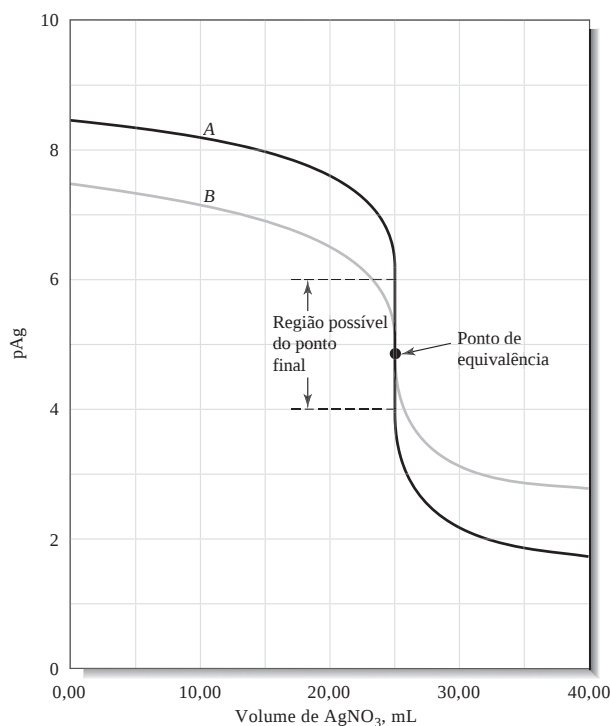


Figura 13-4 Curva de titulação para A, 50,00 mL de NaCl $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, e B, 50,00 mL de NaCl $0,00500 \text{ mol L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$.

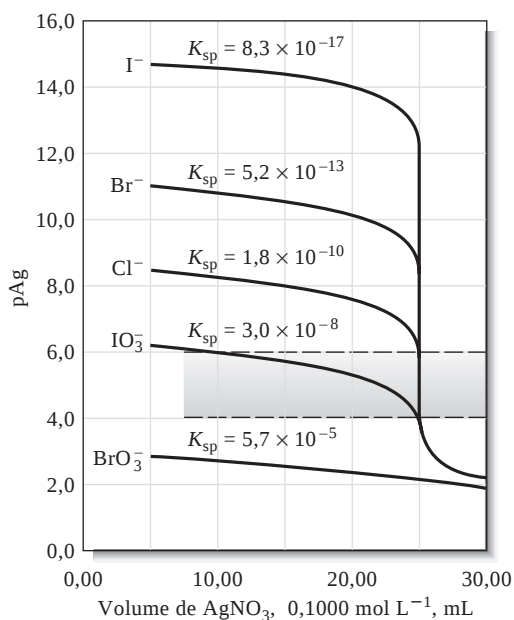


Figura 13-5 O efeito da extensão da reação nas curvas de titulação de precipitação. Para cada curva, 50,00 mL de uma solução 0,0500 mol L⁻¹ de um ânion foram titulados com o AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹. Observe que os valores menores de K_{ps} fornecem variações muito mais acentuadas no ponto final.

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

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

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

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

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

Substituindo-se na equação anterior produz

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

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

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

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

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

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

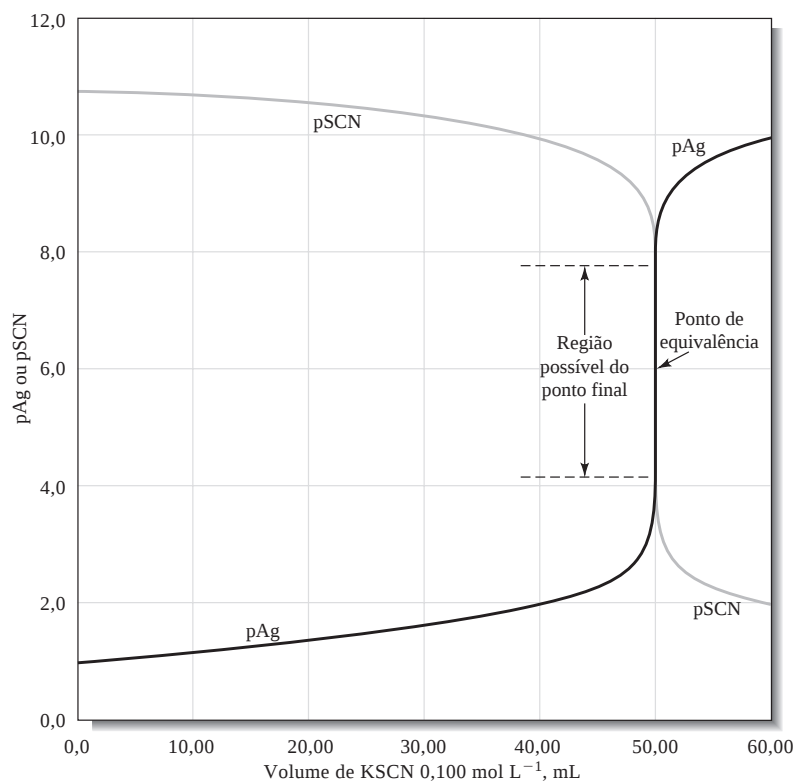


Figura 13-3 Curva de titulação para a titulação de 50,00 mL de AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com KSCN $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

13F TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

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

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

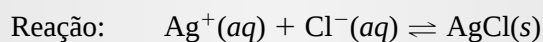
métodos titulométricos com base no nitrato de prata são às vezes chamados **métodos argentométricos**. Neste livro-texto, limitamos nossa discussão da titulometria de precipitação aos métodos argentométricos.

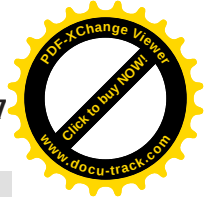
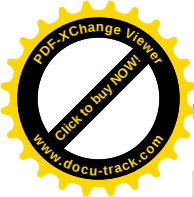
13F-1 Curvas de Titulação de Precipitação Envolvendo os Íons Prata

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

EXEMPLO 13-10

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



**(1) Dados dos Pontos de Pré-equivalência**

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

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

Mas

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

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

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

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

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

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

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

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

(2) pAg no Ponto de Equivalência

Aqui,

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

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

(3) Dados dos Pontos de Pós-equivalência

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

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

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

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

TABELA 13-2**Alterações em pAg na Titulação do Cl^- com AgNO_3 Padrão**

Volume de AgNO_3	pAg	
	50,00 mL de NaCl 0,0500 mol L^{-1} com AgNO_3 0,1000 mol L^{-1}	50,00 mL de NaCl 0,00500 mol L^{-1} com AgNO_3 0,01000 mol L^{-1}
10,00	8,14	7,14
20,00	7,59	6,59
24,00	6,87	5,87
25,00	4,87	4,87
26,00	2,88	3,88
30,00	2,20	3,20
40,00	1,78	2,78