

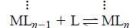
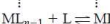
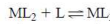
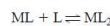
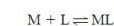
Volumetria de Complexação

Fundamentals of Analytical Chemistry 7th Ed
Skoog, West, Holler, Capítulo 14

Química Analítica Quantitativa Elementar 3ª Ed. N. Bacan, J.C. de
Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone. Cap. 6

1

Equilíbrios de complexação



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

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

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

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 K_2$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3 \quad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1 K_2 K_3$$

$$\vdots$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 K_2 \dots K_n$$

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

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

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

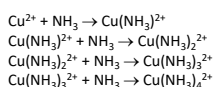
$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

2

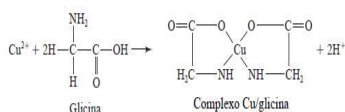
Volumetria de Complexação

Quais são os melhores titulantes? Ligantes monodentados, bidentados ou polidentados?

NH_3
Ligante monodentado



Estequiometria 4:1



Quelante ou ligante
bidentado

Quelato

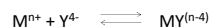
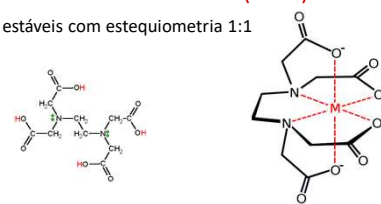
Estequiometria 2:1

3

Volumetria de Complexação

Ácido Etileno diaminotetracético (EDTA)

Complexos estáveis com estequiometria 1:1

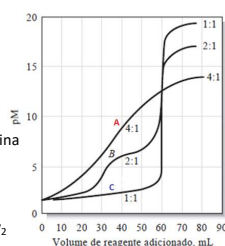


$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

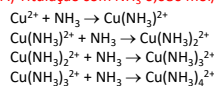
4

Volumetria de Complexação

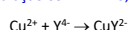
Titulação de 60,0 mL de Cu^{2+} 0,020 mol/L com diferentes ligantes



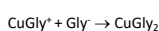
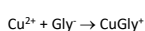
(A) Titulação com NH_3 0,080 mol/L



(C) Titulação com EDTA 0,020 mol/L



(B) Titulação com Glicina
0,040 mol/L



5

Volumetria de Complexação

Tabela 6.2 — Constante de Formação para Complexos de EDTA

Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	2×10^7	7,30	Cu^{2+}	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \times 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \times 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \times 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{3+}	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	1×10^{25}	25,10
Co^{2+}	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V^{5+}	8×10^{25}	25,90
Ni^{2+}	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	2×10^{23}	23,20

Extraído de: G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, N.Y., Interscience Publishers, Inc., 1957, p.8; (T = 20°C e força iônica 0,1).



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

6

Volumetria de Complexação

Diagrama mostrando as estruturas químicas das formas protonadas do EDTA em função do aumento de pH:

- H_4Y
- H_3Y^-
- H_2Y^{2-}
- HY^{3-}
- Y^{4-}

Gráfico de distribuição das formas de EDTA em função do pH:

Equação para a concentração total de EDTA:

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

Constantes de distribuição:

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_T} \quad \alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T} \quad \alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_T}$$

$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_T} \quad \alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

7

Volumetria de Complexação

Constantes de formação (ou estabilidade) condicionais

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)} + 2H^+$$

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)}$$

Constantes de formação:

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad \alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]\alpha_4 C_T}$$

Constante condicional:

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

Equação para α_4 :

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1 K_2[H^+]^2 + K_1 K_2 K_3[H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

K_1, K_2, K_3 e K_4 são as constantes de ionização ácidas do EDTA

8

Volumetria de Complexação

Valores de α_4 para o EDTA

pH	α_4	$-\log \alpha_4$
2,00	$3,7 \times 10^{-14}$	13,44
2,50	$1,4 \times 10^{-12}$	11,86
3,00	$2,5 \times 10^{-11}$	10,60
4,00	$3,3 \times 10^{-9}$	8,48
5,00	$3,5 \times 10^{-7}$	6,45
6,00	$2,2 \times 10^{-5}$	4,66
7,00	$4,8 \times 10^{-4}$	3,33
8,00	$5,1 \times 10^{-3}$	2,29
9,00	$5,1 \times 10^{-2}$	1,29
10,00	0,35	0,46
11,00	0,85	0,07
12,00	0,98	0,00

9

Volumetria de Complexação

Calcule $[Ni^{2+}]$ em equilíbrio com $[NiY^{2-}]$ 0,0150 mol/L em pH 3,0 e 8,0

Equação de equilíbrio:

$$Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-}$$

Constante de formação:

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

Equação de conservação de massa:

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

A dissociação do complexo é a única fonte de Ni^{2+} e de EDTA livres. Assim:

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

Constante condicional:

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

Em pH 3, $\alpha_4 = 2,5 \times 10^{-11}$

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

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{1,43 \times 10^{-16}} = 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Em pH 8, $\alpha_4 = 5,1 \times 10^{-3}$

$$K_{NiY} = 5,4 \times 10^{-3} \times 4,2 \times 10^{18} = 2,27 \times 10^{16}$$

$$[Ni^{2+}] = 8,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

10

Volumetria de Complexação

Calcular a concentração de Ni^{2+} em uma solução que foi preparada pela mistura de 50,0 mL de Ni^{2+} 0,0300 mol L⁻¹ com 50,0 mL de EDTA 0,0500 mol L⁻¹. A mistura foi tamponada a pH 3,0.

Concentrações iniciais:

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

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

Assume-se: $[Ni^{2+}] \ll [NiY^{2-}]$

Equação de conservação de massa:

$$[NiY^{2-}] = 0,0150 - [Ni^{2+}] \approx 0,0150 \text{ mol L}^{-1} \quad C_T = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$$

Constante condicional:

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

Concentração de Ni^{2+} :

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

11

Volumetria de Complexação

Curvas de titulação

Calcular o pCa de 50,0 mL de uma solução de Ca^{2+} 0,0100 mol/L após a adição de 0, 20, 50 e 51 mL de EDTA 0,0100 mol/L. A titulação é feita em meio tamponado pH 10,0.

Calculo da constante de estabilidade condicional

$$K'_{CaY^{2-}} = K_{abs} \alpha_4 = 5,0 \times 10^{10} \cdot 0,35 = 1,8 \times 10^{10}$$

$V_{EDTA} = 0,0 \text{ mL}$, todo Ca^{2+} está livre em solução, portanto $[Ca^{2+}] = 0,010 \text{ mol/L}$

$$pCa = -\log[Ca^{2+}] = 2,0$$

$V_{EDTA} = 20,0 \text{ mL}$ Como a estequiometria é 1:1

Diagrama de titulação:

Concentração de Ca^{2+} :

$$[Ca^{2+}] = \frac{0,0100 \text{ mol/L} \times 50,0 \text{ mL} - 0,0100 \text{ mol/L} \times 20,0 \text{ mL}}{70,0 \text{ mL}} = 4,28 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pCa = -\log[Ca^{2+}] = 2,37$$

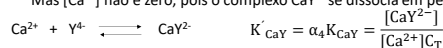
12

Volumetria de Complexação

$$V_{\text{EDTA}} = 50,0 \text{ mL} \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,01 - 50,0 \times 0,01}{100,0} = 0 \text{ !!!!!}$$

Esse é o ponto estequiométrico – não há excesso, nem de Ca^{2+} , nem de EDTA

Mas $[\text{Ca}^{2+}]$ não é zero, pois o complexo CaY^{2-} se dissocia em pequena extensão



C_T é a concentração total de EDTA que se dissocia do complexo e se redistribui em diferentes espécies em função do pH

Mas pode-se afirmar que no ponto estequiométrico $[\text{Ca}^{2+}] = C_T$

Como o complexo é estável, uma fração muito pequena está dissociada.

Então, $[\text{CaY}^{2-}] \ggggg [\text{Ca}^{2+}]$. Logo, $[\text{CaY}^{2-}] \sim (50 \times 0,01/100) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]^2} \quad [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K'_{\text{CaY}}}} = \sqrt{\frac{5,0 \times 10^{-3}}{1,8 \times 10^{10}}} = 5,3 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{2+}] = 6,28$$

13

Volumetria de Complexação

$V_{\text{EDTA}} = 51,0 \text{ mL}$ Após o pto estequiométrico teremos excesso de EDTA

$$C_T = \frac{n \text{ total de EDTA adicionado} - n \text{ total de EDTA que complexou Ca}}{101,0} = \frac{51,0 \times 0,01 - 50,0 \times 0,01}{101,0} = 9,90 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = (50,0 \times 0,010)/101 = 4,95 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K'_{\text{Ca}} = 1,8 \times 10^{10} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{4,95 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}][9,90 \times 10^{-5}]}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,78 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{2+}] = 8,56$$

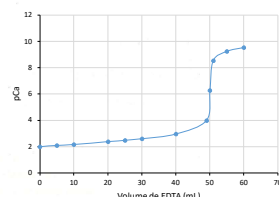
14

Volumetria de Complexação

Curvas de titulação

Titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} 0,0100 mol L⁻¹ com EDTA 0,0100 mol L⁻¹ em pH 10

mL EDTA	$[\text{Ca}^{2+}]$	pCa
0	0,0100	2,00
5,00	0,0081	2,09
10,00	0,0067	2,17
20,00	0,0043	2,37
25,00	0,0033	2,48
30,00	0,0025	2,60
40,00	0,0011	2,96
49,00	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
50,00	$5,2 \times 10^{-7}$	6,28
51,00	$2,7 \times 10^{-9}$	8,56
55,00	$5,5 \times 10^{-10}$	9,25
60,00	$2,8 \times 10^{-10}$	9,55



15

Volumetria de Complexação

Efeito do pH nas curvas de titulação

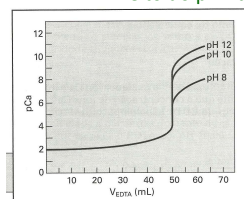


Figura 6.3 – Titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} 0,0100 mol L⁻¹ com EDTA 0,0100 mol L⁻¹.

Se diminui o pH, aumenta a competição com prótons e diminui a constante de formação condicional

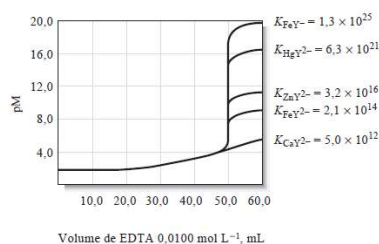
Em meio mais ácido a $[\text{Ca}^{2+}]$ aumenta no ponto estequiométrico e daí para maiores volumes de EDTA.

Com isso o pCa diminui, assim como o salto da titulação, dificultando a visualização do ponto final

16

Volumetria de Complexação

Curvas de titulação de 50,0 mL de soluções de íons metálicos de concentração 0,0100 mol/L com EDTA 0,0100 mol/L em pH 6,0



17

Volumetria de Complexação

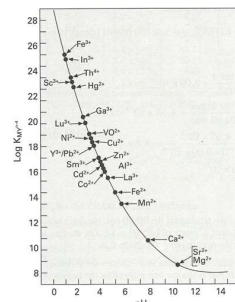


Figura 6.4 – Valor de pH mínimo necessário para a titulação de vários íons metálicos com EDTA, segundo C. N. Reilly e R. W. Schmid - Anal. Chem., 30, 947 (1958).

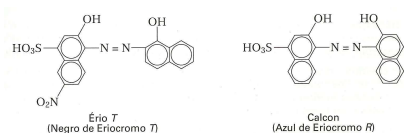
A estabilidade de alguns complexos com EDTA é tão alta que a titulação pode ser feita em meio ácido

Por exemplo, íons como Fe^{3+} , Th^{4+} , ou Hg^{2+} podem ser titulados em pH 2,0 sem interferência de Ca^{2+} e Mg^{2+} que são componentes majoritários em amostras ambientais

18

Volumetria de Complexação

Curvas de Titulação – Indicadores metalocrômicos

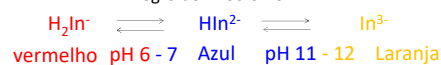


Equilíbrios para o Ério T

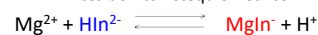


Volumetria de Complexação

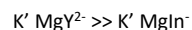
Negro de Eriocromo T



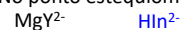
Antes do Pto Estequiométrico:



Ao longo da curva:



No ponto estequiométrico



19

20

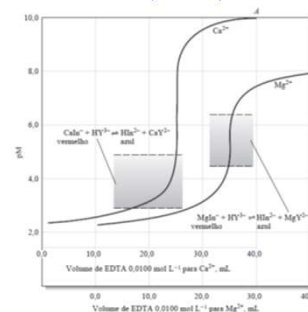
Volumetria de Complexação



21

Volumetria de Complexação

Efeito da constante de estabilidade do complexo Metal-Indicador na visualização do ponto final

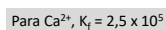
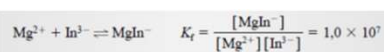
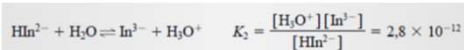


22

Volumetria de Complexação

Exercício :

Determinar a faixa de transição (pMg ou pCa) do indicador Negro de Eriocromo T em titulações de Mg^{2+} e Ca^{2+} em pH 10,0 sabendo-se que os seguintes equilíbrios estão envolvidos:



23

24



25

Volumetria de Complexação

Resumo

As vantagens de se usar titulantes que formem complexos de estequiometria 1:1 na volumetria de complexação

Características do EDTA como o agente complexante mais utilizado em volumetria de complexação

A influência do pH na constante de equilíbrio. O papel fundamental da constante de formação condicional no formato das curvas de titulação

Simulação das curvas de titulação

Os indicadores metalocromicos

26