

Volumetria de Complexação

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

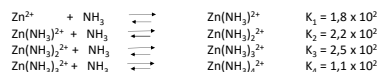
Química Analítica Quantitativa Elementar 3ª Ed. N. Baccan,
J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone. Cap. 6

1

Volumetria de complexação

Efeito do Tampão nas Curvas de Titulação

Exemplo: Na titulação de Zn^{2+} com EDTA se usa tampão NH_4OH/NH_4Cl pH 10 para evitar a precipitação de $Zn(OH)_2$



$$C_{Zn,t} = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$$

$$C_{Zn,t} = [Zn^{2+}](1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2 + K_1K_2K_3[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[NH_3]^4)$$

$$\alpha_{Zn} = \frac{1}{1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2 + K_1K_2K_3[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[NH_3]^4}$$

$$\alpha_{Zn} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn,t}} \quad [Zn^{2+}] = \alpha_{Zn} C_{Zn,t}$$

2

Volumetria de complexação Efeito do Tampão



$$K_{abs} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} \quad K_{abs} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn,t}\alpha_{Zn}C_T\alpha_4}$$

$$K_{abs}\alpha_4\alpha_{Zn} = K' = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn,t}C_T}$$

3

Volumetria de complexação Efeito do Tampão

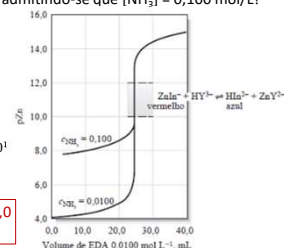
Qual é o valor da constante de estabilidade condicional do complexo de Zn^{2+} com EDTA em tampão amônia/cloreto de amônio pH 9,0 admitindo-se que $[NH_3] = 0,100$ mol/L?

$$\alpha_{Zn} = \frac{1}{1 + 18,0 + 396 + 9900 + 109000} = 8,3 \times 10^{-6}$$

$$K'_{ZnY^{2-}} = K_{abs}\alpha_4\alpha_{Zn}$$

$$K'_{ZnY^{2-}} = (3,2 \times 10^{16}) \times 0,051 \times (8,3 \times 10^{-6}) = 1,4 \times 10^1$$

Influência de C_{NH_3} na curva de titulação de 50,0 mL de Zn^{2+} 0,0050 mol/L em pH 9,0



4

Volumetria de complexação Técnicas de Titulação com EDTA

Titulação Direta

Titulação de Retorno

Titulação Por Deslocamento

Titulação Indireta

Mascaramento

5

Volumetria de complexação Técnicas de Titulação com EDTA

Titulação Direta:

O metal é titulado diretamente com EDTA.

Eventualmente adiciona-se um complexante para evitar a precipitação do hidróxido metálico

Ex: Pb^{2+} em meio amoniacal precipita com $Pb(OH)_2$

Na presença de tartarato (tar) forma-se o complexo $Pb(tar)_2^{2-}$

$$K_{est} Pb(tar)_2^{2-} < K_{est} PbY^{2-} \text{ de modo a não impedir a titulação}$$

6

Volumetria de complexação

Técnicas de Titulação com EDTA

Titulação de Retorno:

Excesso conhecido de EDTA é adicionado na solução da amostra para complexar o analito
O excesso de EDTA é titulado com a solução padrão de outro metal (Mg^{2+} , por exemplo)

Usada Quando?

- O analito precipita na ausência do EDTA
- A reação com EDTA é lenta demais para a escala de tempo de uma titulação
 - O EDTA bloqueia o indicador

Condição: O íon metálico titulante não pode deslocar o analito de seu complexo com o EDTA

Exemplo:

- Al^{3+} precipita como $Al(OH)_3$ na ausência de EDTA
- Trata-se a amostra com EDTA e ajusta-se o pH a 7 – 8 com acetato
- Titula-se o excesso de EDTA com solução padrão de Zn^{2+} usando calmagita como indicador

7

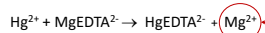
Volumetria de complexação

Técnicas de Titulação com EDTA

Titulação por Deslocamento

Para íons metálicos para os quais não se tem indicadores adequados

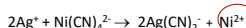
Exemplo 1: Determinação de Hg^{2+} pode ser feita tratando-se a amostra com excesso conhecido de $MgEDTA^{2-}$:



Titula-se o Mg^{2+} com solução padrão de EDTA usando negro de eriocromo T como indicador

Condição: $K_{est} Mg(EDTA)^{2-} < K_{est} Hg(EDTA)^{2-}$

Exemplo 2: Determinação de Ag^+



Titula-se o Ni^{2+} com solução padrão de EDTA

Condição: $K_{est} Ni(CN)_4^{2-} < K_{est} Ag(CN)_2^-$

8

Volumetria de complexação

Técnicas de Titulação com EDTA

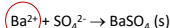
Titulação Indireta

Determinação de ânions

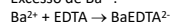
Precipita-se o ânion com Ba^{2+} em excesso e titula-se o excesso com EDTA usando negro de eriocromo T como indicador

Se aplica a: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-}

Exemplo: Determinação de sulfato na água do mar



Excesso de Ba^{2+} :



9

Volumetria de complexação

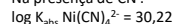
Técnicas de Titulação com EDTA

Efeito de agentes mascarantes

Como determinar Ni^{2+} e Pb^{2+} , presentes em uma mistura, com EDTA?



Na presença de CN^- :



Pb^{2+} não forma complexos com CN^-

Titulam-se duas alíquotas da amostra, uma na presença de CN^- e outra na ausência.

Na ausência de CN^- titulam-se Ni^{2+} e Pb^{2+}

Na presença de CN^- titula-se apenas o Pb^{2+}

Cianeto é um conhecido agente mascarante

EDTA não desloca o CN^- do complexo $Cd(CN)_4^{2-}$

10

Volumetria de complexação

Resolução de Problemas

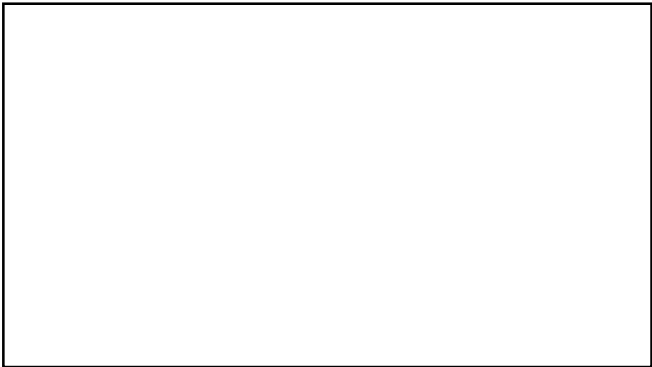
Determinação de sulfato na água do mar:

Etapla 1: Determinação da concentração total de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} Esses íons estão presentes na água do mar e interferem na determinação do sulfato por titulação complexométrica. O procedimento a seguir é o mesmo para determinação de dureza de águas naturais. Adicione 25,00 mL da amostra (usando sua pipeta aferida) a um erlenmeyer. Em seguida adicione 5 mL de solução tampão NH_4Cl/NH_4OH (pH = 10) e realize a titulação com a solução padrão de EDTA, empregando Eriocromo T como indicador. **Volume de EDTA 0,0500 mol/L = 31,6 mL.**

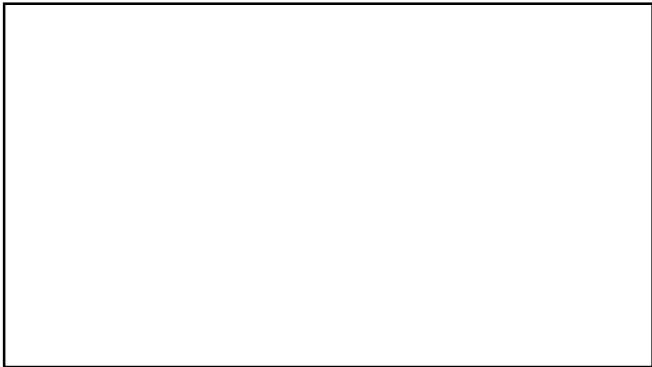
Etapla 2: Determinação do SO_4^{2-} Adicione uma alíquota de 25,00 mL de água do mar a um erlenmeyer, algumas gotas de HCl até o meio ficar ácido e 25,00 mL de solução de $BaCl_2$ 0,04000 mol L^{-1} (os volumes de água do mar e $BaCl_2$ precisam ser conhecidos com exatidão e precisão, portanto use sua pipeta aferida). Tampe o erlenmeyer com vidro de relógio e aqueça até que se inicie a ebulição. Ajuste o pH do meio com 10 mL de tampão NH_4Cl/NH_4OH (pH = 10) e titule o excesso de íons Ba^{2+} (mais o Ca^{2+} e Mg^{2+}) com a solução padronizada de EDTA empregando Eriocromo T como indicador. **Volume de EDTA 0,0500 mol/L = 37,6 mL.**

11

12



13



14