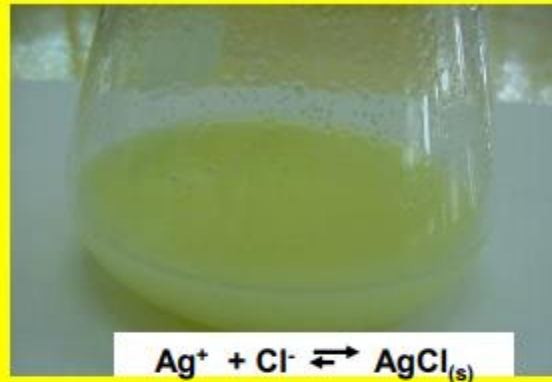
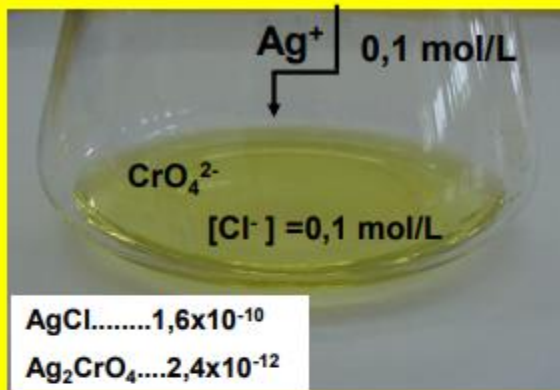


# **Titulações envolvendo reações de complexação**

**QFL 1212 – Química Analítica II - 2023**

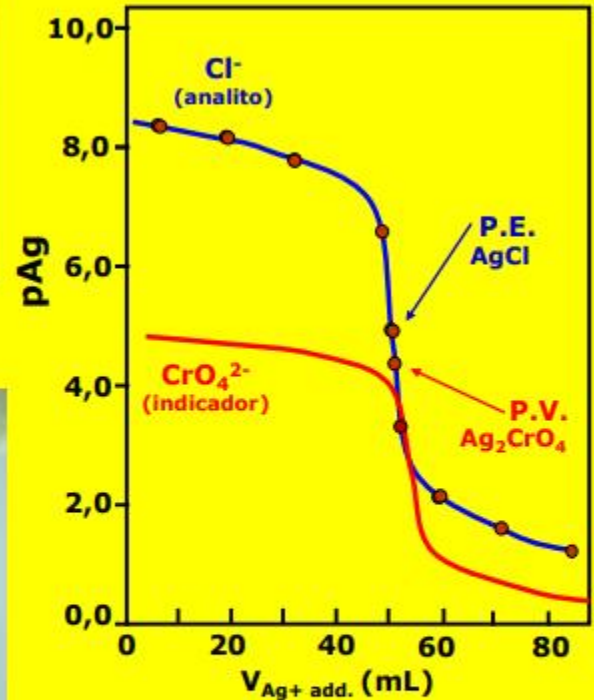
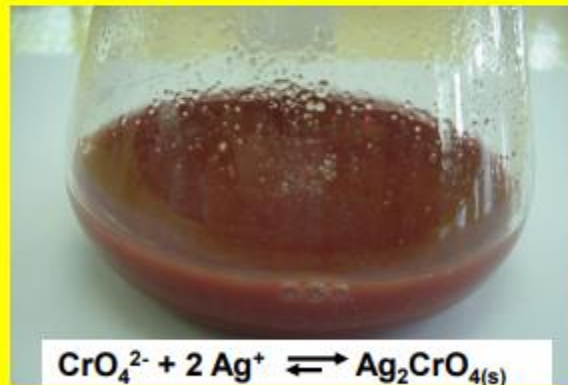
# Método de MOHR



**Solubilidade  $\rightleftharpoons$  Precipitação**



Qual a  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  em 100 mL que permite indicar o final da pptação do  $\text{AgCl}$ ?

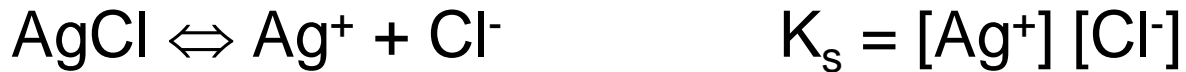


Curvas de titulação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  com solução de  $\text{Ag}^+$

**Determinação quantitativa de  $\text{Cl}^-$  com  $\text{Ag}^+$  utilizando  $\text{CrO}_4^{2-}$  como indicador**

# Diferença entre precipitação e complexação

**Precipitação: Constante de solubilidade, valores baixos**



**Complexação: Constante de estabilidade, valores altos**

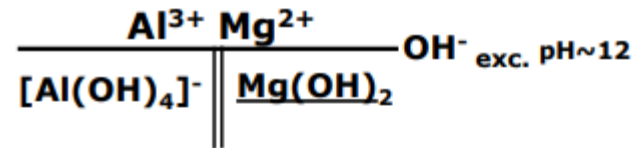
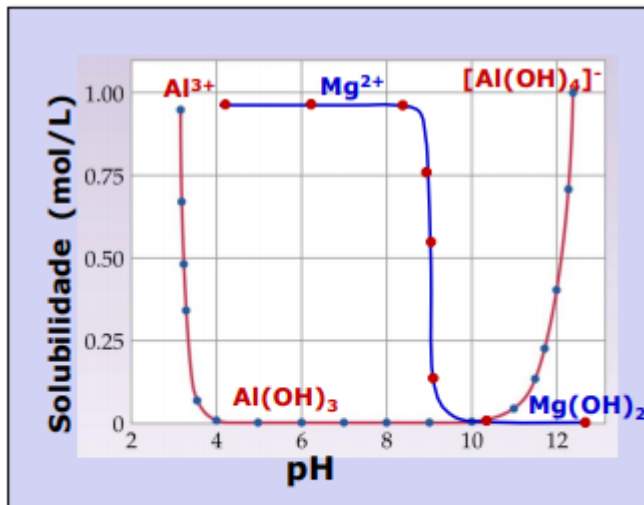
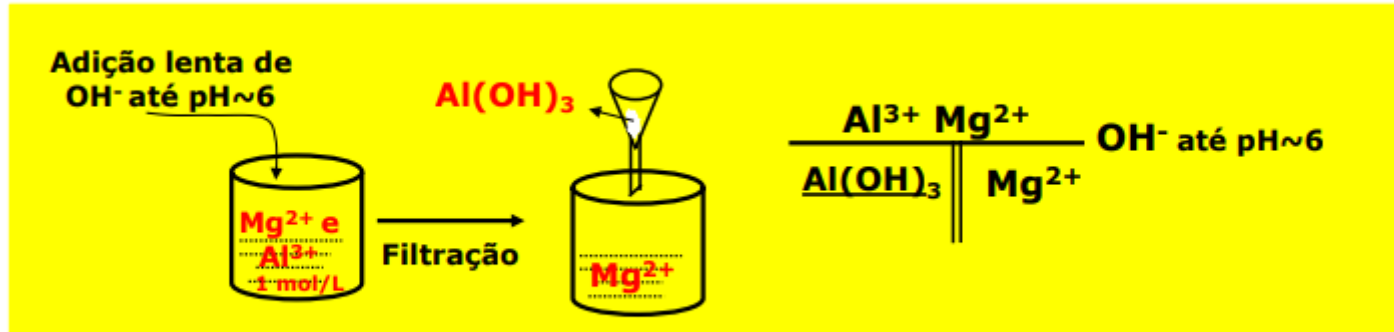


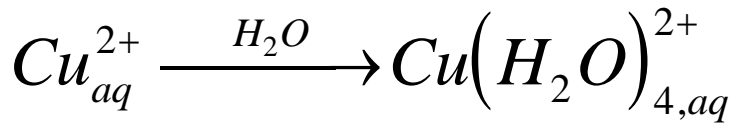
Vídeo:

<http://youtube.com/watch?v=deNWxchzDRg>

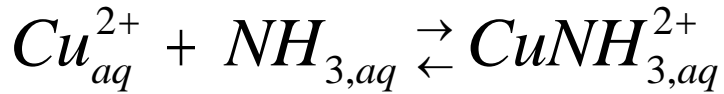
# Precipitação e Complexação

Como separar  $\text{Al}^{3+}$  do  $\text{Mg}^{2+}$  por Precipitação Fracionada?

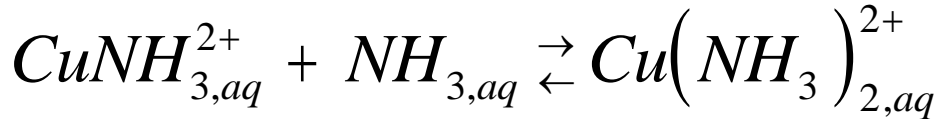




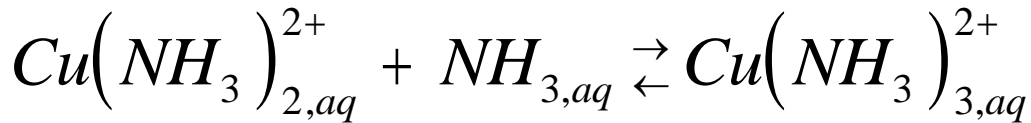
**Constante de estabilidade  
ou Formação do complexo**



$K_{f1}$



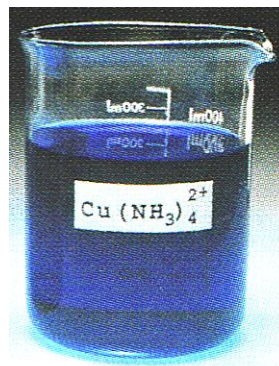
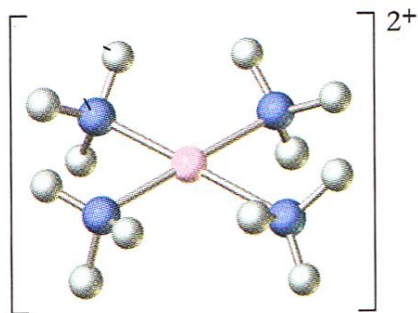
$K_{f2}$



$K_{f3}$



$K_{f4}$



## Ligante tem origem na palavra Latina “ligar”

“Ligante é uma espécie química com um par de elétrons que podem ser doados a um íon metálico, formando uma ligação covalente”

Átomos que podem atuar como ligantes:

C, N, O, S, F, Cl, Br, I

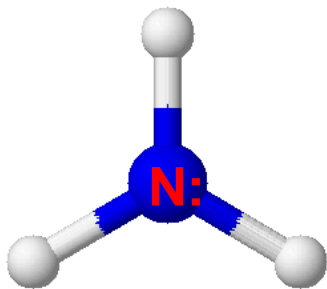
Moléculas que atuam como ligantes:

:NH<sub>3</sub>; :OH<sub>2</sub>

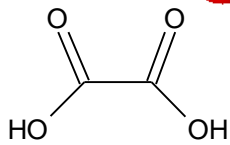
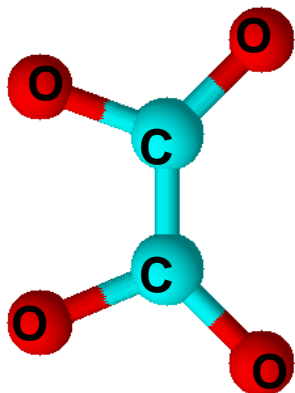
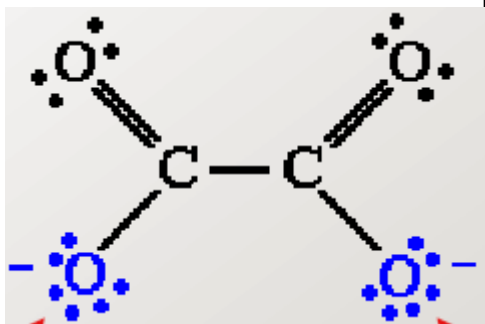
Ions que atuam como ligantes:

Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>,

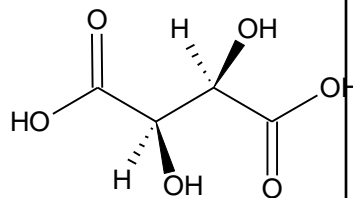
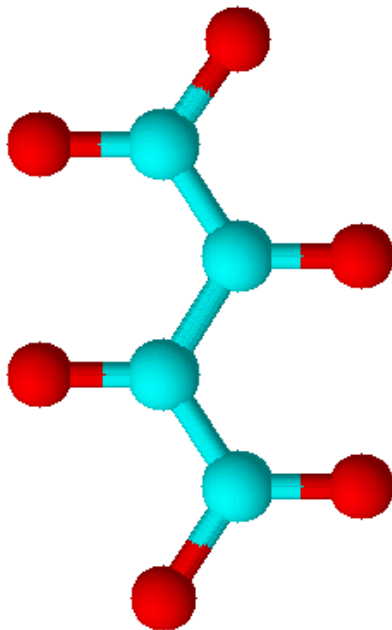
# Tipos de ligantes



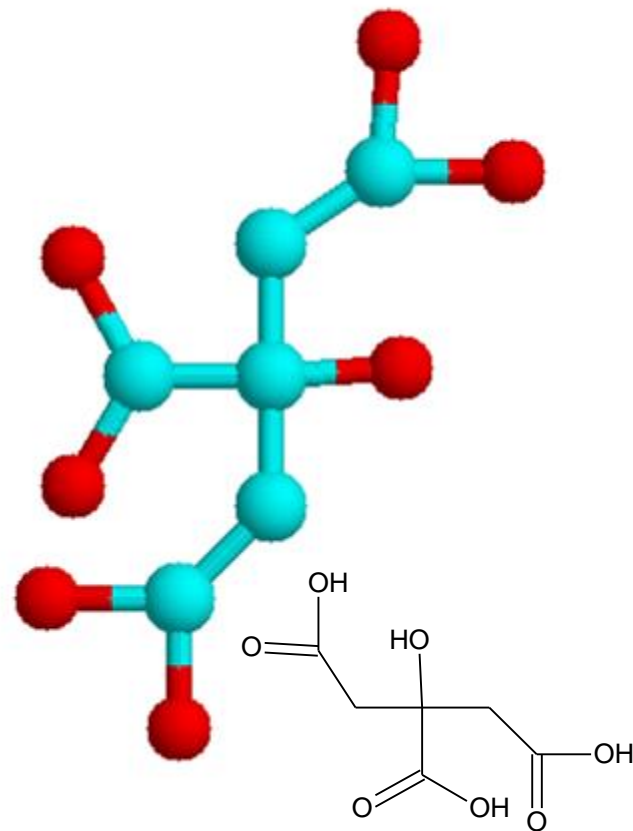
amônia



oxalato

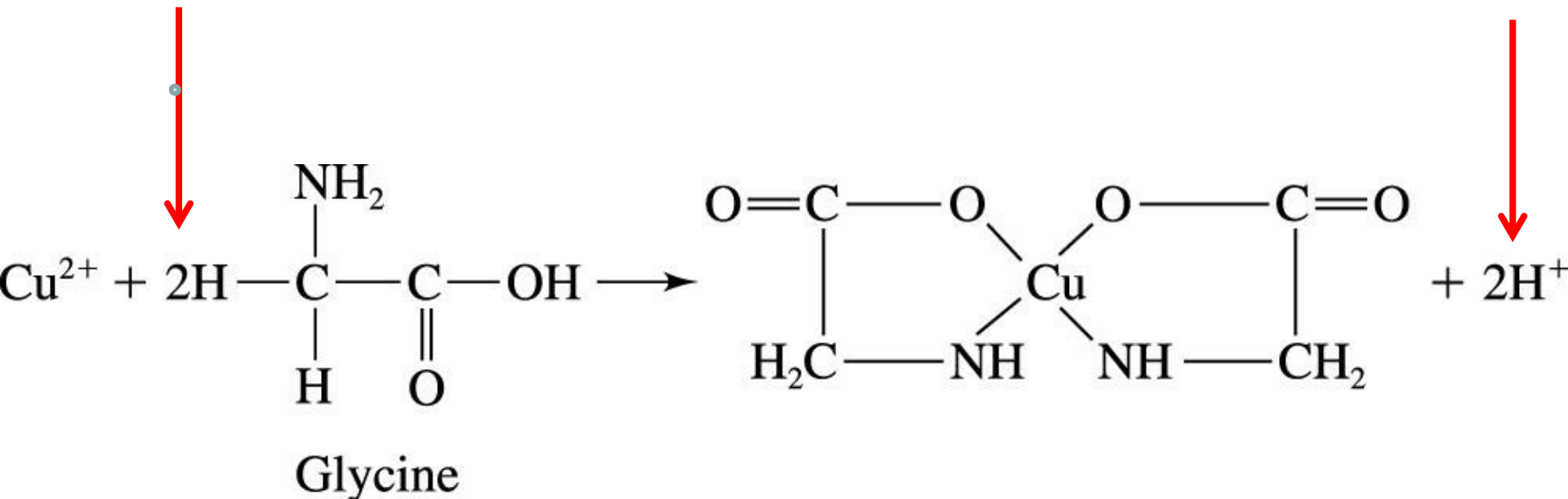


tartarato



citrato

# Reações de complexação



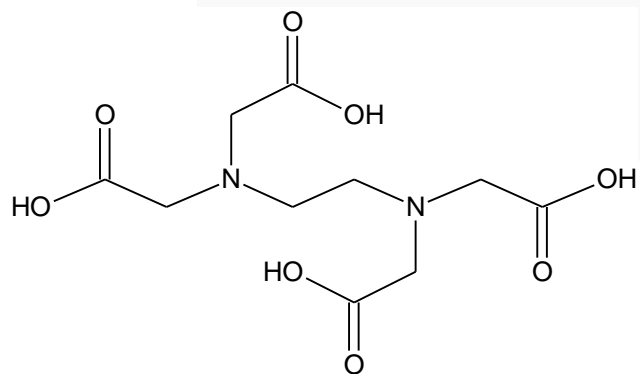
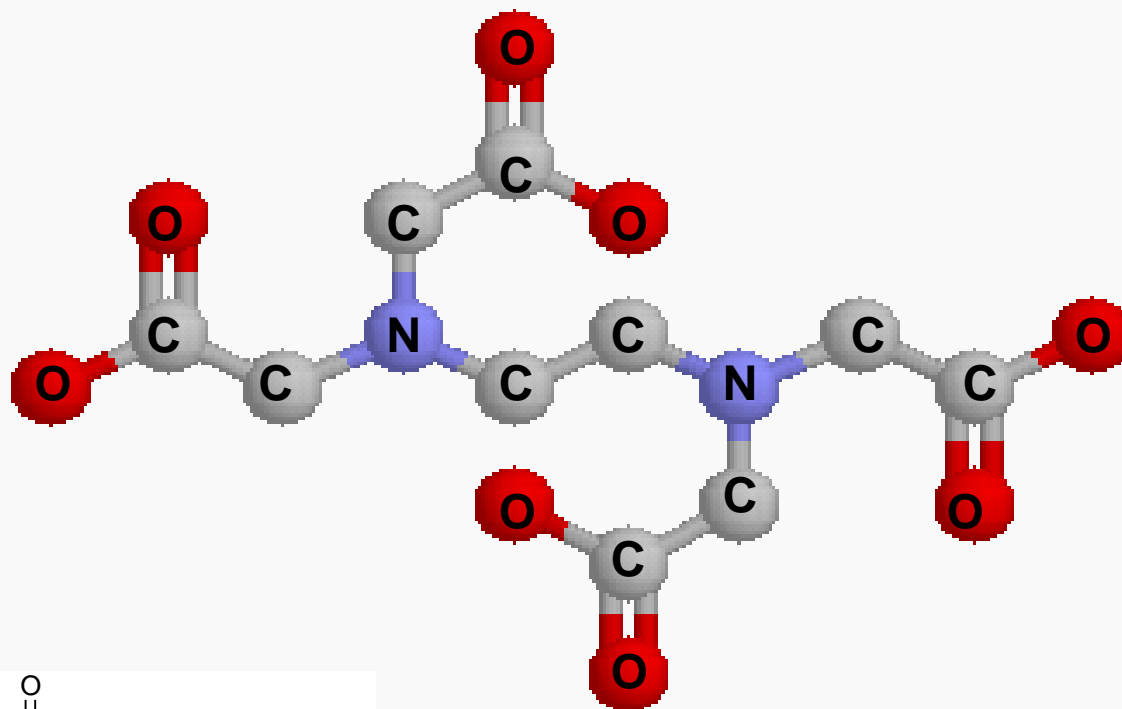


# Constantes de Estabilidade (ou Formação)

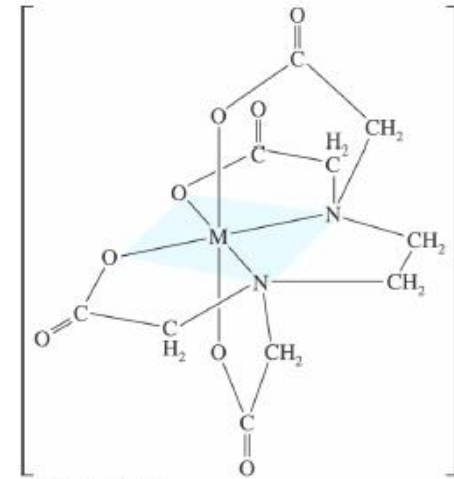
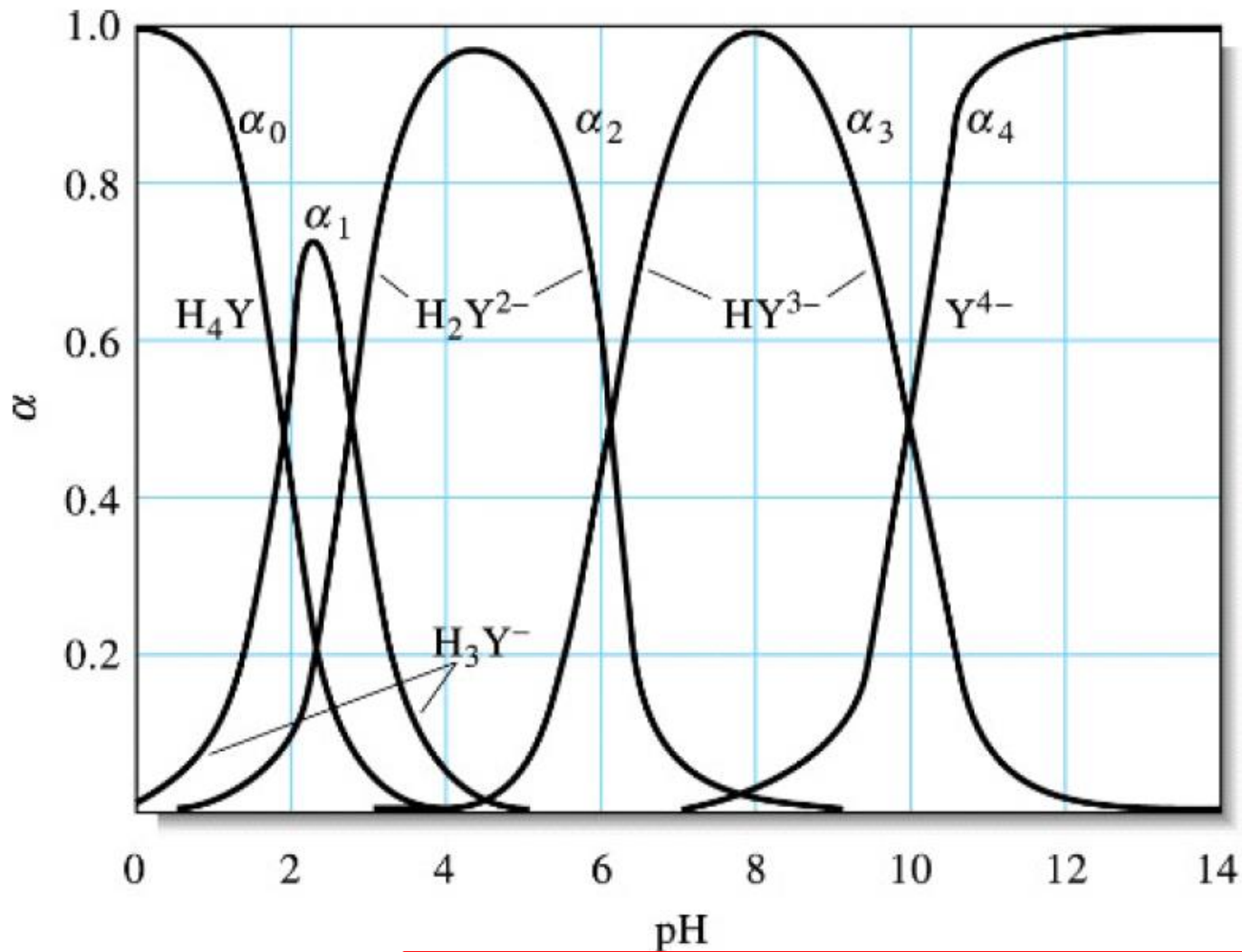
- Uma **reação de complexação** é definida como aquela em que se forma um **complexo** a partir de um **íon metálico** e um **ligante**
- $\text{Ag}^+_{(aq)} + 2 \text{NH}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)}$
- A constante de equilíbrio é denominada constante de estabilidade ou de formação

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

# Ácido Etileno Tetraaminacético (EDTA)



# CURVA DE DISTRIBUIÇÃO PARA O EDTA

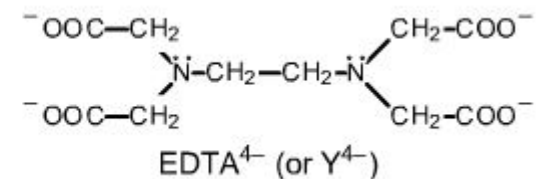


Complexo metal EDTA

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

EDTA is a hexaprotic system with the following  $pK_a$  values:

$pK_{a1} = 0.00$	$pK_{a4} = 2.69$
$pK_{a2} = 1.50$	$pK_{a5} = 6.13$
$pK_{a3} = 2.00$	$pK_{a6} = 10.37$



# Ácido Etileno Tetraaminacético (EDTA)

## Constantes de estabilidade com vários íons metálicos

TABLE 17-3

Formation Constants for EDTA Complexes

Cation	$K_{MY}^*$	$\log K_{MY}$	Cation	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$
Ag <sup>+</sup>	$2.1 \times 10^7$	7.32	Cu <sup>2+</sup>	$6.3 \times 10^{18}$	18.80
Mg <sup>2+</sup>	$4.9 \times 10^8$	8.69	Zn <sup>2+</sup>	$3.2 \times 10^{16}$	16.50
Ca <sup>2+</sup>	$5.0 \times 10^{10}$	10.70	Cd <sup>2+</sup>	$2.9 \times 10^{16}$	16.46
Sr <sup>2+</sup>	$4.3 \times 10^8$	8.63	Hg <sup>2+</sup>	$6.3 \times 10^{21}$	21.80
Ba <sup>2+</sup>	$5.8 \times 10^7$	7.76	Pb <sup>2+</sup>	$1.1 \times 10^{18}$	18.04
Mn <sup>2+</sup>	$6.2 \times 10^{13}$	13.79	Al <sup>3+</sup>	$1.3 \times 10^{16}$	16.13
Fe <sup>2+</sup>	$2.1 \times 10^{14}$	14.33	Fe <sup>3+</sup>	$1.3 \times 10^{25}$	25.1
Co <sup>2+</sup>	$2.0 \times 10^{16}$	16.31	V <sup>3+</sup>	$7.9 \times 10^{25}$	25.9
Ni <sup>2+</sup>	$4.2 \times 10^{18}$	18.62	Th <sup>4+</sup>	$1.6 \times 10^{23}$	23.2

\*Constants are valid at 20°C and ionic strength of 0.1.

Data from G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8. London: Chapman and Hall, 1957.

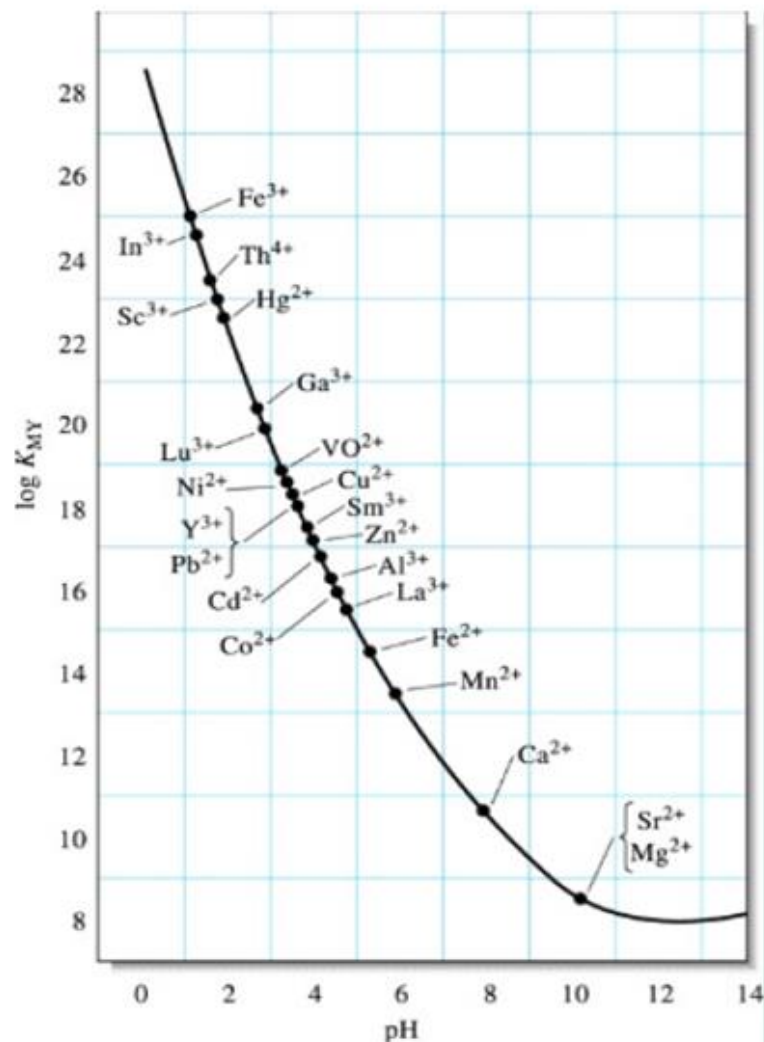
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

**Constantes de estabilidade válidas para situação em que o EDTA está totalmente desprotonado!!!!**

# A influência do pH em titulações de complexação

Valores de  $\alpha_4$  para EDTA

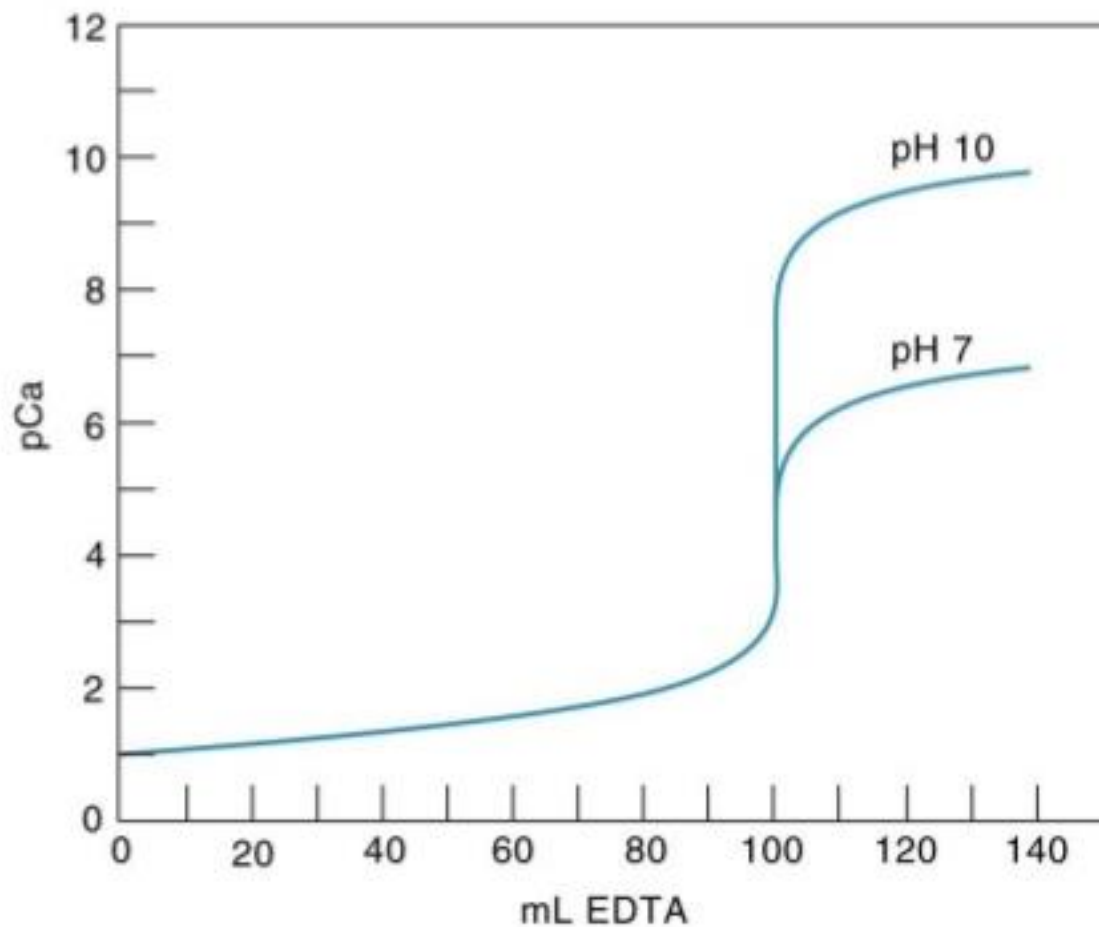
pH	$\alpha_4$ (EDTA)
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$30, \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

pH necessário para titulação quantitativa

# A influência do pH em titulações de complexação

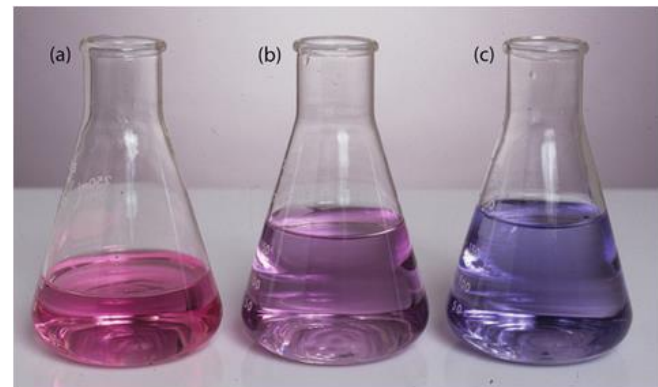
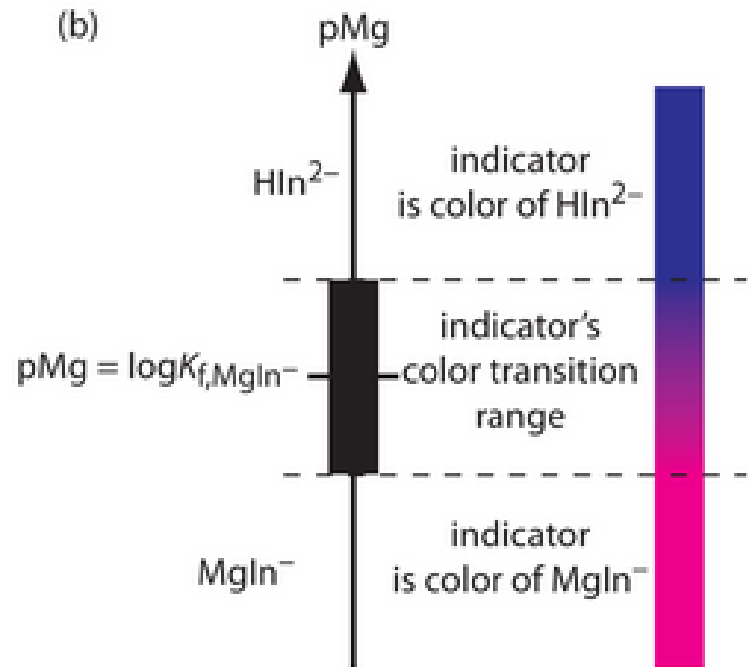
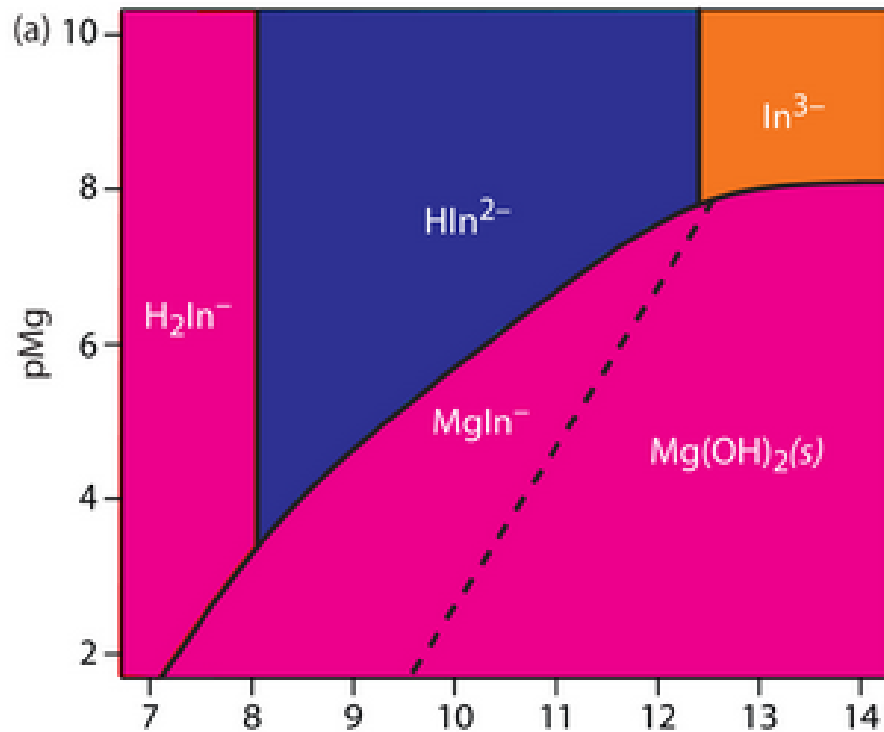


©Gary Christian,  
Analytical Chemistry,  
6th Ed. (Wiley)

Fig. 9.3. Titration curves for 100 mL 0.1 M Ca<sup>2+</sup> versus 0.1 M Na<sub>2</sub>EDTA at pH 7 and 10.



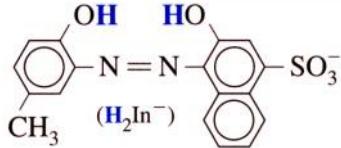
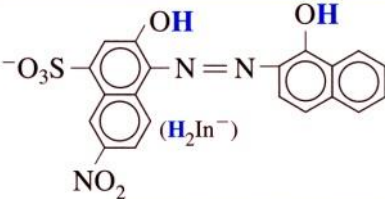
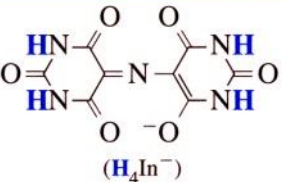
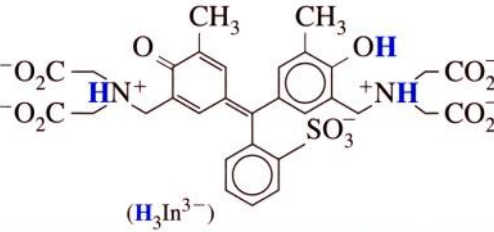

# Indicadores em titulações de complexação: Negro de Eriocromo - T





# Indicadores em titulações de complexação

Table 12-3 Common metal ion indicators

Name	Structure	$pK_a$	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite	 <p>(<math>H_2In^-</math>)</p>	$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	$H_2In^-$ red $HIn^{2-}$ blue $In^{3-}$ orange	Wine red
Eriochrome black T	 <p>(<math>H_2In^-</math>)</p>	$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	$H_2In^-$ red $HIn^{2-}$ blue $In^{3-}$ orange	Wine red
Murexide	 <p>(<math>H_4In^-</math>)</p>	$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	$H_4In^-$ red-violet $H_3In^{2-}$ violet $H_2In^{3-}$ blue	Yellow (with $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ ); red with $Ca^{2+}$
Xylenol orange	 <p>(<math>H_3In^{3-}</math>)</p>	$pK_2 = 2.32$ $pK_3 = 2.85$ $pK_4 = 6.70$ $pK_5 = 10.47$ $pK_6 = 12.23$	$H_5In^-$ yellow $H_4In^{2-}$ yellow $H_3In^{3-}$ yellow $H_2In^{4-}$ violet $HIn^{5-}$ violet $In^{6-}$ violet	Red
Pyrocatechol violet	 <p>(<math>H_3In^-</math>)</p>	$pK_1 = 0.2$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	$H_4In$ red $H_3In^-$ yellow $H_2In^{2-}$ violet $HIn^{3-}$ red-purple	Blue

## Exemplo de determinação analítica indireta com EDTA

O íon sulfeto foi determinado por titulação indireta com EDTA. Em uma solução, contendo uma mistura de 25,00 mL de uma solução de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$   $0,04332 \text{ mol L}^{-1}$  e 15 mL de um tampão acetato  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) foram adicionados 25,00 mL de uma amostra desconhecida de sulfeto, agitando-se a mistura vagarosamente. O precipitado  $\text{CuS}$  foi filtrado e lavado com água quente. Adicionou-se então uma solução de amônia ao filtrado (que continha excesso de  $\text{Cu}^{2+}$ ) até que se observasse a cor azul do íon complexo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . A titulação, com uma solução de EDTA  $0,03927 \text{ mol L}^{-1}$ , consumiu 12,11 mL para atingir o ponto final, utilizando-se murexida como indicador. Calcule a concentração molar do sulfeto na amostra desconhecida.

## Exemplo de determinação analítica indireta com EDTA e uso de agente mascarante

25 mL de uma amostra desconhecida contendo os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , foi titulada, até o PF, com 16,25 mL de EDTA 0,0520 M. Uma alíquota de 50 mL dessa mesma amostra foi tratada com  $\text{NH}_4\text{F}$  para proteger o  $\text{Fe}^{3+}$ . O  $\text{Cu}^{2+}$  presente foi então reduzido e mascarado pela adição da tiuréia. Na adição de 25 mL de solução de EDTA 0,0520 M, o  $\text{Fe}^{3+}$  foi liberado de seu complexo com EDTA. O excesso de EDTA consumiu 25 mL de uma solução de  $\text{Pb}^{2+}$  0,020 M até atingir o PF, utilizando-se alaranjado de xilenol como indicador. Determine a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra desconhecida.