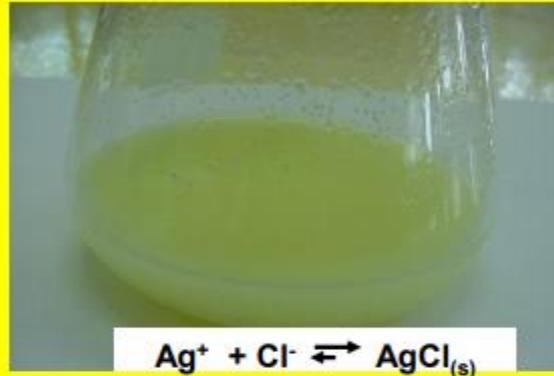
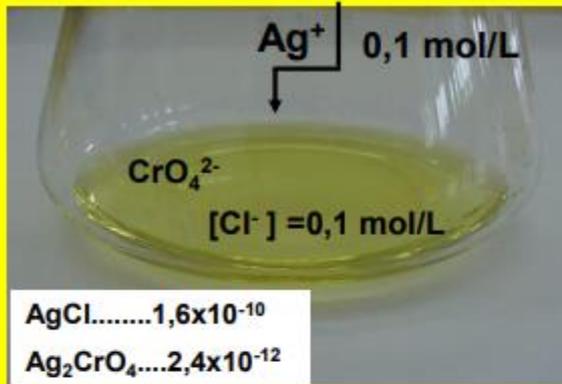


Titulações envolvendo reações de complexação

QFL 1212 – Química Analítica II - 2023

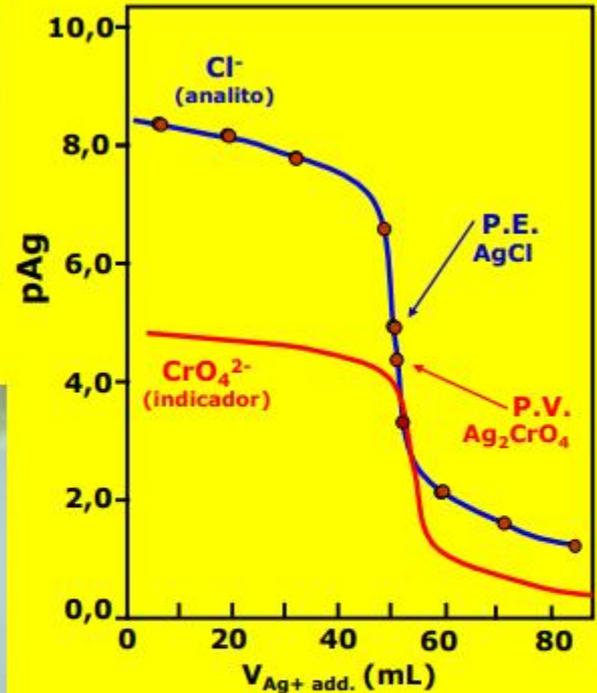
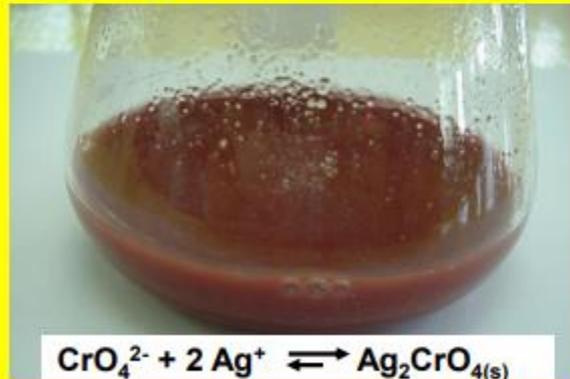
Método de MOHR



Solubilidade \rightleftharpoons Precipitação



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



Curvas de titulação de Cl^- e CrO_4^{2-} com solução de Ag^+

Determinação quantitativa de Cl^- com Ag^+ utilizando 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>

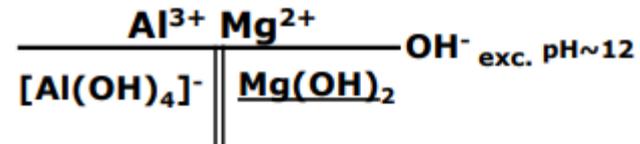
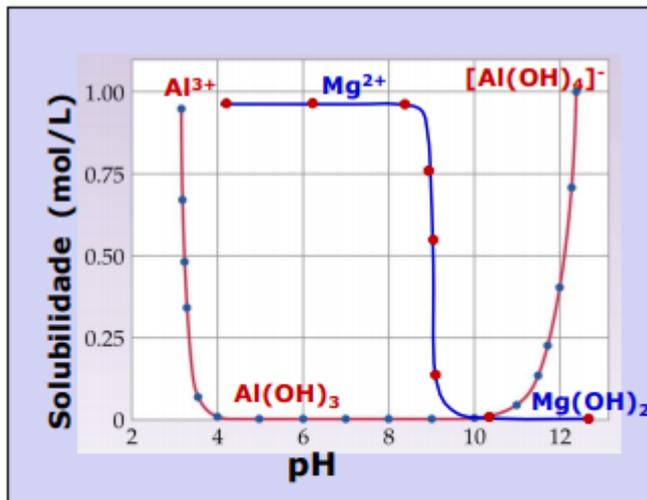
Precipitação e Complexação

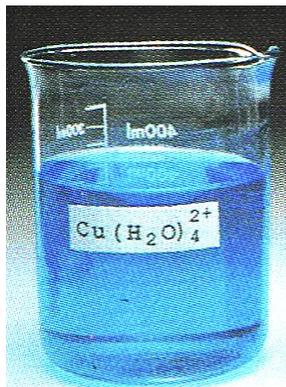
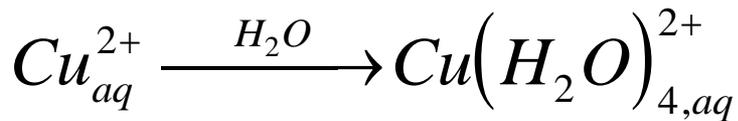
Como separar Al^{3+} do Mg^{2+} por Precipitação Fracionada?

Adição lenta de OH^- até $\text{pH} \sim 6$



Al^{3+} Mg^{2+} OH^- até $\text{pH} \sim 6$

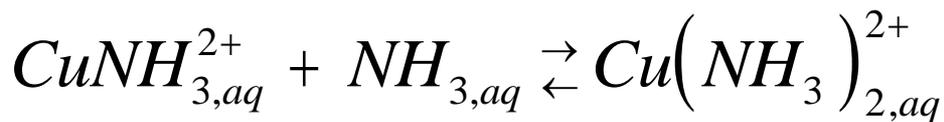
$$\frac{\text{Al}^{3+} \quad \text{Mg}^{2+}}{\text{Al(OH)}_3 \quad \text{Mg}^{2+}}$$




**Constante de estabilidade
ou Formação do complexo**



K_{f1} ←



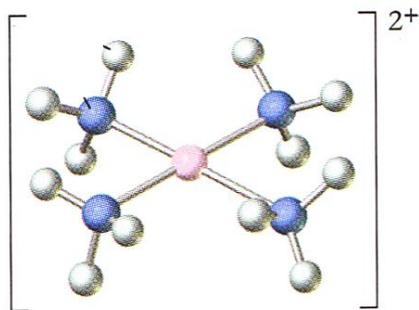
K_{f2}



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

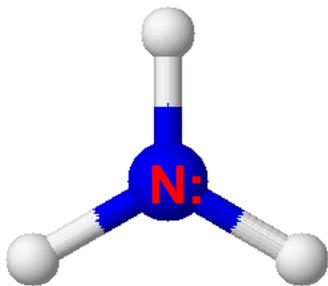
Moléculas que atuam como ligantes:

:NH₃; :OH₂

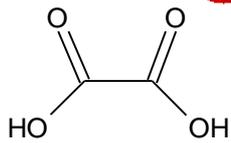
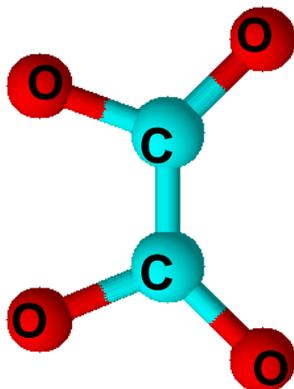
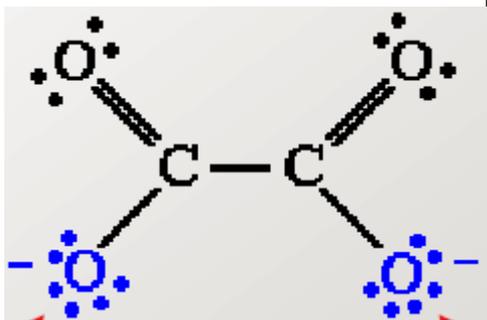
Ions que atuam como ligantes:

Cl⁻, Br⁻, I⁻,

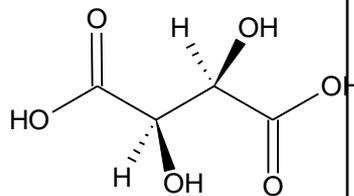
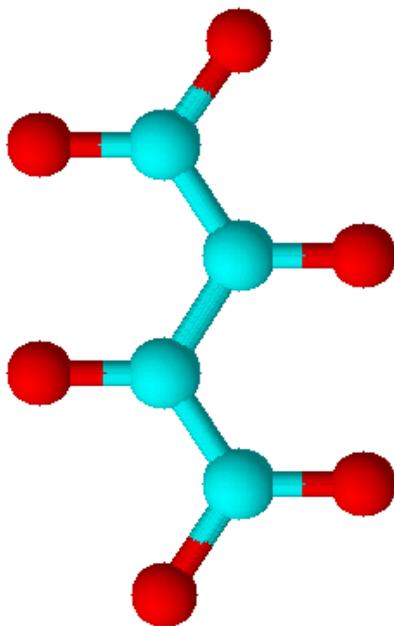
Tipos de ligantes



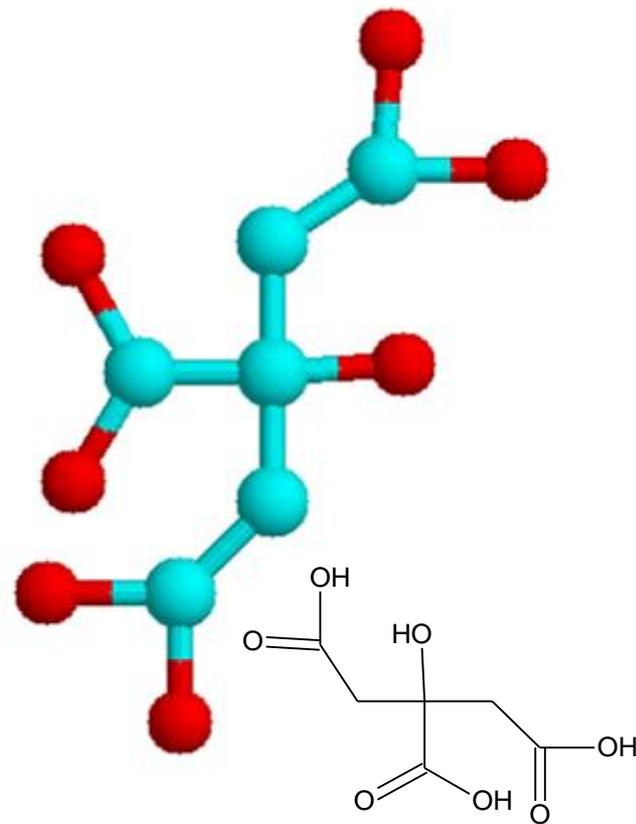
amônia



oxalato

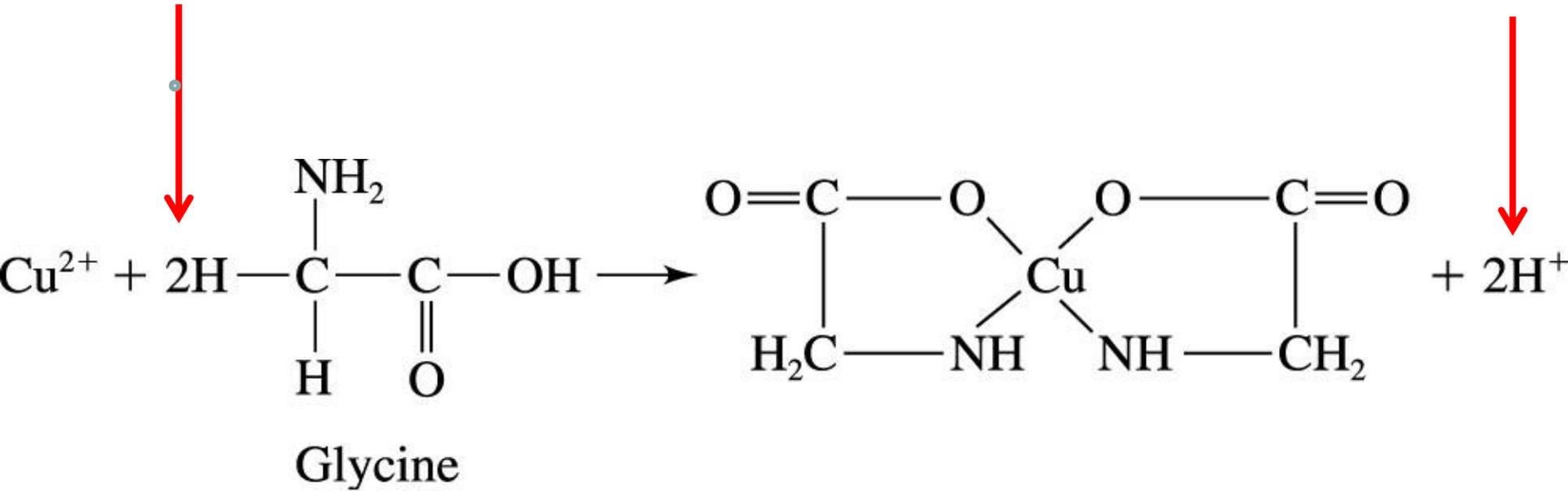


tartarato



citrato

Reações de complexação

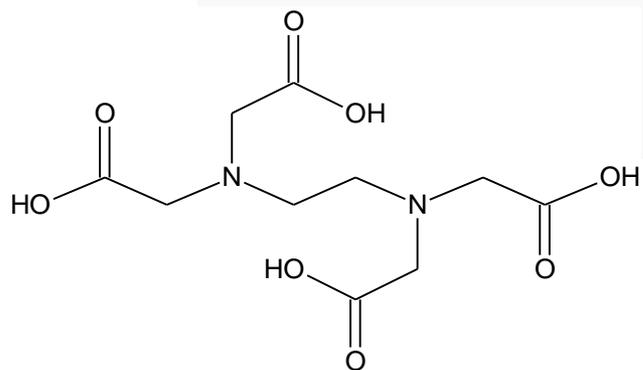
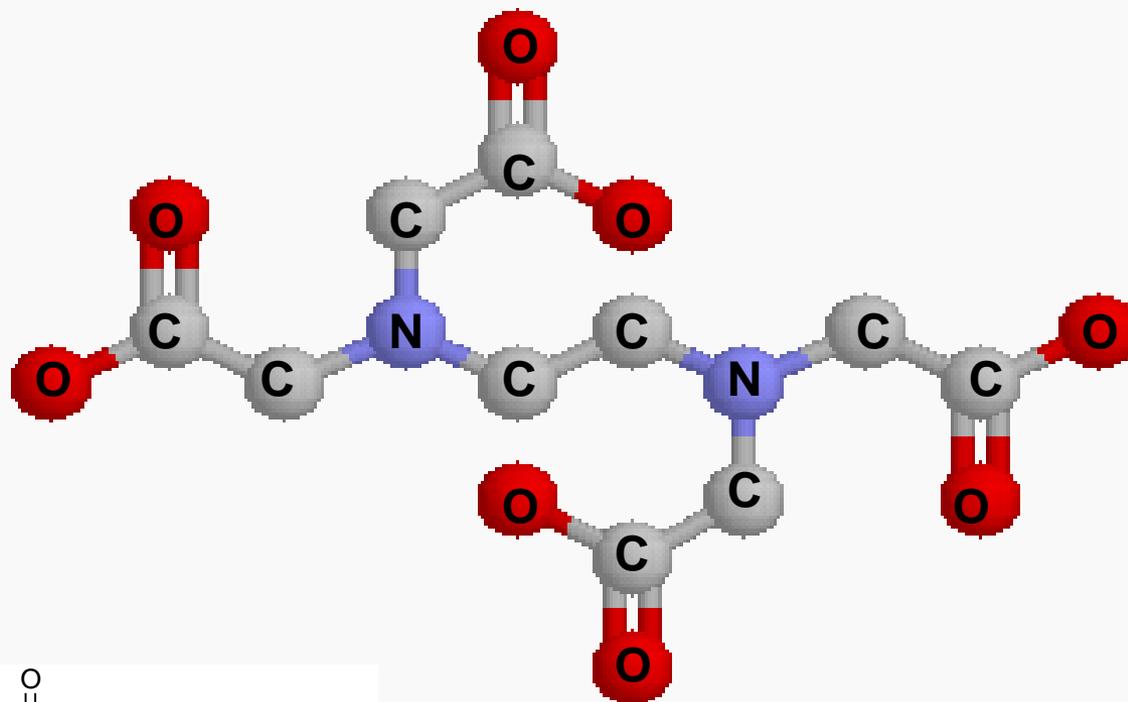


Constantes de Estabilidade (ou Formação)

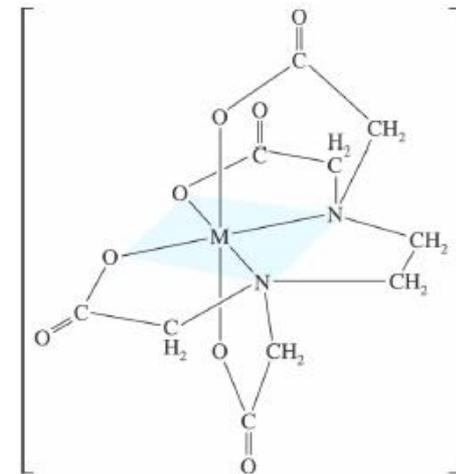
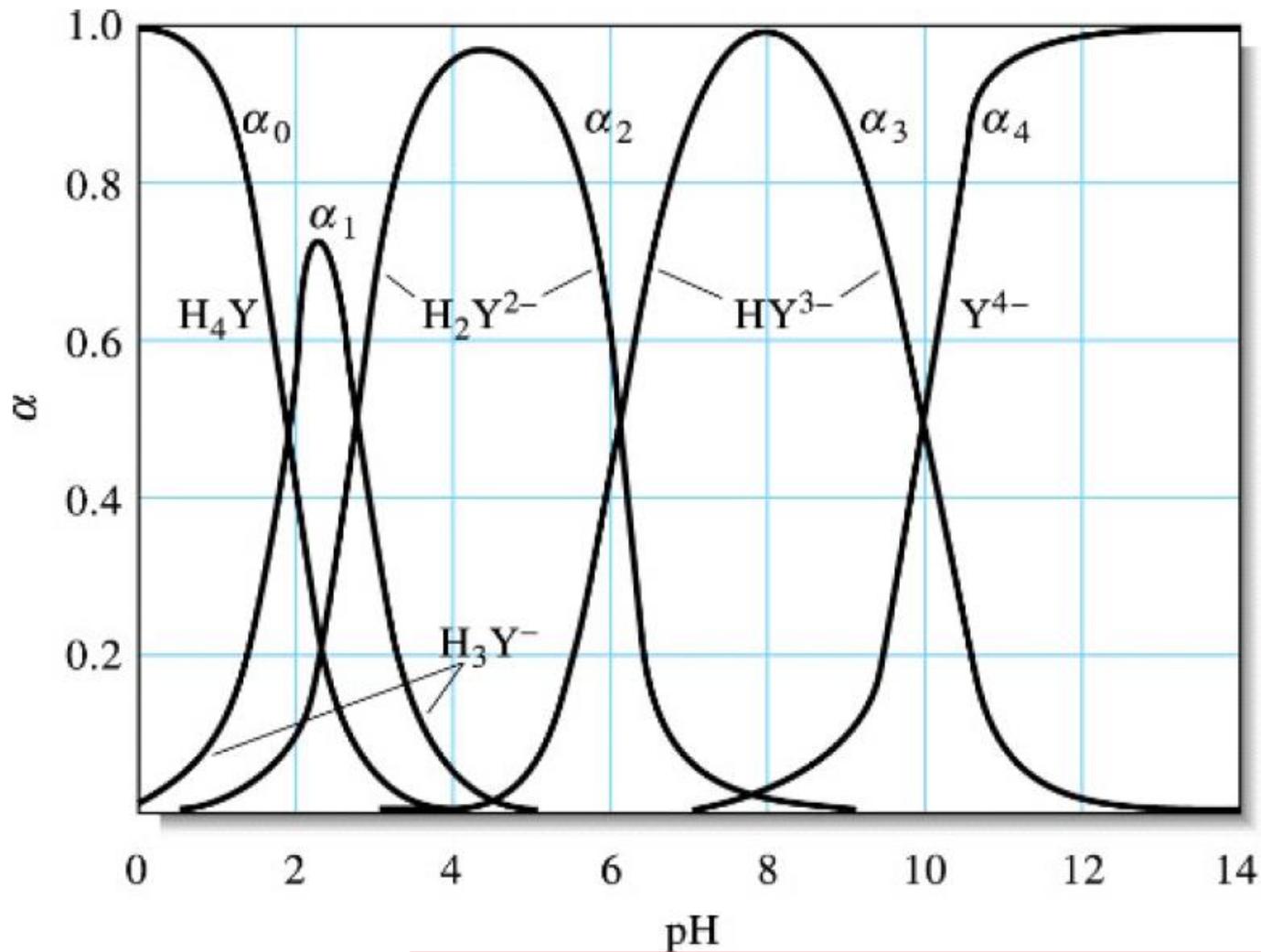
- Uma **reação de complexação** é definida como aquela em que se forma um **complexo** a partir de um **íon metálico** e um **ligante**
- $\text{Ag}^+_{(aq)} + 2 \text{NH}_{3(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)}$
- A constante de equilíbrio é denominada constante de estabilidade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

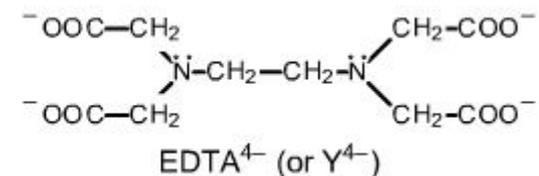


Complexo metal EDTA

© 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 ⁺	2.1×10^7	7.32	Cu ²⁺	6.3×10^{18}	18.80
Mg ²⁺	4.9×10^8	8.69	Zn ²⁺	3.2×10^{16}	16.50
Ca ²⁺	5.0×10^{10}	10.70	Cd ²⁺	2.9×10^{16}	16.46
Sr ²⁺	4.3×10^8	8.63	Hg ²⁺	6.3×10^{21}	21.80
Ba ²⁺	5.8×10^7	7.76	Pb ²⁺	1.1×10^{18}	18.04
Mn ²⁺	6.2×10^{13}	13.79	Al ³⁺	1.3×10^{16}	16.13
Fe ²⁺	2.1×10^{14}	14.33	Fe ³⁺	1.3×10^{25}	25.1
Co ²⁺	2.0×10^{16}	16.31	V ³⁺	7.9×10^{25}	25.9
Ni ²⁺	4.2×10^{18}	18.62	Th ⁴⁺	1.6×10^{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.

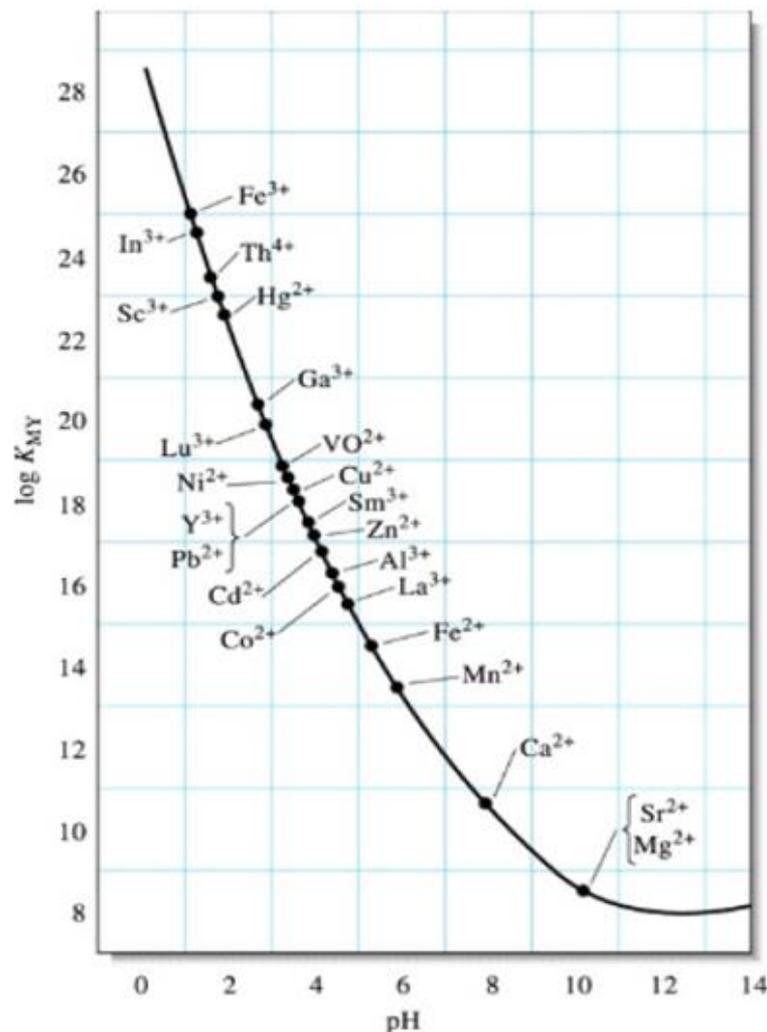
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

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

A influência do pH em titulações de complexação

Valores de α_4 para EDTA

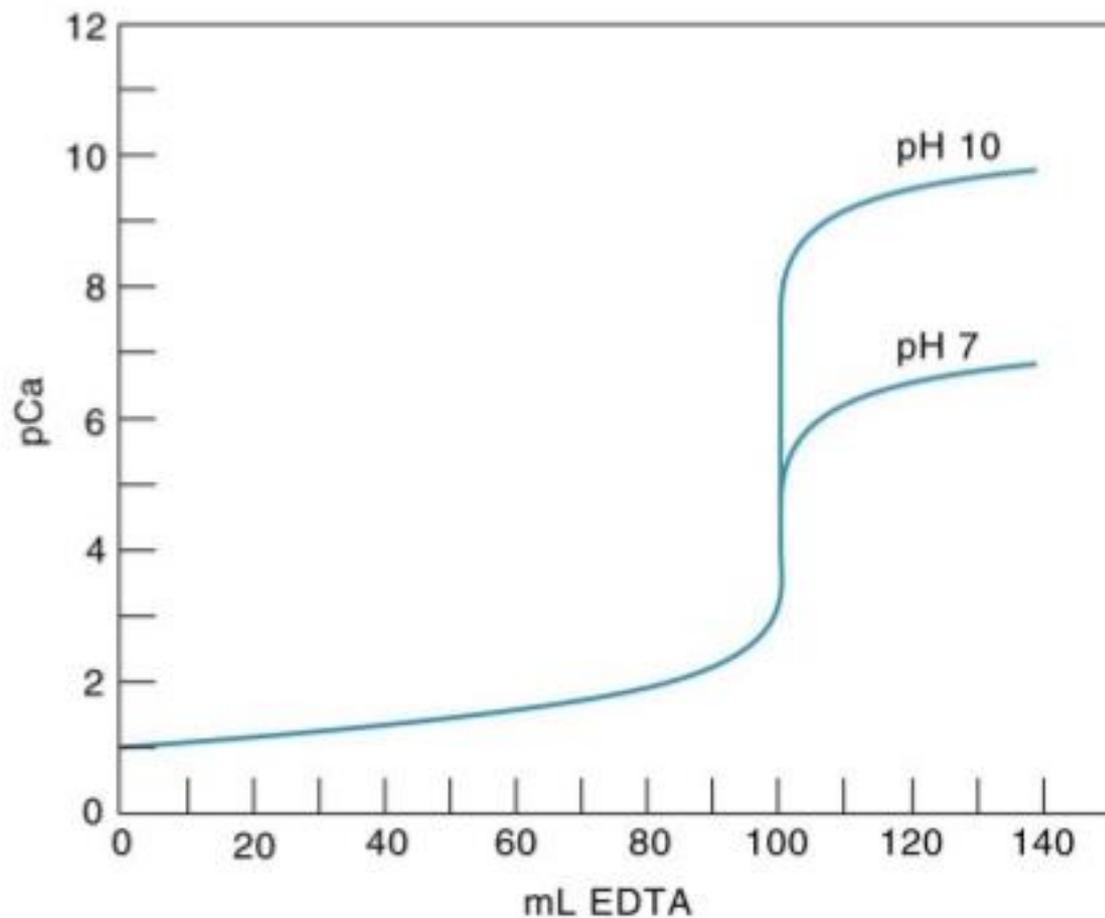
pH	α_4 (EDTA)
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$30, \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

pH necessário para titulação quantitativa

A influência do pH em titulações de complexação

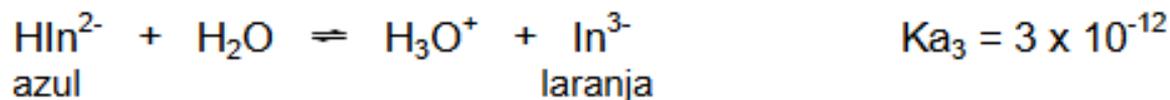
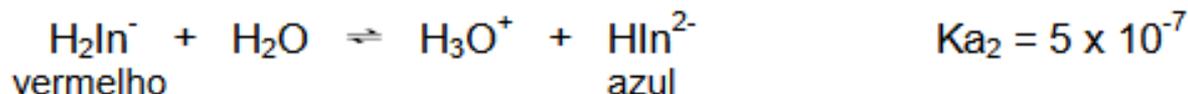
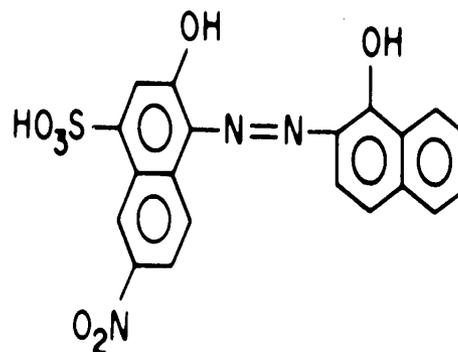


©Gary Christian,
Analytical Chemistry,
6th Ed. (Wiley)

Fig. 9.3. Titration curves for 100 mL 0.1 M Ca²⁺ versus 0.1 M Na₂EDTA at pH 7 and 10.

Indicadores em titulações de complexação

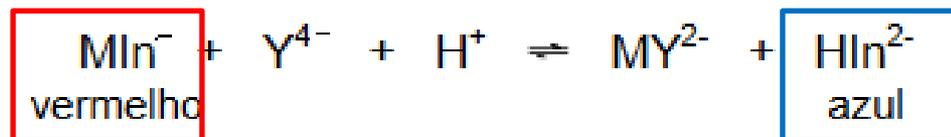
Negro de ericocromo - T



Qual espécie prevalece em pH = 10?

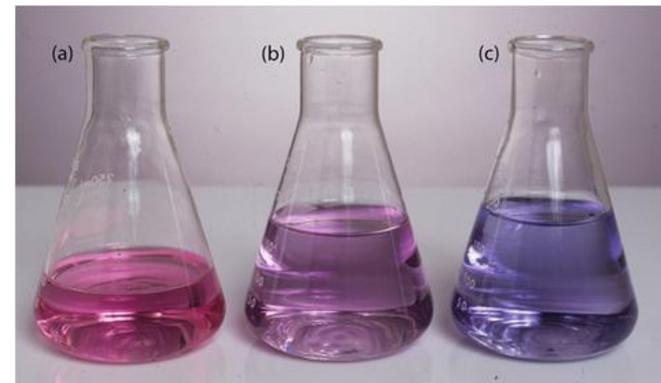
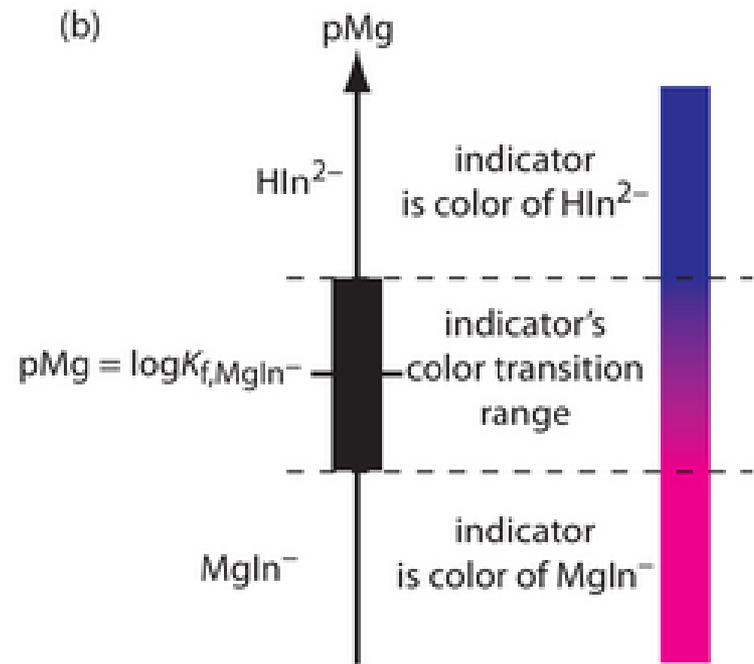
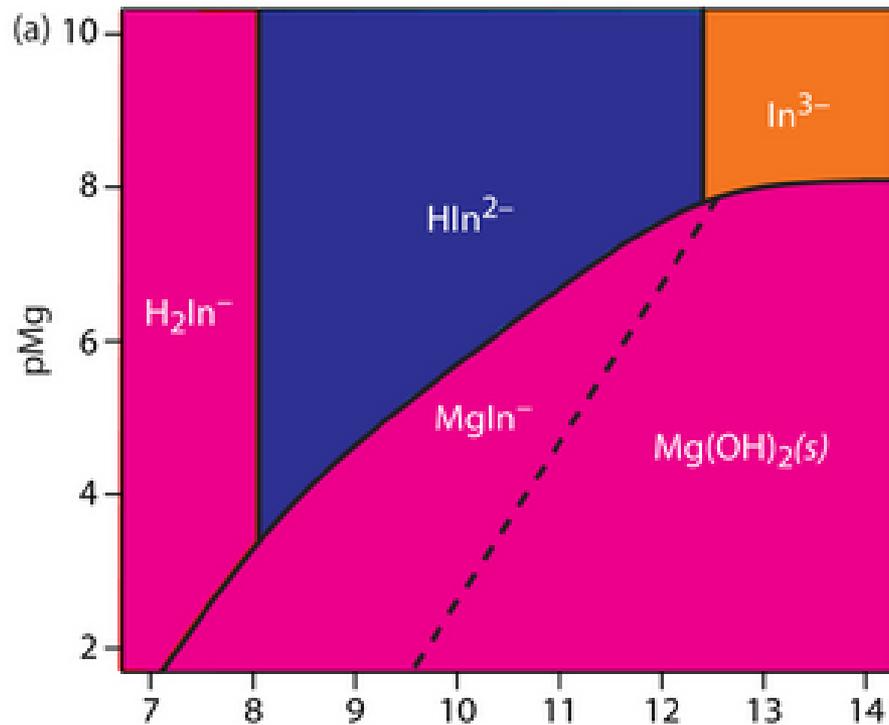
HIn²⁻

Em pH = 10 (tampão NH₄⁺ / NH₄OH)



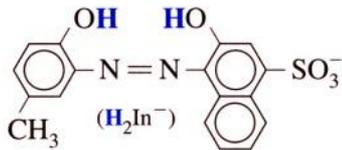
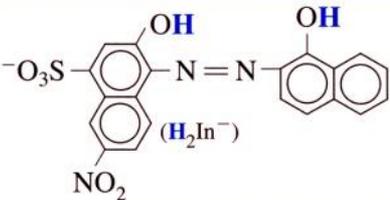
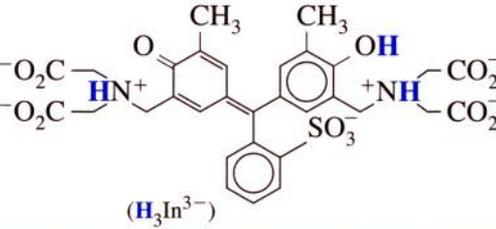
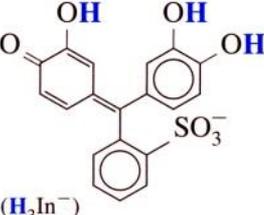
Associação do íon metálico (M²⁺) com o EDTA (Y⁴⁻) deve ser mais forte do que com indicador (In³⁻) !!!!!

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>(H_2In^-)</p>	$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Eriochrome black T	 <p>(H_2In^-)</p>	$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Murexide	 <p>(H_4In^-)</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>(H_3In^{3-})</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>(H_3In^-)</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 mol L^{-1} (pH 4,5) foram adicionados 25,00 mL de uma amostra desconhecida de sulfeto, agitando-se a mistura vagarosamente. O precipitado CuS foi filtrado e lavado com água quente. Adicionou-se então uma solução de amônia ao filtrado (que continha excesso de 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 Fe^{3+} e 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 NH_4F para proteger o Fe^{3+} . O 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 Fe^{3+} foi liberado de seu complexo com EDTA. O excesso de EDTA consumiu 25 mL de uma solução de Pb^{2+} 0,020 M até atingir o PF, utilizando-se alaranjado de xilenol como indicador. Determine a concentração de Cu^{2+} e Fe^{3+} na amostra desconhecida.