

Volumetria de complexação

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

Volumetria de complexação

Como determinar o teor de um metal em uma amostra por volumetria de complexação?

Quais os passos para calcular o teor de um metal por titulação direta e por titulação de retorno?

Quais as diferenças ao calcular o teor de um analito em uma amostra e o teor de analito resultante da reação de titulação?

Calcular o teor de cálcio em uma amostra

Ex. TITULAÇÃO DIRETA: 100 mL da amostra de água foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL seguido da adição de 2 mL de tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ de pH 10 e indicador Erio-T. Esta solução foi então titulada por 3,5 mL de EDTA 0,0181 mol/L. Calcule a dureza da água (teor de cálcio na água), expressando o resultado em mg/L de CaCO_3 (MM = 100 g/mol).

- Mol de EDTA adicionado = $0,0035 \times 0,0181 = 6,335 \times 10^{-5} \text{ mol}$

- Equação: $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) \leftrightarrow [\text{CaY}]^{2-}(\text{aq})$ 1:1

- Mol de Ca^{2+} na titulação = $6,335 \times 10^{-5} \text{ mol}$

100 mL de água ----- $6,335 \times 10^{-5} \text{ mol de Ca}^{2+}$

1000 mL ----- x

$X = 6,335 \times 10^{-4} \text{ mol de Ca}^{2+} = \text{mol de CaCO}_3 \text{ em 1 litro água}$

- Massa (em mg) de CaCO_3 em 1 litro de água

100g de CaCO_3 ----- 1mol

y----- $6,335 \times 10^{-4}$ $y = 6,335 \times 10^{-2} \text{ g}$

Resposta: 63,3 mg/L (mg de CaCO_3 em 1 litro de água)

Calcular o teor de níquel em uma amostra

Ex. **TITULAÇÃO DE RETORNO**: Uma solução contendo 25 mL de Ni^{2+} em HCl diluído é tratada com 45 mL de uma solução de Na_2EDTA 0,060 M. A solução é neutralizada com NaOH, e o pH é ajustado para 5,5 com tampão de acetato. A solução torna-se amarela quando algumas gotas de indicador alaranjado de xilenol são adicionados. A titulação com uma solução de Zn^{2+} 0,040 M consumiu 37,5 mL de Zn^{2+} para atingir a coloração vermelha no ponto final. Qual é a molaridade do Ni^{2+} na solução desconhecida?

- Mol de EDTA adicionado (inicial) = $0,045 \times 0,060 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$

- Equação: $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) \leftrightarrow [\text{NiY}]^{2-}(\text{aq})$ (equação 1)

- Calcular mol de EDTA (excesso da equação 1)

Mol de Zn^{2+} na titulação = $0,040 \times 0,0375 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Equação: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) \leftrightarrow [\text{ZnY}]^{2-}(\text{aq})$ (equação 2) 1:1

mol de EDTA titulado = $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

- Mol de Ni^{2+} na amostra = mol EDTA inicial – mol de EDTA titulação = $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

25 mL da amostra ----- $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}^{2+}$

1000 ----- x y = 0,048 mol

Resposta: 0,048 mol/L (mol de Ni^{2+} em 1 litro de amostra)

Calcular o teor de analito na solução titulada

Ex. 100 mL de uma solução 0,83 mol/L Ca^{2+} foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL seguido da adição de tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ de pH 10 e indicador Erio-T. Esta solução foi então titulada por EDTA 0,553 mol/L. Calcule a $[\text{Ca}^{2+}]$ e a $[\text{EDTA}]$ após adição de EDTA: a) zero; b) 50 ml; c) 100 mL; d) 150mL e e) 160 mL. Expressar o resultado com pCa e pEDTA. Dados: $K_f = 5,0 \times 10^{10}$; $\alpha_4 = 3,5 \times 10^{-1}$.

1º. Mol de Ca^{2+} inicial = $0,100 \times 0,83 = 8,3 \times 10^{-2}$ mol

2º. Equação: $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) \leftrightarrow [\text{CaY}]^{2-}(\text{aq})$ $K_f = 5,0 \times 10^{10}$ (1:1)

$$K'_f = 0,35 \times K_f = 1,75 \times 10^{10}$$

a) Antes de iniciar a titulação

$[\text{Ca}^{2+}] = 0,83$ mol/L pCa = $-\log 0,83 = 0,081$

$[\text{EDTA}] = \text{zero}$ pEDTA = indeterminado

b) Adição de 50 mL de EDTA – antes do P.E.

Mol de EDTA adicionado = $0,050 \times 0,553 = 2,765 \times 10^{-2}$ mol = mol Ca^{2+} reagiu

Mol de Ca^{2+} restante = inicial – reagiu = $(8,3 - 2,765) \times 10^{-2} = 5,535 \times 10^{-2}$

$[\text{Ca}^{2+}] = 5,535 \times 10^{-2} / (100 + 50) \times 10^{-3} = 0,369$ mol/L $\text{pCa} = -\log 0,369 = 0,433$

calcular [EDTA] (limitante da reação):

	Ca^{2+}	+	EDTA	\leftrightarrow	$[\text{Ca}.\text{EDTA}]^{2-}$	$K'_f = 1,75 \times 10^{10}$
início	$8,3 \times 10^{-2}$					
adição	-		$2,765 \times 10^{-2}$			
Equilíbrio	$5,535 \times 10^{-2}$		-		$2,765 \times 10^{-2}$	

$[\text{Ca}.\text{EDTA}]^{2-} = 2,765 \times 10^{-2} / (100 + 50) \times 10^{-3} = 0,1843$ mol/L

$k'_f = \frac{[\text{Ca}.\text{EDTA}]^{2-}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]}$

$[\text{EDTA}] = \frac{[\text{Ca}.\text{EDTA}]^{2-}}{([\text{Ca}^{2+}] \times K'_f)} = \frac{0,1843}{(0,369 \times 1,75 \times 10^{10})}$

$[\text{EDTA}] = 2,85 \times 10^{-11}$ mol/L $\text{pEDTA} = -\log 2,85 \times 10^{-11} = 10,54$

100 mL na solução 0,83 mol/L de Ca^{2+} + 50 mL de EDTA 0,553 mol/L :

$[\text{Ca}^{2+}] = 0,369$ mol/L e $\text{pCa} = 0,433$

$[\text{EDTA}] = 2,85 \times 10^{-11}$ mol/L e $\text{pEDTA} = 10,54$

c) Adição de 100 mL de EDTA – antes P.E.

Mol de EDTA adicionado = $0,100 \times 0,553 = 5,53 \times 10^{-2} \text{ mol}$ = mol Ca^{2+} reagiu

Mol de Ca^{2+} restante = inicial – reagiu = $(8,3 - 5,53) \times 10^{-2} = 2,77 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$[\text{Ca}^{2+}] = 2,77 \times 10^{-2} / (100 + 100) \times 10^{-3} = 0,1385 \text{ mol/L}$ $\text{pCa} = -\log 0,135 = 0,86$

calcular [EDTA] (limitante da reação):

	Ca^{2+}	+	EDTA	\leftrightarrow	$[\text{Ca.EDTA}]^{2-}$	$K'_f = 1,75 \times 10^{10}$
início	$8,3 \times 10^{-2}$					
adição	-		$5,53 \times 10^{-2}$			
Equilíbrio	$2,77 \times 10^{-2}$		-		$5,53 \times 10^{-2}$	

$$k'_f = \frac{[\text{Ca.EDTA}]^{2-}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]}$$

$$[\text{Ca.EDTA}]^{2-} = \frac{5,53 \times 10^{-2}}{(100 + 100) \times 10^{-3}} = 0,2765 \text{ mol/L}$$

$$[\text{EDTA}] = \frac{[\text{Ca.EDTA}]^{2-}}{([\text{Ca}^{2+}] \times K'_f)} = \frac{0,2765}{(0,1385 \times 1,75 \times 10^{10})} = 1,14 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pEDTA} = -\log 1,14 \times 10^{-10} = 9,94$$

100 mL na solução $0,83 \text{ mol/L}$ de Ca^{2+} + 100 mL de EDTA $0,553 \text{ mol/L}$:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1385 \text{ mol/L} \text{ e } \text{pCa} = 0,86$$

$$[\text{EDTA}] = 1,14 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \text{ e } \text{pEDTA} = 9,94$$

c) Adição de 150 mL de EDTA = Ponto de equivalencia

Mol de EDTA adicionado = $0,150 \times 0,553 = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ = mol Ca^{2+} reagiu

Mol de Ca^{2+} restante = inicial – reagiu = $(8,3 - 8,3) \times 10^{-2} = \text{zero}$

$$[\text{EDTA}] = [\text{Ca}^{2+}]$$

calcular $[\text{EDTA}] = [\text{Ca}^{2+}]$:

	Ca^{2+}	+	EDTA	\leftrightarrow	$[\text{Ca.EDTA}]^{2-}$	$K'_f = 1,75 \times 10^{10}$
início	$8,3 \times 10^{-2}$					
adição	-		$8,3 \times 10^{-2}$			
Equilíbrio	zero	-			$8,3 \times 10^{-2}$	

$$K'_f = \frac{[\text{Ca.EDTA}]^{2-}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]}$$

$$[\text{Ca.EDTA}]^{2-} = \frac{8,3 \times 10^{-2}}{(100 + 150) \times 10^{-3}} = 0,332 \text{ mol/L}$$

$$[\text{EDTA}] = \text{RAIZ} \left(\frac{[\text{Ca.EDTA}]^{2-}}{K'_f} \right) = \text{Raiz de } \left(\frac{0,332}{1,75 \times 10^{10}} \right) = 4,356 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pEDTA} = -\log 4,356 \times 10^{-6} = 5,36$$

150 mL na solução 0,83 mol/L de Ca^{2+} + 100 mL de EDTA 0,553 mol/L :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 4,36 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad \text{e} \quad \text{pCa} = \text{pEDTA} = 5,36$$

c) Adição de 160 mL de EDTA (após Ponto de equivalencia)

$$\text{Mol de EDTA adicionado} = 0,160 \times 0,553 = 8,848 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Mol de EDTA restante} = \text{adicionado} - \text{regiu} = (8,848 - 8,3) \times 10^{-2} = 5,48 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

calcular $[\text{Ca}^{2+}]$ (limitante da reação):

	Ca^{2+}	+	EDTA	\leftrightarrow	$[\text{Ca.EDTA}]^{2-}$	$K'_f = 1,75 \times 10^{10}$
início	$8,3 \times 10^{-2}$					
adição	-		$8,848 \times 10^{-2}$			
Equilíbrio	-		$5,48 \times 10^{-3}$	-	$8,3 \times 10^{-2}$	

$$[\text{EDTA}] = 5,48 \times 10^{-3} / (100 + 160) \times 10^{-3} = 0,0211 \text{ mol/L} \quad \text{pEDTA} = 1,77$$

$$k'_f = \frac{[\text{Ca.EDTA}]^{2-}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]} \rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{produto}]}{[\text{EDTA}] \cdot K'_f}$$

$$[\text{Ca.EDTA}]^{2-} = 8,3 \times 10^{-2} / (100 + 160) \times 10^{-3} = 0,319 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,319 / (0,0211 \times 1,75 \times 10^{10}) = 8,64 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pCa} = -\log 8,64 \times 10^{-10} = 9,06$$

100 mL na solução 0,83 mol/L de Ca^{2+} + 160 mL de EDTA 0,553 mol/L :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 8,64 \times 10^{-10} \text{ mol/L e pCa} = 9,06$$

$$[\text{EDTA}] = 0,0211 \text{ mol/L e pEDTA} = 1,77$$