



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

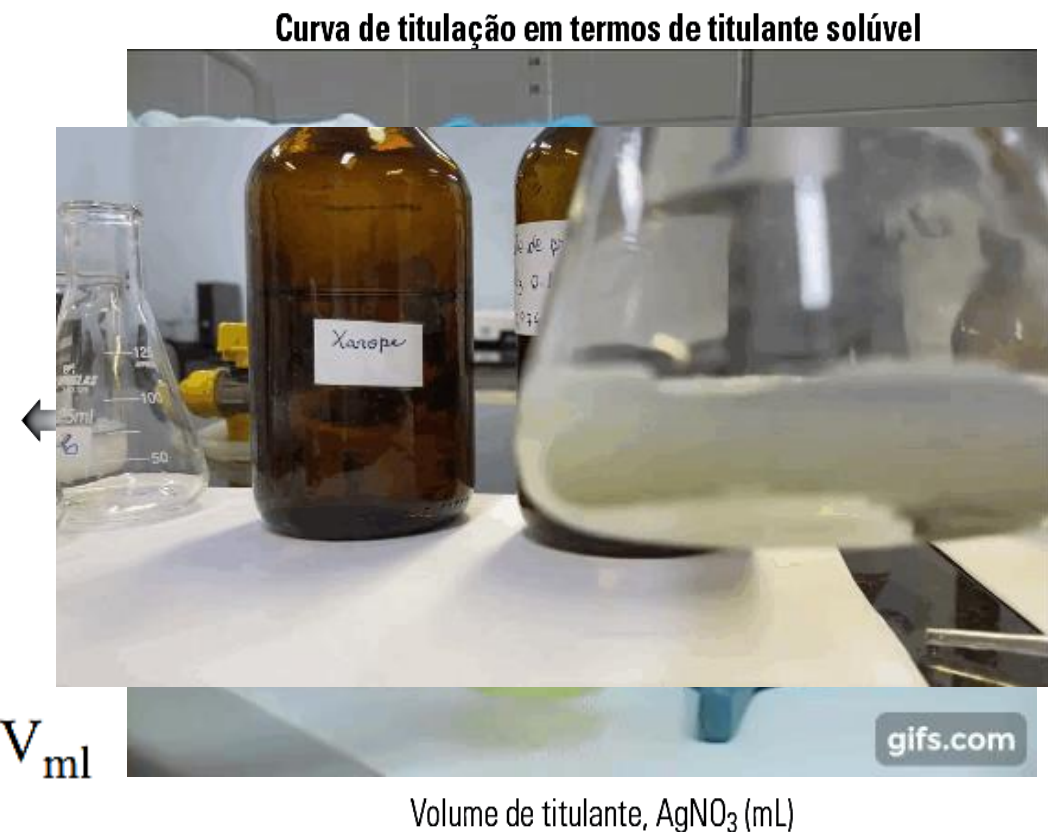
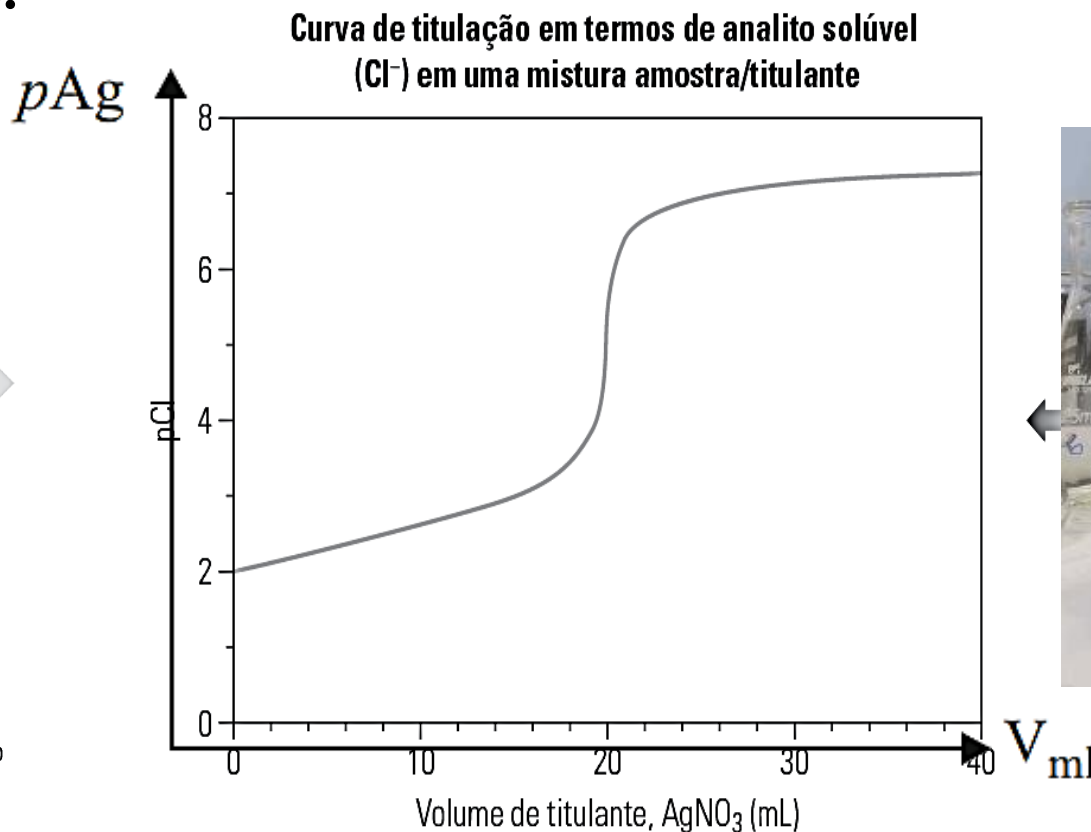
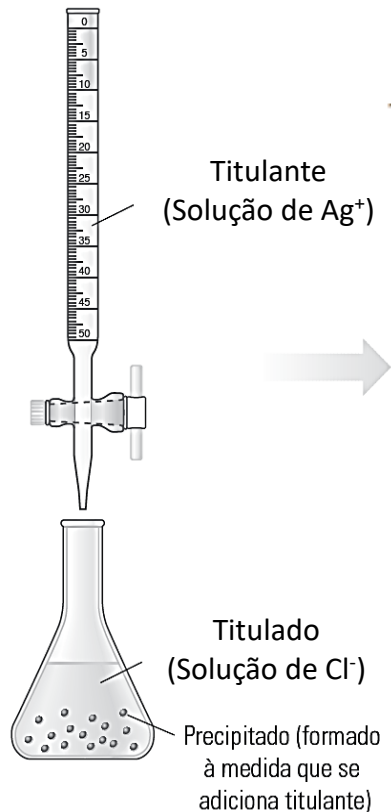
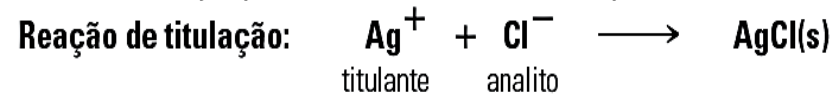
Aspectos gerais da titulação de precipitação

Professor: Juliano Carvalho Ramos

10/10/2022

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

A titulação de precipitação é um método titulométrico no qual a reação entre titulante e titulado (analito) produz composto iônicos de baixa solubilidade.



TITULAÇÃO ARGENTOMÉTRICA

A titulação de precipitação é uma das mais antigas técnicas analíticas (1829 por Gay-Laussac). A velocidade lenta na qual a maioria dos precipitados se forma, entretanto, limita o número de agentes precipitantes que podem ser usados nas titulações.

Limitaremos a nossa abordagem para o reagente de precipitação mais largamente usado e importante, o nitrato de prata (AgNO_3), que é usado para determinação de ácidos graxos, ânions bivalentes e principalmente alguns íons de halogênios (cloretos, brometos e iodetos).



PONTO DE EQUIVALÊNCIA NA TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO



Sólido iônico pouco solúvel ①



$$K_{ps} = 1,77 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

No equilíbrio ②

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Ag}^+]$$

Concentração de Ag^+ ③

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Ag}^+]$$

$$1,77 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Ag}^+]$$

$$1,77 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+]^2$$

$$0,000013304 \text{ mol L}^{-1} = [\text{Ag}^+]$$

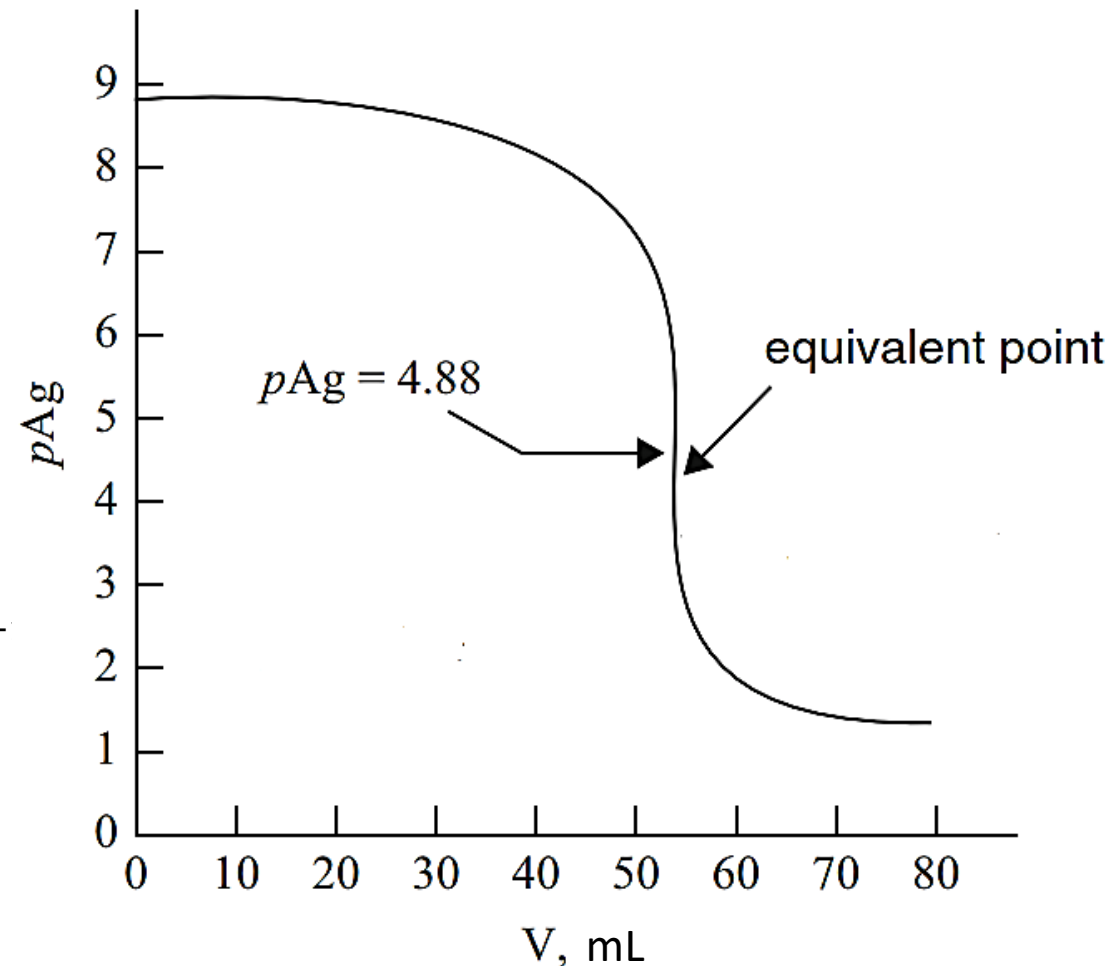
pAg ④

$$[\text{Ag}^+] = 0,000013304 \text{ mol L}^{-1}$$

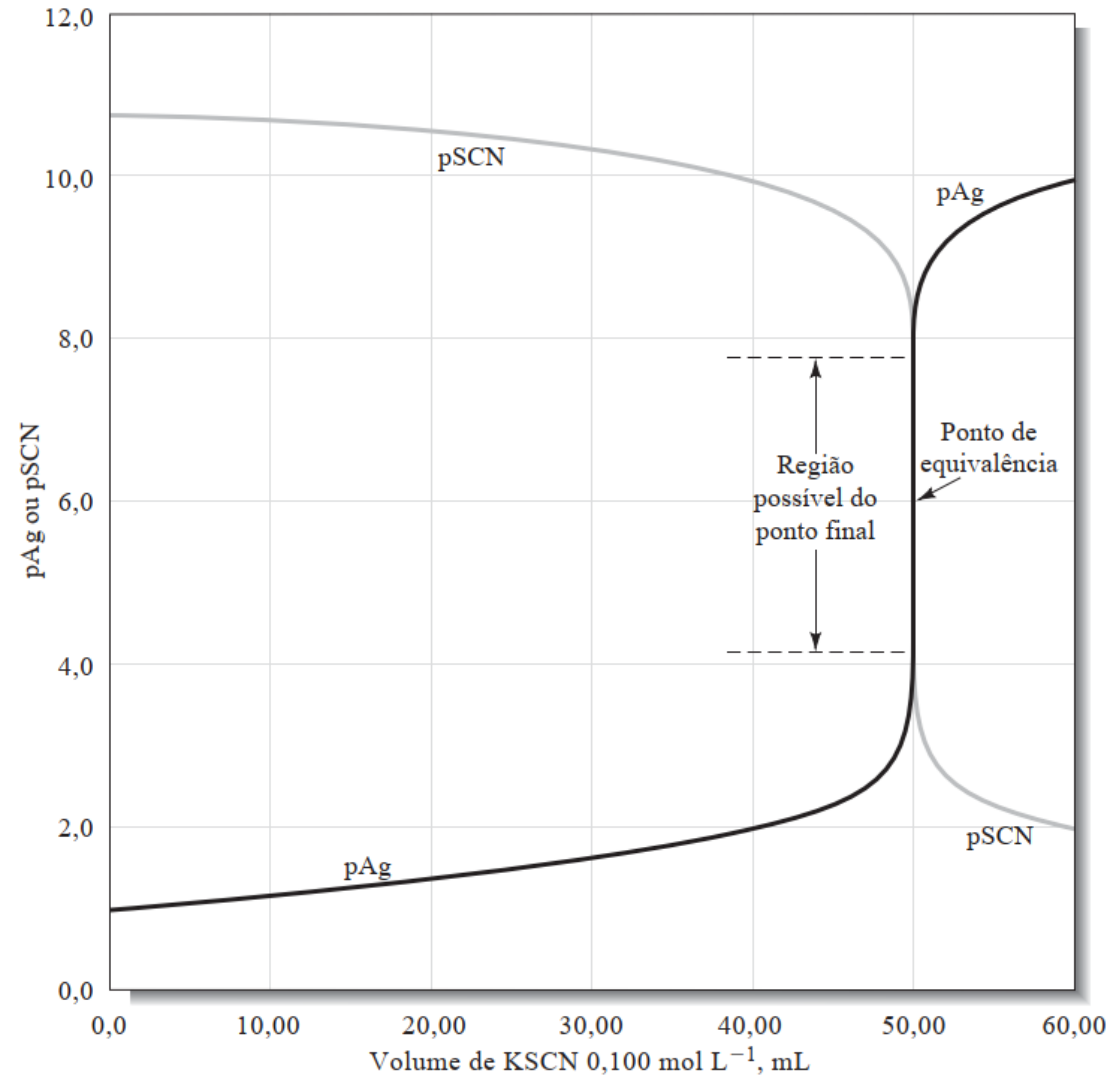
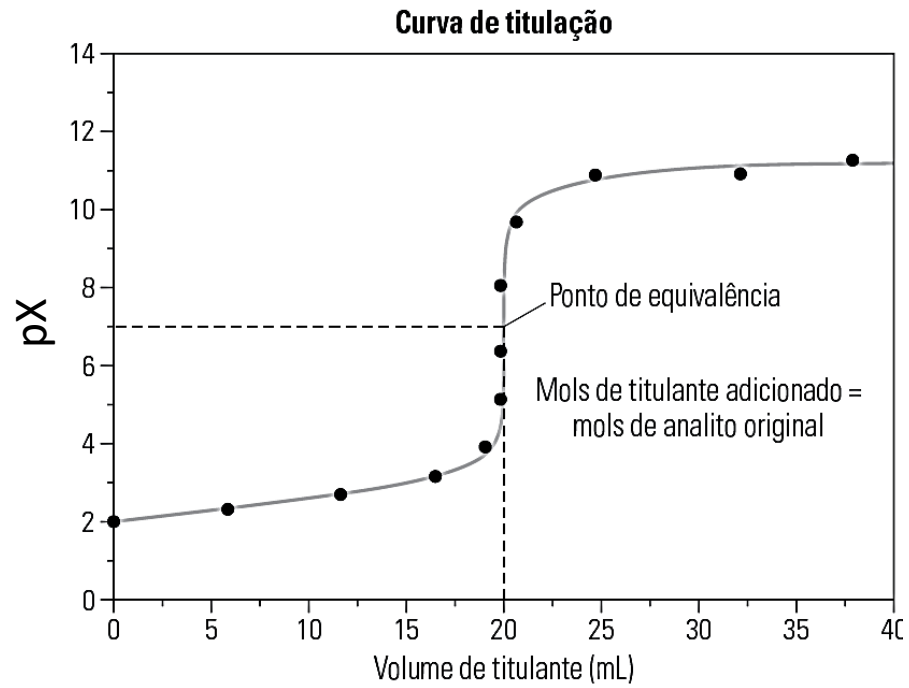
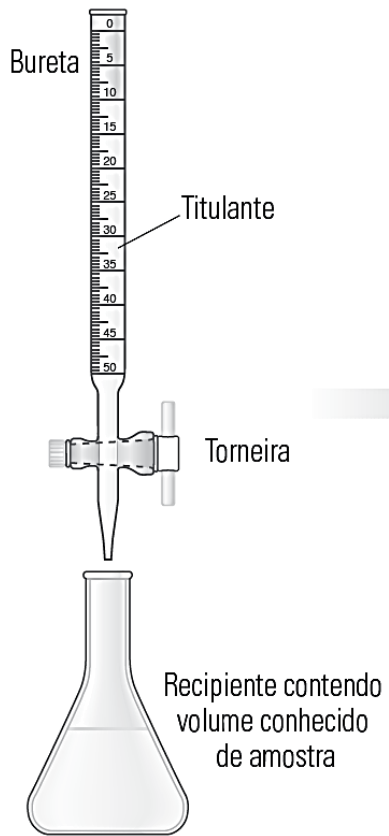
$$\text{pAg} = -\log 0,000013304$$

$$\text{pAg} = 4,876013367$$

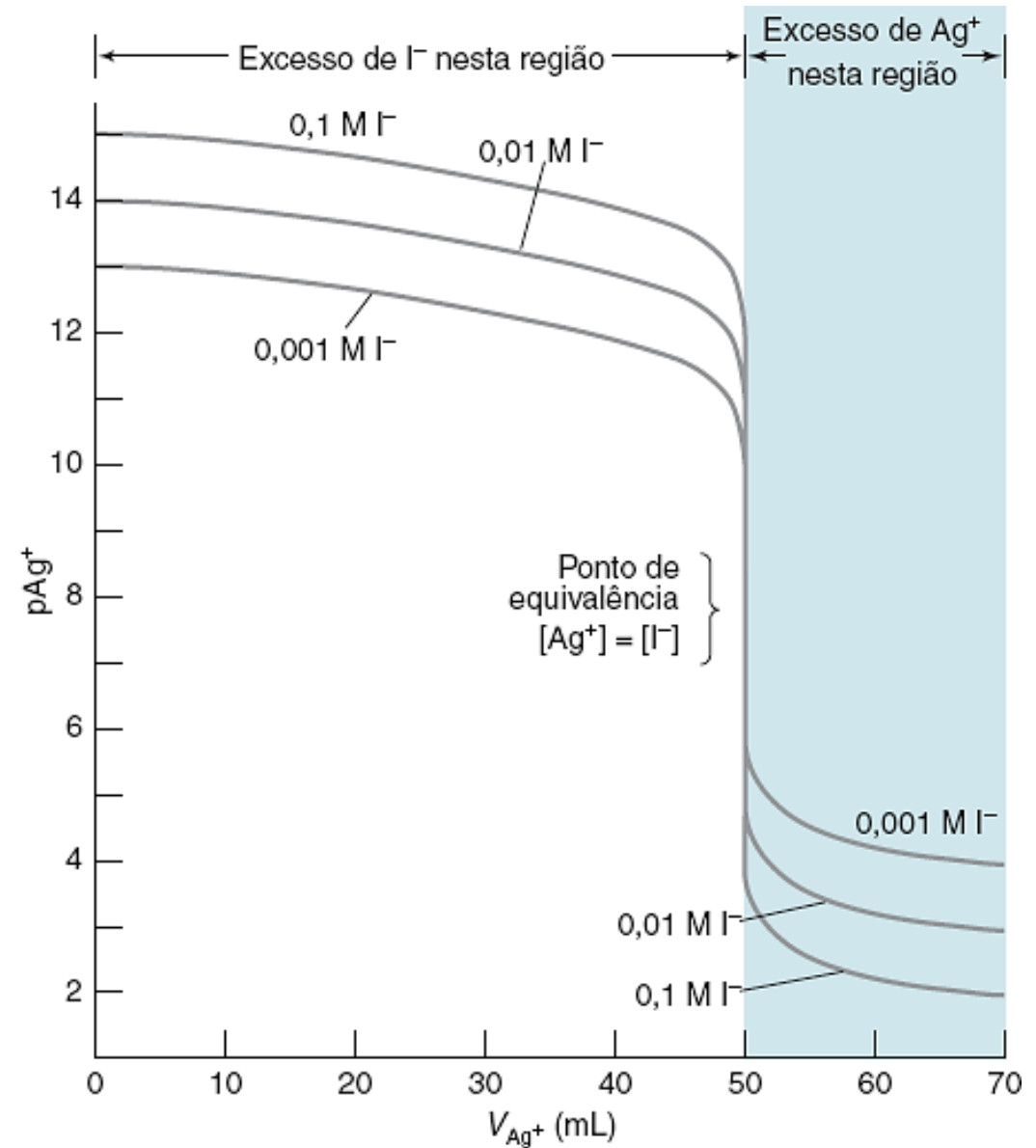
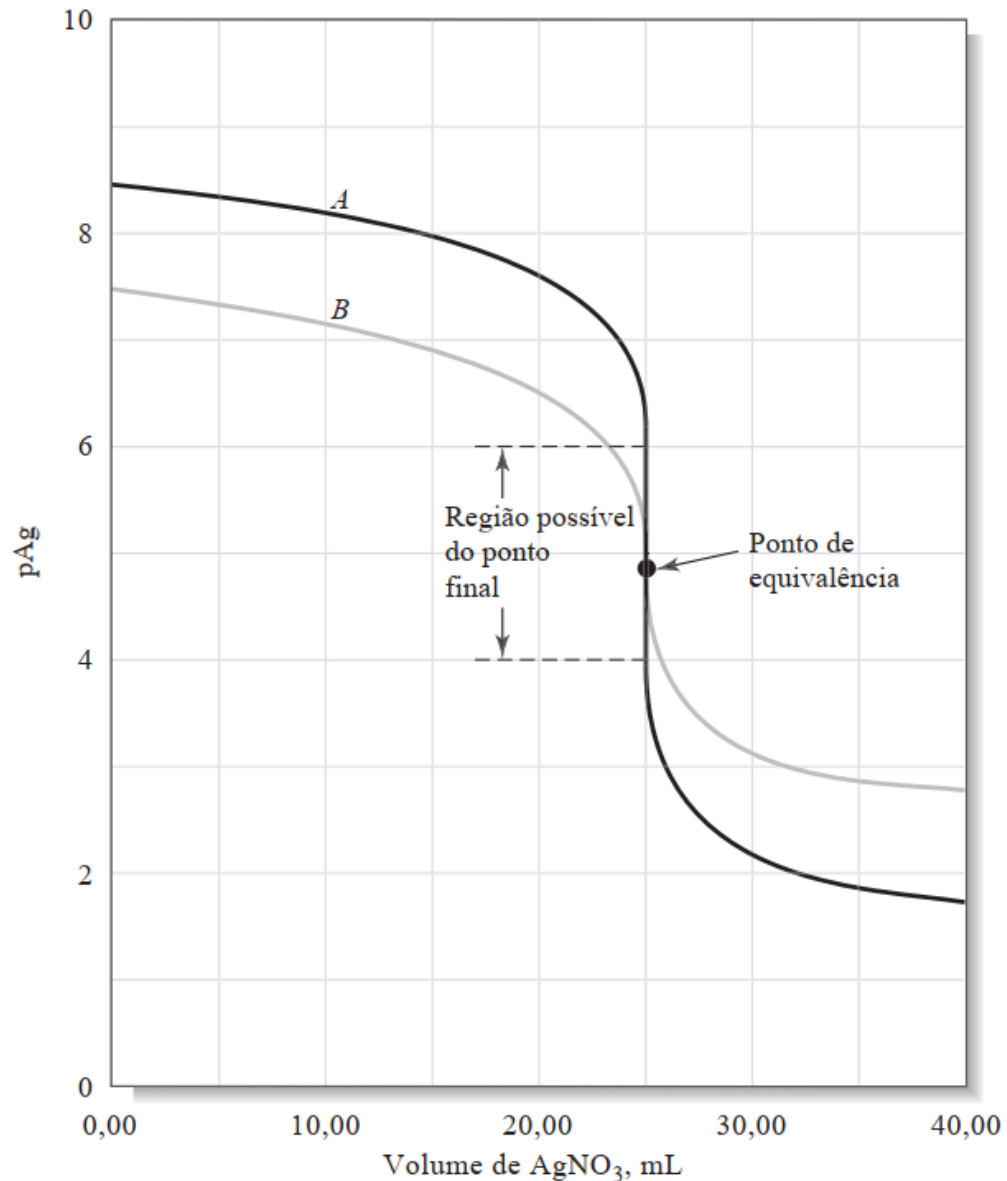
$$\text{pAg} = 4,88$$



PONTO E REGIÃO DE EQUIVALÊNCIA NA TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO



INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO





UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

Cálculos da titulação de precipitação

Professor: Juliano Carvalho Ramos

10/10/2022

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 0,00 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 75,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.

a) $V_{AgNO_3} = 0,00$ mL

Etapa 1 – Antes de iniciar a titulação

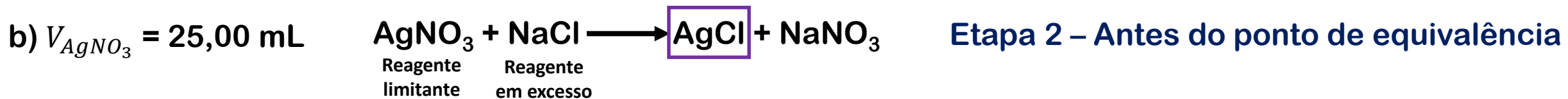
Não há Ag⁺ sendo utilizado, portanto não é possível calcular pAg

A solução do titulado contém apenas NaCl, portanto é possível calcular pCl

	NaCl	→	Na ⁺	+	Cl ⁻			
Início:	0,10		-		-	$pCl = -\log [Cl^-]$	$pCl = -\log 0,10$	$pCl = 1,00$
Fim:	-		0,10		0,10			

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 0,00 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 75,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.



$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 25,00 \text{ mL} = C_{final} \times 75,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,033333333 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Reagente limitante}$$



$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 50,00 \text{ mL} = C_{final} \times 75,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,066666666 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Reagente em excesso}$$

$$C_{excedente} = 0,033333333 \text{ mol L}^{-1}$$

A única fonte de Ag⁺ é proveniente do AgCl

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 0,00 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 75,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.

b) $V_{AgNO_3} = 25,00$ mL



Equilíbrio:	-	X	X
Íon comum:	-	X	X + 0,033333333

[NaCl] excedente → Na⁺ + Cl⁻

Etapa 2 – Antes do ponto de equivalência

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [Cl^-] \quad 1,56 \times 10^{-10} = [Ag^+] \times [Cl^-]$$

$$1,56 \times 10^{-10} = X \times (\cancel{X} + 0,033333333)$$

$$X = 4,68 \times 10^{-9} = [Ag^+]$$

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

$$pAg = -\log 4,68 \times 10^{-9}$$

$$pAg = 8,329754147$$

arredondando...

$$pAg = 8,33$$

Para o pCl temos

$$[Cl^-] = X + 0,033333333 \quad [Cl^-] = 4,68 \times 10^{-9} + 0,033333333$$

$$[Cl^-] = 0,033333337$$

$$pCl = -\log 0,033333337$$

$$pCl = 1,477121207 \quad \text{arredondando...} \quad pCl = 1,48$$

Única fonte considerável de cloreto é do NaCl

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 0,00 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 75,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.



$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 50,00 \text{ mL} = C_{final} \times 100,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,05 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Quantidade estequiométrica}$$



$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 50,00 \text{ mL} = C_{final} \times 100,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,05 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Quantidade estequiométrica}$$

A única fonte de Ag⁺ e Cl⁻ é proveniente do AgCl

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 0,00 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 75,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.

c) $V_{AgNO_3} = 50,00$ mL

Etapa 3 – Ponto de equivalência



Equilíbrio: - X X

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [Cl^-]$$

$$\text{No equilíbrio} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [Ag^+]$$

$$1,56 \times 10^{-10} = X \times X$$

$$1,56 \times 10^{-10} = X^2$$

$$X = 1,2489 \times 10^{-5} = [Ag^+]$$

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

$$pAg = -\log 1,2489 \times 10^{-5}$$

$$pAg = 4,903437701$$

arredondando...

$$pAg = 4,90$$

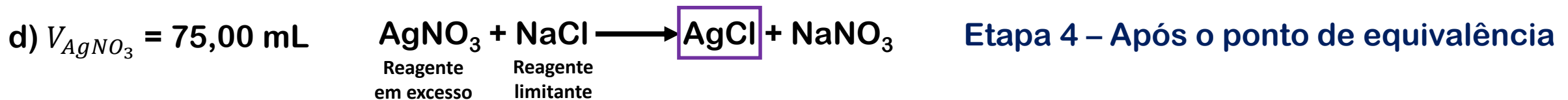
Para o pCl temos

$$\text{No equilíbrio} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$pCl = pAg = 4,90$$

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 0,00 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 75,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.



AgNO₃

$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 75,00 \text{ mL} = C_{final} \times 125,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,06 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Reagente em excesso}$$

$$C_{excedente} = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \quad pAg = -\log [Ag^+]$$

A única fonte de Cl⁻ é proveniente do AgCl

NaCl

$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

$$0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 50,00 \text{ mL} = C_{final} \times 125,00 \text{ mL}$$

$$C_{final} = 0,04 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{Reagente limitante}$$

$$pAg = -\log 0,02 \quad pAg = 1,698970004$$

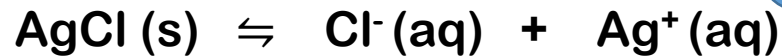
$$pAg = 1,70$$

arredondando...

CÁLCULOS DA CURVA DE TITULAÇÃO

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 0,00 mL, 25,00 mL, 50,00 mL e 75,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.

d) $V_{AgNO_3} = 75,00$ mL



Equilíbrio: - X X

Íon comum: - X X + 0,02

$$K_{ps} = [Cl^-] \times [Ag^+]$$

$$1,56 \times 10^{-10} = [Cl^-] \times [Ag^+]$$

$$1,56 \times 10^{-10} = X \times (X + 0,02)$$

$$X = 7,8 \times 10^{-9} = [Cl^-]$$

$$pCl = -\log [Cl^-]$$

$$pCl = -\log 7,8 \times 10^{-9}$$

$$pCl = 8,107905397$$

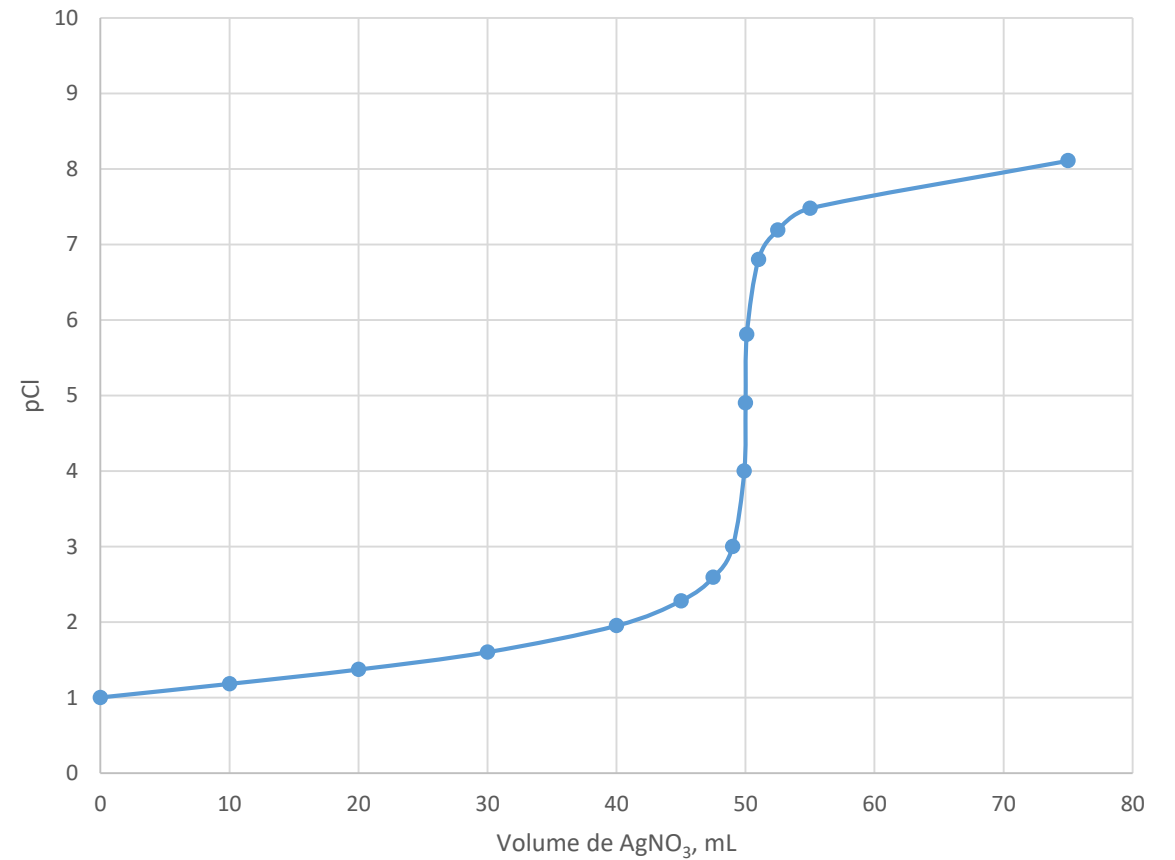
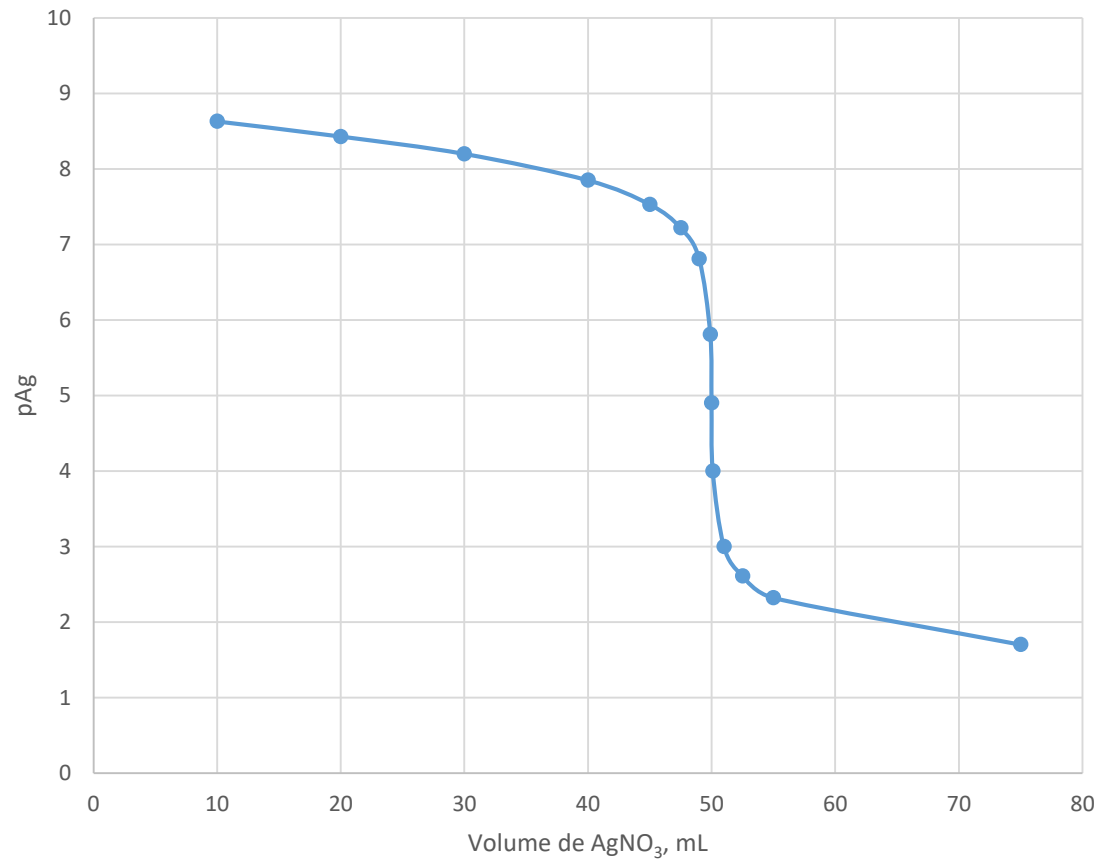
arredondando...

$$pCl = 8,11$$



Etapa 4 – Após o ponto de equivalência

CONSTRUINDO A CURVA DE TITULAÇÃO



BÔNUS

Considere a titulação de 50,00 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Calcular o pAg e pCl da solução após a adição de 10,00 mL do AgNO₃. $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$ para o AgCl.