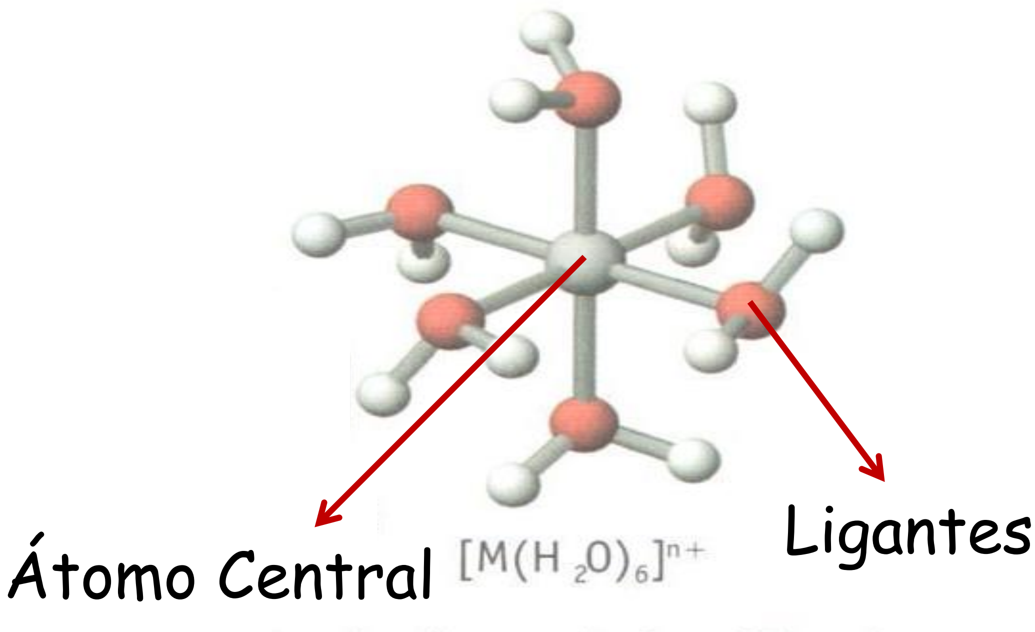
CEN 5774
Fundamentos de Química Analítica

Equilíbrio de complexação

Definição de compostos de coordenação ou complexos: espécie em que um íon central , geralmente, um cátion é rodeado por um certo número de ligantes, que podem ser moléculas neutras ou ânions.



Compostos de coordenação ou complexos

São compostos formados através de interações **ácido-base de Lewis**

Ácido de Lewis: é uma substância capaz de aceitar um par de elétrons de outro átomo para formar uma nova ligação

Base de Lewis: é uma substância capaz de doar um par de elétrons a outro átomo para formar uma nova ligação

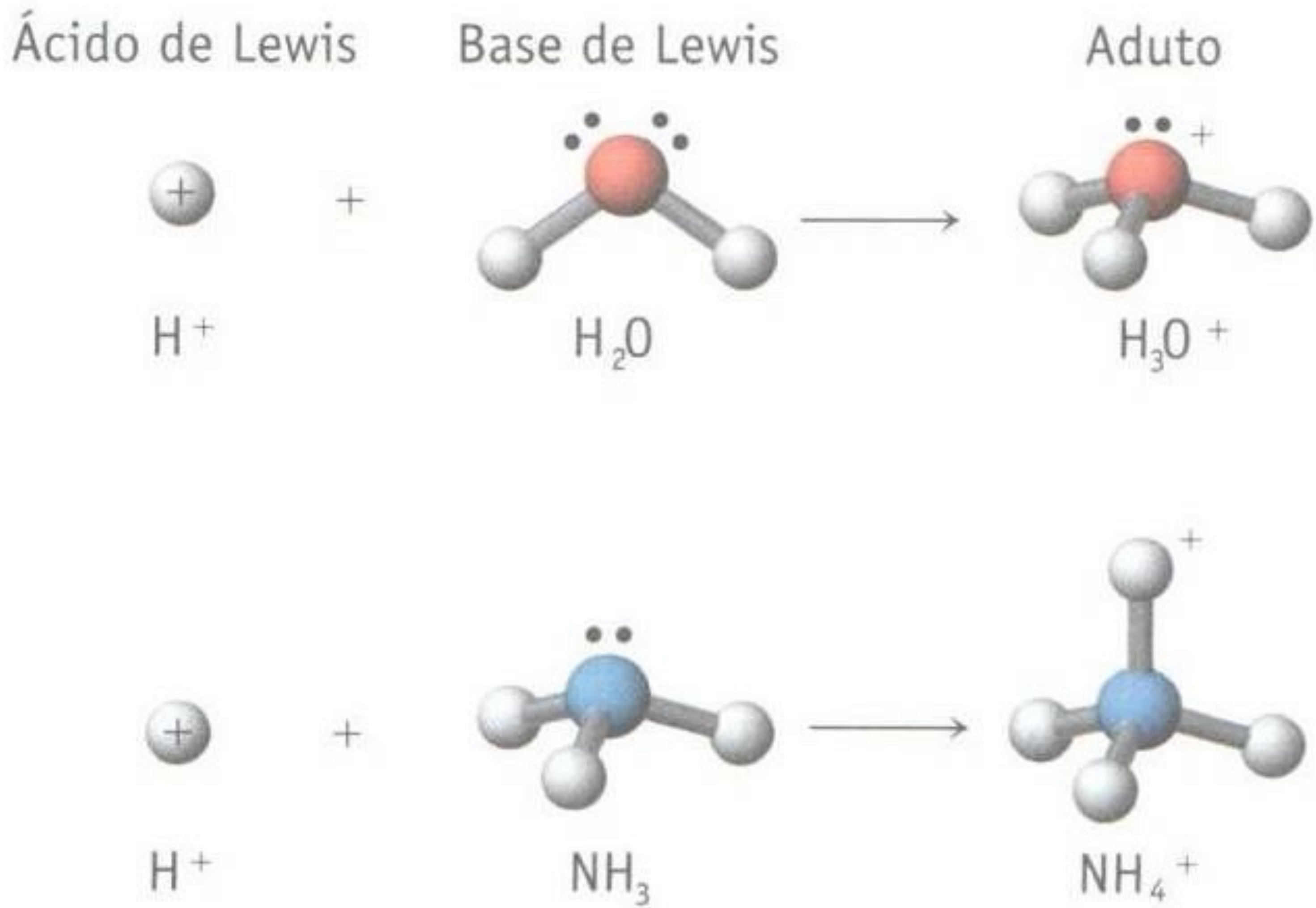
$$A \quad + \quad B: \quad \rightarrow \quad B:A$$

Ácido

Base

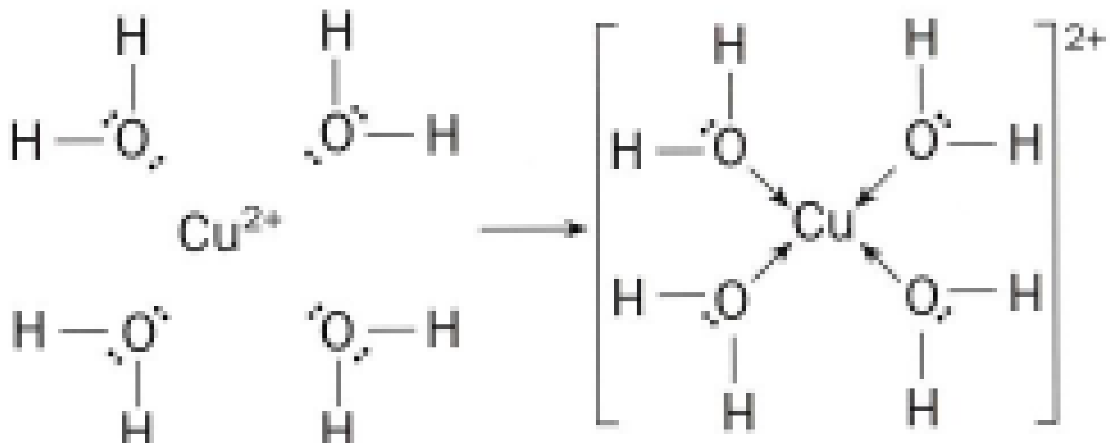
Aduto ácido-base
Ligação covalente

Compostos de coordenação ou complexos



Compostos de coordenação ou complexos

$Cu^{2+} \longrightarrow [Cu(H_2O)_4]^{2+}$

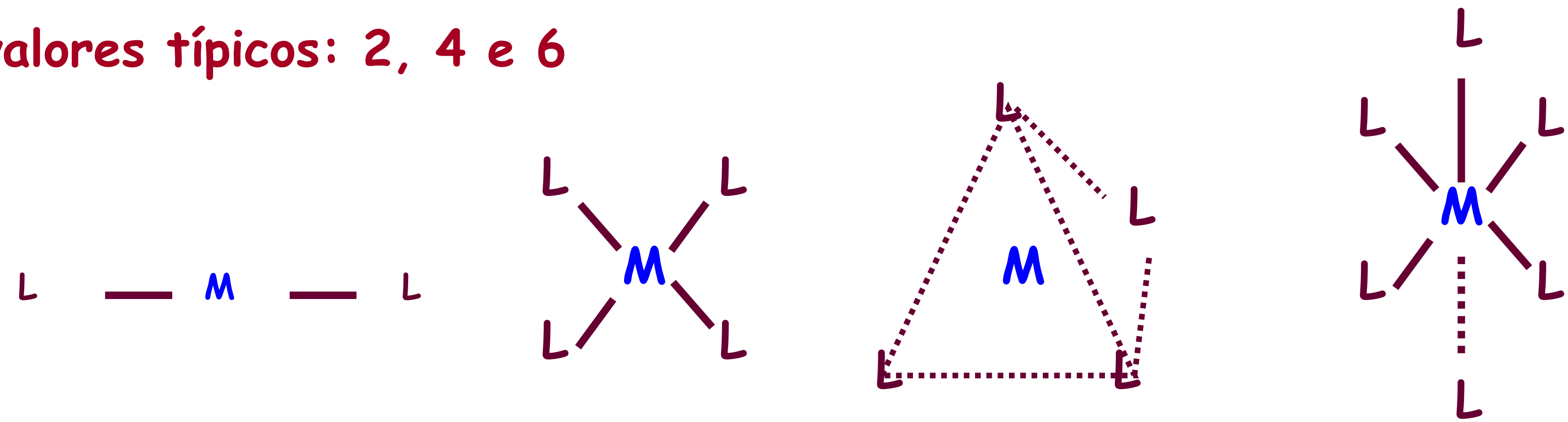


A maioria dos íons metálicos em solução aquosa existe na forma de aquocomplexos

Compostos de coordenação ou complexos

número de coordenação → número de ligações covalentes que 1 cátion tende a formar com doadores de elétrons

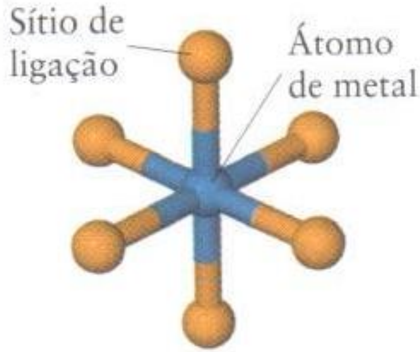
valores típicos: 2, 4 e 6



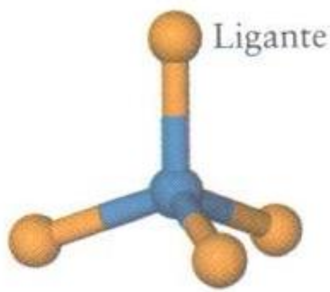
exemplo: Cu(II) n=4

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ $Cu(NH_2CH_2COO)_2$ $CuCl_4^{2-}$

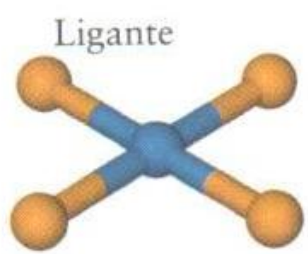
Formas dos Complexos



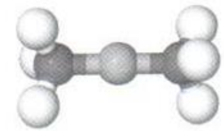
1 Um complexo octaédrico



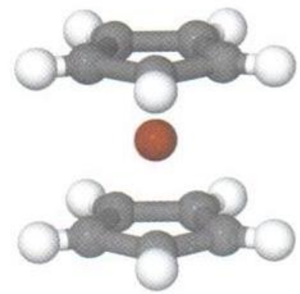
2 Complexo tetraédrico



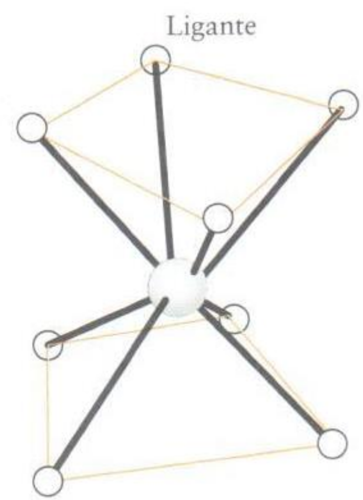
3 Complexo quadrado-planar



4 Dimetil - mercúrio(0), $Hg(CH_3)_2$



5 Ferroceno, $Fe(C_5H_5)_2$

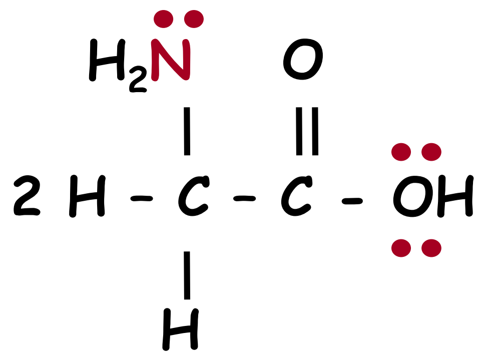


6 Antiprisma quadrado

Compostos de coordenação ou complexos

Ligante com um grupo doador é chamado mono ou unidentado: NH_3

Com 2 grupos disponíveis para coordenação é chamado bidentado: Glicina



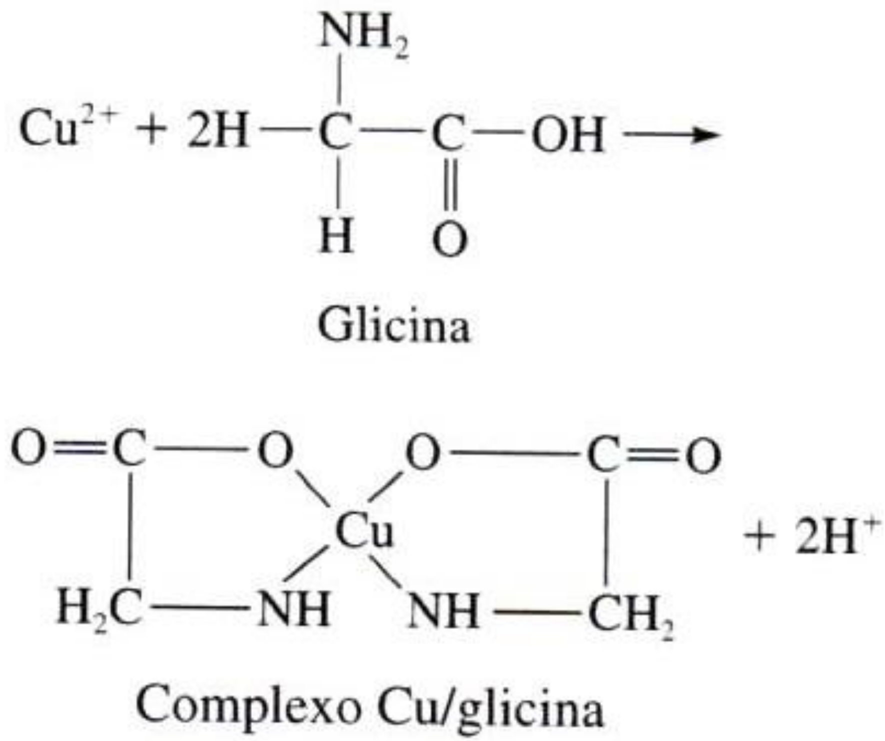
Polidentados (muitos dentes) e podem ocupar simultaneamente mais de um sítio de ligação: EDTA

Compostos de coordenação ou complexos

Alguns ligantes comuns

Ligante	Nome nos complexos	ligante	Nome nos complexos
Brometo, Br^-	Bromo	Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Cloreto, Cr^-	Cloro	Óxido, O^{2-}	Oxo
Cianeto, CN^-	Ciano	Amônia, NH_3	Amin
Fluoreto, F^-	Fluoro	Monóxido de carbono, CO	carboxi
Hidróxido, OH^-	Hidroxi	Água, H_2O	aquo
Tiocianato, SCN^-	Tiociano	Etilenodiamina, en	Etilenodiamino

Compostos de coordenação ou complexos



Quelato: é produzido quando um íon metálico coordena-se com dois ou mais grupos doadores de um único ligante.

Equilíbrio de Complexação

$$M + L \rightleftharpoons ML$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$$

Equilíbrio de Complexação

Constantes de formação ou estabilidade

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1K_2$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1K_2K_3$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1K_2 \cdots K_n$$

Constantes de formação global

Equilíbrio de Complexação

Valores de constante de formação de alguns íons complexos

Complexo	Equação da reação de formação	K_f
$[AlF_6]^{3-}$	$Al^{3+} + 6\,F^- \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$	6.7×10^{19}
$[Al(OH)_4]^-$	$Al^{3+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$	1.1×10^{33}
$[BiBr_4]^-$	$Bi^{3+} + 4\,Br^- \rightleftharpoons [BiBr_4]^-$	6.6×10^{7}
$[BiCl_4]^-$	$Bi^{3+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons [BiCl_4]^-$	4×10^{5}
$[BiI_4]^-$	$Bi^{3+} + 4\,I^- \rightleftharpoons [BiI_4]^-$	8.9×10^{14}
$[Bi(SCN)_4]^-$	$Bi^{3+} + 4\,SCN^- \rightleftharpoons [Bi(SCN)_4]^-$	1.7×10^{4}
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$Cd^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}$	1.3×10^{7}
$[CdBr_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4\,Br^- \rightleftharpoons [CdBr_4]^{2-}$	5.0×10^{3}
$[CdCl_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons [CdCl_4]^{2-}$	6.3×10^{2}
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	7.1×10^{18}
$[CdI_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4\,I^- \rightleftharpoons [CdI_4]^{2-}$	2.6×10^{5}
$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4\,SCN^- \rightleftharpoons [Cd(SCN)_4]^{2-}$	4×10^{3}
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$Co^{2+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	1.3×10^{5}
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$Co^{2+} + 4\,SCN^- \rightleftharpoons [Co(SCN)_4]^{2-}$	1.0×10^{3}
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$Co^{3+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	4.5×10^{33}
$[Co(SCN)_6]^{3-}$	$Co^{3+} + 6\,SCN^- \rightleftharpoons [Co(SCN)_6]^{3-}$	2×10^{13}
$[CuBr_2]^-$	$Cu^+ + 2\,Br^- \rightleftharpoons [CuBr_2]^-$	7.8×10^{5}
$[CuCl_2]^-$	$Cu^+ + 2\,Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_2]^-$	3×10^{5}
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	$Cu^+ + 3\,CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_3]^{2-}$	2×10^{27}
$[CuI_2]^-$	$Cu^+ + 2\,I^- \rightleftharpoons [CuI_2]^-$	7.1×10^{8}
$[Cu(SCN)_2]^-$	$Cu^+ + 2\,SCN^- \rightleftharpoons [Cu(SCN)_2]^-$	1.5×10^{5}
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	1.1×10^{13}
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{37}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
$[FeF_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6\,F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-}$	1×10^{16}
$[Pb(C_2H_3O_2)_4]^{2-}$	$Pb^{2+} + 4\,C_2H_3O_2^- \rightleftharpoons [Pb(C_2I$	1×10^{8}
$[PbCl_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_3]^-$	2.4×10^{1}
$[PbBr_4]^{2-}$	$Pb^{2+} + 4\,Br^- \rightleftharpoons [PbBr_4]^{2-}$	1.3×10^{1}
$[PbCl_4]^{2-}$	$Pb^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_4]^{2-}$	2.4×10^{1}
$[PbI_4]^{2-}$	$Pb^{2+} + 4\,I^- \rightleftharpoons [PbI_4]^{2-}$	3.0×10^{4}
$[Mg(C_2O_4)_2]^{2-}$	$Mg^{2+} + 2\,C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Mg(C_2C$	2.4×10^{4}
$[HgBr_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,Br^- \rightleftharpoons [HgBr_4]^{2-}$	1.0×10^{21}
$[HgCl_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$	1.2×10^{15}
$[HgI_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}$	1.9×10^{30}
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4\,SCN^- \rightleftharpoons [Hg(SCN$	1.7×10^{21}
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$Ni^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$	1×10^{22}
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$Ni^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2}$	6.0×10^{8}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	1.6×10^{7}
$[AgBr_2]^-$	$Ag^+ + 2\,Br^- \rightleftharpoons [AgBr_2]^-$	2.1×10^{7}
$[AgCl_2]^-$	$Ag^+ + 2\,Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$	1.1×10^{5}
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	5.6×10^{18}
$[AgI_2]^-$	$Ag^+ + 2\,I^- \rightleftharpoons [AgI_2]^-$	5.5×10^{11}
$[Ag(SCN)_2]^-$	$Ag^+ + 2\,SCN^- \rightleftharpoons [Ag(SCN)_2$	3.7×10^{7}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)$	1.7×10^{13}
$[SnCl_6]^{2-}$	$Sn^{4+} + 6\,Cl^- \rightleftharpoons [SnCl_6]^{2-}$	1×10^{4}
$[SnCl_4]^{2-}$	$Sn^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons [SnCl_4]^{2-}$	3.0×10^{1}
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]$	4.1×10^{8}
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	4.6×10^{17}

Solubilidade e íons complexos

Por que o cloreto de prata não se dissolve em água ou em ácido forte, mas dissolve-se em amônia?

$$AgCl\ (s) + 2\ NH_3\ (aq) \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

Duas etapas:

(1) $AgCl\ (s) \leftrightarrow Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$ Kps = $1,8\times10^{-10}$

(2) $Ag^+ + 2\ NH_3\ (aq) \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+\ (aq)$ Kf = $1,6\times10^{7}$

Força motriz para dissolução de AgCl em NH_3

Solubilidade e íons complexos

Duas etapas:

(1) $AgCl\ (s) \leftrightarrow Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$ Kps = $1,8\times10^{-10}$

(2) $Ag^+ + 2\ NH_3\ (aq) \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+\ (aq)$ Kf = $1,6\times10^{7}$

$AgCl\ (s) + 2\ NH_3\ (aq) \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$ Kglobal = Kps x Kf

$$K_{global} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]\ [Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

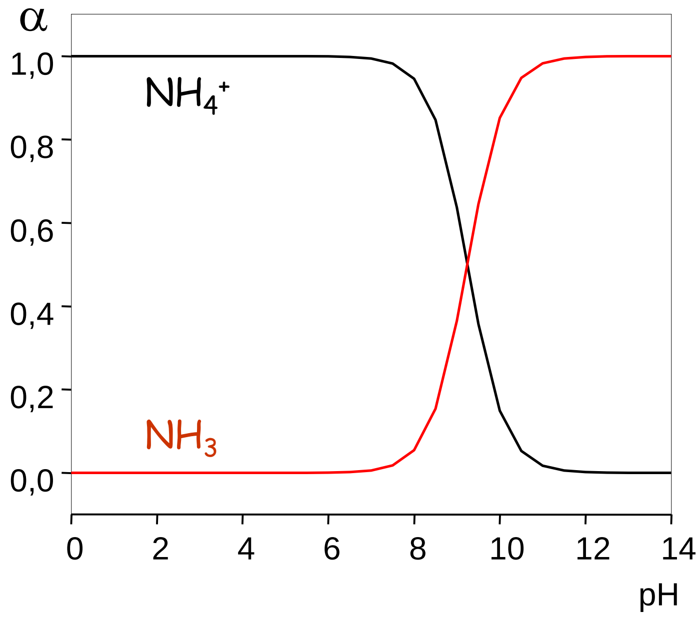
Solubilidade de compostos insolúveis aumenta quando se formam íons complexos em solução

Constante de formação condicional

- $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$ $K_1 = 2{,}04 \times 10^3$
- $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ $Ka = 5{,}70 \times 10^{-10}$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$



Constantes de formação condicional

- $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$ $\quad K_1 = 2{,}04 \times 10^3$
- $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ $\quad Ka = 5{,}70 \times 10^{-10}$

pKa = 9,24

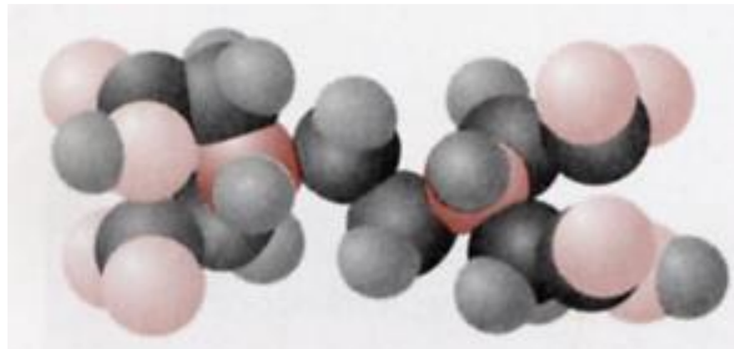
$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag+]\,[NH_3]}$$

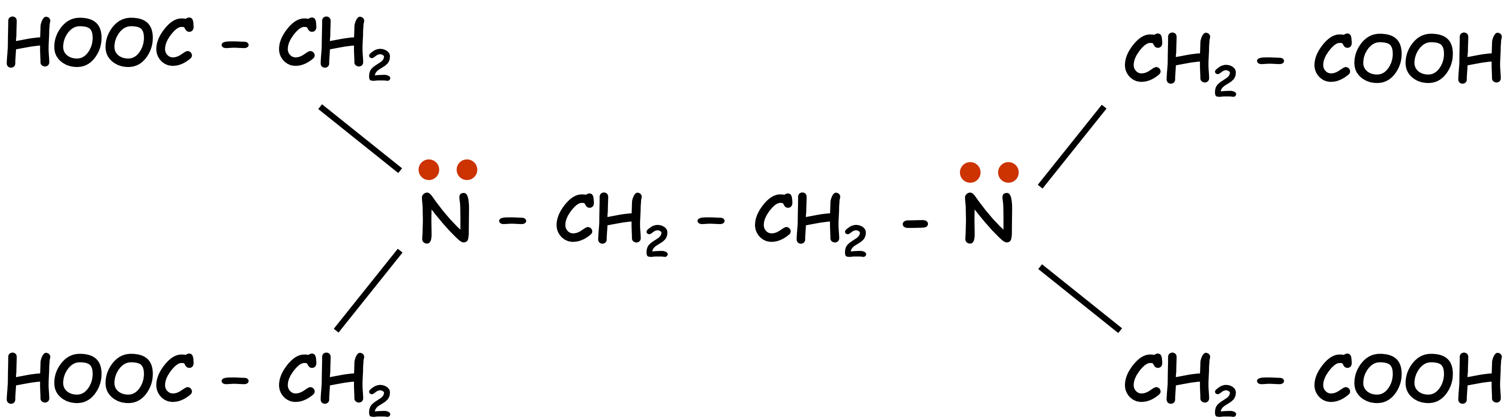
$$\alpha_1 = \frac{[NH_3]}{C_T}$$

$$K_1' = \alpha_1 \times K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag+]\,C_T}$$

- ✓ pH = 7,00 ➡ $K_1' = 11{,}7$
- ✓ pH = 9,24 ➡ $K_1' = 1{,}02 \times 10^3$
- ✓ pH = 12 ➡ $K_1' = 2{,}04 \times 10^3$

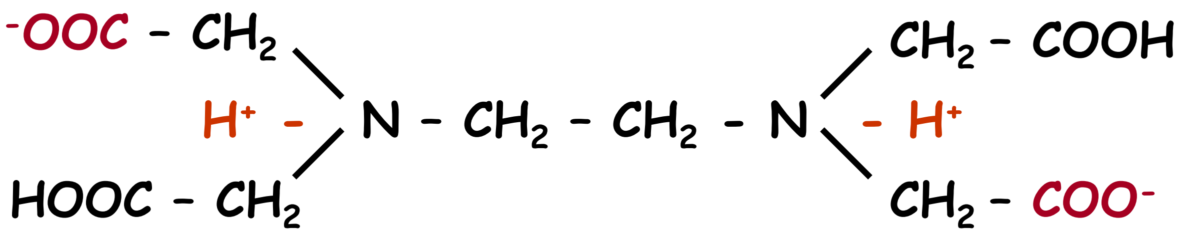
EDTA



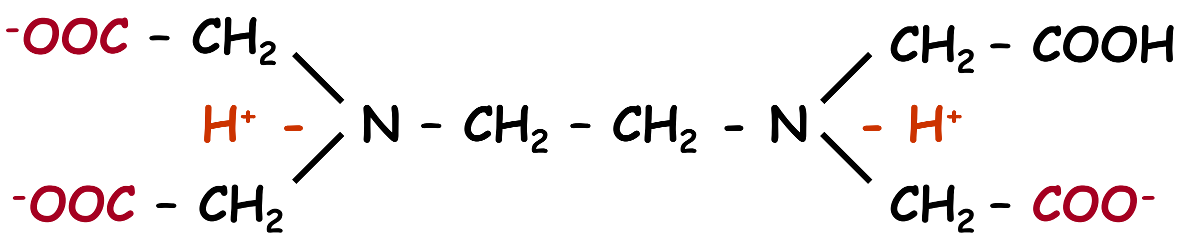


ÁCIDO ETILENO DIAMINO TETRA ACÉTICO

Propriedades ácido-base do EDTA

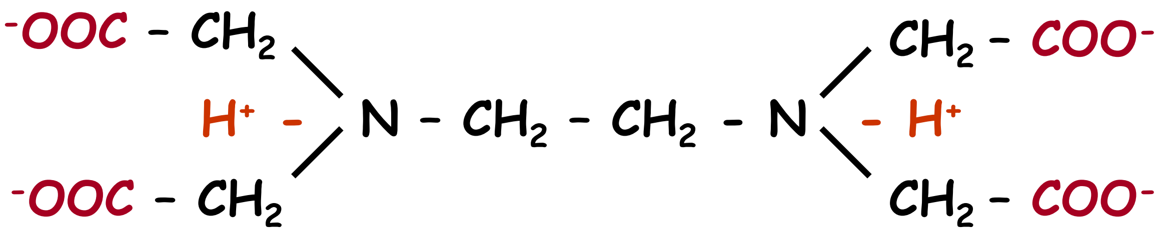


H_4Y

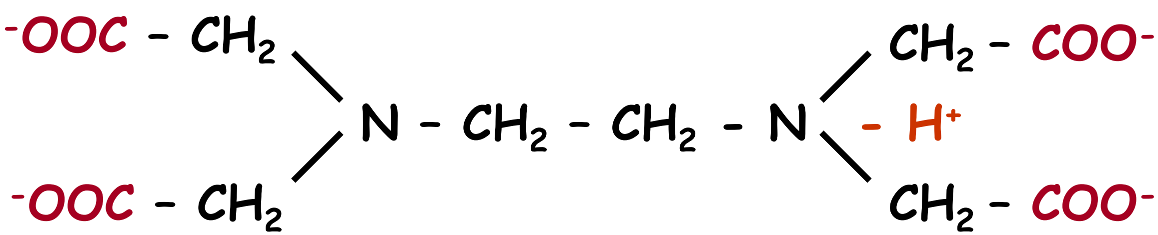


H_3Y^-

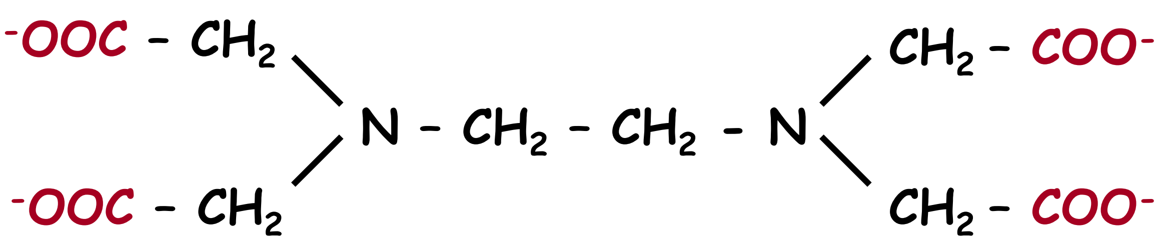
Propriedades ácido-base do EDTA



H_2Y^{2-}



HY^{3-}



Y^{4-}

Propriedades ácido-base do EDTA

$$H_4Y \leftrightarrows H_3Y^- + H^+, \quad K_{a1} = 1{,}02 \times 10^{-2} = \frac{[H_3Y^-][H^+]}{[H_4Y]}$$

$$H_3Y^- \leftrightarrows H_2Y^{2-} + H^+, \quad K_{a2} = 2{,}14 \times 10^{-3} = \frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]}$$

$$H_2Y^{2-} \leftrightarrows HY^{3-} + H^+, \quad K_{a3} = 6{,}92 \times 10^{-7} = \frac{[HY^{3-}][H^+]}{[H_2Y^{2-}]}$$

$$HY^{3-} \leftrightarrows Y^{4-} + H^+, \quad K_{a4} = 5{,}50 \times 10^{-11} = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{[HY^{3-}]}$$

Coeficientes de distribuição

disponibilidade das espécies em função do pH

Concentração molar total das espécies de EDTA:

$C_T = H_4Y + H_3Y^- + H_2Y^{2-} + HY^{3-} + Y^{4-}$

$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_T}$ $\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T}$ $\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_T}$ $\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_T}$ $\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$

Combinando as expressões de K_a e α:

$$D = [H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^4}{D}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}\,[H^+]^3}{D}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}\,K_{a2}\,[H^+]^2}{D}$$

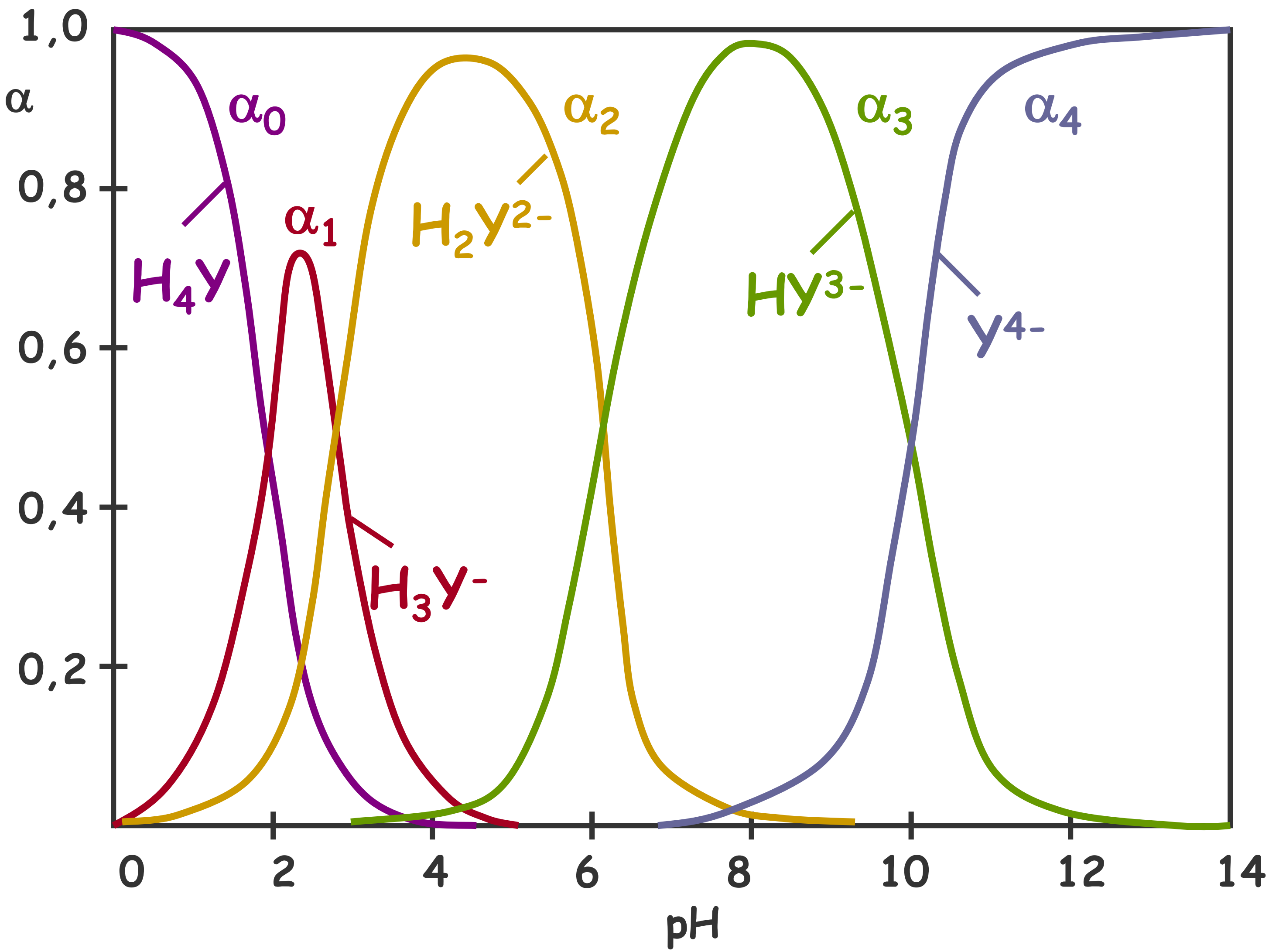
$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}\,K_{a2}\,K_{a3}\,[H^+]}{D}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_{a1}\,K_{a2}\,K_{a3}\,K_{a4}}{D}$$

α depende de K e da acidez do meio

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1$$

Coeficientes de distribuição



Complexos de EDTA

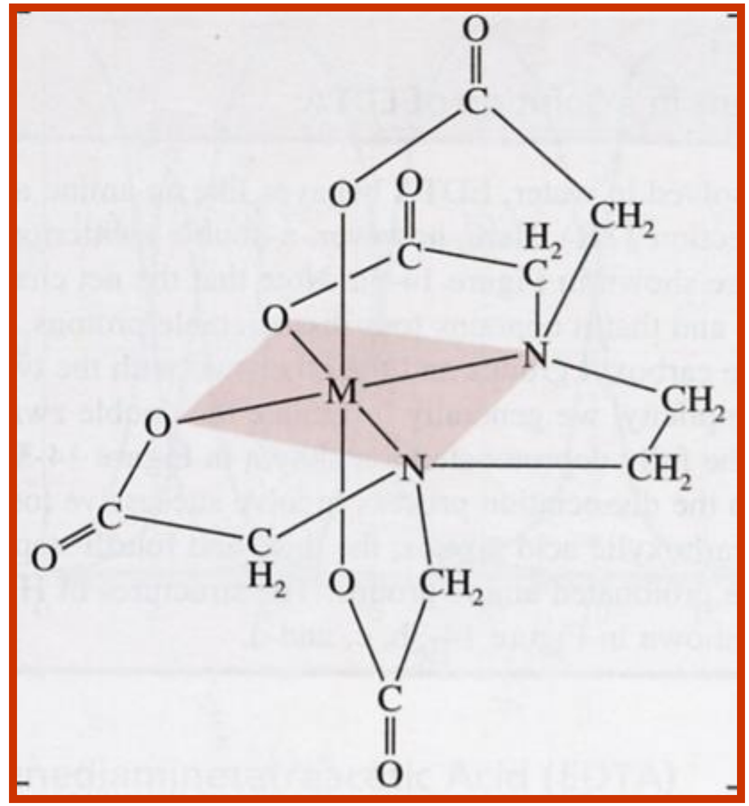
$$Ag^{+} + Y^{4-} \leftrightarrows AgY^{3-}$$

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \leftrightarrows FeY^{-}$$

$$M^{n+} + Y^{4-} \leftrightarrows MY^{(n-4)}$$

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]\,[Y^{4-}]}$$

$$K_{MY}' = \alpha_4 \times K_{MY}$$



Constantes de formação

$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftarrows MY^{(n-4)}$

CÁTION	K_{MY}	$\log K_{MY}$	CÁTION	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^{+}	$2,1 \times 10^{7}$	7,32	Cu^{2+}	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \times 10^{8}$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \times 10^{8}$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \times 10^{7}$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1,3 \times 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7,9 \times 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1,6 \times 10^{23}$	23,2

Valores de α_4 em função do pH

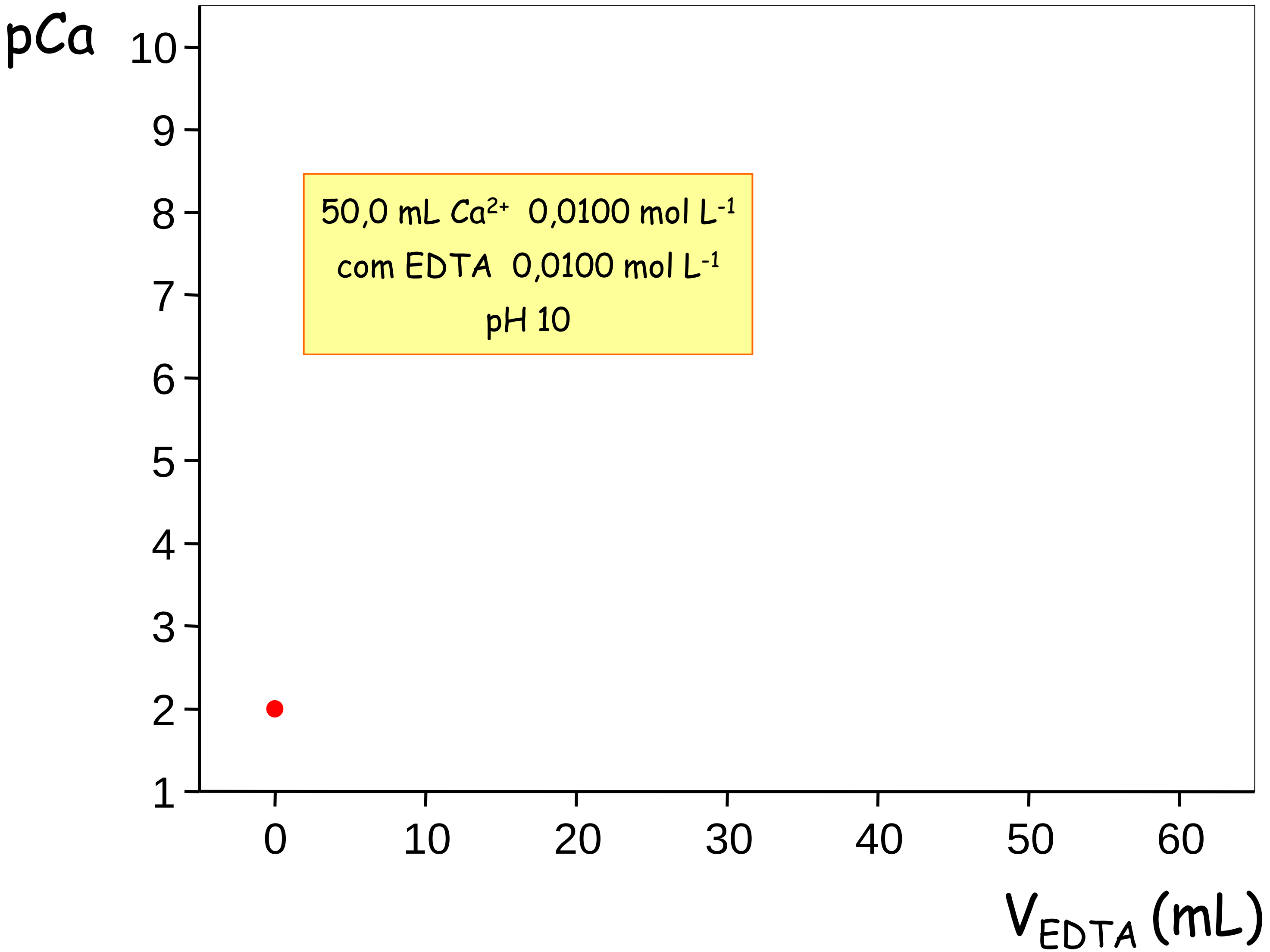
$$\alpha_4 = \frac{K_{a1}\,K_{a2}\,K_{a3}\,K_{a4}}{D}$$

$$D = [H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}$$

pH	α_4
2,0	$3{,}7 \times 10^{-14}$
3,0	$2{,}5 \times 10^{-11}$
4,0	$3{,}6 \times 10^{-9}$
5,0	$3{,}5 \times 10^{-7}$
6,0	$2{,}2 \times 10^{-5}$
7,0	$4{,}8 \times 10^{-4}$
8,0	$5{,}4 \times 10^{-3}$
9,0	$5{,}2 \times 10^{-2}$
10,0	0,35
11,0	0,85
12,0	0,98

Volumetria de complexação

Curvas de titulação

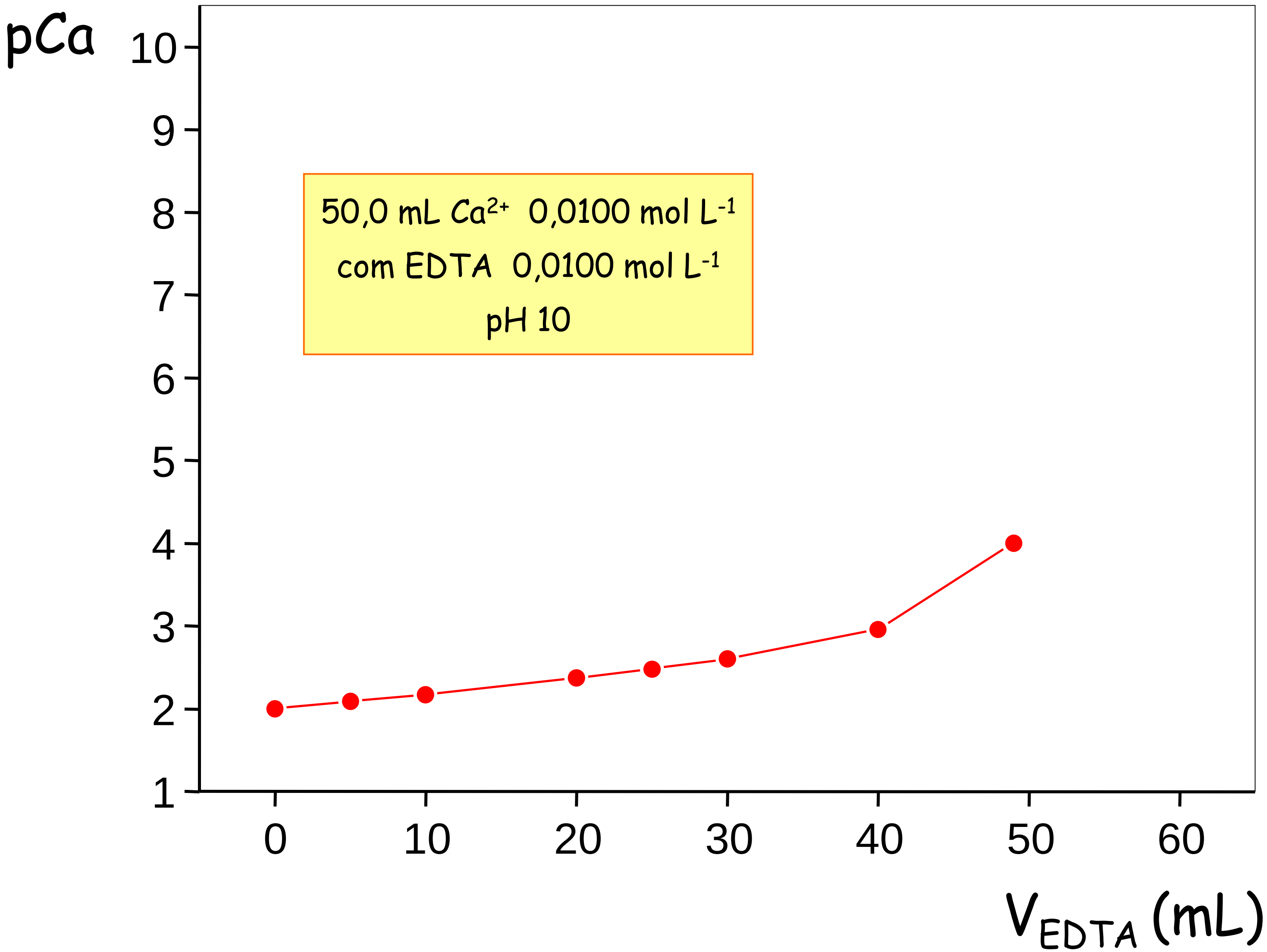


Curvas de titulação

V_{EDTA} (mL)	pCa
0	2,00
10,0	2,17
20,0	2,37
40,0	2,96
49,0	4,00

50,0 mL Ca^{2+} 0,0100 mol L^{-1}
com EDTA 0,0100 mol L^{-1}
pH 10

Curvas de titulação



Curvas de titulação

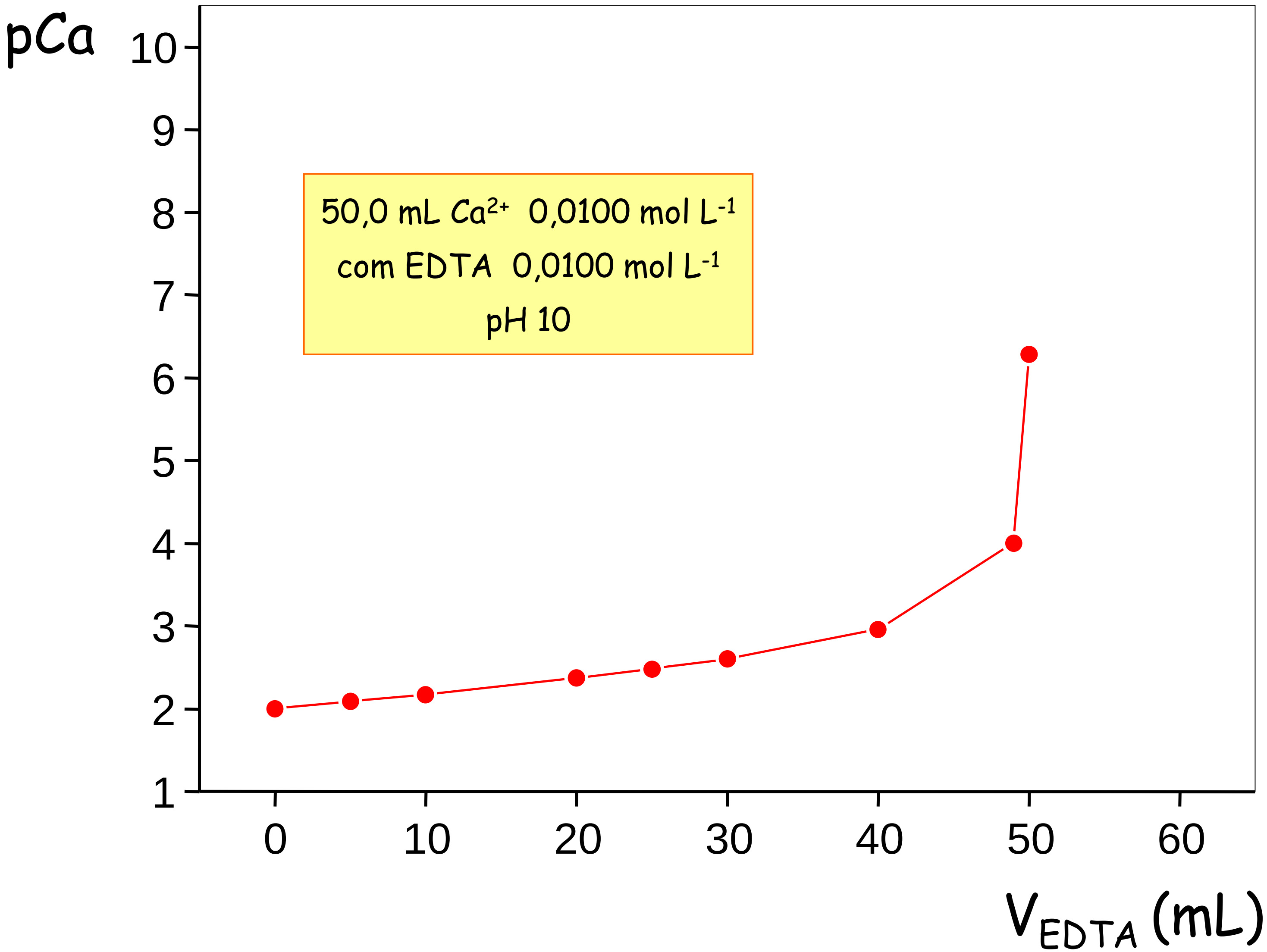
V_{EDTA} (mL)	pCa
0	2,00
10,0	2,17
20,0	2,37
40,0	2,96
49,0	4,00
50,0	6,27

50,0 mL Ca^{2+} 0,0100 mol L^{-1}

com EDTA 0,0100 mol L^{-1}

pH 10

Curvas de titulação



Curvas de titulação

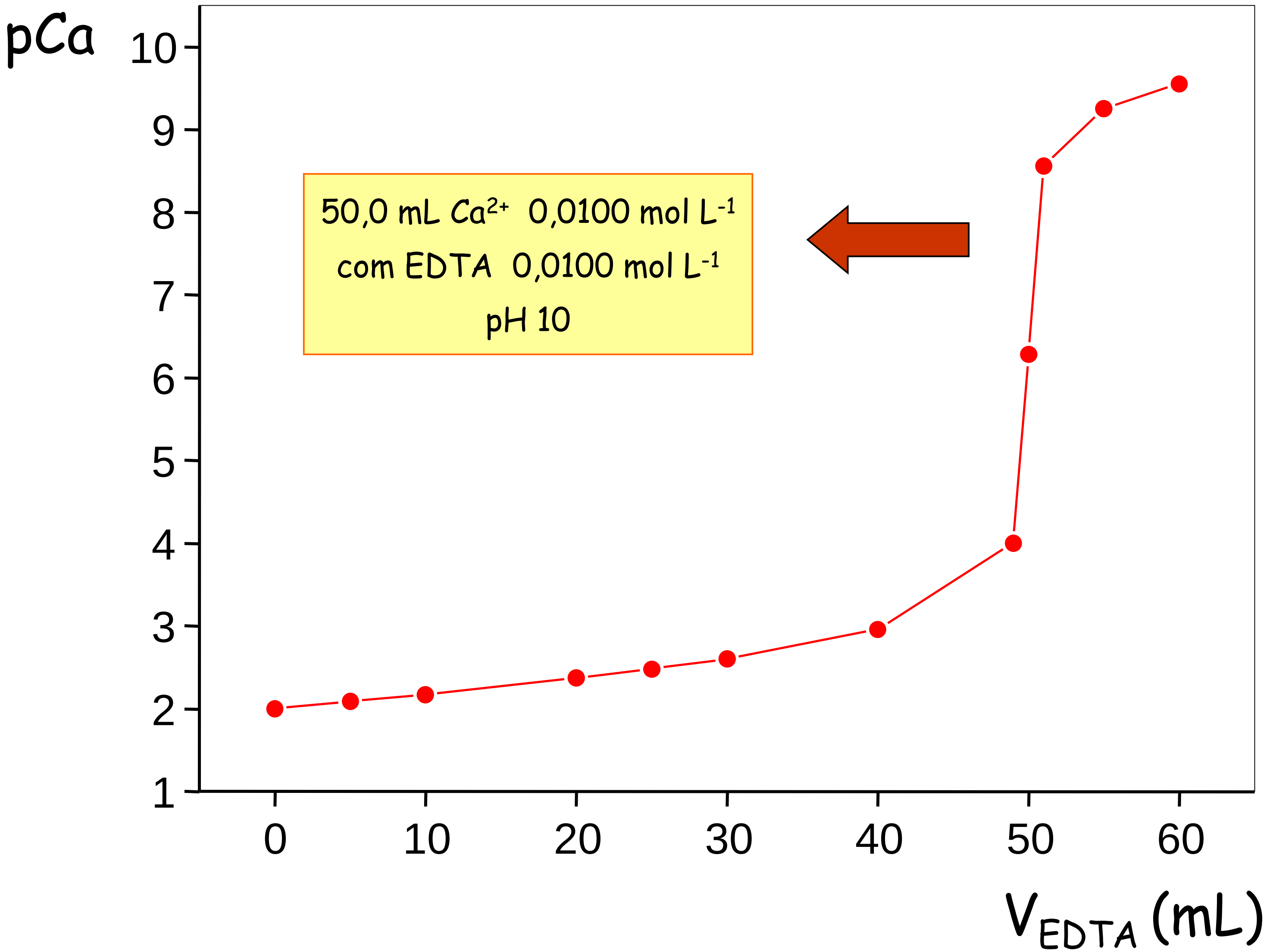
V_{EDTA} (mL)	pCa
0	2,00
10,0	2,17
20,0	2,37
40,0	2,96
49,0	4,00
50,0	6,28
51,0	8,55
55,0	9,25
60,0	9,55

50,0 mL Ca^{2+} 0,0100 mol L^{-1}

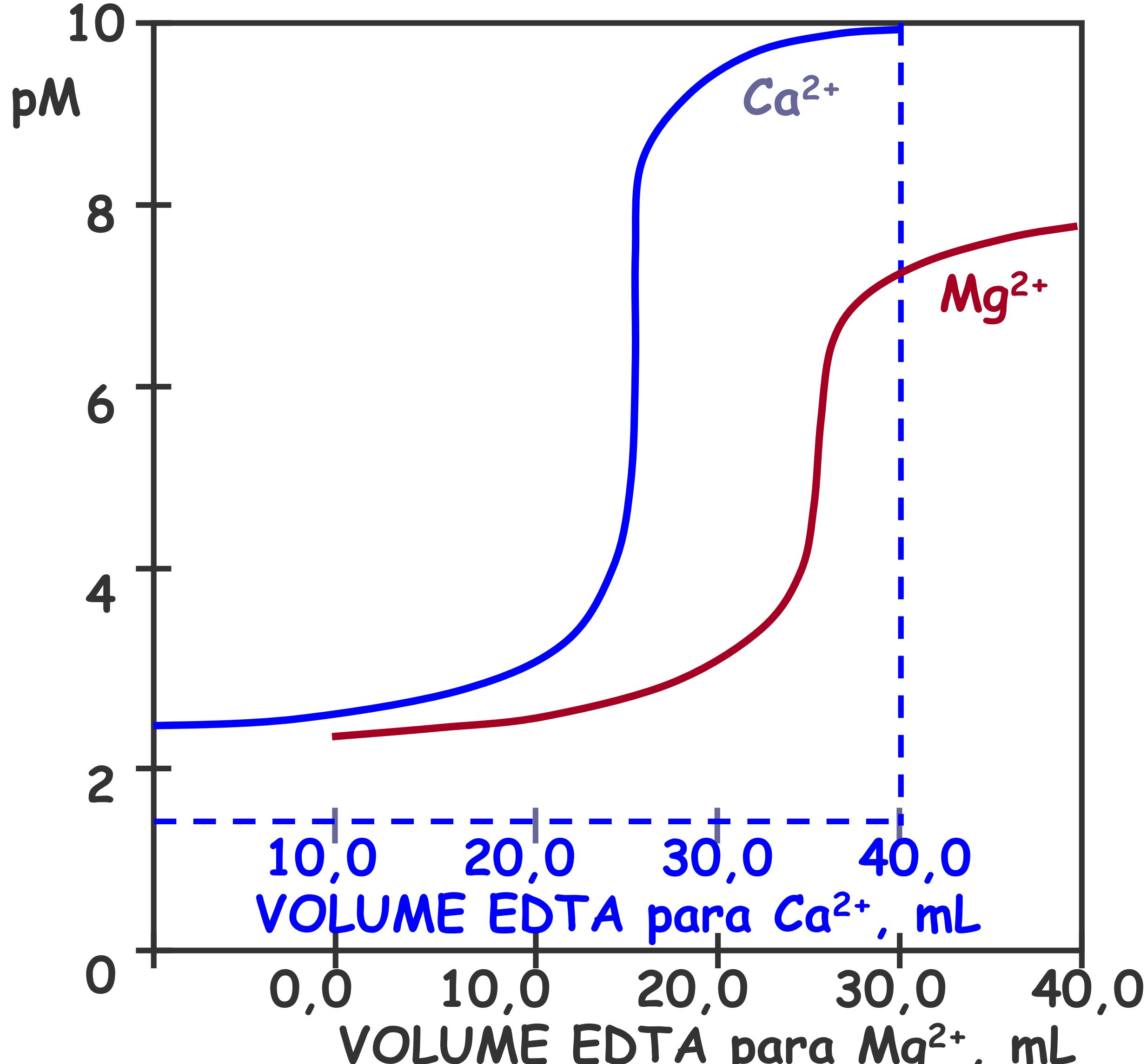
com EDTA 0,0100 mol L^{-1}

pH 10

Curvas de titulação



Curvas de titulação



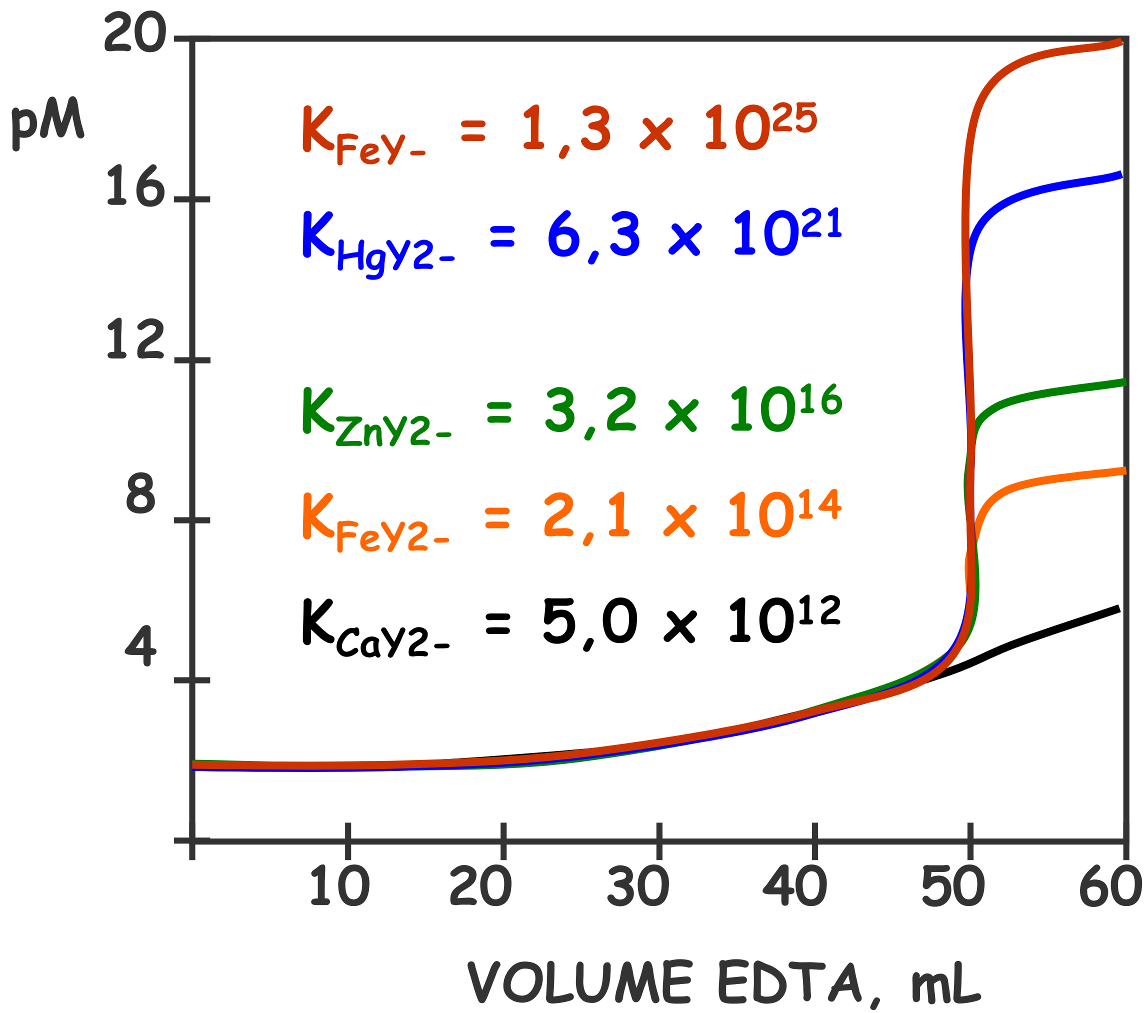
pH = 10,0

$K_{CaY2-} = 1,75 \times 10^{10}$

$K_{MgY2-} = 1,72 \times 10^{8}$

Ca^{2+} 0,00500 mol/L
Mg^{2+} 0,00500 mol/L
com EDTA 0,0100 mol/L

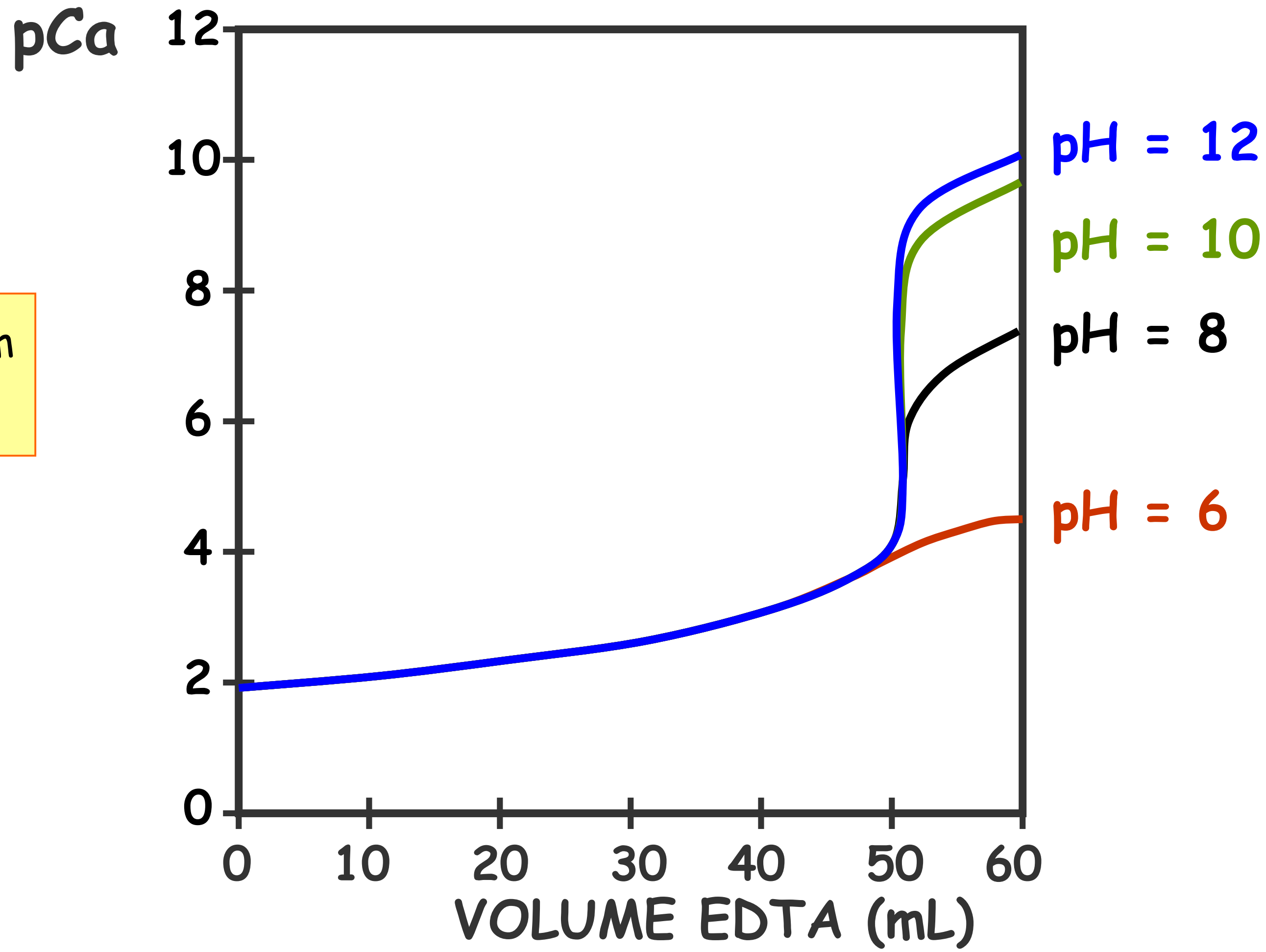
Efeito de K'



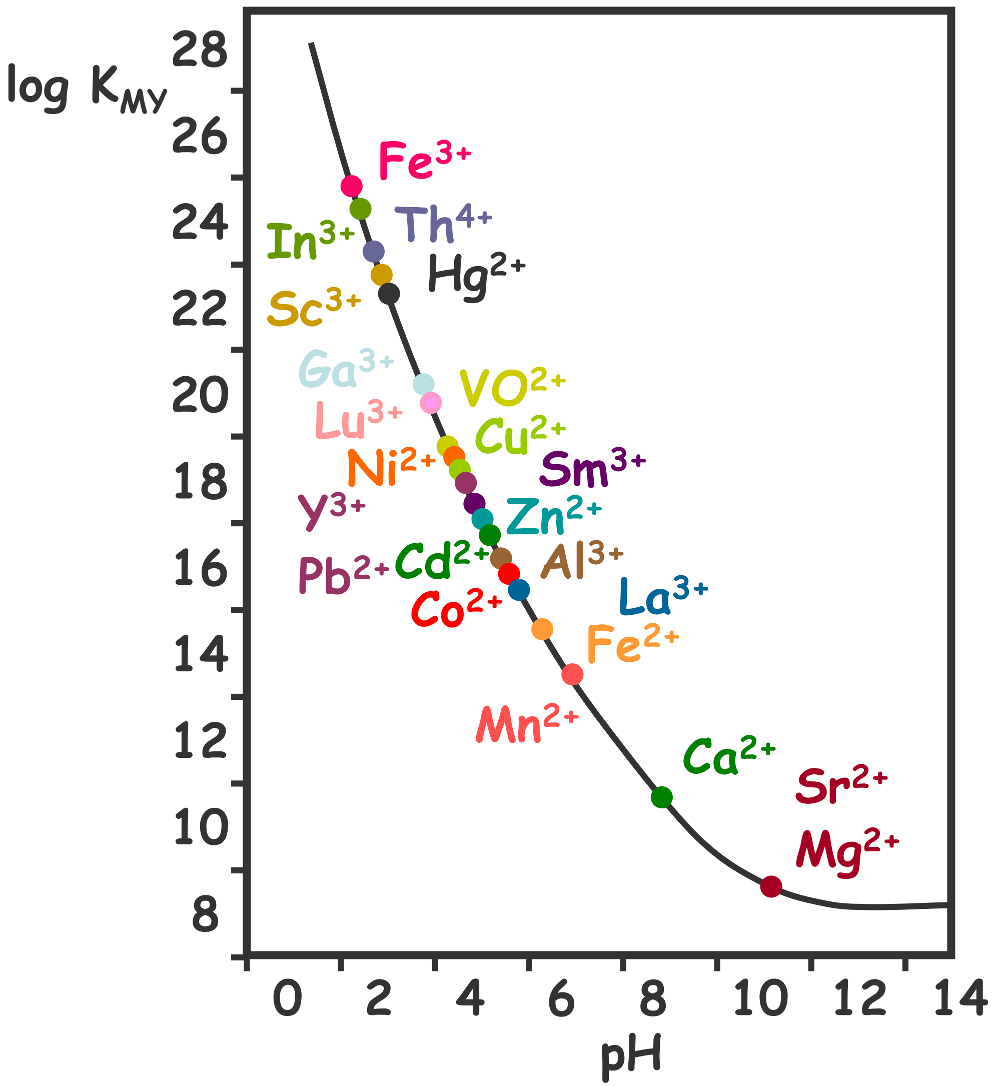
50,00 mL M^{n+}
0,0100 mol/L com EDTA
0,0100 mol/L pH 6,00

Efeito do pH

Ca^{2+} 0,0100 mol L^{-1} com EDTA 0,0100 mol L^{-1}



pH mínimo para titulação



Indicadores

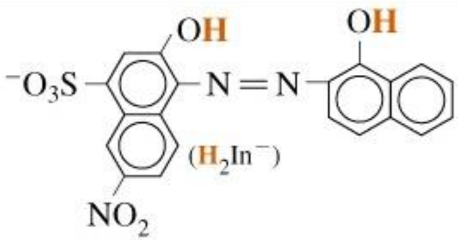
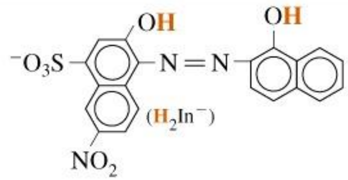
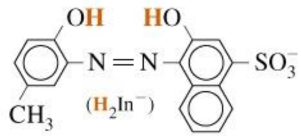
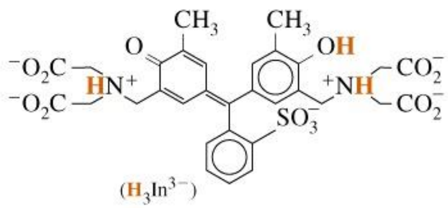
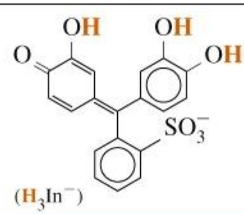
Name	Structure	pK_a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Eriochrome black T		pK_2 = 6.3 pK_3 = 11.6	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red

Table 13-3 **Common metal ion indicators**

Name	Structure	pK_a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Eriochrome black T		pK_2 = 6.3 pK_3 = 11.6	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Calmagite		pK_2 = 8.1 pK_3 = 12.4	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Murexide		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		pK_2 = 2.32 pK_3 = 2.85 pK_4 = 6.70 pK_5 = 10.47	H_5In^- yellow H_4In^{2-} yellow H_3In^{3-} yellow H_2In^{4-} violet HIn^{5-} violet In^{6-} violet	Red
Pyrocatechol violet		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

PREPARATION AND STABILITY:

Eriochrome black T: Dissolve 0.1 g of the solid in 7.5 mL of triethanolamine plus 2.5 mL of absolute ethanol; solution is stable for months; best used for titrations above pH 6.5.

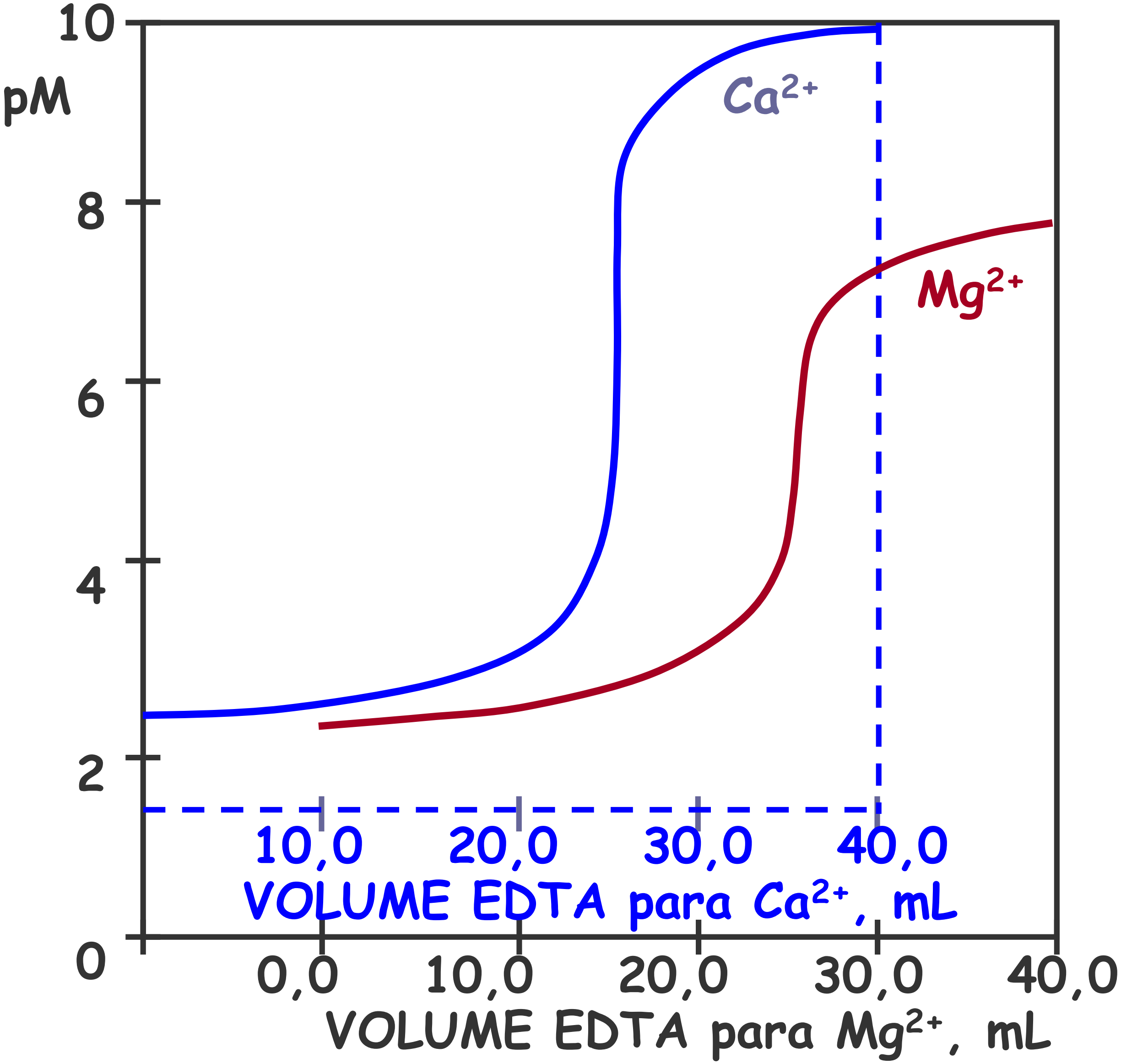
Calmagite: 0.05 g/100 mL H_2O; solution is stable for a year in the dark.

Murexide: Grind 10 mg of murexide with 5 g of reagent NaCl in a clean mortar; use 0.2–0.4 g of the mixture for each titration.

Xylenol orange: 0.5 g/100 mL H_2O; solution is stable indefinitely.

Pyrocatechol violet: 0.1 g/100 mL; solution is stable for several weeks.

Seleção do indicador



pH = 10,0

$K_{CaY2-} = 1,75 \times 10^{10}$

$K_{MgY2-} = 1,72 \times 10^{8}$

Ca^{2+} 0,00500 mol/L
Mg^{2+} 0,00500 mol/L
com EDTA 0,0100 mol/L

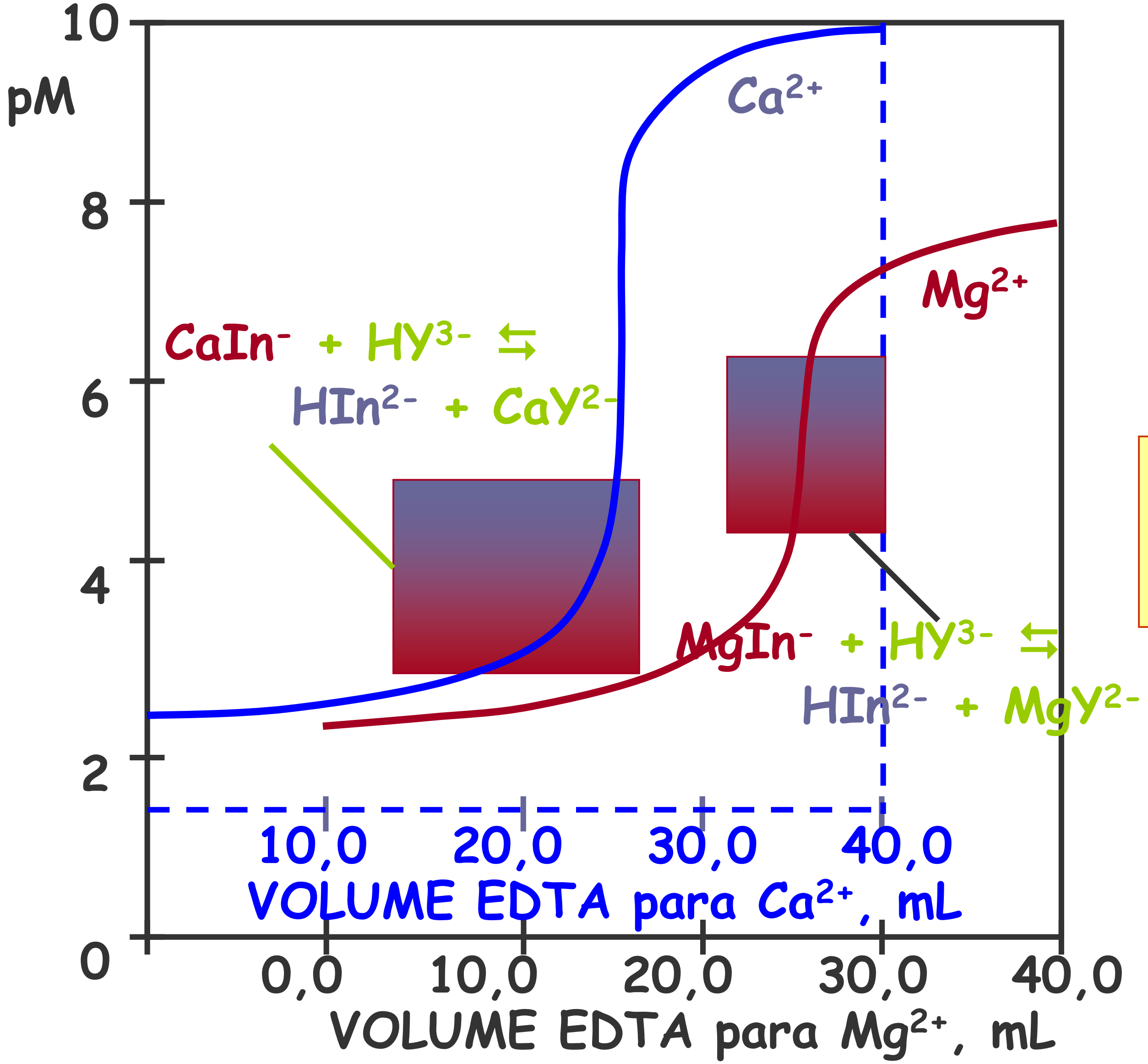
Seleção do indicador

✓ Exercício

Determine a faixa de transição do negro de eriocromo T na titulação de Mg^{2+} e Ca^{2+} em pH 10.

$K_2(HIn^{2-}) = 2{,}8 \times 10^{-12}$
$Kf(MgIn^{-}) = 1{,}0 \times 10^{7}$
$Kf(CaIn^{-}) = 2{,}5 \times 10^{5}$

Seleção do indicador



pH = 10,0

$K_{CaY2-} = 1,75 \times 10^{10}$

$K_{MgY2-} = 1,72 \times 10^{8}$

Ca^{2+} 0,00500 mol/L
Mg^{2+} 0,00500 mol/L
com EDTA 0,0100 mol/L

Efeito de agentes complexantes

- evitar a formação de precipitados

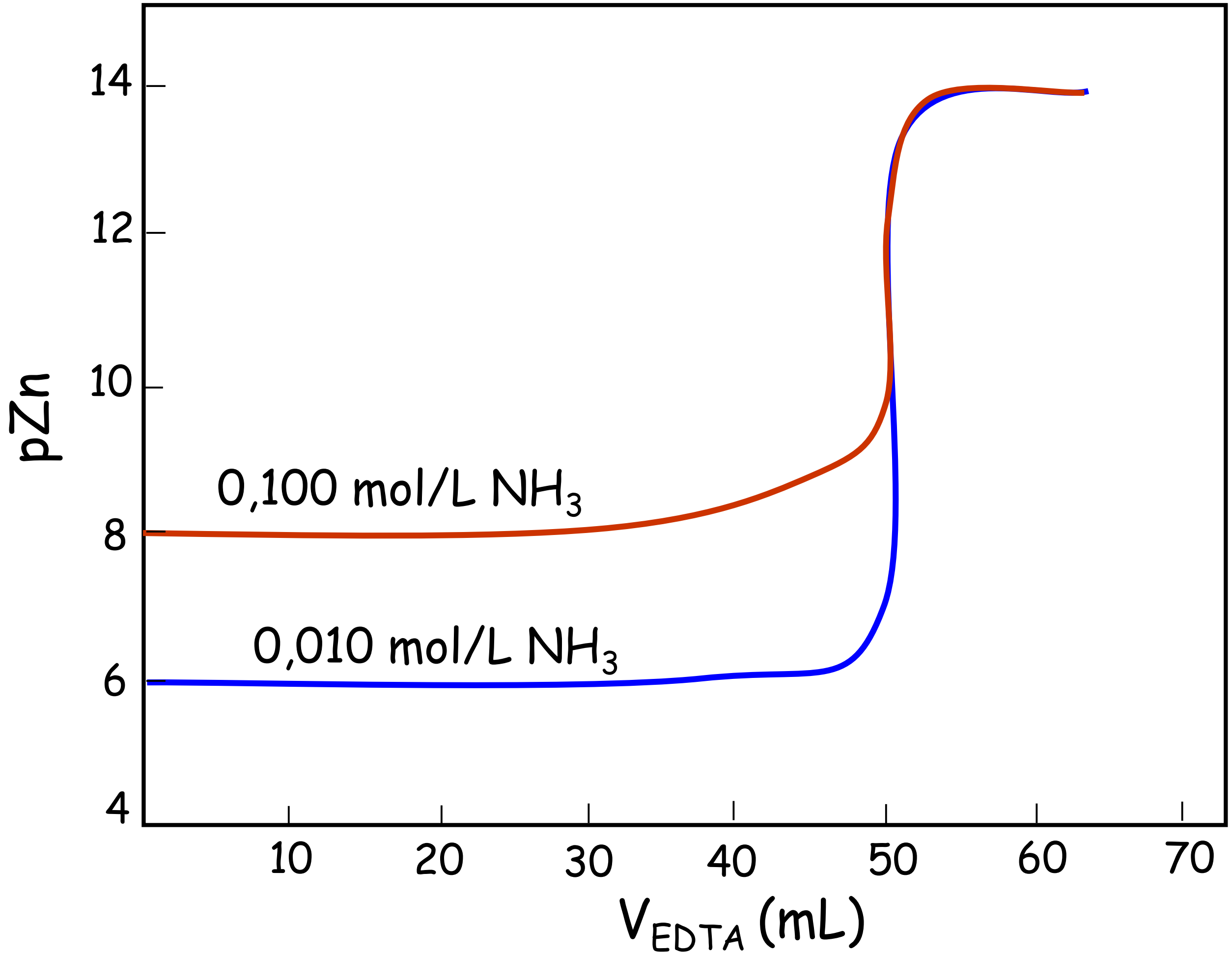
EXEMPLO: Zn^{2+} é titulado em meio NH_3/NH_4^+

- efeito tampão: assegurar o pH apropriado para a titulação com EDTA
- amônia complexa Zn^{2+} evitando a formação do hidróxido de zinco, pouco solúvel

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + HY^{3-} \leftrightarrows ZnY^{2-} + 3NH_3 + NH_4^+$$

inconveniente: diminuição da variação de pM na região do p.e. com o aumento da concentração do complexante auxiliar

Efeito de agentes complexantes



Titulações com EDTA

✓ Diretas

$$MgIn^{-} + HY^{3-} \longrightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-}$$

- $K_f'(MgIn^{-}) = 1{,}0\times10^{7}$; $K_f'(MgY^{2-}) = 1{,}7\times10^{8}$; Negro de eriocromo T, pH 10,0
- Adição de pequena quantidade de Mg^{2+} na titulação de Ca^{2+}

✓ Retorno

$$Cr^{3+} + HY^{3-}_{excesso} \longrightarrow CrY^{-}$$

$$MgIn^{-} + HY^{3-} \longrightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-}$$

- $K_f(MgY^{2-}) = 4{,}9\times10^{8}$; $K_f(CrY^{-}) = 2{,}5\times10^{23}$

Titulações com EDTA

✓ Deslocamento

$$Hg^{2+} + MgY^{2-}_{excesso} \longrightarrow Mg^{2+} + HgY^{2-}$$

$$MgIn^{-} + HY^{3-} \longrightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-}$$

- $K_f(MgY^{2-}) = 4,9 \times 10^{8}$; $K_f(HgY^{2-}) = 3,2 \times 10^{21}$

✓ Indireta

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+}_{excesso} \longrightarrow PbSO_{4(s)}$$

$$PbSO_{4(s)} + HY^{3-}_{excesso} \longrightarrow PbY^{2-} + SO_4^{2-} + H^{+}$$

$$MgIn^{-} + HY^{3-} \longrightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-}$$

- $K_f(MgY^{2-}) = 4,9 \times 10^{8}$; $K_f(PbY^{2-}) = 1,0 \times 10^{18}$; $K_{ps}(PbSO_4) = 6,3 \times 10^{-7}$

Dureza da água

✓ $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ ⇨ equivalente de $CaCO_3$

< 60 mg/L ⇨ "mole"

> 270 mg/L ⇨ "dura"

✓ $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$

- Titulação com EDTA, pH 10, indicador = NET
- Mascaramento com CN^-: Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^+, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}

✓ $[Ca^{2+}]$

- Titulação com EDTA, pH 13, indicador = NET
- Precipitação de $Mg(OH)_2$

$Kps(Mg(OH)_2) = 7{,}1 \times 10^{-12}$; $K_f\ (MgY^-) = 4{,}9 \times 10^8$