



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



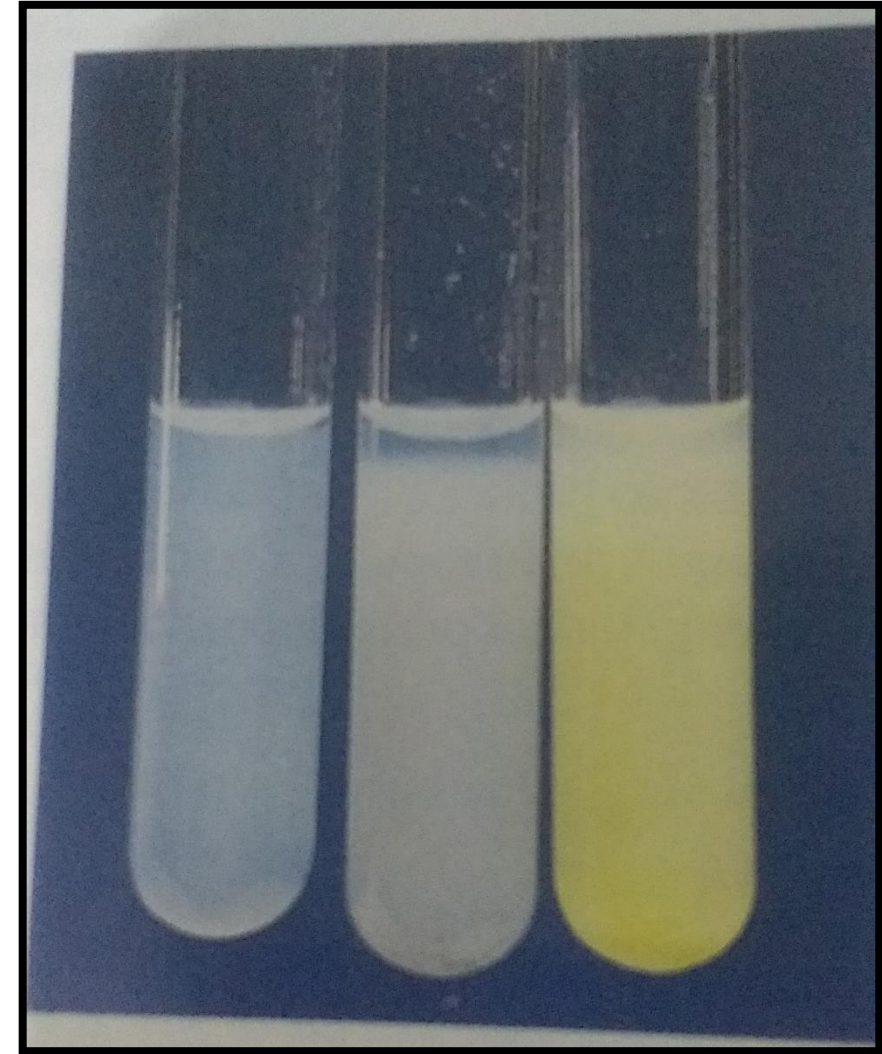
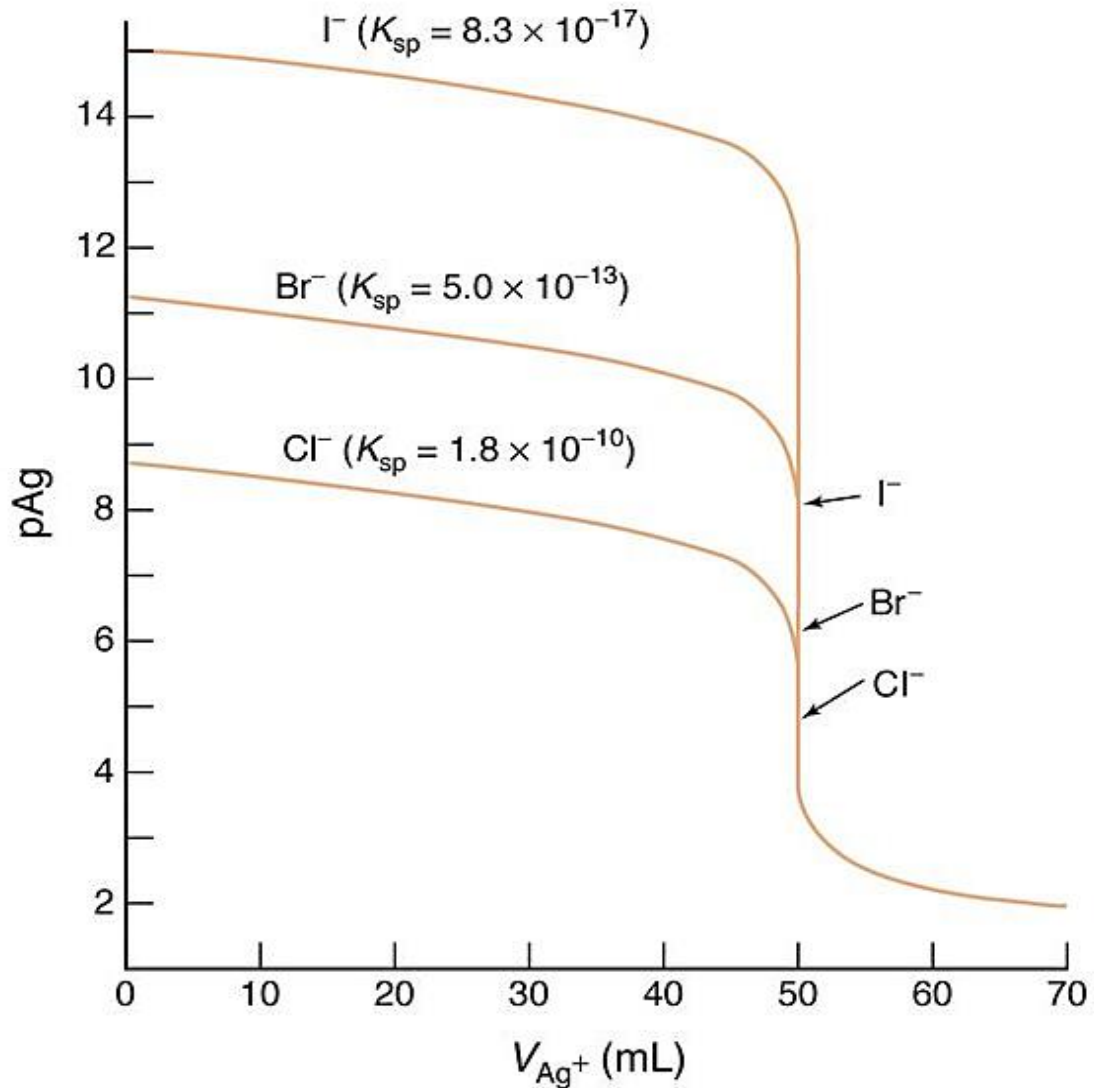
QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

Titulação de precipitação envolvendo vários ânions

Professor: Juliano Carvalho Ramos

11/10/2022

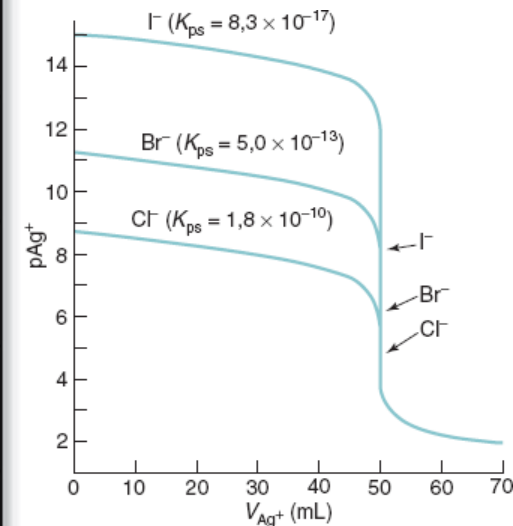
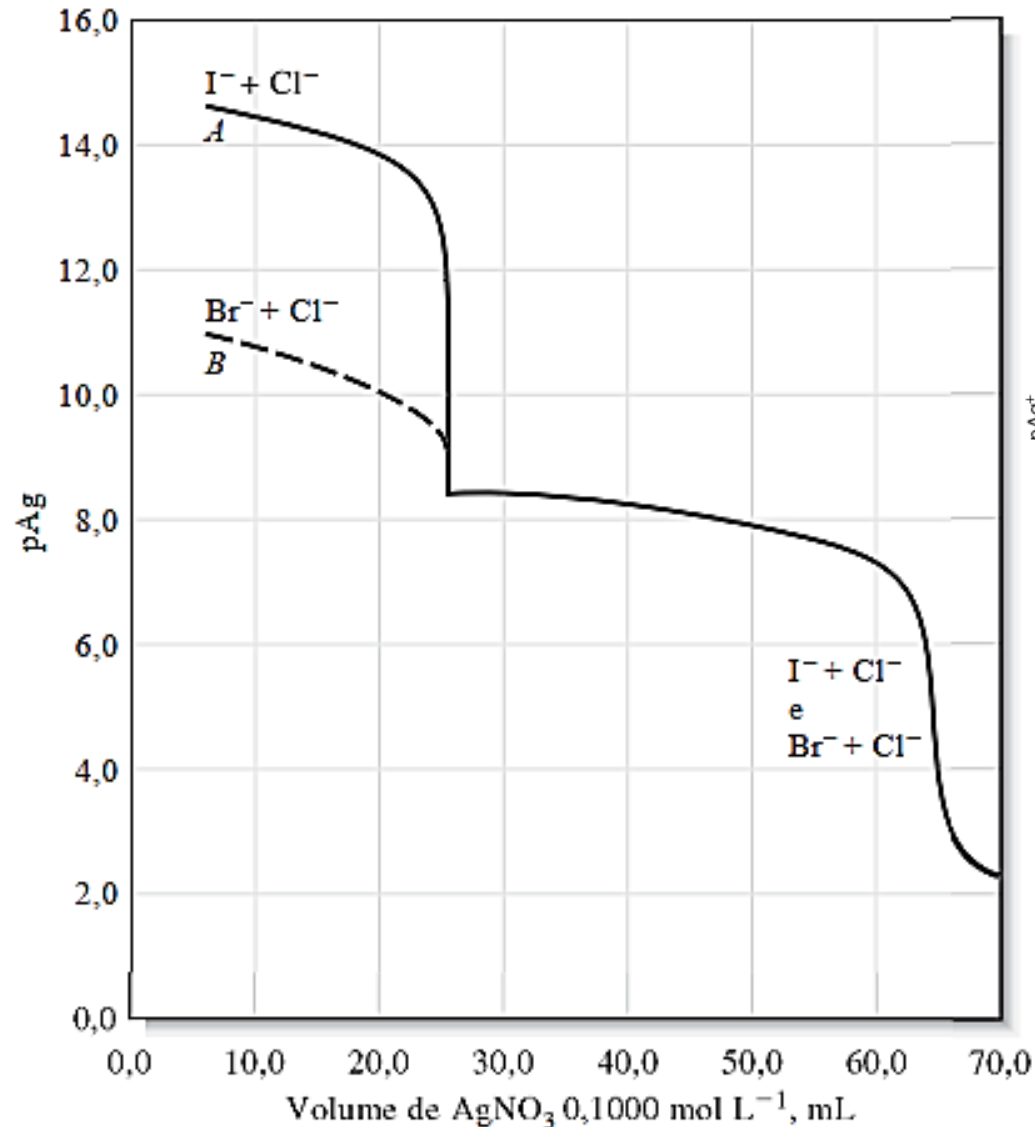
PRECIPITAÇÃO DE HALETOS DE PRATA



Cores dos precipitados de haletos de prata. O cloreto de prata é branco, o brometo de prata é creme e o iodeto de prata é amarelo-claro.

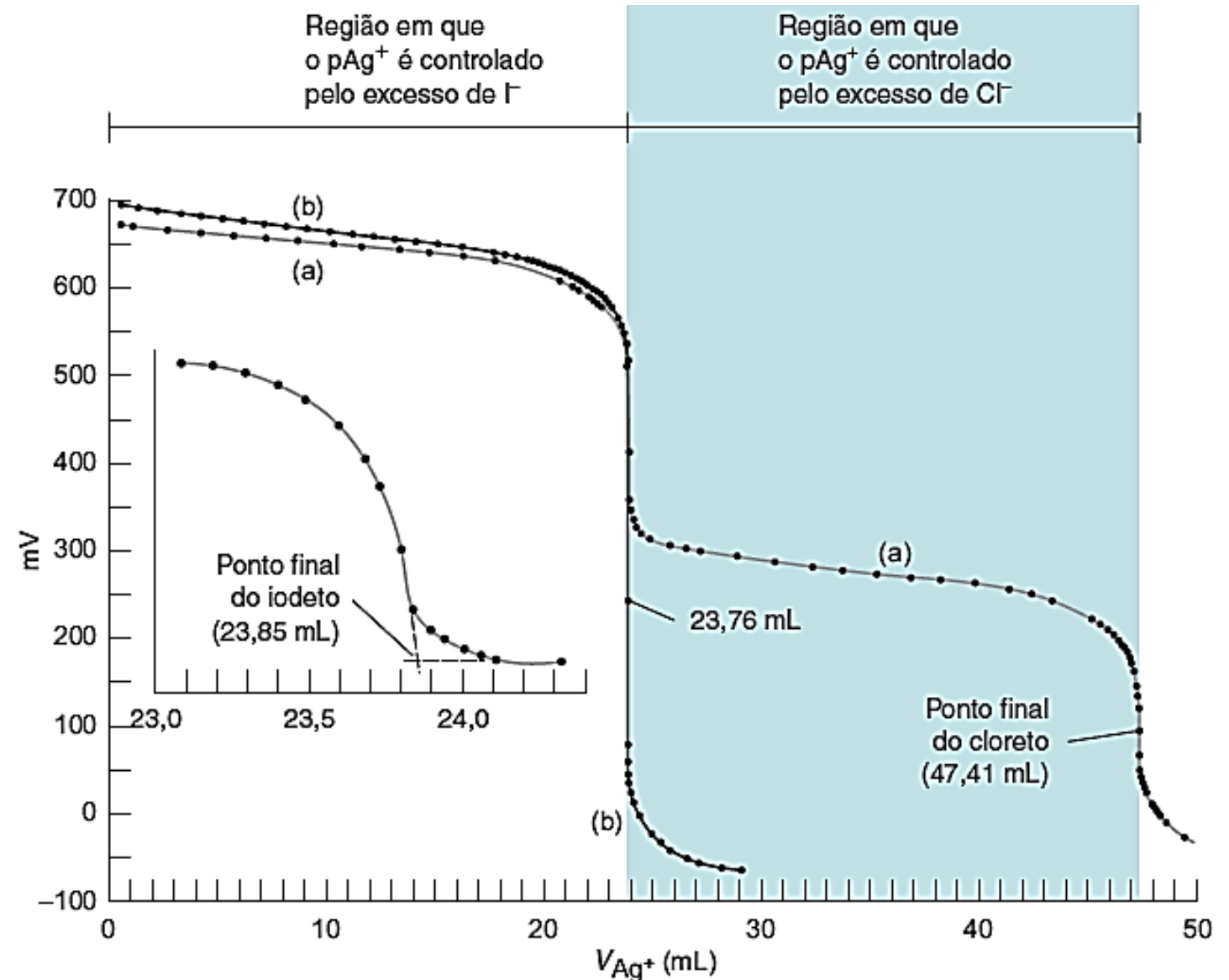
PRECIPITA PRIMEIRO O SAL MENOS SOLÚVEL

Se uma mistura de dois íons é titulada, o precipitado menos solúvel é formado primeiro. Se os dois produtos de solubilidade são suficientemente diferentes, a primeira precipitação estará quase completa antes de a segunda precipitação começar.



REGIÕES DE EQUIVALÊNCIA DE MISTURAS

Se uma mistura de dois íons é titulada, o precipitado menos solúvel é formado primeiro. Se os dois produtos de solubilidade são suficientemente diferentes, a primeira precipitação estará quase completa antes de a segunda precipitação começar.





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



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

Indicadores na titulação de precipitação

Professor: Juliano Carvalho Ramos

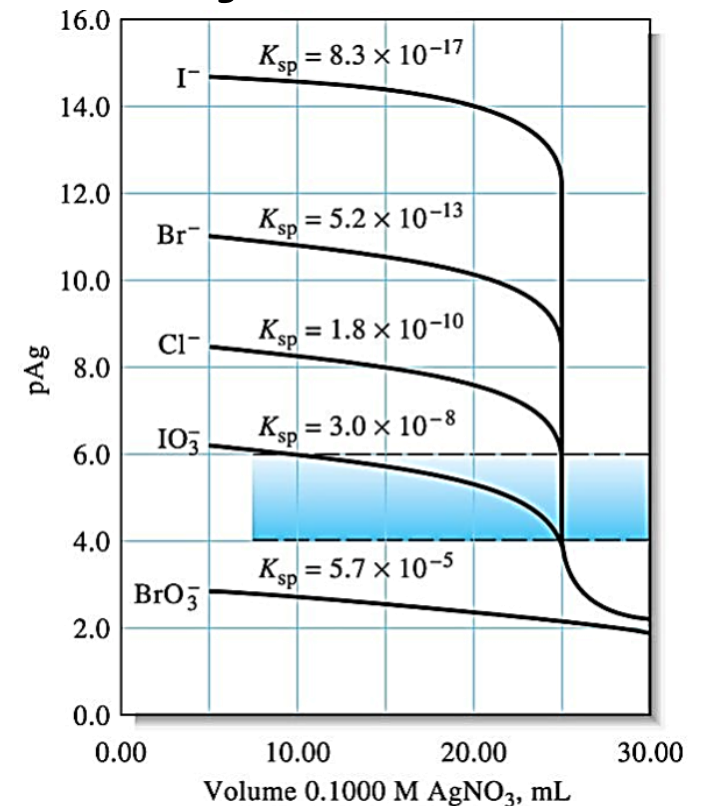
11/10/2022

REQUISITOS DOS INDICADORES NA TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Os indicadores na titulação de precipitação produzem mudança de cor e/ou aparecimento/desaparecimento de turbidez na solução que está sendo titulada. As exigências para um indicador nesta titulação são:

1 – Que a mudança de cor ocorra em uma faixa limitada na função p do titulante ou do analito;

2 – Que a mudança de cor esteja dentro de uma porção de degrau (inflexão ou região de equivalência) da curva de titulação para o analito.





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



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

Indicadores na titulação de precipitação – Método de Mohr

Professor: Juliano Carvalho Ramos

11/10/2022

MÉTODO DE MOHR

O método de Mohr foi desenvolvido em 1855 por Karl Friedrich Mohr. Neste método, a maneira mais tradicional, utiliza-se AgNO_3 como titulante, íons CrO_4^{2-} como indicador (geralmente proveniente de K_2CrO_4) e íons Cl^- como analito.

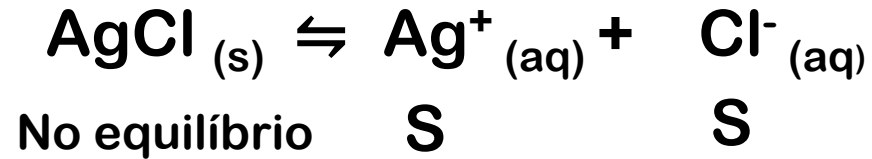


No ponto final, quando a precipitação de cloreto for virtualmente completa, o primeiro excesso de íons Ag^+ reagirá com o indicador ocasionando a precipitação do cromato de prata, vermelho.



SOLUBILIDADE DOS SAIS NO MÉTODO DE MOHR

Titulante + Analito



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

$$K_{ps} = S \times S$$

$$K_{ps} = S^2$$

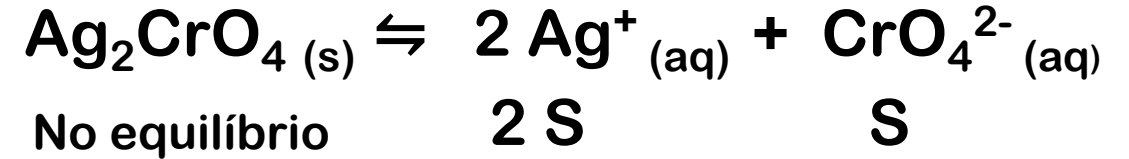
$$K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{Tabelado}$$

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

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

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

Titulante + Indicador



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = (2S)^2 \times S$$

$$K_{ps} = 4S^2 \times S$$

$$K_{ps} = 4S^3$$

$$K_{ps} = 1,12 \times 10^{-12} \Rightarrow \text{Tabelado}$$

$$1,12 \times 10^{-12} = 4S^3 \quad 2,80 \times 10^{-13} = S^3$$

$$\frac{1,12 \times 10^{-12}}{4} = S^3 \quad \sqrt[3]{2,80 \times 10^{-13}} = S$$

$$6,5421 \times 10^{-5} = S$$

Solubilidade do AgCl = $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Solubilidade do Ag₂CrO₄ = $6,54 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

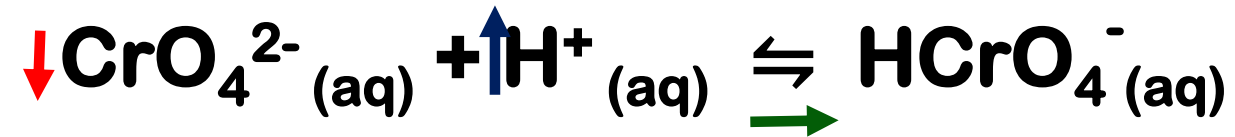
OBSERVAÇÕES NO MÉTODO DE MOHR

- Na prática, deve-se adicionar um pequeno excesso da solução de nitrato de prata para tornar visível a cor vermelha do cromato de prata (até que o olho consiga detectar a mudança de cor na solução).
- Usa-se geralmente uma solução mais diluída de cromato de potássio (0,001 a 0,005 mol L⁻¹), porque a solução de cromato mais concentrada dá à solução uma cor laranja forte que torna difícil observar o início da precipitação do cromato de prata.
- O método requer uma titulação em branco, para que se possa corrigir o erro cometido no ponto final da titulação, isto é, o volume requerido de nitrato de prata padronizado necessário para fornecer a coloração perceptível quando titulado com água destilada (mesmo volume da amostra) contendo a mesma quantidade do indicador empregado na titulação da amostra. Este volume é subtraído do volume de solução padrão consumido na titulação.

PRINCIPAIS REAÇÕES PARALELAS NO MÉTODO DE MOHR

A titulação deve ser feita em meio neutro ou fracamente básico, isto é, em pH entre 6,5 à 9,0.

Em meio ácido ocorre a seguinte reação:



Em meio alcalino ocorre a seguinte reação:



O método de Mohr é vastamente utilizado em tratamento de águas (para determinação de cloretos), mas ele vêm sendo gradualmente desencorajado devido a toxicidade do íon CrO_4^{2-} (Cr VI é carcinogênico).

BÔNUS

QUAL A COR DO PONTO FINAL IDEAL NO MÉTODO DE MOHR?

Ponto final 1



Ponto final 2



Ponto final 3



Ponto final 4



Ponto final 5



Ponto final 6





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



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

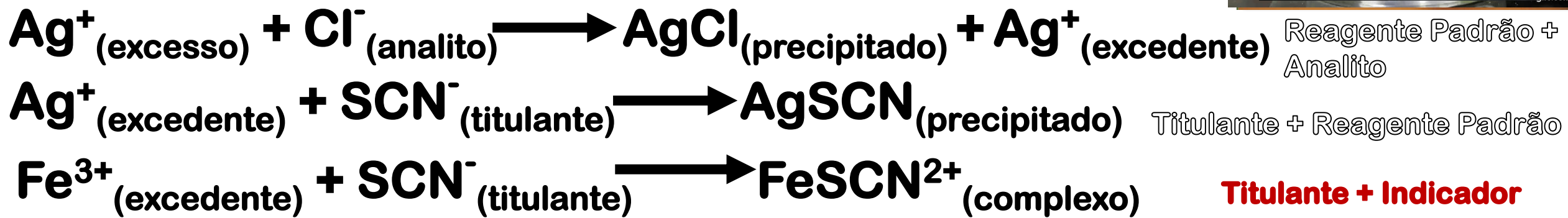
Indicadores na titulação de precipitação – Método de Volhard

Professor: Juliano Carvalho Ramos

11/10/2022

MÉTODO DE VOLHARD

O método de Volhard foi desenvolvido em 1874 por Jacob Volhard. Este é um método indireto para determinação de íons haletos, nele um excesso medido da solução padrão de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ é adicionado a amostra e o excedente de Ag^+ é determinado por retrotitulação usando SCN^- como titulante. O Fe^{3+} serve como indicador, e um mínimo excesso de SCN^- torna a solução vermelha devido a formação do $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.



OBSERVAÇÕES NO MÉTODO DE VOLHARD

➤ O método requer que o meio esteja acidificado (usar HNO_3), para evitar hidrólise do íon Fe^{3+} produzindo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

➤ Na análise de Cl^- , o ponto final vai desaparecer lentamente se o AgCl não for retirado do meio, pois o AgCl é mais solúvel que o AgSCN (AgCl vai se dissolvendo lentamente e é substituído pelo AgSCN).

Solubilidade do $\text{AgCl} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Solubilidade do $\text{AgSCN} = 1,05 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Para evitar essa reação secundária, devemos filtrar o AgCl e titular apenas o Ag^+ no filtrado.

➤ Na análise de Br^- e I^- , cujos sais de prata são menos solúveis, que o AgSCN , não é necessário o isolamento de haleto de prata.

| <i>Método de Volhard</i> | |
|--|--|
| Br^- , I^- , SCN^- , CNO^- , AsO_4^{3-} , | Não é necessária a remoção do precipitado |
| Cl^- , PO_4^{3-} , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , CrO_4^{2-} | É necessária a remoção do precipitado |
| BH_4^- | Titulação de retorno do Ag^+ restante após a reação com o BH_4^- : $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$ |

Filtração requer mais tempo no procedimento, alternativamente é possível usar nitrobenzeno (tóxico).



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



QUÍMICA ANALÍTICA - QFL1200

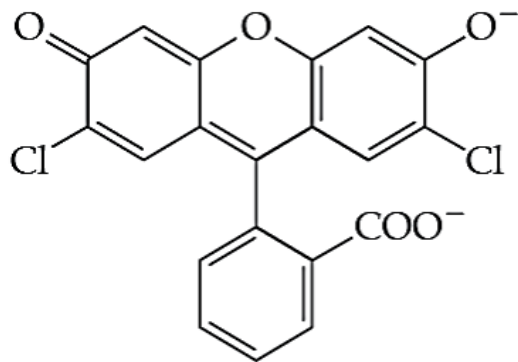
Indicadores na titulação de precipitação – Método de Fajans

Professor: Juliano Carvalho Ramos

11/10/2022

MÉTODO DE FAJANS

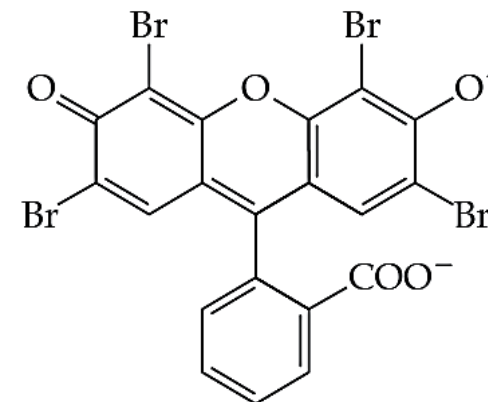
O método de Fajans foi criado em 1923 por Kasimir Fajans. Este método é baseado na propriedade que certos compostos orgânicos apresentam ao serem adsorvidos sobre determinados precipitados, sofrendo uma mudança de cor. O indicador existe em solução na forma ionizada, geralmente como um ânion.



Diclorofluoresceína

Verde-amarelado → vermelho

Intervalo de pH: 4,4-7



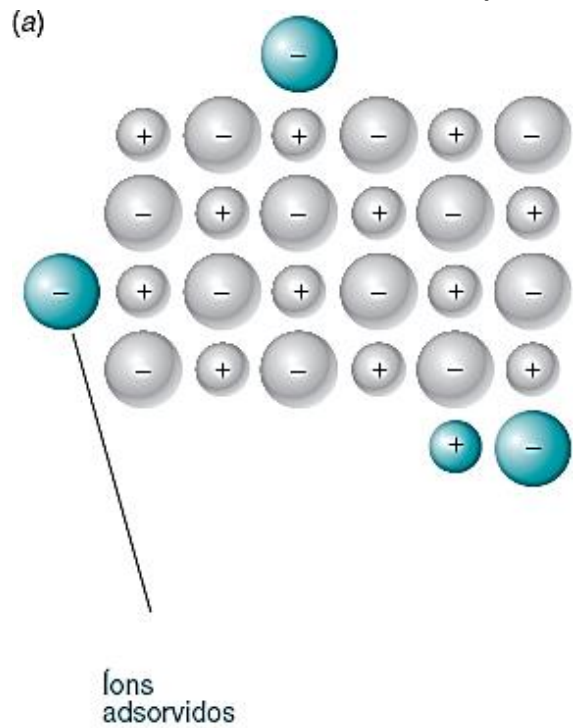
Tetrabromofluoresceína

Rosa → violeta-avermelhado

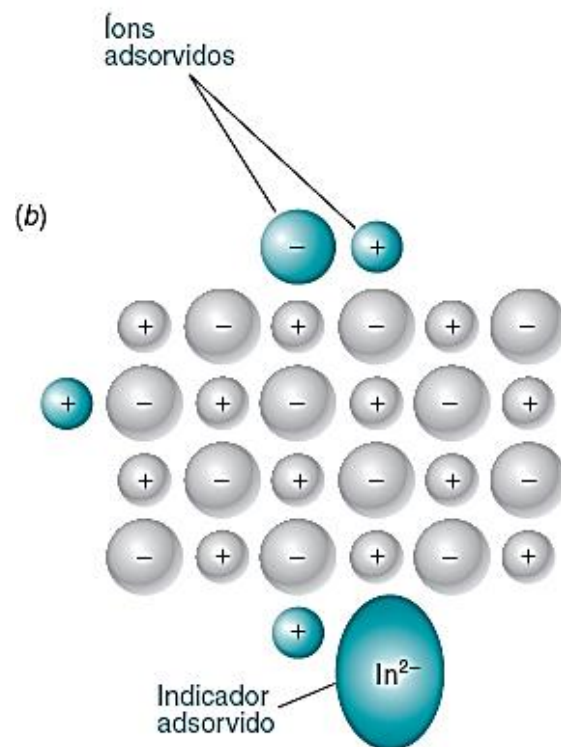
Melhor em solução de ácido acético

PROCESSO DE ADSORÇÃO NO MÉTODO DE FAJANS

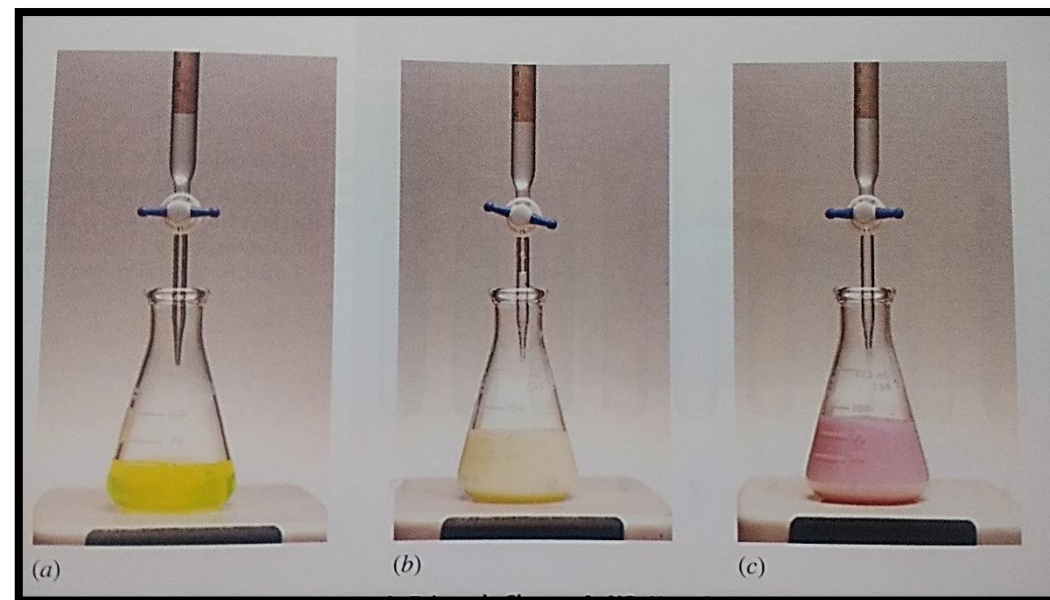
Para entendermos o que ocorre, devemos considerar a carga elétrica na superfície do precipitado.



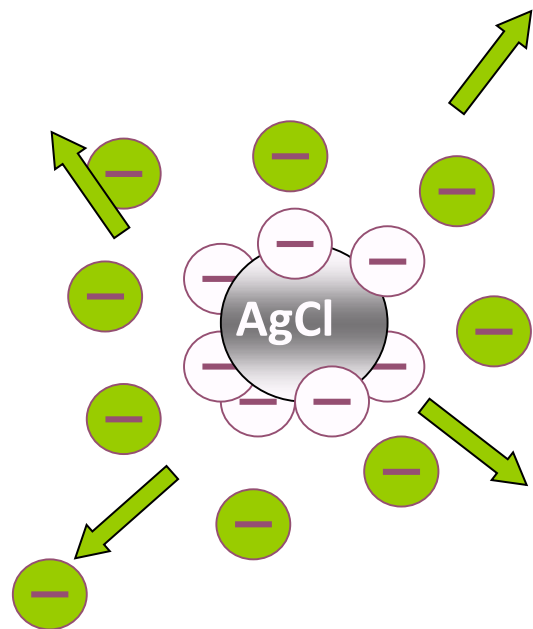
Antes do ponto de equivalência,
excesso de Cl^- .



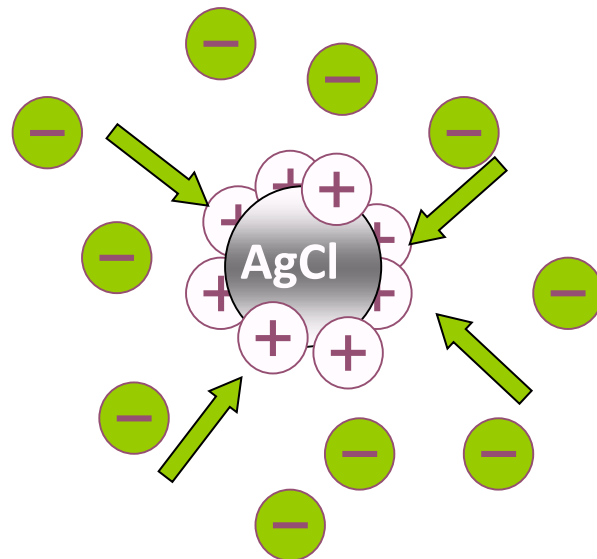
Após o ponto de equivalência,
excesso de Ag^+ .



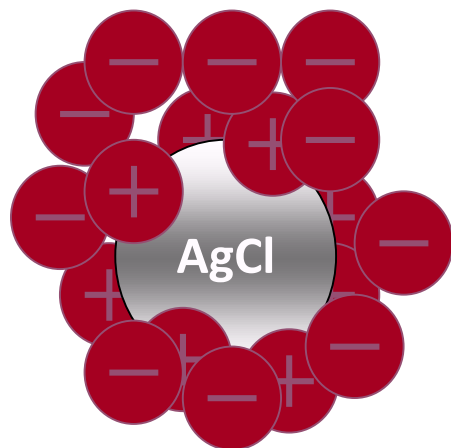
PROCESSO DE ADSORÇÃO NO MÉTODO DE FAJANS



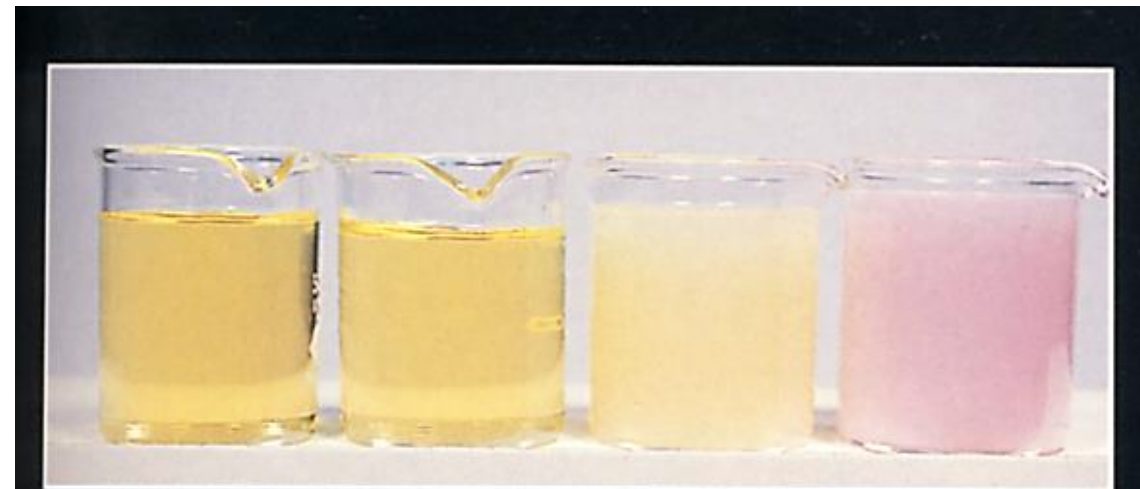
Antes do ponto de equivalência



Logo após o ponto de equivalência



Ponto final da titulação

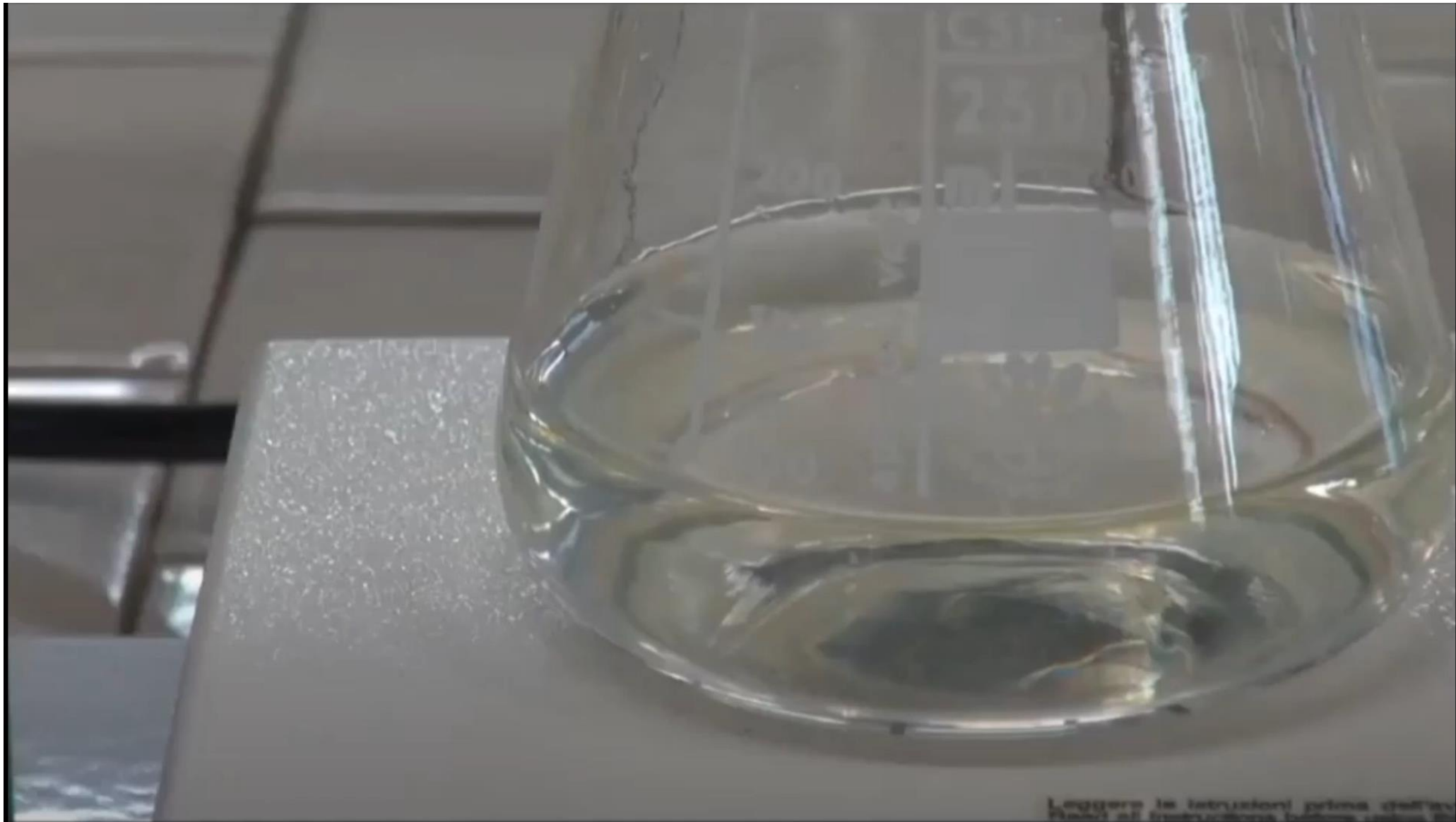


a b c d



a b c d

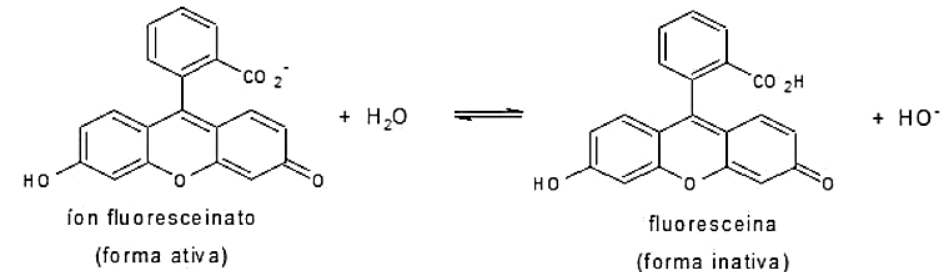
PROCESSO DE ADSORÇÃO NO MÉTODO DE FAJANS



CONDIÇÕES DO MÉTODO DE FAJANS

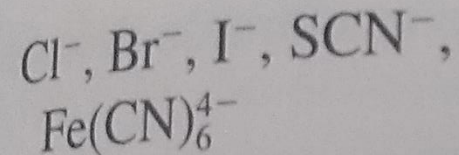
As condições necessárias para que um indicador de adsorção funcione corretamente são rigorosas. O precipitado deve separar-se idealmente como coloide. Deve-se evitar a coagulação tanto quanto possível. A solução titulada deve estar no pH adequado para que o indicador esteja predominantemente na forma iônica. Finalmente, as titulações devem ser conduzidas sob luz difusa. Como resultado, a aplicação dos indicadores de adsorção é bastante limitada. Além disso, a experiência, aliada à habilidade pessoal, é comumente essencial para se obter um ponto final satisfatório.

Hidrólise do fluoresceinato:
(indicador de Fajans)

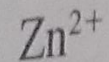


APLICAÇÕES DO MÉTODO DE FAJANS

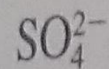
Método de Fajans



Titulação com Ag^+ . Detecção com corantes tais como fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina, azul de bromofenol.

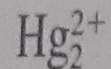


Titulação com $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ para produzir $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

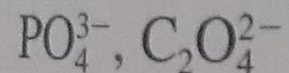


Detecção do ponto final com difenilamina.

Titulação com $\text{Ba}(\text{OH})_2$ em metanol aquoso a 50% usando vermelho de alizarina S como indicador.



Titulação com NaCl para produzir Hg_2Cl_2 . O ponto final é detectado com azul de bromofenol.



Titulação com $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ para dar $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ou PbC_2O_4 . O ponto final é detectado com dibromofluoresceína (PO_4^{3-}) ou fluoresceína ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS MÉTODOS DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Principais diferenças entre os métodos de Mohr, Fajans e Volhard

| Método | Titulação | Titulante | Funcionamento do indicador | pH de trabalho |
|---------|-----------|-------------------|----------------------------|----------------|
| Mohr | Direta | AgNO ₃ | Precipitação | 6,5 a 9,0 |
| Fajans | Direta | AgNO ₃ | Adsorção | 1,5 a 8,0 |
| Volhard | Retorno | KSCN | Complexação | ≈ 0,0 |

BÔNUS

Sobre o método de Fajans, explique como ocorre a mudança de cor do indicador neste método.