



# Volumetria de precipitação

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

# CURVAS DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

• Na argentimetria, as curvas de titulação são construídas em função da variação da concentração de  $\text{Ag}^+$ , ou seja,  $\text{pAg}^+$ , após a adição de cada incremento de titulante.

Ex. Considere a titulação de 50,0 mL de  $\text{NaCl}$  0,100 mol  $\text{L}^{-1}$  com solução de  $\text{AgNO}_3$  de mesma concentração. Calcular os valores de  $[\text{Ag}^+]$  e o  $\text{pAg}$  da solução quando os seguintes volumes de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  são adicionados:

- A) 0 mL
- B) 25,0 mL
- C) 49,9 mL
- D) 50,0 mL
- E) 75 mL

# CURVAS DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

## Resolução para antes de iniciar a titulação:

A)  $V_{Ag^+} = 0\text{ mL} \Rightarrow$  nesse ponto tem-se apenas NaCl em solução (eletrólito forte) 0,1 mol/L



$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow \text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-] = \log(0,1 \text{ mol L}^{-1}) = 1,0$$

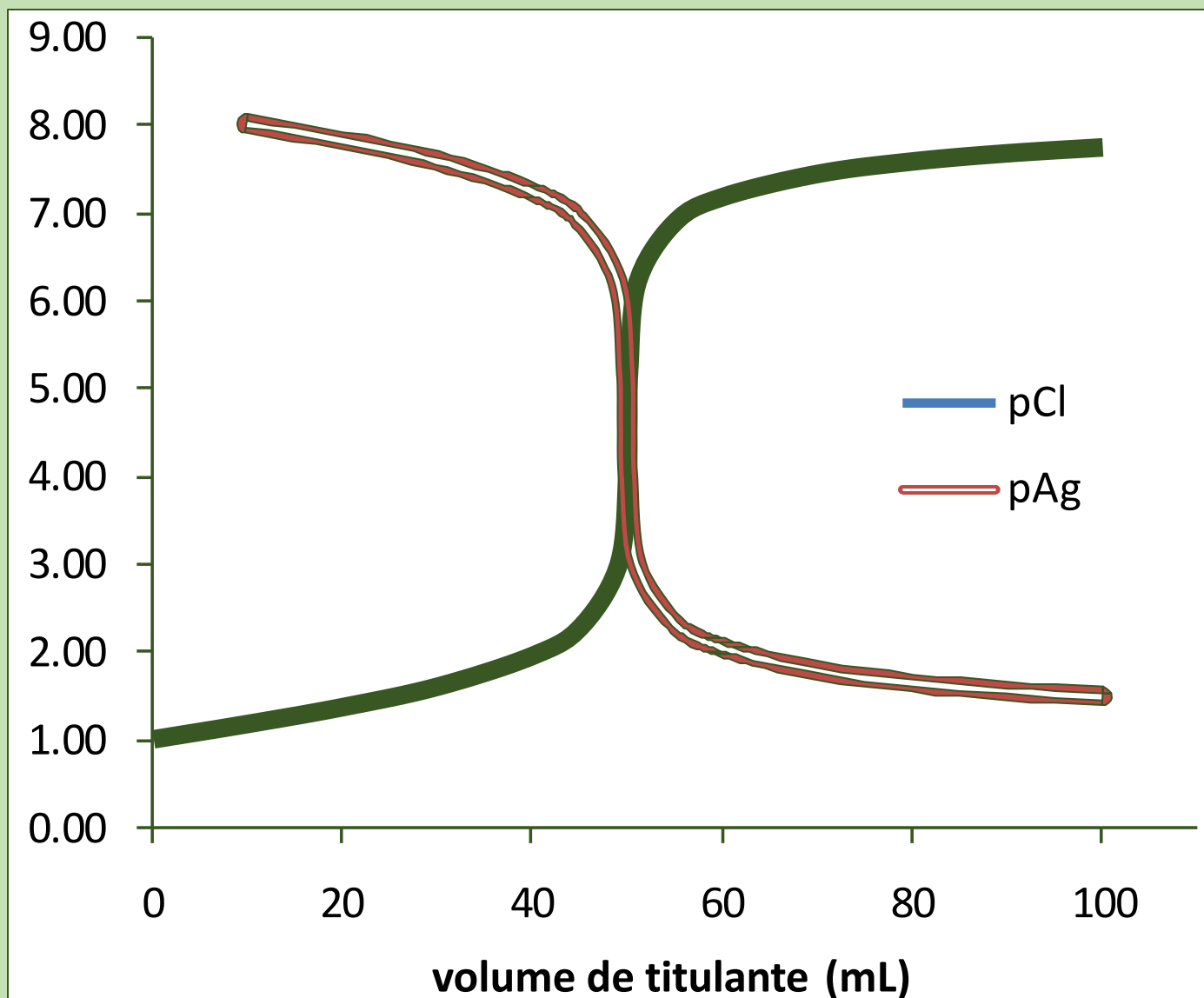
$$[\text{Ag}^+] = 0 \rightarrow \text{pAg} = \text{Indeterminado}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-10}$$

$$-\log[\text{Ag}^+] - \log[\text{Cl}^-] = -\log(1,82 \times 10^{-10})$$

$$\text{pAg} + \text{pCl} = 9,74$$

# CURVAS DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO



# Resolução para antes do ponto de equivalência:

## B) Adição de 25 mL de $\text{AgNO}_3$ 0,1 mol/L

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{exc}} + [\text{Cl}^-]_{\text{sol}} \text{ (eq. 1)}$$

$[\text{Cl}^-]_{\text{exc}}$  = concentração de cloreto em excesso

$[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$  = concentração de cloreto da solubilidade do precipitado (vem dos cálculos usando  $K_{ps}$ )

$$[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} = (C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+}) / V_{\text{t}} \text{ (eq. 2)}$$

Substituindo (2) em (1):

$$[\text{Cl}^-] = ((C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+}) / V_{\text{t}}) + [\text{Cl}^-]_{\text{sol}} \text{ (eq. 3)}$$

Como  $[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} \gg [\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$ , ou  $[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} > 10 \times K_{ps}$  o termo  $[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$  pode ser desprezado, assim:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{exc.}} = (C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+}) / V_{\text{t}} \text{ (Vtitulante + Vamostra)} \text{ (eq. 4)}$$

$$[Cl^-] = (C_{Cl^-} \times V_{Cl^-} - C_{Ag^+} \times V_{Ag^+}) / V_{\text{total}} \text{ (eq. 4)}$$

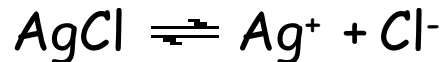
$$[Cl^-] = (0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 50 \text{ mL} - 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 25 \text{ mL}) / 50 \text{ mL} + 25 \text{ mL}$$

$$[Cl^-] = (5,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ mL} - 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ mL}) / 75 \text{ mL}$$

$$[Cl^-] = (2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ mL}) / 75 \text{ mL} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Cl^-]_{\text{ex.}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \text{ pCl} = 1,48$$

Expressão do produto da solubilidade ( $K_{ps}$ ) do cloreto de prata



$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \text{ (eq. 5)}$$

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

$$[Ag^+] = 1,80 \times 10^{-10} / 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 5,41 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = 5,41 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}, \text{ pAg} = 8,27$$

# Resolução para antes do ponto de equivalência:

c) Adição de 49,9 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/L  $\Rightarrow$  esse ponto ilustra o cálculo para a  $[\text{Ag}^+]$  muito próximo do P.E.

$$[\text{Cl}^-] = ((C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+}) / V_{\text{t}}) + [\text{Cl}^-]_{\text{sol}} \text{ (eq. 3)}$$

$$[\text{Cl}^-] = ((C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+}) / V_{\text{t}}) + [\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} = (0,1 \text{ molL}^{-1} \times 50 \text{ mL} - 0,1 \text{ molL}^{-1} \times 49,9 \text{ mL}) / 99,9 \text{ mL}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} = (5,0 \text{ molL}^{-1} \text{ mL} - 4,99 \text{ molL}^{-1} \text{ mL}) / 99,9 \text{ mL}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \text{ mL} / 99,9 \text{ mL} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Como  $[\text{Cl}^-]_{\text{exc}} > 10 \times K_{\text{ps}}$ , ou  $1,8 \times 10^{-9}$ , então o termo  $[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$  pode ser desprezado

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

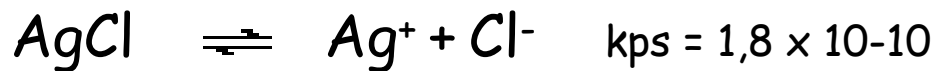
$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-10} / 1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1} = 1,8 \times 10^{-6}$$

$$\text{pCl} = 4,00$$

$$\text{pAg} = 5,74$$

## Resolução para o ponto de equivalência:

d) Adição de 50 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/L



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

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = (K_{ps})^{1/2}$$

$$[\text{Ag}^+] = (1,8 \times 10^{-10})^{1/2}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\mathbf{pAg = pCl = 4,87}$$



# Resolução para após o ponto de equivalência:

d) Adição de 75 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/L

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{exc}} + [\text{Ag}^+]_{\text{sol}} \quad [\text{Ag}^+] = (C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+} - C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-}) / V_{\text{t}} + [\text{Ag}^+]_{\text{sol}} \text{ (eq. 6)}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{exc}} = (0,1 \text{ molL}^{-1} \times 75 \text{ mL} - 0,1 \text{ molL}^{-1} \times 50,0 \text{ mL}) / 75 \text{ mL} + 50 \text{ mL}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{exc}} = (7,5 \text{ molL}^{-1} \text{ mL} - 5,0 \text{ molL}^{-1} \text{ mL}) / 125 \text{ mL}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{exc}} = 2,5 \text{ molL}^{-1} \text{ mL} / 125 \text{ mL} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{exc}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

Como  $[\text{Ag}^+]_{\text{exc}} \gg [\text{Ag}^+]_{\text{sol}}$ , ou  $[\text{Ag}^+]_{\text{exc}} > 10 \times K_{\text{ps}}$  o termo  $[\text{Ag}^+]_{\text{sol}}$  pode ser desprezado, assim;

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

$$[\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10} / 2,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} = 9,0 \times 10^{-9}$$

$$\text{pCl} = 8,05$$

$$\text{pAg} = 1,70$$