

QUI219 – QUÍMICA ANALÍTICA (Farmácia)

Prof. Mauricio X. Coutrim
(mcoutrim@iceb.ufop.br)

MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Métodos titulométricos são baseados em medida das quantidades estequiométricas de reagentes e/ou produtos numa reação química.

Titulação volumétrica – a determinação da quantidade de reagente consumido é realizada com base na medida do volume de uma solução padrão (com concentração conhecida).

Titulação gravimétrica – a determinação é baseada na medida da massa de produtos formados.

Outros métodos titulométricos – coulométricos (reagente = corrente elétrica e medida = tempo), amperométrico (medida = corrente elétrica), espectrofotométrico (medida = absorbância)

MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

CONCEITOS IMPORTANTES:

Titulação – A titulação refere-se a um processo no qual o reagente padrão é adicionado à solução de um analito até que a reação entre os dois seja julgada completa.

Titulação de retorno – É um processo no qual o excesso de uma solução padrão usado para consumir o analito é determinado por uma segunda solução padrão.

Ponto de equivalência – corresponde a um ponto na titulação quando a quantidade de reagente padrão adicionada é exatamente equivalente à quantidade de analito.

MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

CONCEITOS IMPORTANTES:

Ponto final – É um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.

Indicador – Um indicador adequado (ideal) é um equipamento ou um reagente que produz um sinal facilmente perceptível (mudança de cor) quando a reação termina (ponto final).

Erro de titulação (E_t) – É obtido por $E_t = V_{pf} - V_{pe}$, onde V_{pf} é o volume real de reagente requerido para alcançar o ponto final e V_{pe} é o volume teórico para alcançar o ponto de equivalência.

MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

PADRÃO PRIMÁRIO: É um composto ultrapuro que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise.

Características:

1. Alta pureza (facilmente verificável).
2. Estabilidade à atmosfera (não higroscópico e não reativo).
3. Ausência de água de hidratação (não se alterar com a umidade).
4. Baixo custo.
5. Alta solubilidade no meio de titulação.
6. Elevada massa molar (minimiza erro relativo na pesagem).

MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

SOLUÇÃO PADRÃO: é um reagente de concentração conhecida que é usado para se fazer uma análise volumétrica.

Características:

1. ser suficientemente estável (para evitar determinar sua concentração toda vez que for utilizá-la);
2. reagir rapidamente com o analito;
3. reagir de forma mais ou menos completa com o analito para que o ponto final possa ser obtido satisfatoriamente;
4. sofrer uma reação seletiva com o analito que possa ser descrita por uma reação balanceada.

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

ESTÁ BASEADA EM REAÇÕES QUE PRODUZEM COMPOSTOS IÔNICOS DE BAIXA SOLUBILIDADE (velocidade de reação alta).

NA TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO A QUANTIDADE DE ANALITO REAGIDO É OBTIDA DO VOLUME DE SOLUÇÃO COM REAGENTE.

OS PRINCIPAIS MÉTODOS SÃO BASEADOS NA PRECIPITAÇÃO DE HALETOS E SIMILARES (SCN^- , CN^- , CNO^-) COM AgNO_3 – MÉTODOS ARGENTIOMÉTRICOS.

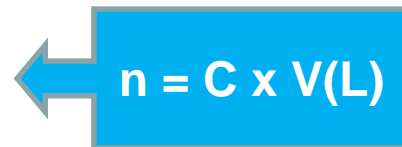
CURVA DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

EXEMPLO:

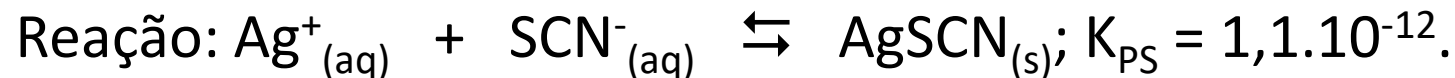
Titulação de íons prata (Ag^+) com íons tiocianato (SCN^-).

Solução titulada: AgNO_3 – $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$; Vol. = $50,00 \text{ mL}$

$$(n_{\text{Ag}^+} = 5,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol})$$


$$n = C \times V(L)$$

Solução titulante: KSCN – $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$.



CURVA DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Titulação de íons prata (Ag^+) com íons tiocianato (SCN^-).

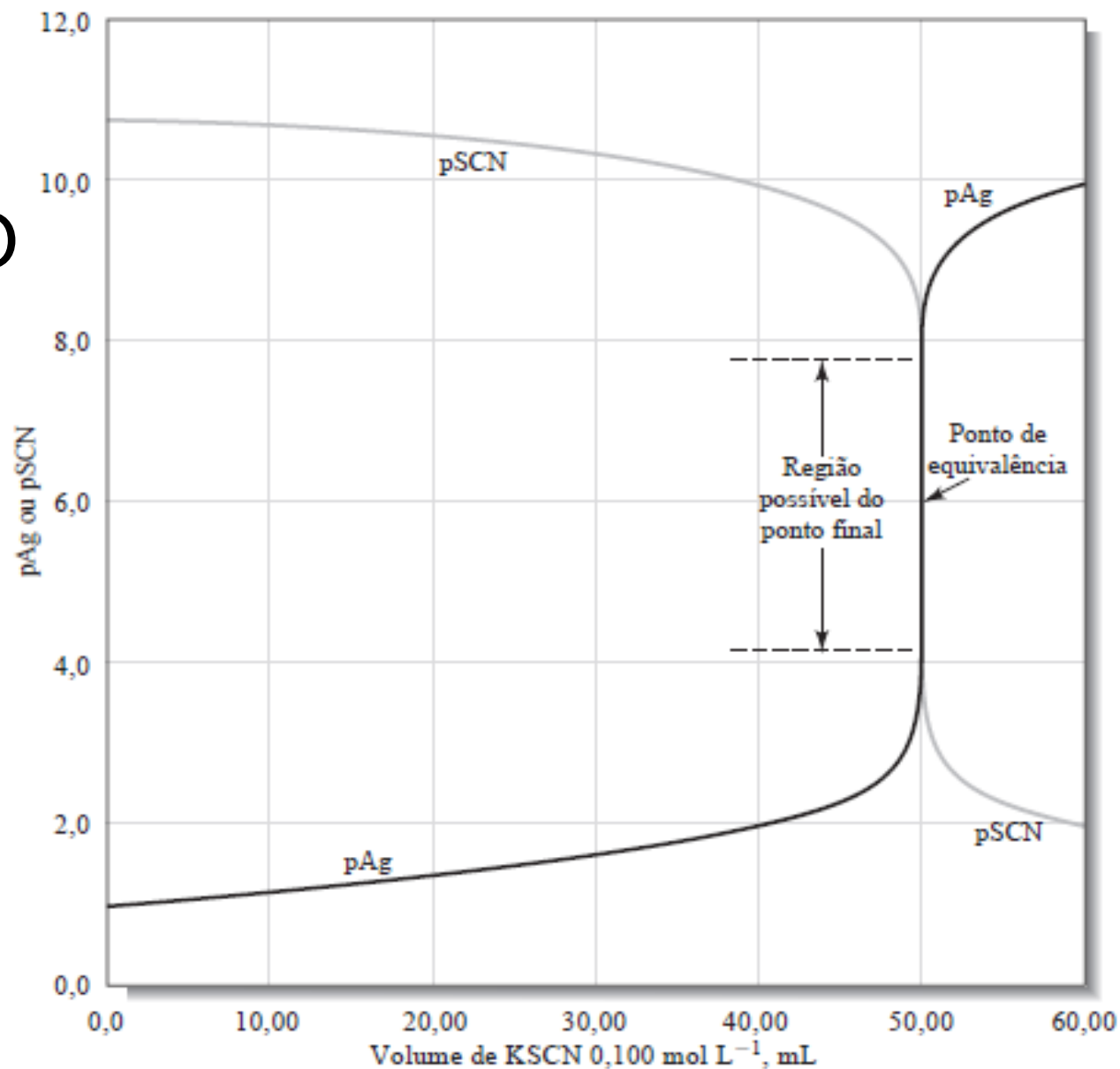
TABELA 13-1

Alterações nas Concentrações Durante a Titulação de 50,00 mL de AgNO_3 0,1000 mol L^{-1} com KSCN 0,1000 mol L^{-1}

Volume de KSCN 0,1000 mol L^{-1}	$[\text{Ag}^+]$ mmol/ L^{-1}	Mililitros KSCN para Causar um Decréscimo de Dez Vezes em $[\text{Ag}^+]$	pAg	pSCN
0,00	$1,0 \times 10^{-1}$		1,0	
40,91	$1,0 \times 10^{-2}$	40,91	2,0	10,0
49,01	$1,0 \times 10^{-3}$	8,10	3,0	9,0
49,90	$1,0 \times 10^{-4}$	0,89	4,0	8,0
49,99	$1,0 \times 10^{-5}$	0,09	5,0	7,0
50,00	$1,0 \times 10^{-6}$	0,01	6,0	6,0
50,01	$1,0 \times 10^{-7}$	0,01	7,0	5,0
50,10	$1,0 \times 10^{-8}$	0,09	8,0	4,0
51,01	$1,0 \times 10^{-9}$	0,91	9,0	3,0
61,11	$1,0 \times 10^{-10}$	10,10	10,0	2,0

CURVA DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Titulação de íons prata (Ag^+) com íons tiocianato (SCN^-).



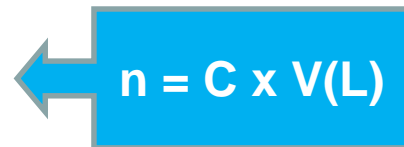
CURVA DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

EXEMPLO (construir a curva de titulação):

Titulação de íons cloreto (Cl^-) com íons prata (Ag^+).

Solução titulada: $\text{NaCl} - 0,05000 \text{ mol.L}^{-1}$; Vol. = 50,00 mL

($n_{\text{Cl}^-} = 2,500 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$)


$$n = C \times V(L)$$

Solução titulante: $\text{AgNO}_3 - 0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$.

Reação: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(\text{s})}$; $K_{\text{PS}} = 1,82 \cdot 10^{-10}$.

CURVA DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Titulação de íons cloreto (Cl^-) com íons prata (Ag^+): **Cálculos:**

1. **No ponto de equivalência:** $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-}$; então, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

$$[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 1,82.10^{-10} = [\text{Ag}^+]^2; [\text{Ag}^+] = 1,349.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}; \text{pAg} = 4,87.$$

E $n_{\text{Ag}^+} = 2,500.10^{-3} \text{ mol}$; $V_{\text{Ag}^+} = 25,00 \text{ mL}$

$V(\text{L}) = n / C$

2. **Antes do ponto de equivalência:** $[\text{Cl}^-] \sim C_{\text{NaCl}} = (n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Ag}^+ \text{ adic.}}) / V_{\text{total}}$

P. ex., após **10,00 mL de AgNO_3** : $[\text{Cl}^-] = (2,500 - 10,00.0,1000) \text{ mmol} / 60,00 \text{ mL}$

Então, $[\text{Cl}^-] = 2,500.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}} / [\text{Cl}^-] = 1,82.10^{-10} / 2,500.10^{-2}$

$$[\text{Ag}^+] = 7,28.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}; \text{pAg} = 8,14.$$

3. **Após o ponto de equivalência:** Ag^+ estará em excesso!

P. ex., após **26,00 mL de AgNO_3** : $[\text{Ag}^+] = (n_{\text{adic}} - n_{\text{Cl}^-}) / V_{\text{total}}$

$$[\text{Ag}^+] = (26,00.0,1000 - 2,500) \text{ mmol} / 76,00 \text{ mL} = 1,32.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; \text{pAg} = 2,88.$$

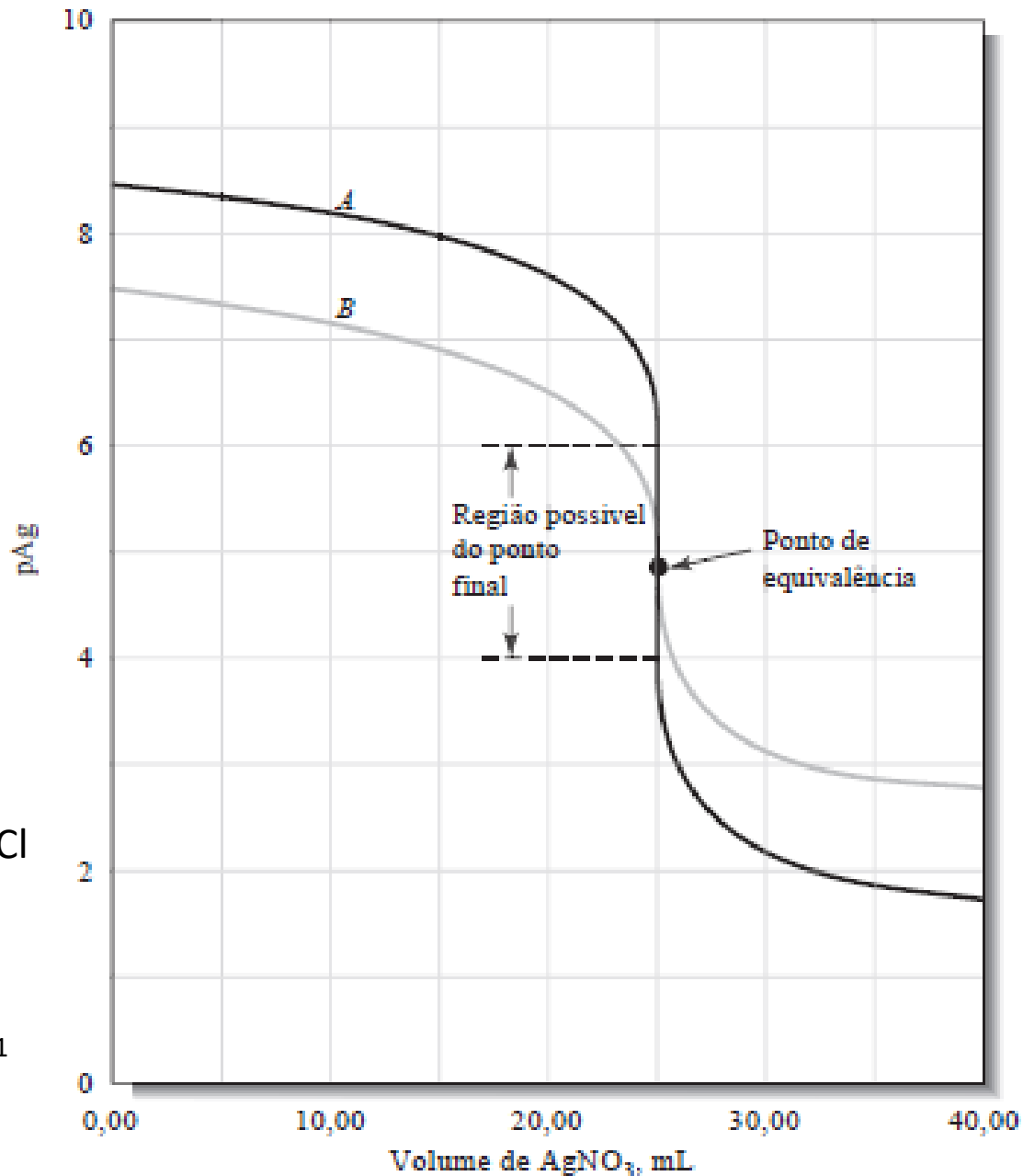
CURVA DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Titulação de íons cloreto (Cl^-) com íons prata (Ag^+).

Figura 13-4 Curva de titulação de NaCl com AgNO_3 :

A – 50,00 mL de NaCl $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$, e

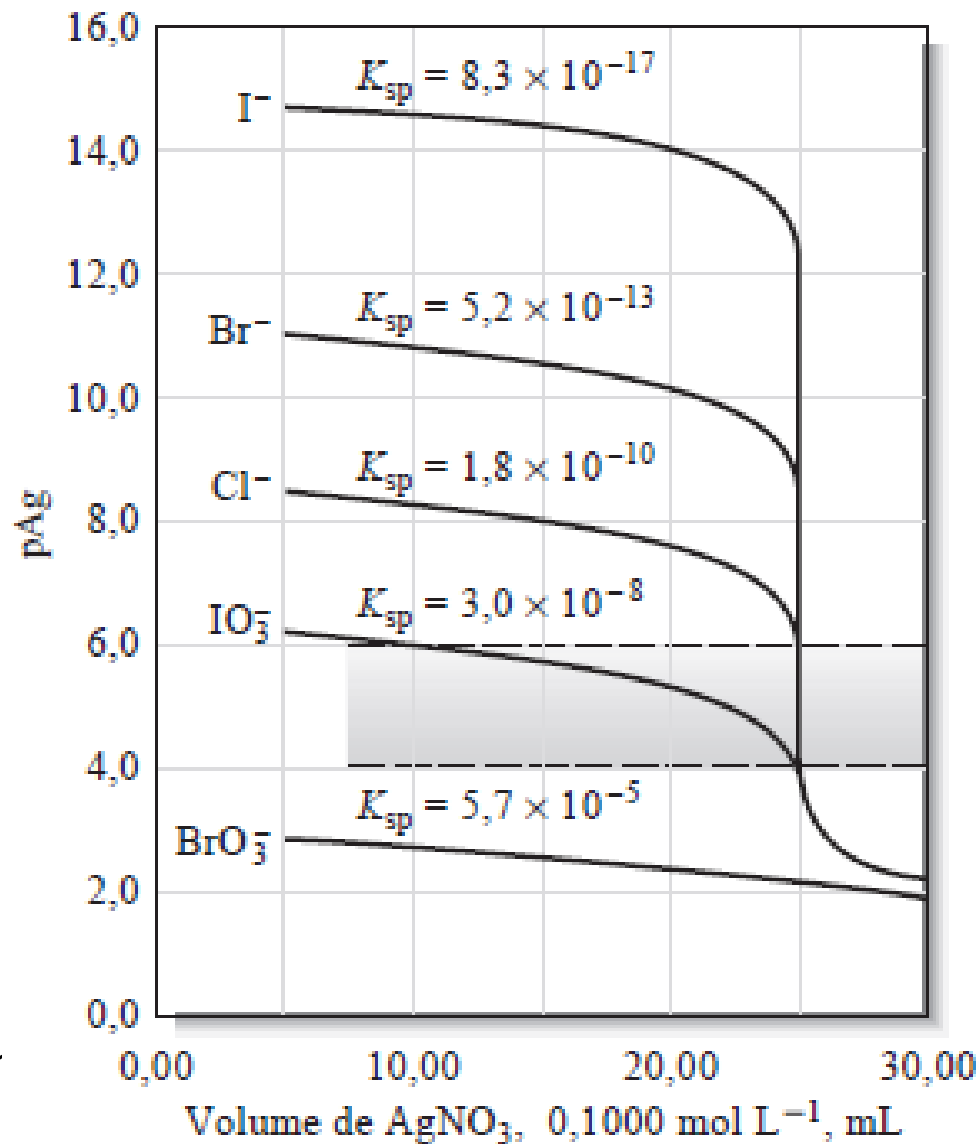
B – 50,00 mL de NaCl $0,00500 \text{ mol.L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ (**10 vezes mais diluído do que em A**)



CURVA DE TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

Efeito do K_{ps} no formato da curva de titulação (erro na determinação do ponto final).

Figura 13-5 O efeito do K_{ps} nas curvas de titulação de precipitação. Para cada curva, 50,00 mL de uma solução $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ do ânion foram titulados com o AgNO_3 $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$



TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

TITULAÇÕES AGENTIOMÉTRICAS (INDICADORES).

Podem ser de 3 tipos: químico (substância que provoque mudança de cor no ponto final, (2) potenciométrico (monitora a ddp) e (3) amperométrico (monitora a corrente elétrica).

OS PRINCIPAIS MÉTODOS ARGENTIOMÉTRICOS SÃO:

Método de Volhard para haletos (titulação de retorno) – Excesso de Ag^+ (não reagido) é titulado com SCN^- (pouco solúvel) e Fe^{3+} como indicador [$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ = vermelho];

Método de Mohr para Cl^- , Br^- e CN^- – Titulação direta com Ag^+ e CrO_4^{2-} como indicador [Ag_2CrO_4 = vermelho tijolo];

Método de Fajans – Titulação direta com Ag^+ e indicador de adsorção.

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

TITULAÇÕES AGENTIOMÉTRICAS (APLICAÇÃO).

TABELA 13-3

Métodos de Precipitação Argentométricos Típicos

Substância a ser Determinada	Ponto Final	Observações
AsO ₄ ³⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CNO ⁻ , SCN ⁻	Volhard	Não requer a remoção de sais de prata
CO ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , S ²⁻ , NCN ²⁻	Volhard	Requer a remoção de sais de prata antes da retrotitulação do excesso de Ag ⁺
BH ₄ ⁻	Volhard modificado	Titulação de excesso de Ag ⁺ como segue $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag}(s) + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Epóxido	Volhard	Titulação do excesso Cl ⁻ seguido por hidro-halogenação
K ⁺	Volhard modificado	Precipitação de K ⁺ com excesso conhecido de B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻ , adição de excesso de Ag ⁺ formando AgB(C ₆ H ₅) ₄ (s), retrotitulação do excesso
Br ⁻ , Cl ⁻	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ vermelho	Em solução neutra
Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , SeO ₃ ²⁻	Indicador de adsorção	Titulação direta com Ag ⁺
V(OH) ₄ ⁺ , ácidos graxos, mercaptanas	Eletroanalítico	
Zn ²⁺	Volhard modificado	Precipitação como ZnHg(SCN) ₄ , filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag ⁺ , retrotitulação do excesso de Ag ⁺
F ⁻	Volhard modificado	Precipitação como PbClF, filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag ⁺ , retrotitulação do excesso de Ag ⁺

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

EXERCITANDO A SOLUÇÃO DE PROBLEMAS.

17-25 (Skoog 9ª ed) – Qual o volume mínimo de AgNO_3 $0,09621 \text{ mol.L}^{-1}$ necessário para garantir um excesso de Ag^+ na titulação de:

- a) Uma amostra impura de NaCl com massa de $0,2513 \text{ g}$? **44,7 mL**
- b) Uma amostra de $0,3462 \text{ g}$ de ZnCl_2 $74,52\%$ (m/m)? **39,4 mL**
- c) 25 mL de AlCl_3 $0,01907 \text{ mol.L}^{-1}$? **14,9 mL**

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

EXERCITANDO A SOLUÇÃO DE PROBLEMAS.

13-6 (Skoog 8ª ed) – Por que a determinação do íon iodeto pelo método Volhard requer menos passos que a determinação pelo método de Volhard de:

a) íon carbonato?

b) íon cianeto?

A solubilidade do AgI não é afetada pela acidez enquanto a do Ag_2CO_3 e a do AgCN são afetadas. Além disso, AgI é menos solúvel que o AgSCN, não necessitando filtração na determinação de I^- por esse método, enquanto que na determinação de CO_3^{2-} e de CN^- necessita.

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

EXERCITANDO A SOLUÇÃO DE PROBLEMAS.

17-26 (Skoog 9ª ed) – Uma titulação de Fajans de uma amostra de 0,7908 g requer 45,32 mL de AgNO_3 0,1046 mol.L⁻¹. Expresse o resultado dessa análise em termos de %, m/m, de:

a) Cl^- **21,25%, m/m**

b) $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **73,21%, m/m**

c) $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ **36,46% m/m**