

QUI219 – QUÍMICA ANALÍTICA (Farmácia)

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

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

Determinando cada espécie em solução com EDTA

Calcule a concentração, mol.L⁻¹, de Y⁴⁻ em uma solução 0,02 mol.L⁻¹ de EDTA (H₄Y), em pH = 10. Dados: K_{a1} = 1,02 x 10⁻² ; K_{a2} = 2,14 x 10⁻³ ; K_{a3} = 6,92 x 10⁻⁷ ; K_{a4} = 5,50 x 10⁻¹¹.

Tem-se que C_{total EDTA} (C_T) = [Y⁴⁻] + [HY³⁻] + [H₂Y²⁻] + [H₃Y⁻] + [H₄Y]

A concentração de Y⁴⁻ pode ser calculada percentualmente em função de C_{total EDTA}, como uma fração (α₄): [Y⁴⁻] = α₄·C_T; α₄ = [Y⁴⁻] / C_T.

A concentração de Y⁴⁻ depende de todos os equilíbrios de dissociação de HY₄, então, depende de todos K e do pH.

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Denominado “D” na Tabela para cálculo de α₄ em função do pH

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

Determinando cada espécie em solução com EDTA

Para cada pH, com os valores as constantes K (K1 a K4) é possível se calcular os valores de α_4 . Assim, esses valores se encontram na Tabela ao lado.

Valores de K	pH	Valores de D	α_4
$K_{a1} = 1,02 \cdot 10^{-2}$	1	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$7,52 \cdot 10^{-18}$
$K_{a2} = 2,14 \cdot 10^{-3}$	2	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$3,71 \cdot 10^{-14}$
$K_{a3} = 6,92 \cdot 10^{-7}$	3	$3,30 \cdot 10^{-11}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$
$K_{a4} = 5,50 \cdot 10^{-11}$	4	$2,30 \cdot 10^{-13}$	$3,61 \cdot 10^{-9}$
	5	$2,34 \cdot 10^{-15}$	$3,54 \cdot 10^{-7}$
	6	$3,69 \cdot 10^{-17}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$
	7	$1,73 \cdot 10^{-18}$	$4,80 \cdot 10^{-4}$
	8	$1,54 \cdot 10^{-19}$	$5,39 \cdot 10^{-3}$
	9	$1,60 \cdot 10^{-20}$	$5,21 \cdot 10^{-2}$
	10	$2,34 \cdot 10^{-21}$	$3,50 \cdot 10^{-1}$
	11	$9,82 \cdot 10^{-22}$	$8,50 \cdot 10^{-1}$
	12	$8,46 \cdot 10^{-22}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$
	13	$8,32 \cdot 10^{-22}$	1,00
	14	$8,31 \cdot 10^{-22}$	1,00

Pela tabela, a pH = 10, $\alpha_4 = 0,35$.

Sendo $C_T = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de EDTA, têm-se que: $[Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_T$;

$[Y^{4-}] = 0,35 \times 0,002 = 7,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

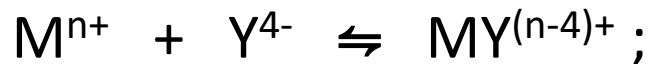
TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

COMPLEXO METAL / EDTA

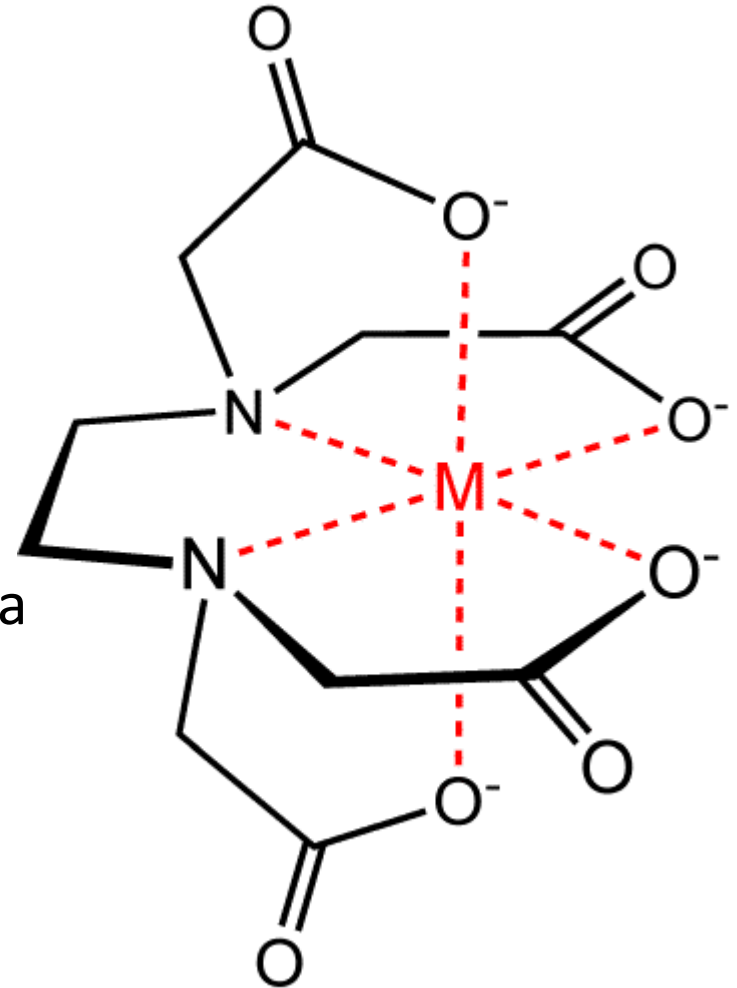
Número de coordenação = 6.

Estrutura octaédrica.

A estequiometria da reação de complexação é sempre de 1:1 não importa a carga do metal:



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

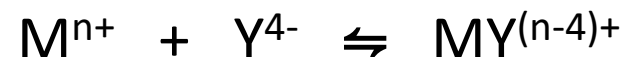


TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE DIVERSOS CÁTIONS METÁLICOS

Constantes de Formação dos Complexos de EDTA

Cátion	K_{MY}^*	$\log K_{MY}$
Ag ⁺	$2,1 \times 10^7$	7,32
Mg ²⁺	$4,9 \times 10^8$	8,69
Ca ²⁺	$5,0 \times 10^{10}$	10,70
Si ²⁺	$4,3 \times 10^8$	8,63
Ba ²⁺	$5,8 \times 10^7$	7,76
Mn ²⁺	$6,2 \times 10^{13}$	13,79
Fe ²⁺	$2,1 \times 10^{14}$	14,33
Co ²⁺	$2,0 \times 10^{16}$	16,31
Ni ²⁺	$4,2 \times 10^{18}$	18,62



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

Constantes de Formação dos Complexos de EDTA

Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Cu ²⁺	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Zn ²⁺	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Cd ²⁺	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Hg ²⁺	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Pb ²⁺	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Al ³⁺	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe ³⁺	$1,3 \times 10^{25}$	25,1
V ³⁺	$7,9 \times 10^{25}$	25,9
Th ⁴⁺	$1,6 \times 10^{23}$	23,2

Como a concentração de Mⁿ⁺ na complexação depende do pH é importante que a titulação ocorra em meio tamponado para não haver interferência de um íon da determinação do outro.

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE DIVERSOS CÁTIONS METÁLICOS

Calcule a concentração, mol.L⁻¹, de Ni²⁺ em uma solução 0,0150 mol.L⁻¹ de NiY²⁻, em a) pH = 3,0 e b) pH = 8,0.

Dado: Ni²⁺ + Y⁴⁻ ⇌ NiY²⁻; $K_{NiY} = [NiY^{2-}] / ([Ni^{2+}] [Y^{4-}]) = 4,2 \times 10^{18}$.



$$[Ni^{2+}] = X; \quad [NiY^{2-}] = 0,0150 - [Ni^{2+}]; \quad [NiY^{2-}] \approx 0,0150 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ni^{2+}]_{total} = C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] \quad \text{Sendo } [Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_T, \text{ então:}$$

$$K_{NiY} = [NiY^{2-}] / ([Ni^{2+}] [Y^{4-}]) = [NiY^{2-}] / ([Ni^{2+}] \alpha_4 \cdot C_T) \Rightarrow K_{NiY} \cdot \alpha_4 = [NiY^{2-}] / [Ni^{2+}]^2$$

Pela tabela de α vs pH, em **pH = 3,0**, $\alpha = 2,51 \cdot 10^{-11}$. Substituindo: $4,2 \times 10^{18} \cdot 2,51 \cdot 10^{-11} = 0,0150 / [Ni^{2+}]^2$.

Então: $[Ni^{2+}] = \sqrt{1,43 \cdot 10^{-10}} = \mathbf{1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$.

Pela tabela de α vs pH, em **pH = 8,0**, $\alpha = 5,39 \cdot 10^{-3}$. Substituindo: $4,2 \times 10^{18} \cdot 5,39 \cdot 10^{-3} = 0,0150 / [Ni^{2+}]^2$.

Então: $[Ni^{2+}] = \sqrt{6,63 \cdot 10^{-19}} = \mathbf{8,14 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}}$.

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE DIVERSOS CÁTIONS METÁLICOS

Calcule a concentração, mol.L⁻¹, em uma solução obtida da mistura de 50,0 mL de Ni²⁺ 0,0300 mol.L⁻¹ e 50,0 mL de EDTA 0,0500 mol.L⁻¹, tamponada em pH = 3,0.

Dado: Ni²⁺ + Y⁴⁻ ⇌ NiY²⁻; K_{NiY} = [NiY²⁻] / ([Ni²⁺] [Y⁴⁻]) = 4,2 x 10¹⁸.

$$n_{\text{Ni}^{2+}} = 0,0500 \times 0,0300 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{EDTA}} = 0,0500 \times 0,0500 = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Há um excesso de EDTA! Então, é assumido que todo Ni²⁺ está complexado.

$$C_{\text{NiY}^{2-}} = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,1000 \text{ L} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{\text{EDTA}} = (2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) / 0,1000 \text{ L} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C_T$$

Sendo [Ni²⁺] << [NiY²⁻]; [NiY²⁻] = 0,0150 – [Ni²⁺] ≈ 0,0150 mol.L⁻¹.

$$E [Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_T = \alpha_4 \times 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_{\text{NiY}} = [\text{NiY}^{2-}] / ([\text{Ni}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = [\text{NiY}^{2-}] / ([\text{Ni}^{2+}] \alpha_4 \cdot C_T) \Rightarrow K_{\text{NiY}} \cdot \alpha_4 = [\text{NiY}^{2-}] / ([\text{Ni}^{2+}] \times 1,00 \cdot 10^{-2})$$

Em pH = 3,0, $\alpha_4 = 2,51 \cdot 10^{-11}$ e $K_{\text{NiY}} = 4,2 \cdot 10^{18}$.

$$\Rightarrow 4,2 \cdot 10^{18} \times 2,51 \cdot 10^{-11} = 0,0150 / [\text{Ni}^{2+}] \times 1,00 \cdot 10^{-2}; [\text{Ni}^{2+}] = 0,0150 / 1,05 \cdot 10^6 = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

CURVA DE TITULAÇÃO

Construção da curva de titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com EDTA $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$, tamponada da $\text{pH} = 10,0$ (curva de pCa vs Vol. EDTA, mL).

Dados: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$; $K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 5,0 \times 10^{10}$; $\alpha_4 = 0,35$ ($\text{pH} = 10$)

1) $V = 0$; Conc. Inicial = $[\text{Ca}^{2+}]_T = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; **pCa = 2,30**

2) **No ponto de equivalência (PE): NO PE SE FAZ A SEGUINTE CONSIDERAÇÃO:**

$$n_{\text{TCa}^{2+}} = n_{\text{EDTA}}$$

$$n_{\text{Ca}^{2+}(\text{total})} = ([\text{Ca}^{2+}]_T \cdot V_{\text{Ca}^{2+}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-2} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$V_{\text{eq}} = n_{\text{EDTA}} / [\text{EDTA}] = 2,50 \cdot 10^{-4} / 0,0100 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ L} = \mathbf{25,0 \text{ mL.}}$$

$$C_{\text{CaY}^{2-}} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / (5,000 \cdot 10^{-2} + 2,50 \cdot 10^{-2}) \text{ L} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (= concentração analítica de CaY}^{2-}\text{)}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = C_{\text{CaY}^{2-}} - [\text{Ca}^{2+}];$$

$$C_T = [\text{Ca}^{2+}] \text{ (Ca}^{2+} \text{ só vem da dissociação do complexo formado e } C_T = [\text{EDTA}] \text{ não complexado).}$$

Como $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_T$, então: $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_T$. Substituindo em K_{CaY} :

$$K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 5,0 \times 10^{10} = C_{\text{CaY}^{2-}} / ([\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_4 \cdot [\text{Ca}^{2+}]); [\text{Ca}^{2+}]^2 = 3,33 \cdot 10^{-3} / 0,35 \cdot 5,0 \times 10^{10};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,36 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}; \mathbf{pCa = 6,36.}$$

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

CURVA DE TITULAÇÃO

Construção da curva de titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com EDTA $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$, tamponada da $\text{pH} = 10,0$ (curva de pCa vs Vol. EDTA, mL).

Dados: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$; $K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 5,0 \times 10^{10}$; $\alpha_4 = 0,35$ ($\text{pH} = 10$)

3) $V = 5,00 \text{ mL}$ (antes do pE): **PARA TODOS OS CÁLCULOS ANTES DO PE SE FAZ A SEGUINTE CONSIDERAÇÃO:**

Antes do PE todo EDTA forma complexo com Ca^{2+} . E $[\text{Ca}^{2+}]$ é igual ao excesso (não complexado) mais o Ca^{2+} proveniente da dissociação do complexo. Nesse caso $[\text{Ca}^{2+}]$ proveniente da dissociação do complexo é igual a C_T ($C_T = [\text{EDTA}]$ não complexado), porém, essa quantidade é muito pequena em relação a $[\text{Ca}^{2+}]$ em excesso! Então, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ é igual $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{excesso}}$.

Por exemplo, com adição de 5,00 mL de EDTA.

$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{TCa}^{2+}} - n_{\text{CaY}} = n_{\text{TCa}^{2+}} - ([\text{EDTA}] \cdot V_{\text{EDTA}}) = 2,5 \cdot 10^{-4} - (0,0100 \times 5,00 \cdot 10^{-3}) = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (quantidade de Ca^{2+} em excesso).

Assim,

$[\text{Ca}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; **$\text{pCa} = 2,44$**

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

CURVA DE TITULAÇÃO

Construção da curva de titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com EDTA $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$, tamponada da $\text{pH} = 10,0$ (curva de pCa vs Vol. EDTA, mL).

Dados: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$; $K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 5,0 \times 10^{10}$; $\alpha_4 = 0,35$ ($\text{pH} = 10$)

4) Após o ponto de Equivalência (PE): APÓS O PE SE FAZ A SEGUINTE CONSIDERAÇÃO:

O EDTA está em excesso! Então, todo Ca está complexado e $[\text{Ca}^{2+}]$ vem da dissociação do complexo.

Por exemplo, com adição de 26,00 mL de EDTA (lembrando que $V_{\text{eq}} = 25,00 \text{ mL}$).

$$n_{\text{Ca}^{2+}(\text{total})} = ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}) \cdot V_{\text{Ca}^{2+}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-2} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} // n_{\text{EDTA}(\text{total})} = 0,0100 \times 0,0260 = 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_{\text{CaY}^{2-}} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / (50,00 + 26,00) \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (concentração analítica de CaY}^{2-}\text{)}.$$

$$C_{\text{EDTA}} = (2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}) / 7,600 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \approx C_{\text{T}}$$

C_{T} (EDTA não complexado) = C_{EDTA} (em excesso) + $[\text{Ca}^{2+}]$ (proveniente da dissociação / muito pequeno!)

Sendo $[\text{Ca}^{2+}] \ll [\text{CaY}^{2-}]$; $[\text{CaY}^{2-}] = 3,29 \cdot 10^{-3} - [\text{Ca}^{2+}] \approx 3,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$E [\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_{\text{T}}$. Então, $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_{\text{T}} = \alpha_4 \cdot 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] \alpha_4 \cdot C_{\text{T}}) \Rightarrow K_{\text{CaY}} \cdot \alpha_4 = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] \times 1,32 \cdot 10^{-4})$$

Em $\text{pH} = 10,0$, $\alpha_4 = 3,50 \cdot 10^{-1}$ e $K_{\text{CaY}} = 5,0 \cdot 10^{10}$.

$$\Rightarrow 5,0 \cdot 10^{10} \times 3,50 \cdot 10^{-1} = 3,29 \cdot 10^{-3} / [\text{Ca}^{2+}] \times 1,32 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3,29 \cdot 10^{-3} / 2,31 \cdot 10^6 = 1,42 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}; \text{pCa} = 8,85$$

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

CURVA DE TITULAÇÃO

Construção da curva de titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com EDTA $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$, tamponada da $\text{pH} = 10,0$ (curva de pCa vs Vol. EDTA, mL).

Dados: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$; $K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 5,0 \times 10^{10}$; $\alpha_4 = 0,35$ ($\text{pH} = 10$)

4) Após o ponto de Equivalência (PE):

Por exemplo, com adição de 30,00 mL de EDTA (lembrando que $V_{\text{eq}} = 25,00 \text{ mL}$).

$$n_{\text{Ca}^{2+}(\text{total})} = ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} \cdot V_{\text{Ca}^{2+}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-2} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} // n_{\text{EDTA}(\text{total})} = 0,0100 \times 0,0300 = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_{\text{CaY}^{2-}} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / (50,00 + 30,00) \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{\text{EDTA}} = (3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}) / 8,000 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = C_{\text{T}}$$

Sendo $[\text{Ca}^{2+}] \ll [\text{CaY}^{2-}]$; $[\text{CaY}^{2-}] = 3,12 \cdot 10^{-3} - [\text{Ca}^{2+}] \approx 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

E $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_{\text{T}}$. Então, $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_{\text{T}} = \alpha_4 \cdot 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] \alpha_4 \cdot C_{\text{T}}) \Rightarrow K_{\text{CaY}} \cdot \alpha_4 = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] \times 6,25 \cdot 10^{-4})$$

Em $\text{pH} = 10,0$, $\alpha_4 = 3,50 \cdot 10^{-1}$ e $K_{\text{CaY}} = 5,0 \cdot 10^{10}$.

$$\Rightarrow 5,0 \cdot 10^{10} \times 3,50 \cdot 10^{-1} = 3,12 \cdot 10^{-3} / [\text{Ca}^{2+}] \times 6,25 \cdot 10^{-4};$$

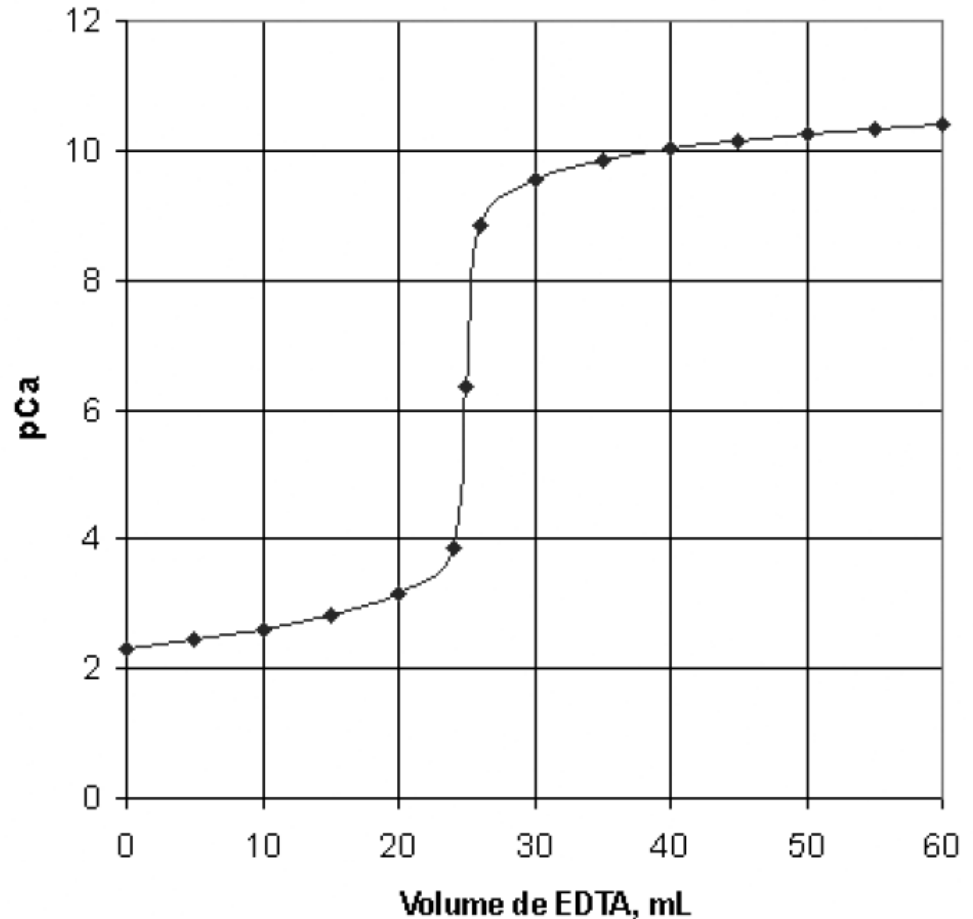
$$[\text{Ca}^{2+}] = 3,12 \cdot 10^{-3} / 1,09 \cdot 10^7 = 2,85 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}; \text{pCa} = 9,54$$

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

CURVA DE TITULAÇÃO

Construção da curva de titulação de 50,00 mL de Ca^{2+} $5,00 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ com EDTA 0,0100 mol.L⁻¹, tamponada da pH = 10,0 (curva de pCa vs Vol. EDTA, mL).

Dados: $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$;
 $K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 5,0 \times 10^{10}$; $\alpha_4 = 0,35$ (pH = 10)



TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

CURVAS DE TITULAÇÃO COM EDTA

INFLUÊNCIA DO pH

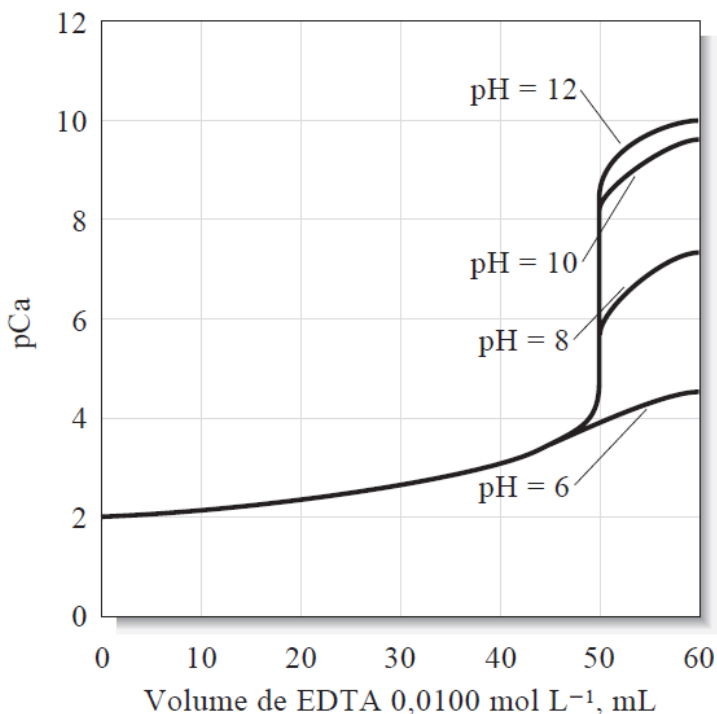


Figura 17-7 Influência do pH na titulação de Ca^{2+} $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ com EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$. Observe

PARA DIVERSOS CÁTIOS A pH = 6

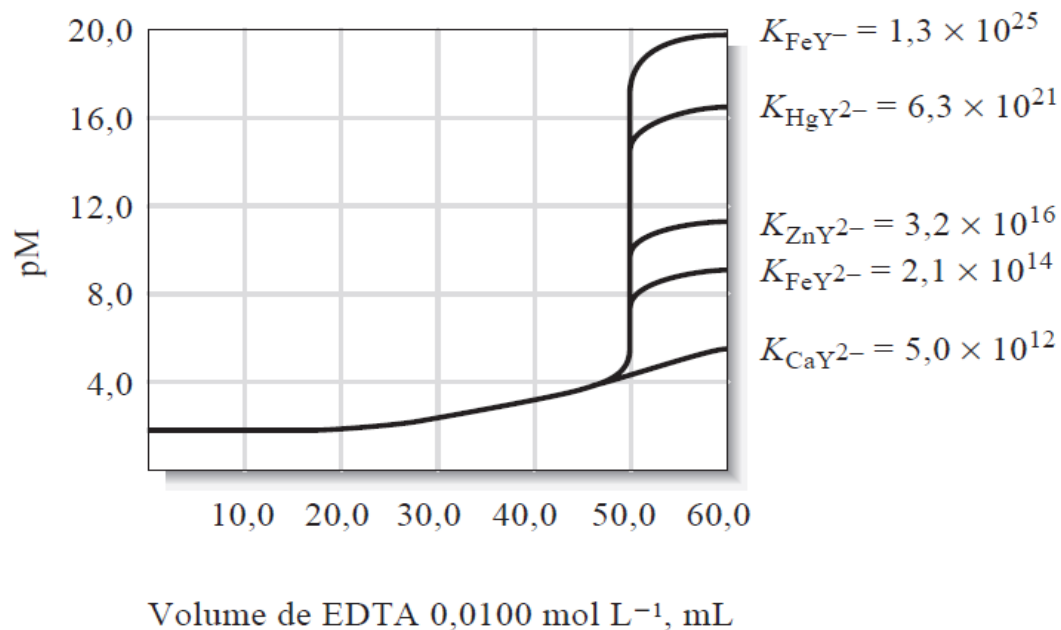
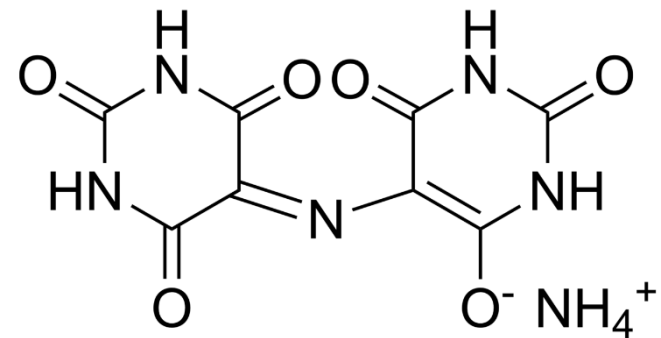
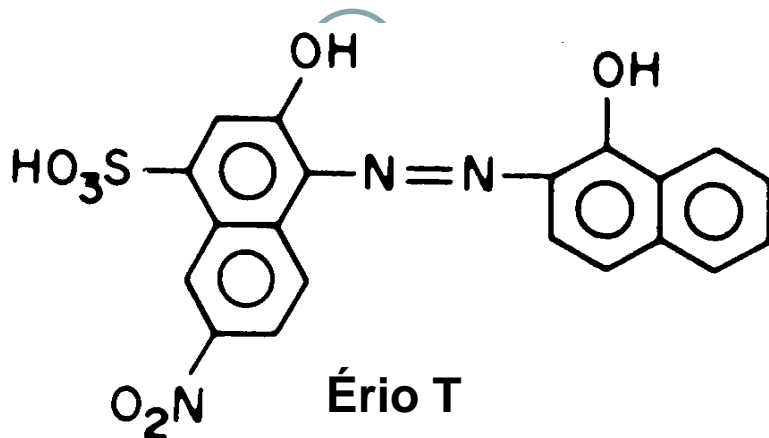
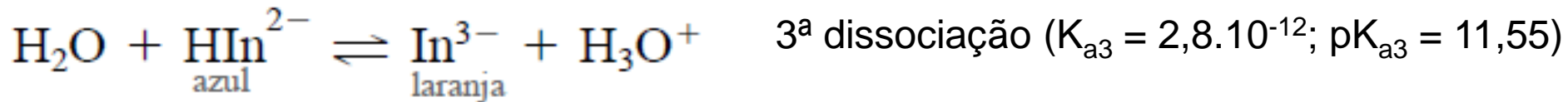
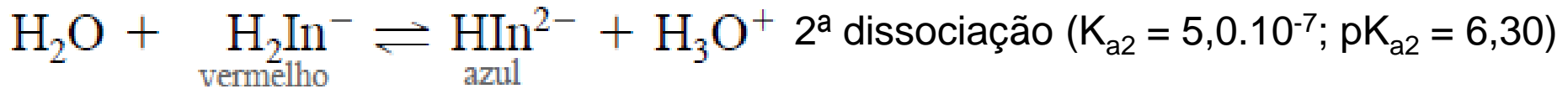


Figura 17-8 Curvas de titulação para $50,0 \text{ mL}$ de soluções $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ de diversos cátions em pH 6,0.

TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

INDICADORES PARA TITULAÇÃO COM EDTA

NEGRO DE ERIOCROMO T (ácido fraco) / quelatos coloridos com metais
(percepção: 10^{-6} a 10^{-7} mol.L⁻¹)



(sal de amônio do ácido purpúrico)
pH trabalho = 11,3; sens. 0,2 – 1,2 ppm

COMPLEXAÇÃO

EXERCÍCIOS

1) Por que os ligantes multidentados são preferidos a ligantes unidentados em titulações complexométricas?

Ligantes multidentados geralmente formam complexos mais estáveis que os ligantes unidentados. Frequentemente formam somente complexos 1:1 com o cátion, simplificando suas curvas de titulação e facilitando a detecção do ponto final.

2) Demonstre que a fração dissociada (α_1) do ácido acético pode ser expressa como:

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

Sugestão: escreva a equação da reação e da constante de equilíbrio e considere a concentração inicial como C_T .



$$C_T - \alpha_1 \cdot C_T \qquad \alpha_1 \cdot C_T \qquad (\text{mas, } C_T - \alpha_1 \cdot C_T = C_T (1 - \alpha_1))$$

$$\text{Então, } K_1 = [\text{H}^+] \times \alpha_1 \cdot C_T / C_T (1 - \alpha_1) = [\text{H}^+] \times \alpha_1 / (1 - \alpha_1) \quad ;$$

$$(1 - \alpha_1) \times K_1 = [\text{H}^+] \times \alpha_1 \quad ; \quad (K_1 - K_1 \times \alpha_1) = [\text{H}^+] \times \alpha_1 \quad ; \quad K_1 = ([\text{H}^+] \times \alpha_1) + (K_1 \times \alpha_1) \quad ;$$

$$K_1 = \alpha_1 \times ([\text{H}^+] + K_1) \quad ; \quad \alpha_1 = K_1 / ([\text{H}^+] + K_1), \text{ CQD.}$$

COMPLEXAÇÃO

EXERCÍCIOS

3) Por que uma pequena quantidade de MgY_2^{2-} é frequentemente adicionada a uma amostra de água a ser titulada para a determinação da sua dureza?

O magnésio, que forma o complexo menos estável com EDTA, dentre todos os cátions multivalentes comuns nas amostras típicas de água, não é titulado até que tenha sido adicionado reagente suficiente para complexar todos os outros cátions na amostra.

Frequentemente, uma pequena quantidade de quelato magnésio-EDTA é incorporada no tampão ou no titulante para assegurar a presença de íons magnésio suficiente para uma ação satisfatória do indicador.

COMPLEXAÇÃO

EXERCÍCIOS

4) Uma solução de EDTA foi preparada pela dissolução de 3,156 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ purificado e seco em água suficiente para 1,000 L. Calcule a concentração molar, sabendo que o soluto contém 0,3% de excesso de umidade? Dado: $\text{MM}_{\text{EDTA}} = 292,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$\text{MM}_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 372,2 \text{ g.mol.L}^{-1}; \text{massa}_{\text{umidade}} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}; \text{massa}_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 3,146 \text{ g.}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = 8,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = 8,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

5) Uma solução foi preparada pela dissolução de cerca de 3,0 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em aproximadamente 1 L de água e padronizada contra alíquotas de 50,00 mL de Mg^{2+} 0,004517 mol.L⁻¹. Foi requerido um volume médio de 32,22 mL nas titulações. Calcule a concentração molar do EDTA.

$$n_{\text{Mg}^{2+}} = n_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = 4,517 \cdot 10^{-3} \times 3,222 \cdot 10^{-2} = 1,455 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = 1,455 \cdot 10^{-4} / 5,000 \cdot 10^{-2} = 2,911 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

6) Calcular o volume de EDTA 0,0500 mol.L⁻¹ necessário para titular:

a) 27,16 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,0741 mol.L⁻¹. **40,25 mL.**

b) o Ca em 0,1973 g de CaCO_3 . **48,63 mL.**

c) o Ca em 0,5140 g de uma espécie mineral que é 81,4% em brushita, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (172,9 g/mol). **28,37 mL.**

d) o Ca e o Mg em 0,1612 g de uma amostra que é 92,5% dolomita, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (184,4 g.mol⁻¹). **32,34 mL.**

COMPLEXAÇÃO

EXERCÍCIOS

- 6) Uma solução de EDTA foi preparada pela dissolução de aproximadamente 4 g de sal dissódico em aproximadamente 1 L de água. Uma média de 42,35 mL dessa solução foi requerida para titular uma alíquota de 50,00 mL de padrão contendo 0,7682 g de MgCO_3 por litro. A titulação em triplicata de 25,00 mL de uma amostra de água mineral a pH 10 requereu um volume médio igual a 18,81 mL da solução de EDTA. Uma alíquota de 50,00 mL da água mineral foi fortemente alcalinizada para precipitar o magnésio como Mg(OH)_2 . A titulação, com um indicador específico para cálcio, requereu 31,54 mL da solução de EDTA. Calcular:
- a) a concentração molar da solução de EDTA.
 - b) a concentração de CaCO_3 na água mineral (ppm).
 - c) a concentração de MgCO_3 na água mineral (ppm).

