

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química



Disciplina

QUIO94 - Introdução à Análise Química
1º semestre 2014

TITULAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

Download aulas: <http://www.ufjf.br/nupis/>

TITULAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

Titulação por precipitação envolve a titulação com formação de compostos pouco solúveis - precipitados.

Reações empregadas na volumetria de precipitação:

Quantitativa

Completa em curto intervalo de tempo

Produto suficientemente insolúvel

A **argentimetria** ou **método argentométrico** é o método de volumetria de precipitação mais amplamente utilizado que tem como base o uso do nitrato de prata. É muito empregado na determinação dos haletos, cianeto, tiocianato e outros.

CURVA DE TITULAÇÃO

A concentração crítica variável no decorrer da titulação é a espécie Ag^+ .

A curva de titulação representa a variação logarítmica da concentração de um dos reagentes, geralmente Ag^+ , em função do volume da do titulante.

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

$K_{ps} > 10^{-10}$  *Inflexão da curva não é satisfatória*

PORQUE CONSTRUIR A CURVA DE TITULAÇÃO?

Saber se a titulação é viável experimentalmente avaliar o erro pelo uso do indicador.

Calcular os valores de pAg e pX em função do volume de titulante adicionado:

- 1 - Cálculo do volume de titulante no ponto de equivalência
- 2 - Cálculo de pX na solução original
- 3 - Cálculo de pAg antes do ponto de equivalência
- 4 - Cálculo de pAg no ponto de equivalência
- 5 - Cálculo de pAg após o ponto de equivalência

Exemplo 1: Titulação de 100,00 mL de uma solução de de NaCl 0,100 mol/L com uma solução padrão de AgNO₃ 0,100 mol/L. Dado K_{ps} AgCl = 1,80 × 10⁻¹⁰.

1. Escrever a reação química:



2. Calcular o volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência.

$$n^\circ \text{ mol NaCl} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3$$

$$C_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3 \text{ add}} = C_{\text{NaCl}} \times V_{\text{NaCl}}$$

$$0,100 \text{ mol/L} \times V_{\text{AgNO}_3 \text{ add}} = 0,100 \text{ mol/L} \times 100,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{AgNO}_3 \text{ PE}} = 100 \text{ mL}$$

1° ETAPA Antes de iniciar a titulação

Solução aquosa de NaCl. Cálculo pCl na solução aquosa de NaCl, pois pAg é indeterminado.



$$pCl = -\log [Cl^-]$$

$$pCl = -\log (0,100)$$

$$pCl = 1,00$$

2º ETAPA Antes de atingir o Ponto de Equivalência

Nesta região haverá um excesso de cloretos na presença do precipitado de AgCl. A Concentração de Cl^- em solução, é praticamente igual a concentração dos íons Cl^- que não reagiu. A fração proveniente do precipitado formado é desprezível.

- a) $V_{\text{AgNO}_3 \text{ adicionado}} = 10,00 \text{ mL}$
 $V_{\text{final da solução}} = 100,00 + 10,00 = 110,00 \text{ mL}$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-]_{\text{excesso}} + [\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{excesso}} \gg \gg [\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{total}} \cong [\text{Cl}^-]_{\text{excesso}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(n^\circ \text{ mol } \text{Cl}^-_{\text{inicial}}) - (n^\circ \text{ mol } \text{Ag}^+_{\text{add}})}{(V_{\text{NaCl}} + V_{\text{AgNO}_3})}$$

$$n^\circ \text{ mol } \text{Cl}^-_{\text{consumido}} = n^\circ \text{ mol } \text{Ag}^+_{\text{adicionado}}$$

Nas imediações do ponto de equivalência é conveniente considerar a solubilidade do precipitado.

2º ETAPA Antes de atingir o Ponto de Equivalência

Nesta região haverá um excesso de íons cloretos na presença do precipitado de AgCl. A concentração de Cl^- em solução, é praticamente igual a concentração dos íons Cl^- que não reagiu. A fração proveniente do precipitado formado é desprezível.

a) $V_{\text{AgNO}_3 \text{ adicionado}} = 10,00 \text{ mL}$
 $V_{\text{final da solução}} = 100,00 + 10,00 = 110,00 \text{ mL}$

$$n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ adicionado} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = 0,100 \cdot 0,01000 = 0,00100 \text{ mol}$$

	$\text{NaCl}_{(aq)}$	+	$\text{AgNO}_3_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$\text{AgCl}_{(s)}$	+	$\text{NaNO}_3_{(aq)}$
Início	0,0100		-		-		-
Adição	-		0,00100		-		-
Equilíbrio	0,00900		-		0,00100		0,00100

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{n^\circ \text{ mol Cl}^-}{V_{\text{total}}} = \frac{(n^\circ \text{ mol NaCl})}{(V_{\text{AgNO}_3} + V_{\text{NaCl}})} = \frac{(0,00900)}{(0,100 + 0,01000)} = 0,0818 \text{ mol/L}$$

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

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps} \text{ AgCl}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,80 \times 10^{-10}}{0,0818} = 2,20 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$p\text{Ag} = -\log(2,20 \times 10^{-9}) = 8,66$$

3° ETAPA No Ponto de Equivalência

Há uma solução saturada de AgCl. Cálculo do pAg (pCl) em uma solução saturada de AgCl.

- a) $V_{\text{AgNO}_3 \text{ adicionado}} = 100,00 \text{ mL}$
 $V_{\text{final da solução}} = 100,00 + 100,00 = 200,00 \text{ mL}$

$$n^{\circ} \text{ mol AgNO}_3 \text{ adicionado} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = 0,100 \cdot 0,1000 = 0,0100 \text{ mol}$$

	$\text{NaCl}_{(aq)}$	+	$\text{AgNO}_3_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$\text{AgCl}_{(s)}$	+	$\text{NaNO}_3_{(aq)}$
<i>Início</i>	0,0100		-		-		-
<i>Adição</i>	-		0,0100		-		-
<i>Equilíbrio</i>	-		-		0,0100		0,0100

Solução Saturada de AgCl

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

No equilíbrio: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

$$[\text{Ag}^+]^2 = K_{ps} \text{ AgCl}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{ps} \text{ AgCl}} = \sqrt{1,80 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pAg = -\log(1,34 \times 10^{-5}) = 4,87$$

$$pAg = pCl = 4,87$$

4° ETAPA Após o Ponto de Equivalência

Há excesso de AgNO_3 na solução.

a) $V_{\text{AgNO}_3 \text{ adicionado}} = 105,00 \text{ mL}$
 $V_{\text{final da solução}} = 100,00 + 105,00 = 205,00 \text{ mL}$

$$n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ adicionado} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = 0,100 \cdot 0,01050 = 0,00105 \text{ mol}$$

	$\text{NaCl}_{(aq)}$	+	$\text{AgNO}_3_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$\text{AgCl}_{(s)}$	+	$\text{NaNO}_3_{(aq)}$
<i>Início</i>	0,0100		-		-		-
<i>Adição</i>	-		0,010500		-		-
<i>Equilíbrio</i>	-		0,000500		0,0100		0,0100

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{n^\circ \text{ mol Ag}^+}{V_{\text{total}}} = \frac{(n^\circ \text{ mol AgNO}_3)}{(V_{\text{NaCl}} + V_{\text{AgNO}_3})} = \frac{(0,000500)}{(0,100 + 0,0105)} = 2,43 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$p\text{Ag} = -\log(2,430 \times 10^{-3}) = 2,61$$

$$pK_{ps} = p\text{Ag} + p\text{Cl}$$

$$p\text{Cl} = pK_{ps} - p\text{Ag} = 9,74 - 2,61 = 7,13$$

$$p\text{Ag} = 2,61$$

$$p\text{Cl} = 7,13$$

PARÂMETROS QUE AFETAM A INFLEXÃO DAS CURVAS DE TITULAÇÃO

1) Concentração dos reagentes

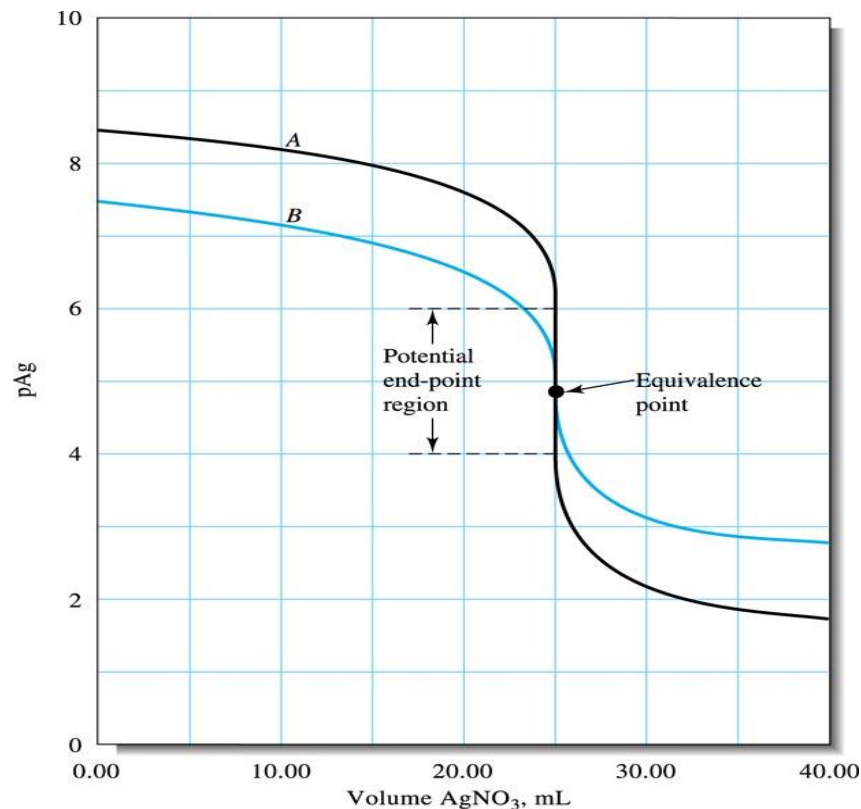
Quanto maior a concentração dos reagentes



Maior a inflexão da curva



Ponto Final será mais nítido



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

(A) 50 mL de NaCl 0,050 mol/L com 0,100 mol/L AgNO₃ mol/L

(B) 50 mL de NaCl 0,0050 mol/L com 0,100 mol/L AgNO₃ mol/L

PARÂMETROS QUE AFETAM A INFLEXÃO DAS CURVAS DE TITULAÇÃO

2) K_{ps} do precipitado

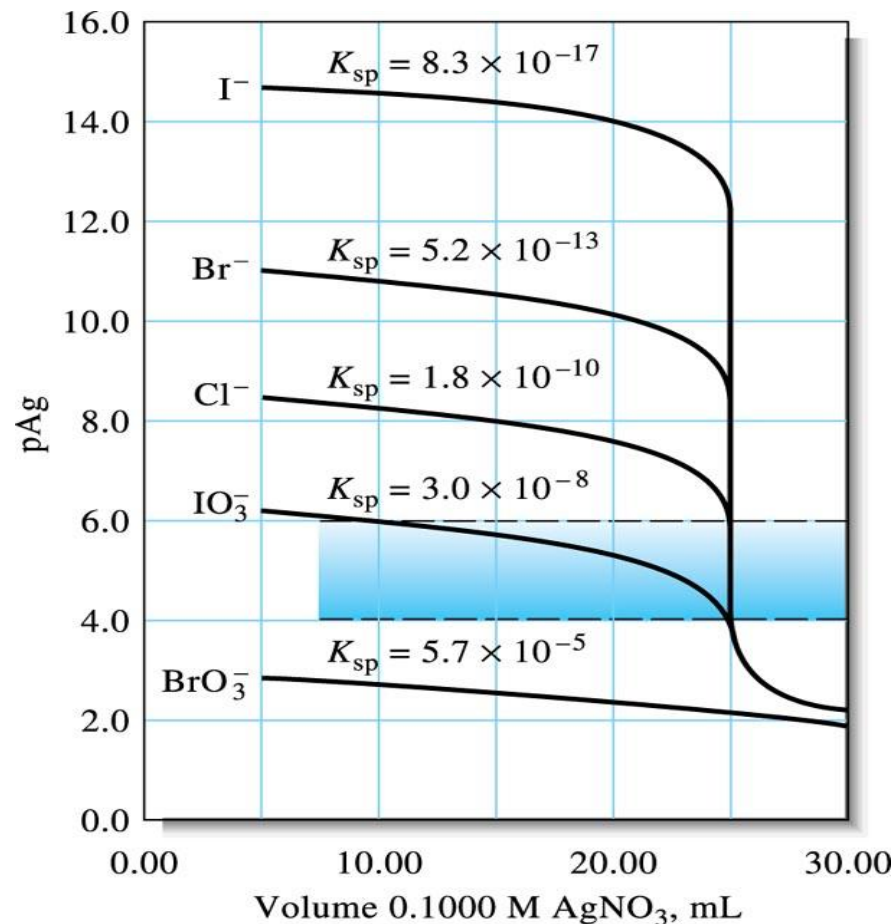
Quanto menor o K_{ps}
(reação será mais completa)



Maior a inflexão
da curva



Ponto Final será
mais nítido



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

50 mL de A^- 0,050 mol/L com 0,100 mol/L $AgNO_3$ mol/L

CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ARGENTIMÉTRICOS

INDICADORES

1. Potenciométrico

Medida do potencial entre um eletrodo de prata e um eletrodo de referência com potencial constante e independente da concentração do reagente adicionado.

2. Amperométrico

Medida da corrente gerada na solução titulada

3. Químicos

O ponto final será determinado por uma variação de cor ou no aparecimento ou desaparecimento de uma turbidez na solução titulada.

3.1. REQUISITOS PARA O INDICADOR NA VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO:

- a) A variação de cor deve ocorrer em uma faixa limitada da função p do reagente ou do analito;
- b) A alteração de cor deve acontecer dentro da parte de **variação abrupta** da curva de titulação do analito.

3.1. DETECÇÃO DO PONTO FINAL

- a) Formação de precipitado - *MÉTODO DE MOHR*
- b) Formação de complexos coloridos - *MÉTODOS DE VOLHARD*
- c) Indicadores de adsorção - *MÉTODO DE FAJANS*

3.1.1 MÉTODO DE MOHR - Indicador íons Cromato (Método Direto)

Método argentimétrico aplicável a titulação do cloreto, brometo e cianeto usando cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador químico. O ponto final é determinado pela formação do precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4) na região do ponto de equivalência.

O cromato deverá está presente na solução em uma concentração que permita a precipitação de todo o haleto como sal de prata antes que o precipitado de cromato de prata seja perceptível.

Ag_2CrO_4 deverá precipitar após o AgX

QUAL A CONCENTRAÇÃO IDEAL DE K_2CrO_4 ?



Cálculo da concentração de CrO_4^{-2} usada nas titulações:



No equilíbrio: $[Ag^+]_{(aq)} = [Cl^-]_{(aq)} = \sqrt{K_{ps} AgCl} = \sqrt{1,80 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$



No equilíbrio: $K_{ps} Ag_2CrO_4 = [Ag^+]^2_{(aq)} \cdot [CrO_4^{-2}]_{(aq)}$

$$[CrO_4^{-2}] = \frac{K_{ps} Ag_2CrO_4}{[Ag^+]^2} = \frac{1,10 \times 10^{-12}}{(1,34 \times 10^{-5})^2} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

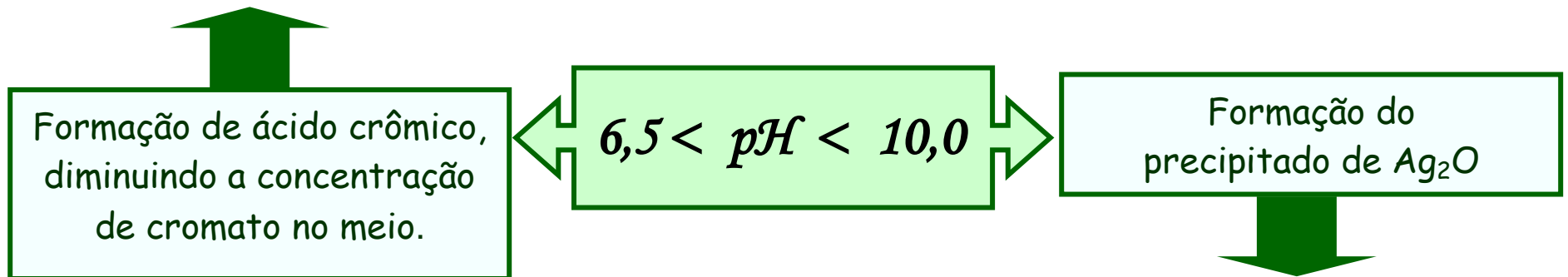
O precipitado de Ag_2CrO_4 será formado

$[CrO_4^{-2}] = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ confere à solução uma intensa cor amarela, de maneira que a formação do cromato de prata vermelho não pode ser prontamente detectada e, por essa razão, concentrações menores de íons cromato são geralmente utilizadas.

$$[CrO_4^{-2}] \cong 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

LIMITAÇÃO DO MÉTODO

O método de Mohr só pode ser aplicado na faixa de pH entre 6,5 e 10,0.

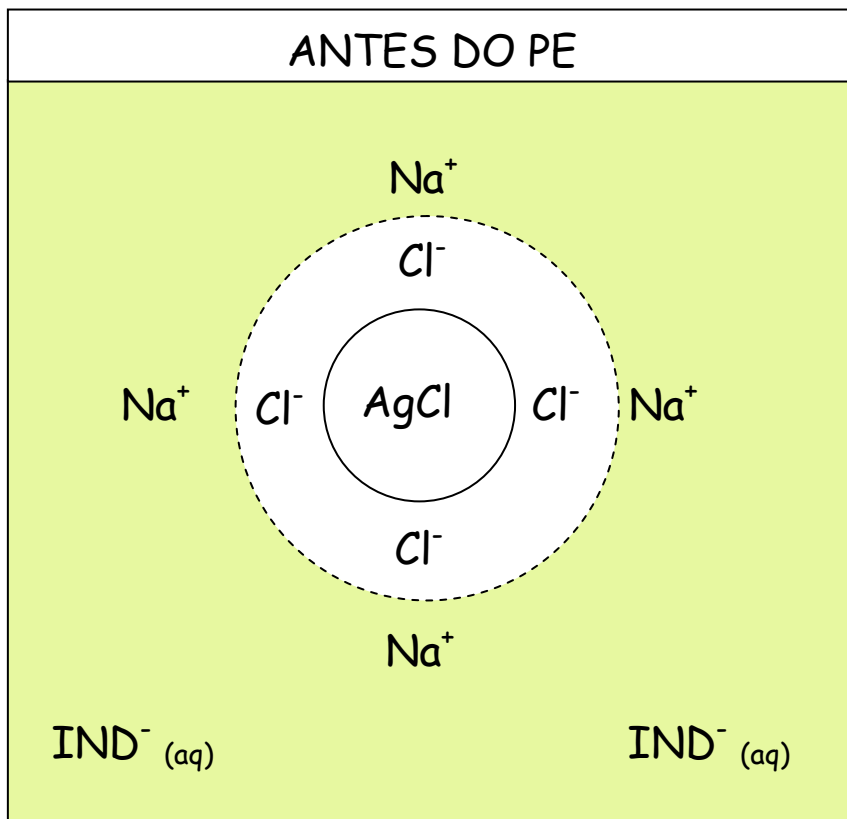
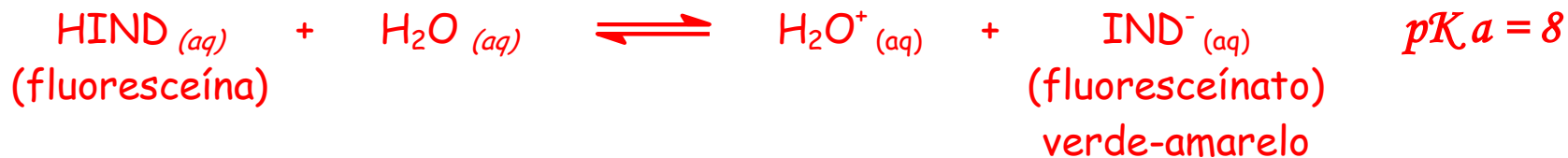


3.1.2 MÉTODO DE FAJANS - Indicadores de adsorção (Método Direto)

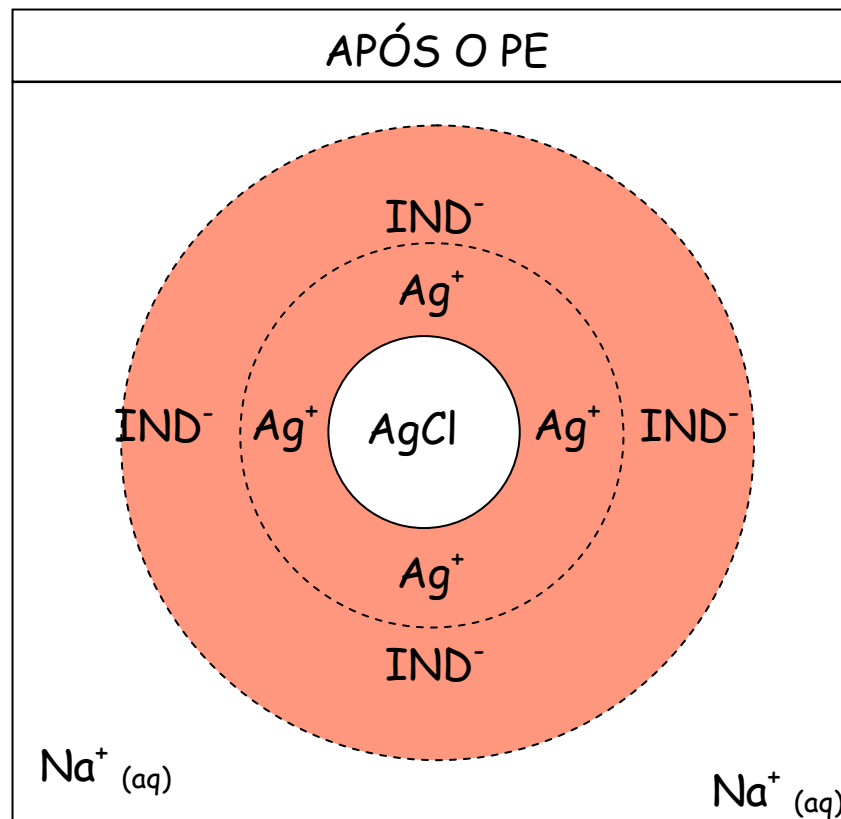
Método argentimétrico que utiliza os indicadores de adsorção para determinação do ponto final.

Os **indicadores de adsorção** são compostos orgânicos que tendem a ser adsorvidos sobre a superfície do sólido em uma titulação de precipitação. A adsorção ocorre próximo do ponto de equivalência e resulta não apenas em uma alteração de cor, como também em uma transferência de cor da solução para o sólido.

A **fluoresceína** é um indicador de adsorção típico, utilizado para a titulação do íon cloreto com nitrato de prata. Em soluções aquosas, a fluoresceína se dissocia parcialmente em *íons hidrônio* e *íons fluoresceinato* que são verde-amarelados. O *íons fluoresceinato* forma um sal de prata de cor vermelha intensa.



Solução Verde-amarelo



Coloração vermelha devido ao fluoresceinato de prata adsorvido na camada superficial da solução ao redor do sólido.

FLUORESCEÍNA

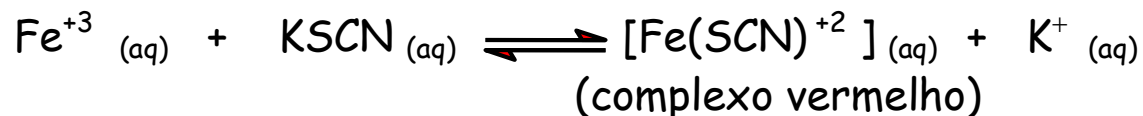
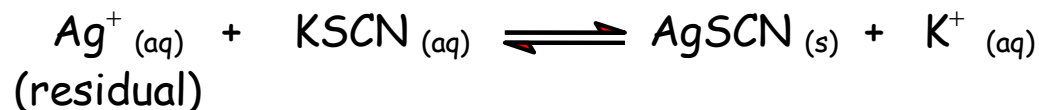
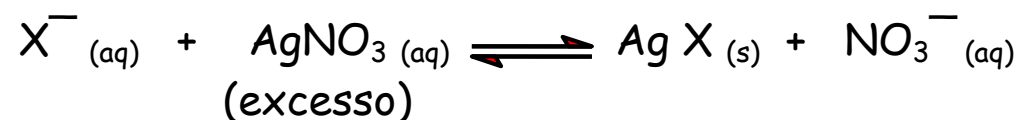
A fluoresceína é um ácido muito fraco ($pK_a = 8$) e em $pH < 7,0$ a sua ionização é tão reprimida que a concentração do ânion se torna insuficiente para acusar uma mudança de coloração satisfatória.

A alteração da cor é um processo de adsorção, não há precipitação do fluoresceinato de prata, pois o seu produto de solubilidade nunca é excedido. A adsorção é reversível e o corante pode ser desorvido em uma retrotitulação com íon cloreto.

As titulações que envolvem os indicadores de adsorção são rápidas, precisas e seguras, mas sua aplicação é limitada a relativamente poucas reações de precipitação nas quais um precipitado coloidal se forma rapidamente.

3.1.3. MÉTODO DE VOLHARD - Indicador Fe (III) (Método retorno ou retrotitulação)

Consiste em precipitar o haleto com um excesso de solução padrão de AgNO_3 , e então titular a prata residual em meio ácido com uma solução padrão auxiliar de tiocianato de potássio, usando Fe^{+3} como indicador do ponto final. O PF será indicado pela formação de um complexo vermelho com um leve excesso de íons tiocianato.



$$V \text{ Ag}^+ \text{ total} = V \text{ Ag}^+ \text{ que reagiu com haleto} + V \text{ Ag}^+ \text{ residual}$$

$$n^\circ \text{ de moles Ag}^+ \text{ total} = n^\circ \text{ de moles X}^- + n^\circ \text{ de moles SCN}^-$$

Exemplo: Uma amostra de 50 mL de NaCl é tratada com 80,00 mL de uma solução padrão de AgNO_3 0,100 mol/L. A prata residual é titulada com solução padrão auxiliar de KSCN 0,100 mol/L consumindo 50,00 mL deste reagente.

QUAL A CONCENTRAÇÃO IDEAL DE Fe (III) ?

Os experimentos mostram que, em média, um observador pode detectar a cor vermelha do $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ somente quando sua concentração for $6,4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. Na titulação de 50,00 mL de Ag^+ 0,050 mol/L com KSCN 0,100 mol/L, qual a concentração de Fe^{3+} deveria ser empregada para reduzir o erro de titulação para próximo de zero? Dado K_f $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2} = 1,05 \times 10^3$ e $K_{ps} \text{AgSCN} = 1,1 \times 10^{-12}$.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + 6,4 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$$

ou

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} \Rightarrow \frac{1,1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6,4 \times 10^{-6}$$

$$[\text{SCN}^-]^2 + 6,4 \times 10^{-6} [\text{SCN}^-] - 1,1 \times 10^{-12} = 0$$

$$[\text{SCN}^-] = 1,7 \times 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$K_f = 1,05 \times 10^3 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

$$1,05 \times 10^3 = \frac{6,4 \times 10^{-6}}{[\text{Fe}^{3+}]1,7 \times 10^{-7}} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 0,036 \text{ mol / L}$$

ASPECTOS DO MÉTODO DE VOLHARD

A titulação é realizada em meio ácido para impedir a hidrólise dos íons Fe (III), além de eliminar interferência de outros íons - O meio fortemente ácido necessário ao procedimento de Volhard representa uma vantagem que o distingue dos outros métodos titulométricos de análise de haletos, porque íons como carbonato, oxalato e arsenato, que formam sais de prata pouco solúveis, em meio ácido, não causam interferência.

A concentração do indicador não é crítica na titulação de Volhard. Na prática, uma concentração de indicador maior que 0,2 mol/L confere cor suficiente à solução para dificultar a detecção do complexo em razão da cor amarela dos íons Fe (III). Experimentalmente, é utilizada concentração menor, geralmente cerca de 0,1 mol/L, de íons ferro (III).

$$K_f_{\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}} = 1,05 \times 10^3$$

Coloração perceptível
 $6,00 \times 10^{-6}$ mol/L

Na determinação de cloreto usando o método de Volhard o precipitado de AgCl deve ser filtrado antes da retrotitulação do excesso de íon prata, pois o cloreto de prata ($1,8 \times 10^{-10}$) é mais solúvel que o tiocianato de prata ($1,1 \times 10^{-12}$).