

# Introdução à Análise Química

## QUI 094

1º semestre 2012

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

## TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

# TITULOMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

Titulometria de 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 AgNO<sub>3</sub> 0,100 mol/L. Dado Kps<sub>AgCl</sub> = 1,80 × 10<sup>-10</sup>.

1. Escrever a reação química:



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

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

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

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

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

## 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  $\text{Cl}^-$  em solução, é praticamente igual a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  que não reagiu. A fração proveniente do precipitado formado é desprezível.

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

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

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

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

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

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

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  $\text{Cl}^-$  em solução, é praticamente igual a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  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

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

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

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

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

$$p\text{Cl} = pK_{ps} - p\text{Ag} = 9,74 - 8,66 = 1,08$$

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

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

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

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

$$p\text{Ag} = p\text{Cl} = 4,87$$



#### 4º ETAPA Após o Ponto de Equivalência

---

Há excesso de  $\text{AgNO}_3$  na solução.

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

$$[\text{Ag}^+]_{\text{excesso}} \gg \gg [\text{Ag}^+]_{\text{sol}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{total}} \cong [\text{Ag}^+]_{\text{excesso}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(\text{n}^\circ \text{ mol } \text{AgNO}_3_{\text{excesso}})}{(V_{\text{NaCl}} + V_{\text{AgNO}_3})}$$

#### 4° ETAPA Após o Ponto de Equivalência

Há excesso de  $\text{AgNO}_3$  na solução.

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

$$n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ adicionado} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = 0,100 \cdot 0,105 = 0,0105 \text{ mol}$$

	$\text{NaCl}_{(aq)}$	+	$\text{AgNO}_3_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}_{(s)}$	+	$\text{NaNO}_3_{(aq)}$
<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

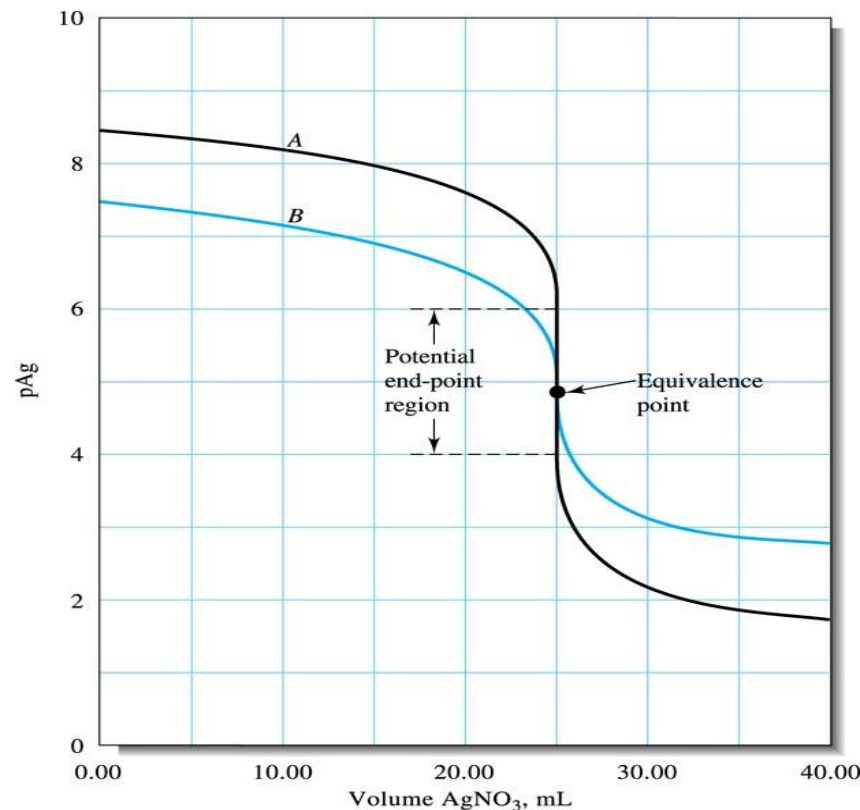
Quanto maior a concentração dos reagentes



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 AgNO<sub>3</sub> mol/L

(B) 50 mL de NaCl 0,0050 mol/L com 0,100 mol/L AgNO<sub>3</sub> mol/L

# PARÂMETROS QUE AFETAM A INFLEXÃO DAS CURVAS DE TITULAÇÃO

## 2) $K_{ps}$ do precipitado

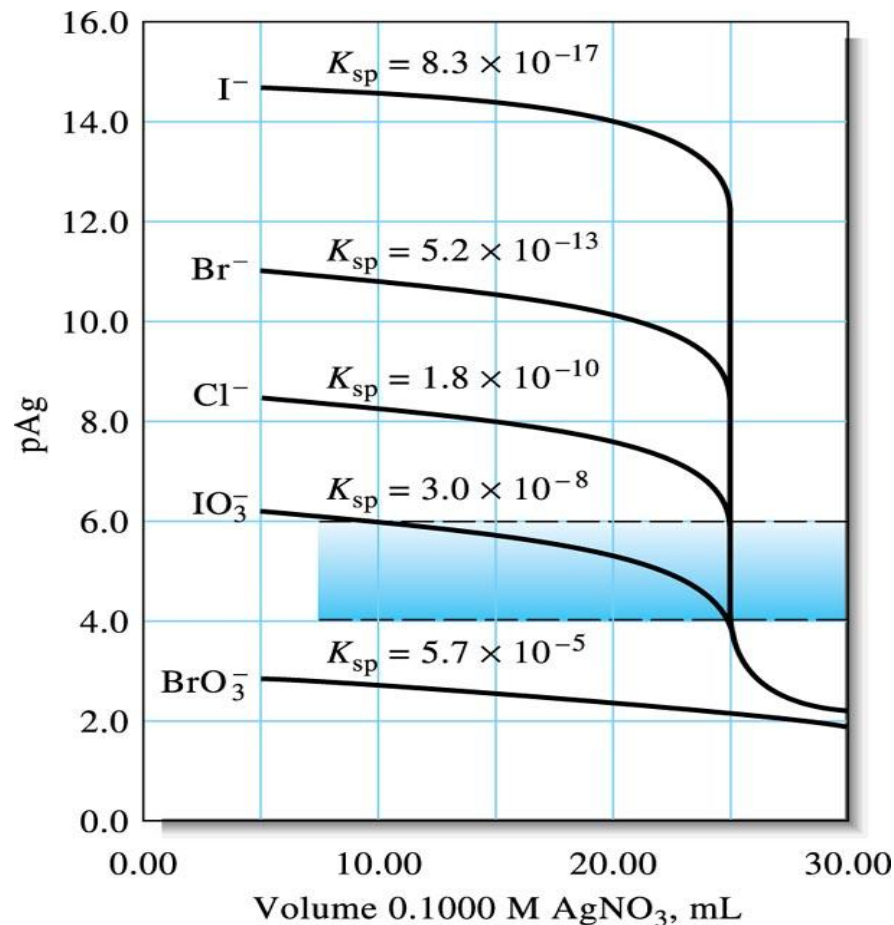
Quanto menor o  $K_{ps}$   
(reação será mais completa)



Maior a inflexão  
da curva



Ponto Final será  
mais nítido



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

50 mL de A<sup>-</sup> 0,050 mol/L com 0,100 mol/L AgNO<sub>3</sub> 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:  $K_{ps} Ag_2CrO_4 = [Ag^+]^2_{(aq)} \cdot [CrO_4^{-2}]_{(aq)}$

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

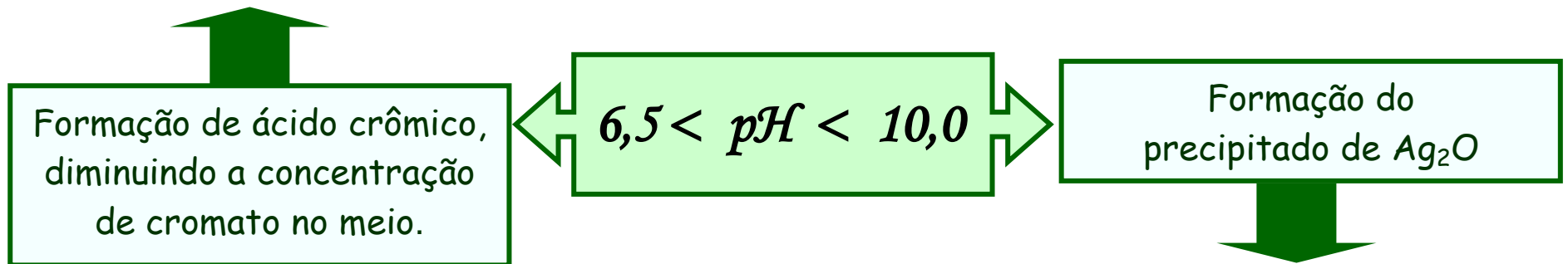
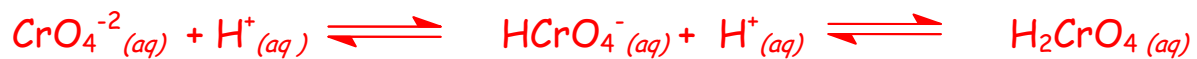
← O precipitado de  $Ag_2CrO_4$  será formado após o PE.

$[CrO_4^{-2}] = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  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.



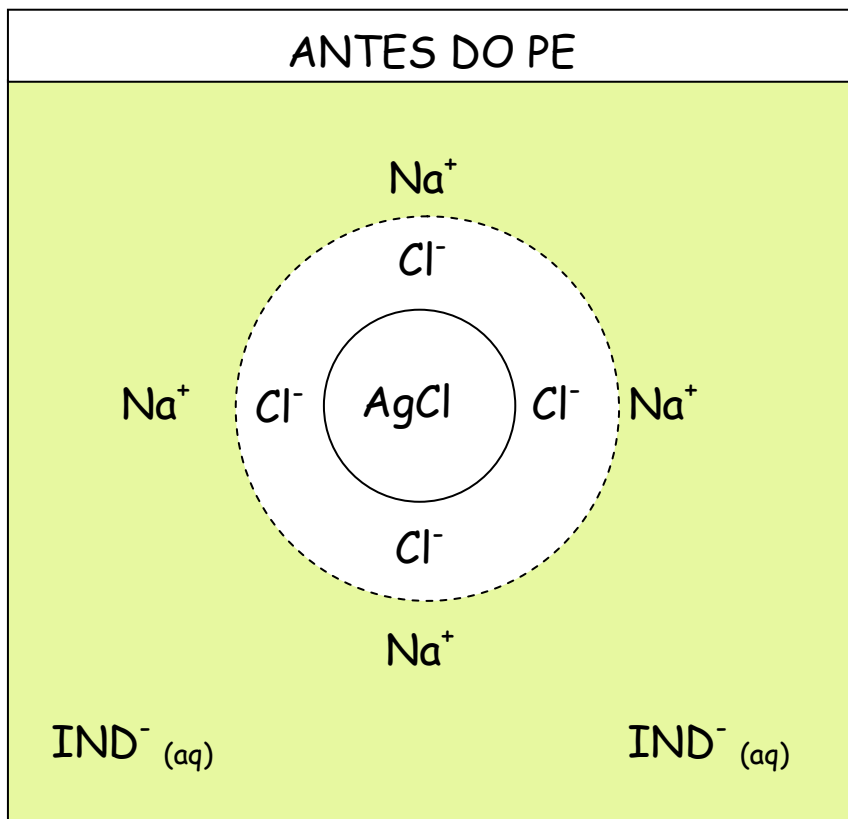
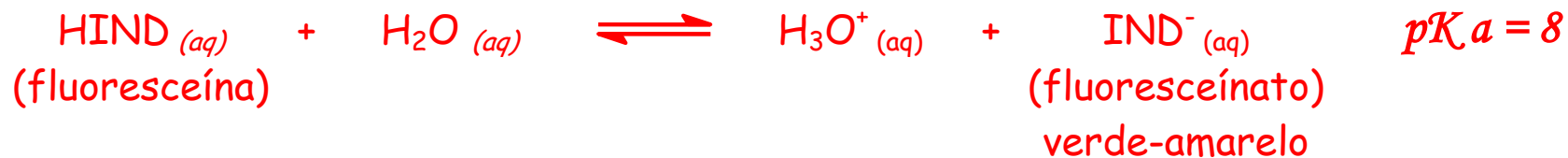


### 3.1.2 MÉTODO DE FAJANS - Indicadores de adsorção (Método Direto)

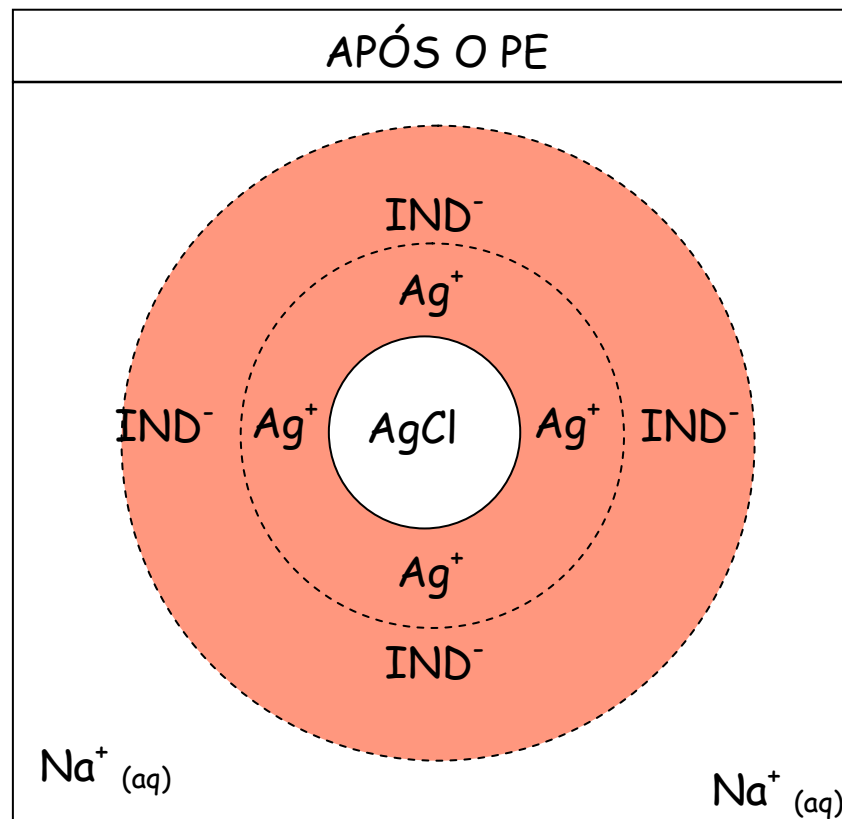
Método argentimétrico que utiliza os indicadores de adsorção para determinação do ponto final.

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

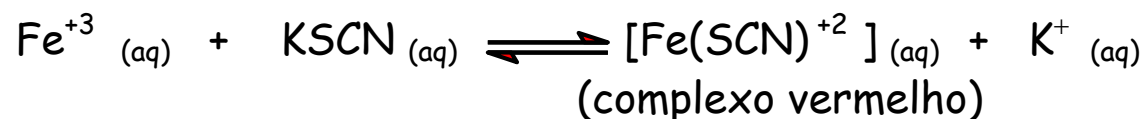
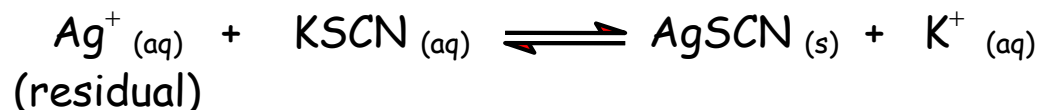
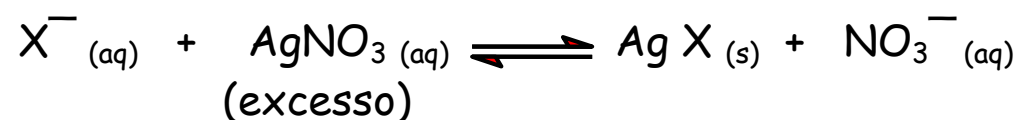
A fluoresceína é um ácido muito fraco ( $pK_a = 8$ ) e em  $pH < 7,0$  a sua ionização é tão reprimida que a concentração do ânion se torna insuficiente para acusar uma mudança de coloração satisfatória.

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  $\text{AgNO}_3$ , e então titular a prata residual em meio ácido com uma solução padrão auxiliar de tiocianato de potássio, usando  $\text{Fe}^{+3}$  como indicador do ponto final. O PF será indicado pela formação de um complexo vermelho com um leve excesso de íons tiocianato.



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

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

Exemplo: Uma amostra de 50 mL de NaCl é tratada com 80,00 mL de uma solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  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  $Fe(SCN)^{2+}$  somente quando sua concentração for  $6,4 \times 10^{-6}$  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  $K_f$   $Fe(SCN)^{2+} = 1,05 \times 10^3$  e  $K_{ps} AgSCN = 1,1 \times 10^{-12}$ .

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

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

ou

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

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

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

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

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

## 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 ( $1,1 \times 10^{-12}$ ).

# CURVA DE TITULAÇÃO PARA MISTURA DE ÍONS

A determinações envolvendo titulação de misturas de íons podem ser realizadas para misturas que formam precipitados com diferentes solubilidades.

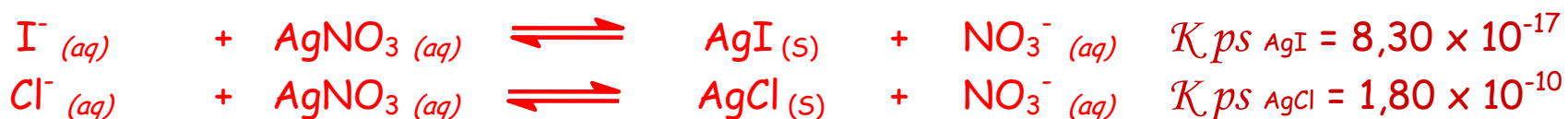
Supondo uma solução contendo íons  $A_I^-$  e  $A_{II}^-$  capazes de formar sais pouco solúveis  $MA_I$  e  $MA_{II}$ , sendo  $K_{ps} MA_{II} < K_{ps} MA_I$



$$\frac{K_{ps} MA_I}{K_{ps} MA_{II}} = \frac{[M^+] \cdot [A_I^-]}{[M^+] \cdot [A_{II}^-]} \Rightarrow \frac{[A_I^-]}{[A_{II}^-]} = \frac{K_{ps} MA_I}{K_{ps} MA_{II}}$$

O anion menos solúvel precipita sozinho até que a razão entre as concentrações dos íons se torne igual a razão dos  $K_{ps}$ . Uma maior adição de reagente precipitante causa precipitação dos dois compostos simultaneamente em tais quantidades que  $[A_I^-]/[A_{II}^-]$  permaneça constante.

Exemplo: Titulação de 50,0 mL de uma solução com 0,050 mol/L de iodeto e 0,080 mol/L de cloreto que será titulada com  $\text{AgNO}_3$  0,100 mol/L.



$$\frac{K_{ps \text{ AgCl}}}{K_{ps \text{ AgI}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]} \Rightarrow \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} = \frac{K_{ps \text{ AgCl}}}{K_{ps \text{ AgI}}} = \frac{1,80 \times 10^{-10}}{8,3 \times 10^{-17}} = 2,19 \times 10^6$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} = 2,19 \times 10^6$$

Volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência.

$$1^\circ \text{ PE (Iodeto): } n^\circ \text{ mol I}^- = n^\circ \text{ mol AgNO}_3$$

$$V_{\text{AgNO}_3 \text{ I}^-} = 25,00 \text{ mL}$$

$$2^\circ \text{ PE (Cloreto): } n^\circ \text{ mol Cl}^- = n^\circ \text{ mol AgNO}_3$$

$$V_{\text{AgNO}_3 \text{ Cl}^-} = 40,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{AgNO}_3 \text{ I}^- \text{ e Cl}^-} = 25,00 + 40,00 = 65,00 \text{ mL}$$



### 1a Etapa: Antes de iniciar a titulação

$$[\text{I}^-] = 0,050 \text{ mol/L} \quad pI = -\log(0,050) = 1,30$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,080 \text{ mol/L} \quad pI = -\log(0,080) = 1,10$$

### 2a Etapa: Antes do Ponto de Equivalência do iodeto (1° PE):

$$\text{Ex. } V_{\text{AgNO}_3 \text{ add}} = 10,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{final}} = 50,00 + 10,00 = 60,00 \text{ mL}$$

	$\text{I}^- \text{ (aq)}$	$+ \text{AgNO}_3 \text{ (aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgI} \text{ (s)}$	$+ \text{NO}_3^- \text{ (aq)}$
<i>Início</i>	0,0025	-		-	-
<i>Adição</i>	-	0,00100		-	-
<i>Equilíbrio</i>	0,00150	-		0,00100	0,00100

$$[\text{I}^-] = \frac{n^\circ \text{ mol I}^-}{V_{\text{total}}} = \frac{(0,00150)}{(0,06000)} = 0,0250 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps} \text{ AgI}}{[\text{I}^-]} = \frac{8,30 \times 10^{-17}}{0,0250} = 3,32 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$pAg = -\log(3,32 \times 10^{-15}) = 14,5$$

2a Etapa: No Ponto de Equivalência do iodeto (1º PE):

Ex.  $V_{\text{AgNO}_3 \text{ add}} = 25,00 \text{ mL}$

$V_{\text{final}} = 50,00 + 25,00 = 75,00 \text{ mL}$

	$\text{I}^- \text{ (aq)}$	+ $\text{AgNO}_3 \text{ (aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgI} \text{ (s)}$	+ $\text{NO}_3^- \text{ (aq)}$
<i>Início</i>	0,0025	-		-	-
<i>Adição</i>	-	0,0025		-	-
<i>Equilíbrio</i>	-	-		0,0025	0,0025

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{n}^\circ \text{ mol Cl}^-}{V_{\text{total}}}$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} = 2,19 \times 10^6$$

$$p\text{Ag} = 8,47$$

$$p\text{Cl} = 1,27$$

$$p\text{I} = 7,61$$

### 3a Etapa: Entre o 1° e 2° Ponto de Equivalência:

$$\text{Ex. } V_{\text{AgNO}_3 \text{ add}} = 30,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{final}} = 50,00 + 30,00 = 80,00 \text{ mL}$$

25,00 mL reagiu com  $\text{I}^-$  (1° PE) e 5,00 mL reagiu com  $\text{Cl}^-$

	$\text{Cl}^-$ (aq)	+	$\text{AgNO}_3$ (aq)	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}$ (s)	+	$\text{NO}_3^-$ (aq)
<i>Início</i>	0,0040		-		-		-
<i>Adição</i>	-		0,0005		-		-
<i>Equilíbrio</i>	0,0035		-		0,0005		0,0005

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n^\circ \text{ mol Cl}^-}{V_{\text{total}}}$$

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

$$p\text{Ag} = 8,38$$

$$p\text{Cl} = 1,35$$

$$p\text{I} = 7,70$$

#### 4a Etapa: No 2° Ponto de Equivalência:

$$\text{Ex. } V_{\text{AgNO}_3 \text{ add}} = 65,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{final}} = 50,00 + 65,00 = 115,00 \text{ mL}$$

25,00 mL reagiu com  $\text{I}^-$  (1° PE) e 40,00 mL reagiu com  $\text{Cl}^-$  (2° PE)

	$\text{Cl}^-$ (aq)	+	$\text{AgNO}_3$ (aq)	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}$ (s)	+	$\text{NO}_3^-$ (aq)
<i>Início</i>	0,0040		-		-		-
<i>Adição</i>	-		0,0040		-		-
<i>Equilíbrio</i>	-		-		0,0040		0,0040

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

$$p_{\text{Ag}} = 4,87$$

$$p_{\text{Cl}} = 4,87$$

$$p_{\text{I}} = 11,2$$

# CURVA DE TITULAÇÃO PARA MISTURA DE ÂNIONS

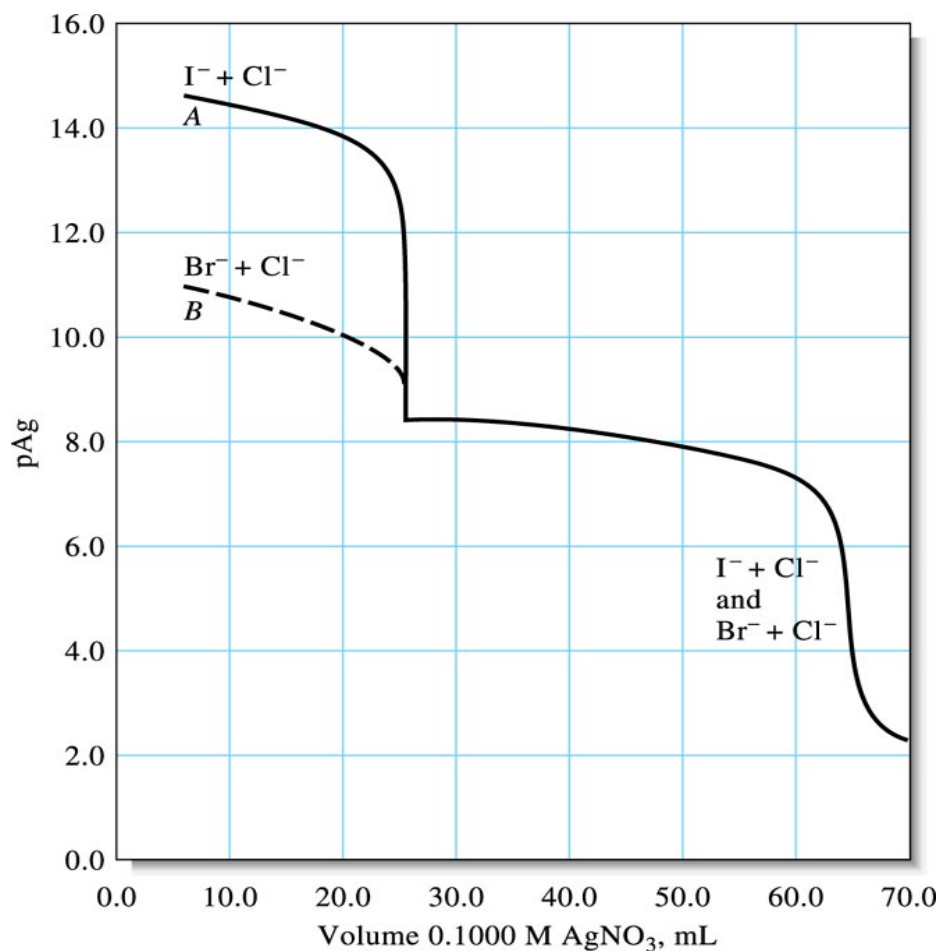
(A) curva de titulação de 50 mL de uma mistura contendo 0,050 mol/L de iodeto e 0,080 mol/L de cloreto com 0,100 mol/L  $\text{AgNO}_3$  mol/L.

(B) curva de titulação de 50 mL de uma mistura contendo 0,050 mol/L de brometo e 0,080 mol/L de cloreto com 0,100 mol/L  $\text{AgNO}_3$  mol/L.

$$K_{ps} \text{ AgI} = 8,30 \times 10^{-17}$$

$$K_{ps} \text{ AgBr} = 5,20 \times 10^{-13}$$

$$K_{ps} \text{ AgCl} = 1,80 \times 10^{-10}$$



© 2004 Thomson - Brooks/Cole