

Titulação de precipitação

- Volumetria de precipitação é baseada em reações que geram compostos de baixa solubilidade.
- Velocidade de formação de muitos precipitados limita o uso de reagentes que podem ser usados nas titulações de precipitação.
- Mais amplamente utilizado e o mais importante: AgNO_3 .
- NaCl é utilizado como padrão primário para padronização de solução de AgNO_3 .

Métodos argentimétricos

Determinação de:

- Halletos (Cl^- , Br^- , I^-)
- Pseudo-Halletos (SCN^- , CN^- , CNO^-)
- Mercaptanas
- Ácidos Graxos

Indicadores para titulações de precipitação

Indicadores Visuais ou Químicos

Causam mudança de cor próximo ao ponto de equivalência
(Método de Mohr, Fajans, Volhard, etc.)

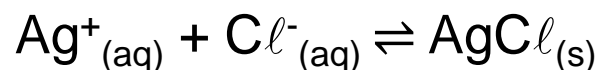
Métodos Instrumentais

Conducométrico , Potenciométrico e Amperométrico

Métodos argentimétricos

Métodos titulométricos com base no nitrato de prata.

Exemplo: Cálculos necessários para gerar uma curva de titulação para uma alíquota de 50,00 mL de solução de NaCl 0,05000 mol L⁻¹ com AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹. (Dado para AgCl: $K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$)



Volume de titulante
necessário para atingir o
ponto de equivalência.



$$\begin{aligned} n^{\circ} \text{ mol Cl}^- &= n^{\circ} \text{ mol Ag}^+ \\ 0,05000 \times 50,00 &= 0,1000 V_{\text{Ag}^+} \\ V_{\text{Ag}^+} &= 25,00 \text{ mL} \end{aligned}$$

Métodos argentimétricos

Antes do início da titulação

$V_{\text{adicionado}} = 0,0 \text{ mL}$

Solução aquosa de NaCl . Cálculo $p\text{Cl}$ na solução aquosa de NaCl , pois $p\text{Ag}$ é indeterminado.

$$p\text{Cl} = -\log [0,05000] = 1,3$$

Métodos argentimétricos

Antes do P.E.

$$V_{\text{adicionado}} = 10,0 \text{ mL}$$

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}_{\text{inicial}}} - n_{\text{AgNO}_3\text{adicionado}}}{V_{\text{total}}} = [\text{Cl}^-]$$

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

$$[\text{Ag}^+] = 7,28 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = 8,14$$

No P.E.

$$V_{\text{adicionado}} = 25,0 \text{ mL}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}}$$

$$[Ag^+] = 1,349 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = 4,87$$

Depois do P.E.

$$V_{\text{adicionado}} = 26,0 \text{ mL}$$

$$[Ag^+] = c_{AgNO_3} = \frac{n_{AgNO_3 \text{ adicionado}} - n_{NaCl \text{ inicial}}}{V_{\text{total}}} = 1,316 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = 2,88$$

Exercícios

Uma solução de 10,00 mL de NaCl 0,05 mol L⁻¹ foi titulada com AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Calcule a concentração de NaCl ainda restante quando o volume de AgNO₃ adicionado foi 8,00 mL. (Dado para AgCl: $K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$)

Calcule o pAg para a titulação de 25,00 mL NH₄SCN 0,1 mol L⁻¹ com AgNO₃ 0,2 mol L⁻¹ nos seguintes volumes adicionados de titulante: 2,00; 12,5 e 40,00 mL. (Dado para AgSCN: $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$)

Efeito da concentração do titulante

TABLE 13-2

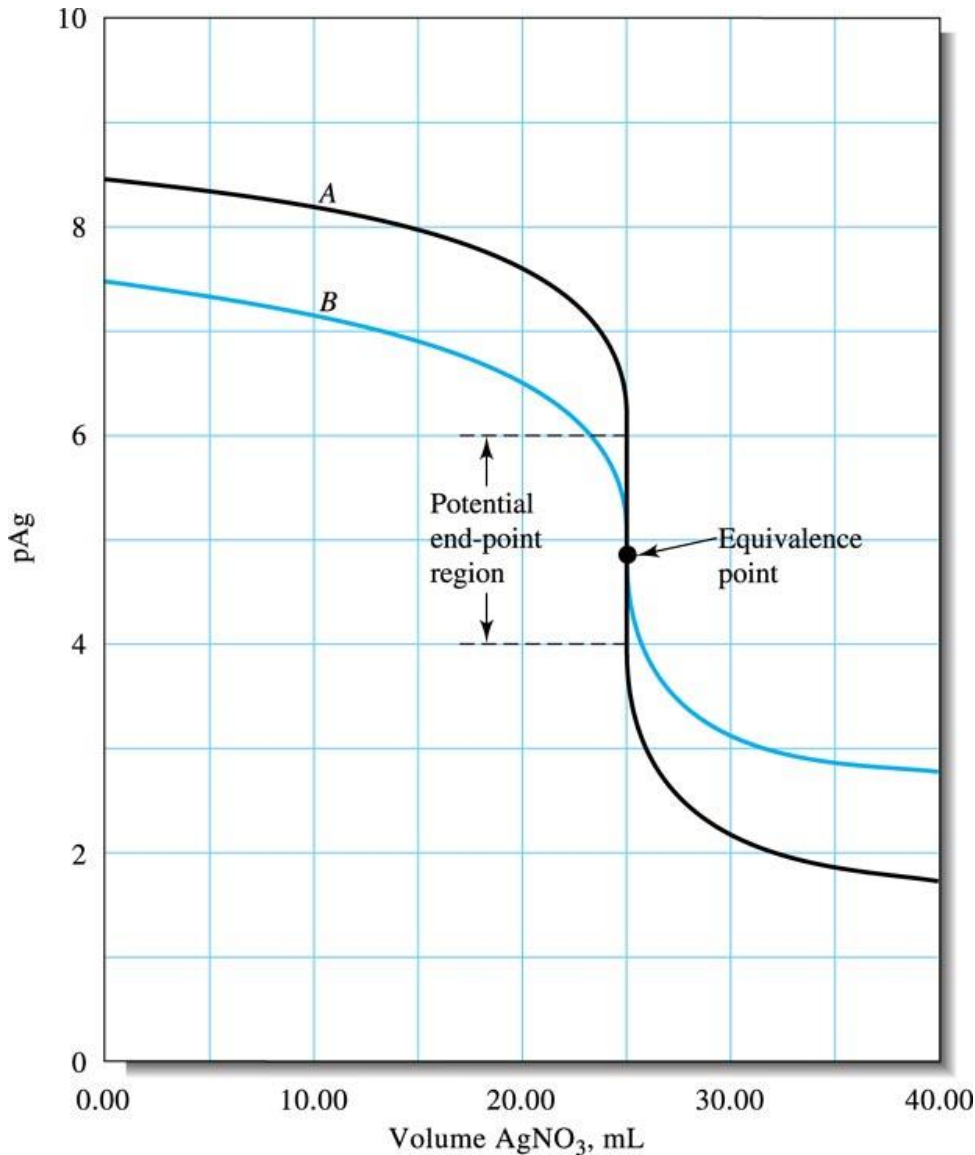
Changes in pAg in the Titration of Cl⁻ With Standard AgNO₃

Volume of AgNO ₃	pAg	
	50.00 mL of 0.0500 M NaCl with 0.1000 M AgNO ₃	50.00 mL of 0.00500 M NaCl with 0.01000 M AgNO ₃
10.00	8.14	7.14
20.00	7.59	6.59
24.00	6.87	5.87
25.00	4.87	4.87
26.00	2.88	3.88
30.00	2.20	3.20
40.00	1.78	2.78

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

A

B



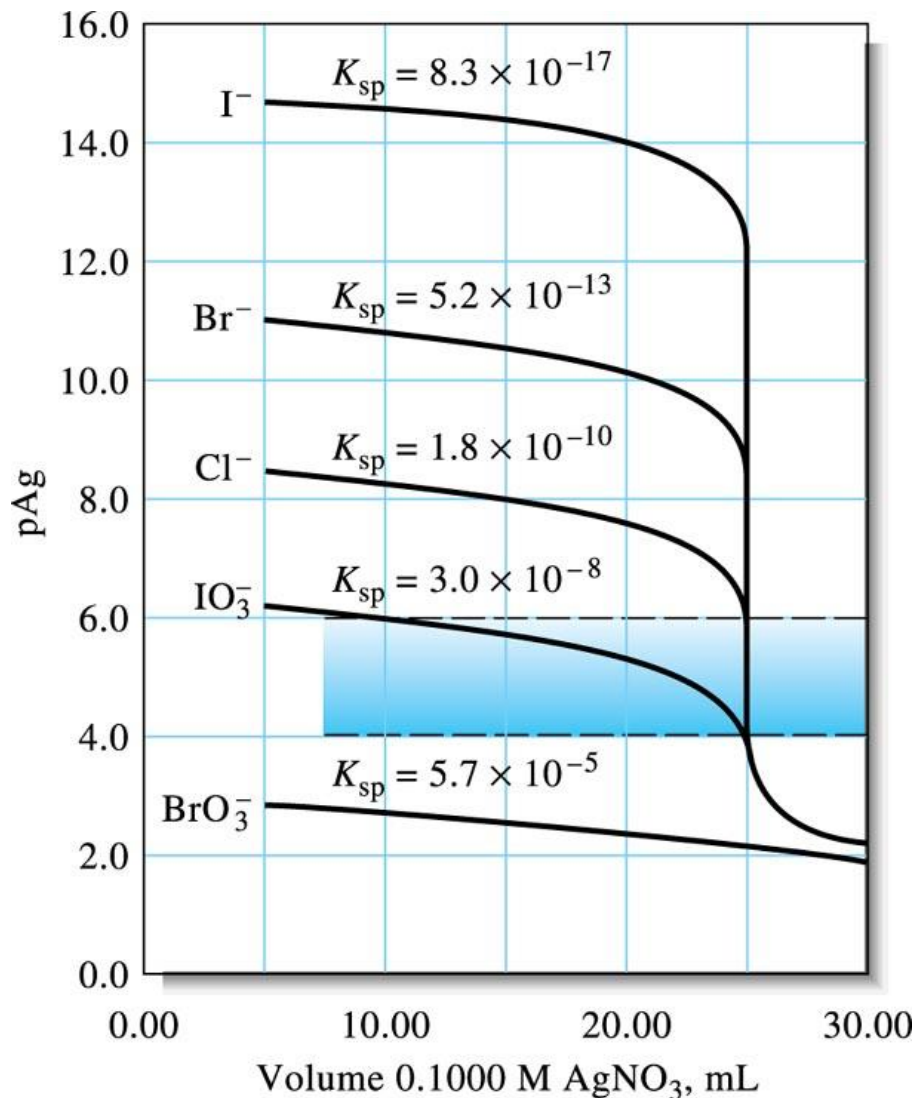
Curva A – a alteração em pAg na região do P.E. é grande.

Curva B – a alteração é notavelmente menor, mas ainda pronunciada.

Indicador de Ag⁺ - pAg entre 4 e 6 – adequado para soluções mais concentradas de Cl⁻ (**curva A**)

Para soluções diluídas → variação muito pequena → impossível de ser detectada visualmente (**curva B**).

Efeito da magnitude do K_{ps}



Efeito sobre a nitidez do ponto final.

A variação do pAg no P.E. torna-se maior à medida que o K_{ps} fica menor.

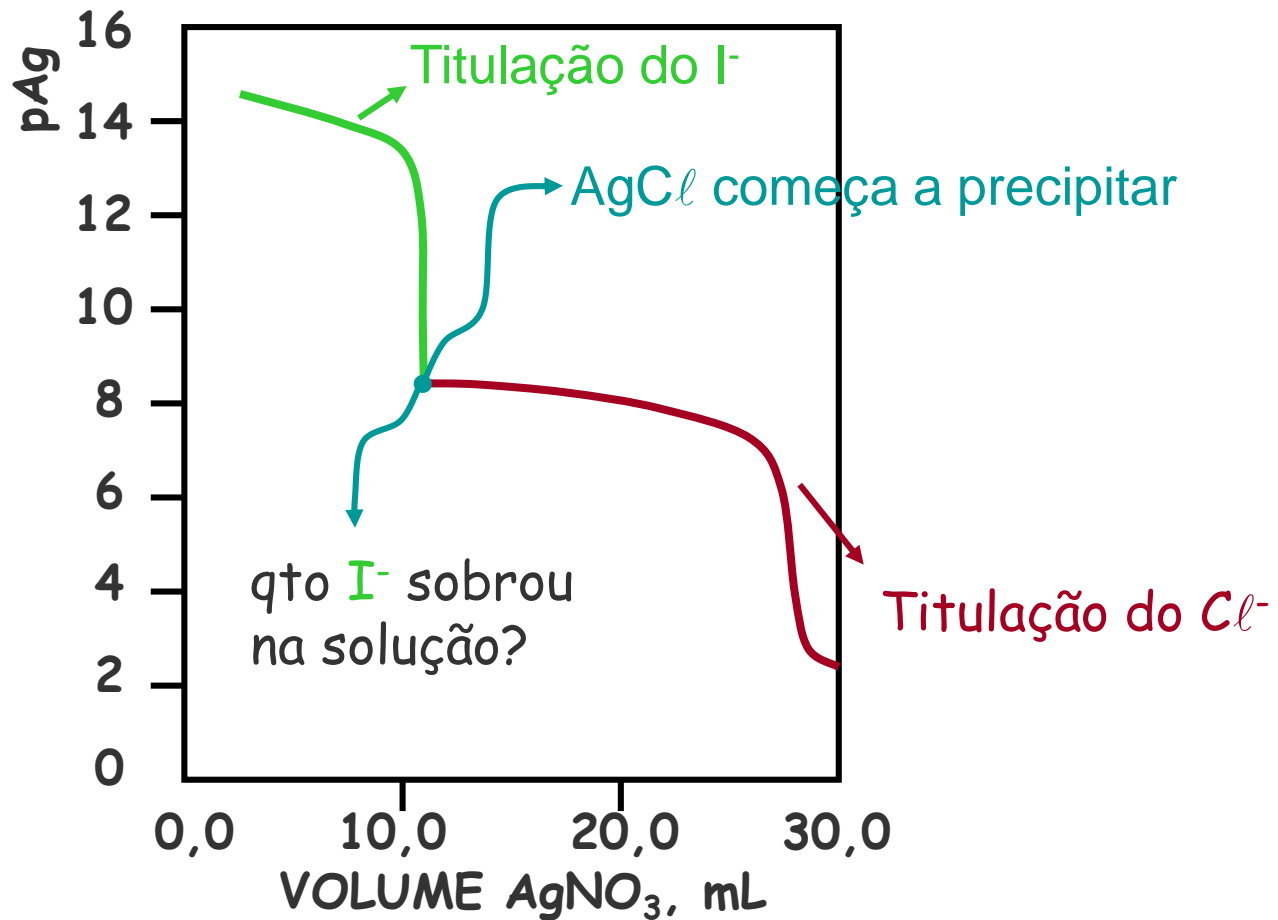
Íons que formam precipitados com $K_{ps} > 10^{-10}$ não produzem pontos finais satisfatórios.

Mistura de ânions

Cl^- e I^-

$$K_{ps} \text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps} \text{AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$$



Exemplo

Titulação de 50,00 mL de uma solução contendo 0,0500 mol L⁻¹ de I⁻ e 0,0800 mol L⁻¹ de Cl⁻ com AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹.

Quanto I⁻ precipitou antes que o AgCl tenha se formado em quantidades apreciáveis?

Quando AgCl começa a se formar, os dois produtos de solubilidade são válidos (os dois precipitados co-existem)

$$\frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{1,8 \times 10^{-10}} = 4,6 \times 10^{-7}$$

Na prática, a formação do AgCl ocorre depois da adição de 25,00 mL (P.E. do iodeto); até este ponto, o cloreto só sofreu diluição.

$$c_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-]}{V_{\text{total}}} = 0,0533 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{I}^-] = 2,45 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

A $[\text{I}^-]$ diminui consideravelmente quando o AgCl começa a precipitar.

A $[\text{I}^- \text{ não precipitado}]$ no ponto de “quebra” pode ser calculada.

$$n_{\text{I}^-} = 75,00 \times 2,45 \times 10^{-8} = 1,84 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad (\text{após a adição de 25,00 mL})$$

$$n_{\text{I}^- \text{ inicial}} = 50,00 \times 0,0500 = 2,50 \text{ mol}$$

$$I^- \text{ não precipitado} = \frac{1,84 \times 10^{-6}}{2,50} \times 100 = 7,4 \times 10^{-5} \%$$

Antes do P.E. do I^- , não existe AgCl . No P.E. do iodeto (ponto de “quebra”) ainda existe $1,84 \times 10^{-6}$ mol de I^- para ser titulado.

Quando o Cl^- começa a precipitar...

$$[Ag^+] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,0533} = 3,4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = 8,47$$

$V_{\text{adicionado}} = 30,00 \text{ mL} \rightarrow$ adições de $AgNO_3$ diminuem a $[Cl^-]$, e a curva se torna idêntica àquela para titulação só de cloreto

$$c_{Cl} = [Cl^-] = \frac{V_{Cl^-} \times [Cl^-] + V_{I^-} [I^-] - V_{AgNO_3} [AgNO_3]}{V_{total}} = 0,0438 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = 4,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pAg = 8,39$$

O restante da curva é obtido da mesma forma que a do ânion simples Cl^- titulado com $AgNO_3$.

Exercício

Titulação de 50,00 mL de uma solução contendo $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ de CN^- e $0,0900 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- com AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Dados: $K_{\text{ps}} (\text{AgCN}) = 2,2 \times 10^{-16}$ e $K_{\text{ps}} (\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$.

1-Qual dos dois ânions será titulado primeiro?

2-No P.E. do CN^- qual a concentração dos dois ânions?

Exercício

1,998 g da amostra contendo Cl^- e ClO_4^- foi dissolvida em 250,0 mL de água. Uma alíquota de 50,00 mL necessitou-se de 13,97 mL de AgNO_3 0,08551 mol L^{-1} para titular o Cl^- . Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi titulada com $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ para reduzir o ClO_4^- a Cl^- :



Nessa titulação de redução necessitou-se de 40,12 mL da solução de AgNO_3 . Calcule as porcentagens de Cl^- e ClO_4^- presentes na amostra.