

Introdução à Análise Química

QUI 094

2º semestre 2011

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

TITULOMETRIA DE COMPLEXAÇÃO

TITULAÇÕES POR COMPLEXAÇÃO

Titulometria de complexação ou titulações por complexação são titulações que envolvem reações de formação de complexos.

Um **íon metálico** reage com **ligante** formando um **complexo** suficientemente estável.



Os íons metálicos são **ácidos de Lewis**, receptores de pares de elétrons de um ligante doador de elétrons que são **base de Lewis**.

Ligante é um íon ou molécula que forma uma ligação covalente com um cátion ou átomo metálico neutro por meio da doação de um par de elétrons que é compartilhado por ambos.

LIGANTE MONODENTADO & LIGANTE MULTIDENTADO

Ligante que se liga a um íon por um grupo contido na sua estrutura é chamado de **ligante monodentado** ou **unidentado** - 1 ligação por ligante

Ligante que se liga a um íon por dois ou mais grupos contido na sua estrutura é chamado de **ligante multidentado** ou **quelante** - 2 ou mais ligações por ligante

Ex. ligantes inorgânicos monodentados: água, amônia, cianeto e íons haletos

Aminocomplexos: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ diaminprata ou diaminoargentato de prata

Complexos de cianeto: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ hexacianoferrato (III)

Aquocomplexos: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ hexaquoaluminato

Hidroxicomplexos: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ tetrahidroxizincato

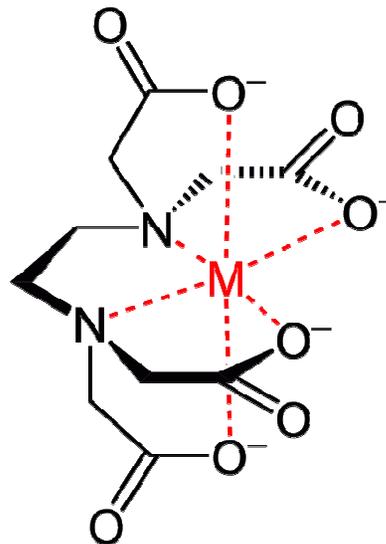
Complexos de halogenetos: $[\text{AgCl}_2]^-$ dicloroargentato

Ex. ligantes bidentado: etilenodiamino $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2$

Ex. ligantes tridentado: ATP (adenosina tripfosfato)

Ex. ligantes hexadentado: etilenodiaminotetracético (EDTA)

Quelato é um complexo cíclico formado por um cátion ligado por dois ou mais grupos contido em um único ligante

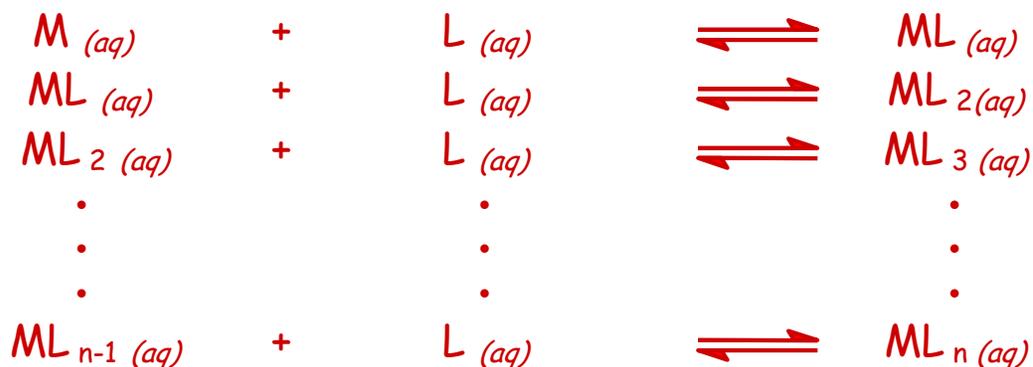


EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

Constantes de equilíbrio para as reações de formação dos complexos são chamadas de **Constantes de Formação (K_f)** ou **Constantes de Estabilidade (K_{est})**.



As reações de complexação ocorrem em etapas, a medida que os ligantes unidentados são adicionados, até que o número máximo de coordenação do cátion seja satisfeito:

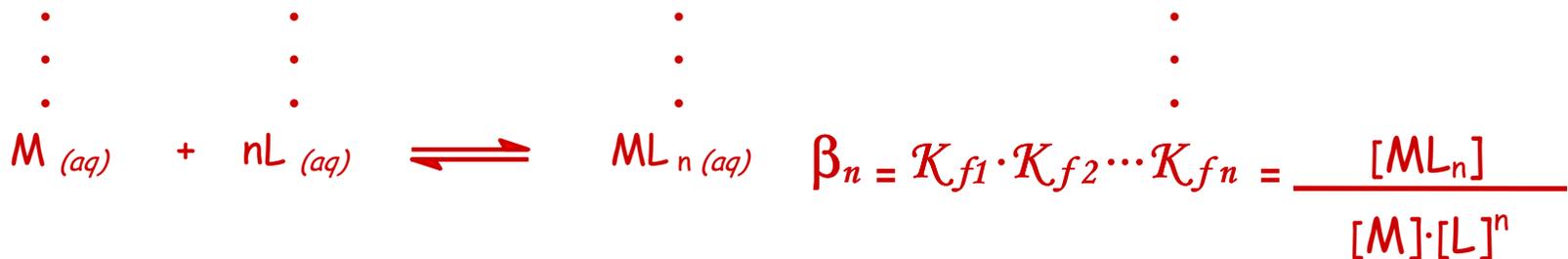


Número de coordenação representa o número de espaços disponíveis em torno do átomo ou íon central na chamada esfera de coordenação, que pode ser ocupado por um ligante (monodentado).

CONSTANTES DE FORMAÇÃO GLOBAL

Constantes de Formação Globais (β) ou constantes de formação acumulativas são as constantes relacionadas aos equilíbrios resultante da soma das etapas individuais da formação dos complexos.

β é o produto das K_f individuais.



VALORES DE α

α é a fração da concentração total do metal que existe em determinada forma.

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M}$$

fração do total de metal presente no equilíbrio na forma de metal livre

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{C_M}$$

fração do total de metal presente no equilíbrio na forma de ML

$$\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{C_M}$$

fração do total de metal presente no equilíbrio na forma de ML_2

$$\alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{C_M}$$

fração do total de metal presente no equilíbrio na forma de ML_n

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]$$

VALORES DE α PARA COMPLEXOS METALICOS

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

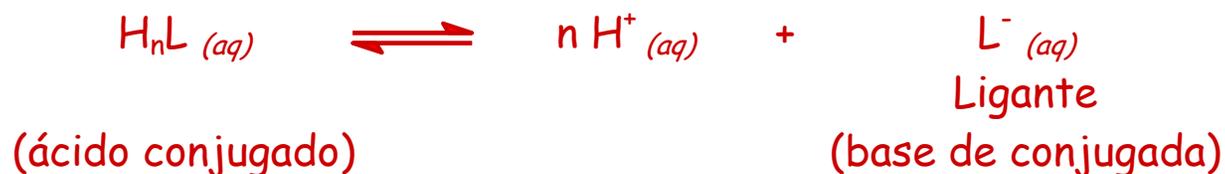
$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

COMPLEXOS COM LIGANTES PRÓTICOS

Os ligantes podem sofrer reações laterais e uma das reações mais comuns é a protonação do ligante que apresenta um caráter ácido - base.



A adição de ácido a solução que contém M e L^- reduz a concentração de L^- livre disponível para formar complexo com M .

Diminui a eficácia do agente complexante (L).

Efeito do pH

CONSTANTES DE FORMAÇÃO CONDICIONAL

Constantes de Formação Condicional ou Constante de Formação Efetiva (K'_f) são constantes de equilíbrio dependente do pH e que se aplicam a um único valor de pH.



$$\alpha_L = \frac{[L]}{C_L} \quad \longrightarrow \quad [L] = \alpha_L \cdot C_L$$

$$K_f = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} = \frac{[ML]}{[M] \cdot \alpha_L \cdot C_L}$$

α é constante a partir de um determinado pH.

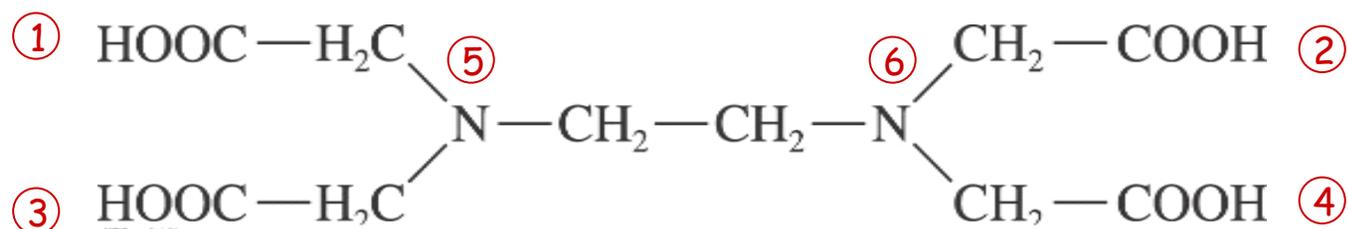
$$K_f \cdot \alpha_L = \frac{[ML]}{[M] \cdot C_L}$$

$$K'_f = \frac{[ML]}{[M] \cdot C_L}$$

EDTA

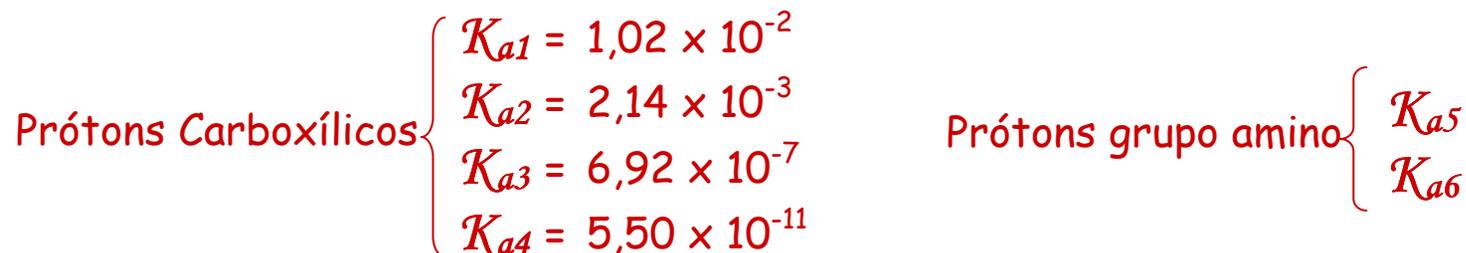
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é o quelante mais usado em química analítica. Praticamente todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados com EDTA, seja por titulação direta ou seqüência de reações indiretas.

O EDTA é um ácido fraco hexaprótico (H_6Y^{+2}) que em soluções aquosas dissocia-se produzindo espécies aniônicas:



O EDTA é um
ligante
hexadentado.

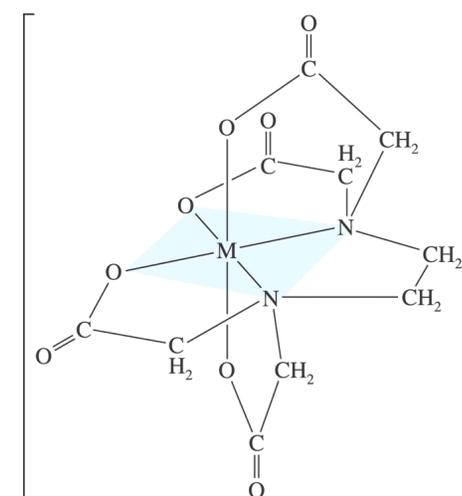
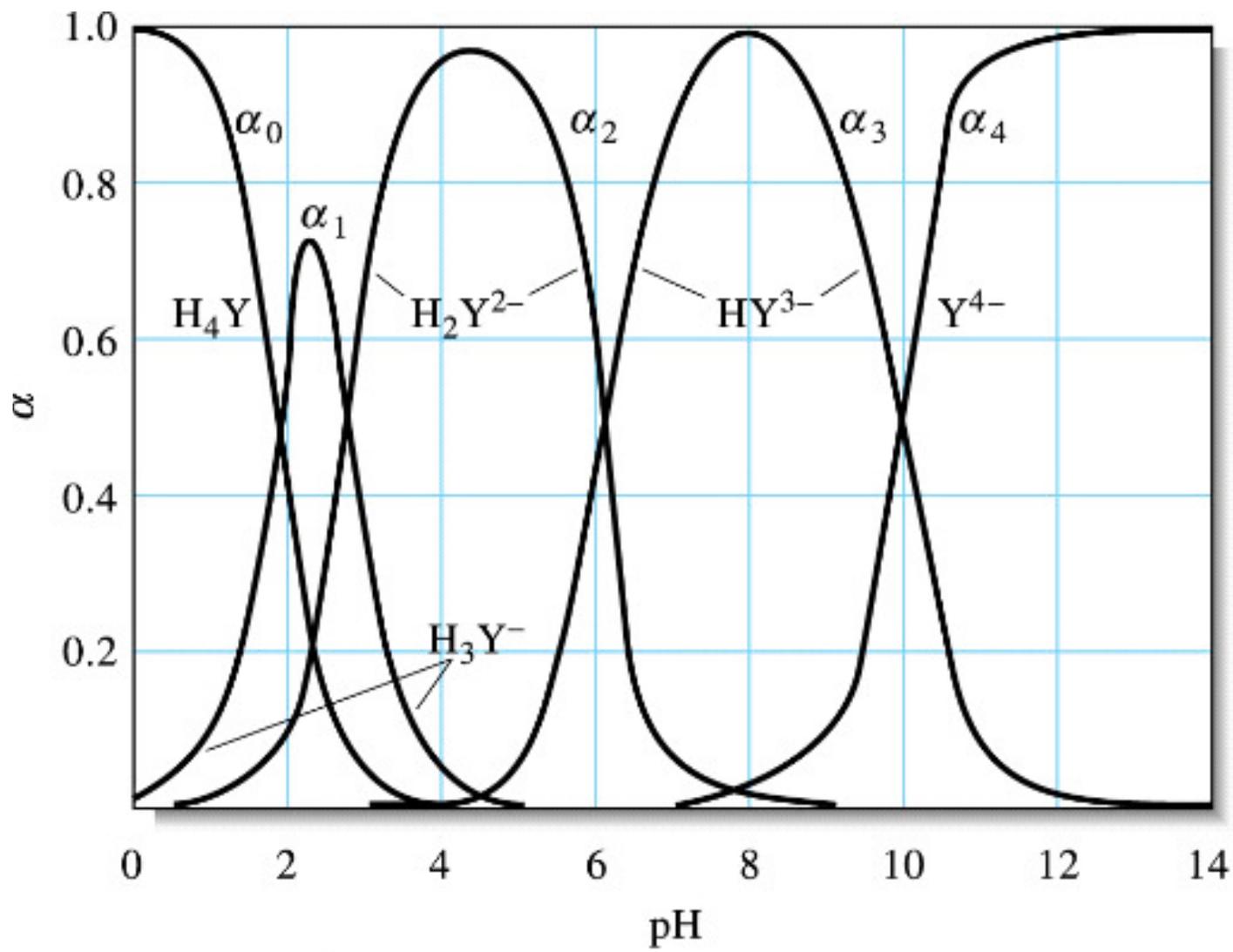
H_4Y (espécie neutra)



As principais formas do EDTA são representadas por:



CURVA DE DISTRIBUIÇÃO PARA O EDTA



Complexo metal EDTA

COMPLEXOS COM EDTA

O EDTA combina-se com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion, formando quelatos suficientemente estáveis para serem aplicados em titulações.

O EDTA forma quelatos com todos os cátions, exceto os metais alcalinos.



As constantes de formação são definidas em função da espécie Y^{4-} . A expressão que fornece a fração de EDTA na forma Y^{4-} :

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_{EDTA}$$

$\alpha_4 \Rightarrow$ predominância ou fração EDTA na forma Y^{4-} .

CONSTANTES DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS COM EDTA

TABLE 17-3

Formation Constants for EDTA Complexes

Cation	K_{MY}^*	$\log K_{MY}$	Cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag ⁺	2.1×10^7	7.32	Cu ²⁺	6.3×10^{18}	18.80
Mg ²⁺	4.9×10^8	8.69	Zn ²⁺	3.2×10^{16}	16.50
Cu ²⁺	5.0×10^{10}	10.70	Cd ²⁺	2.9×10^{16}	16.46
Sr ²⁺	4.3×10^8	8.63	Hg ²⁺	6.3×10^{21}	21.80
Ba ²⁺	5.8×10^7	7.76	Pb ²⁺	1.1×10^{18}	18.04
Mn ²⁺	6.2×10^{13}	13.79	Al ³⁺	1.3×10^{16}	16.13
Fe ²⁺	2.1×10^{14}	14.33	Fe ³⁺	1.3×10^{25}	25.1
Co ²⁺	2.0×10^{16}	16.31	V ³⁺	7.9×10^{25}	25.9
Ni ²⁺	4.2×10^{18}	18.62	Th ⁴⁺	1.6×10^{23}	23.2

*Constants are valid at 20°C and ionic strength of 0.1.

Data from G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8, London: Chapman and Hall, 1957.

CONSTANTES DE FORMAÇÃO CONDICIONAL EDTA



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

$$K_f = \frac{[MY^{(n-4)-}]}{[M^{n+}] \cdot \alpha_4 \cdot C_{EDTA}}$$

$$K_f \cdot \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)-}]}{[M^{n+}] \cdot C_{EDTA}}$$

$$K_f \cdot \alpha_4 = K'_f$$

Capacidade máxima complexante do EDTA é obtida em $pH \geq 10$.

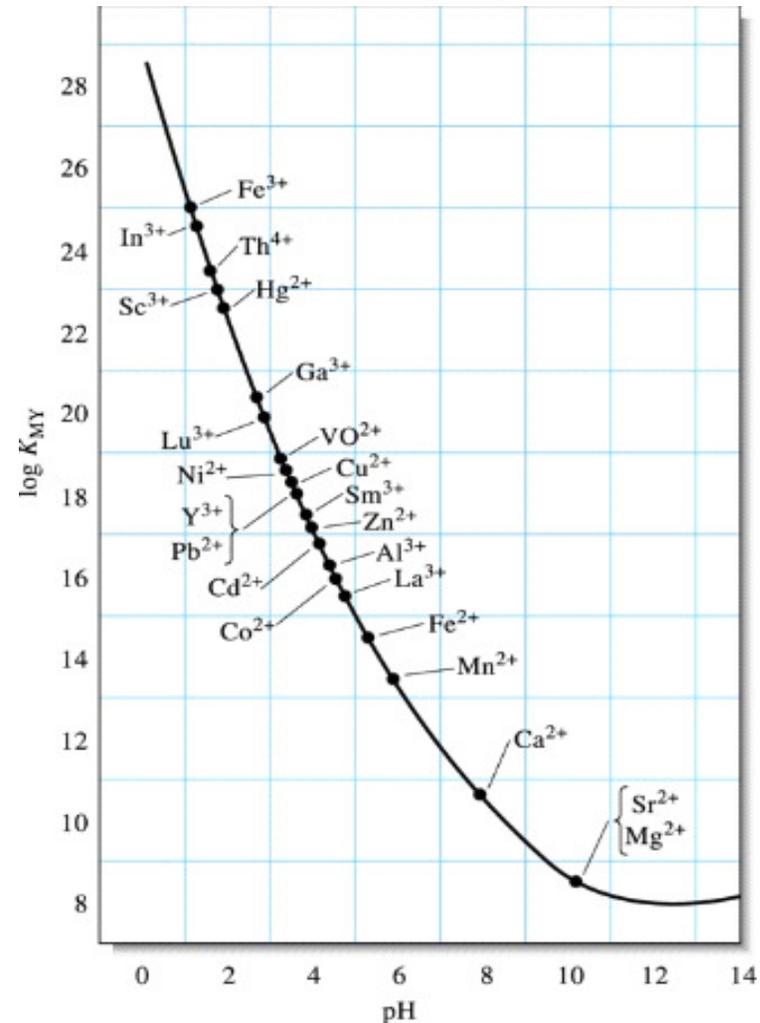
$$C_{EDTA} = H_4Y + H_3Y^- + H_2Y^{2-} + HY^{3-} + Y^{4-}$$

Condição necessária para que uma titulação por complexação seja viável:

$$K'_f > 10^8$$

Valores de α_4 para EDTA

pH	α_4 (EDTA)
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$30, \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Exemplo 1: É possível realizar a titulação de Cu^{2+} e Mg^{2+} em uma única amostra? Quais os limites de pH para a titulação dos íons Cu^{2+} separadamente dos íons Mg^{2+} com EDTA? Dado $K_f \text{CuY}^{2-} = 6,3 \times 10^{18}$ e $K_f \text{MgY}^{2-} = 4,9 \times 10^8$.

CURVA DE TITULAÇÃO

A Curva de titulação na titulometria de complexação representa a variação da concentração do íon metálico livre durante a titulação com EDTA.

Gráfico: pM versus Volume de EDTA adicionado



Antes de iniciar a titulação

1° ETAPA

O pM é dado pela concentração inicial do metal livre.

Iniciada a titulação e antes do ponto de equivalência

2° ETAPA

A concentração do íon M^{n+} na solução, ou seja, livre, é praticamente igual a concentração dos íons M^{n+} que não reagiu. A dissociação do complexo é desprezível.

No ponto de equivalência

3° ETAPA

O pM é determinado em função da concentração do M^{n+} proveniente da dissociação do complexo usando o $K_{f'}$. As concentrações de EDTA e do íon metálico são idênticas.

Após o ponto de equivalência

4° ETAPA

A concentração de EDTA é dada em função do excesso de EDTA e a concentração de M^{n+} (pM) é obtida a partir da constante de formação condicional ($K_{f'}$). Praticamente todo íon metálico está na forma de complexo e a concentração do íon metálico¹⁷ livre é proveniente do deslocamento do equilíbrio.

Exemplo 2: Titulação de 50,00 mL de uma solução de 0,0500 mol/L de Mg^{+2} , tamponada em pH=10, com solução de EDTA 0,100 mol/L. (Dado $K_f [MgY]^{4-} = 6,2 \times 10^8$).



Cálculo da constante condicional: $pH = 10 \implies \alpha_4 = 0,36$

$$K'_f = K_f \cdot \alpha_4$$

$$K'_f = 0,36 \cdot 6,2 \times 10^8 = 2,2 \times 10^8$$

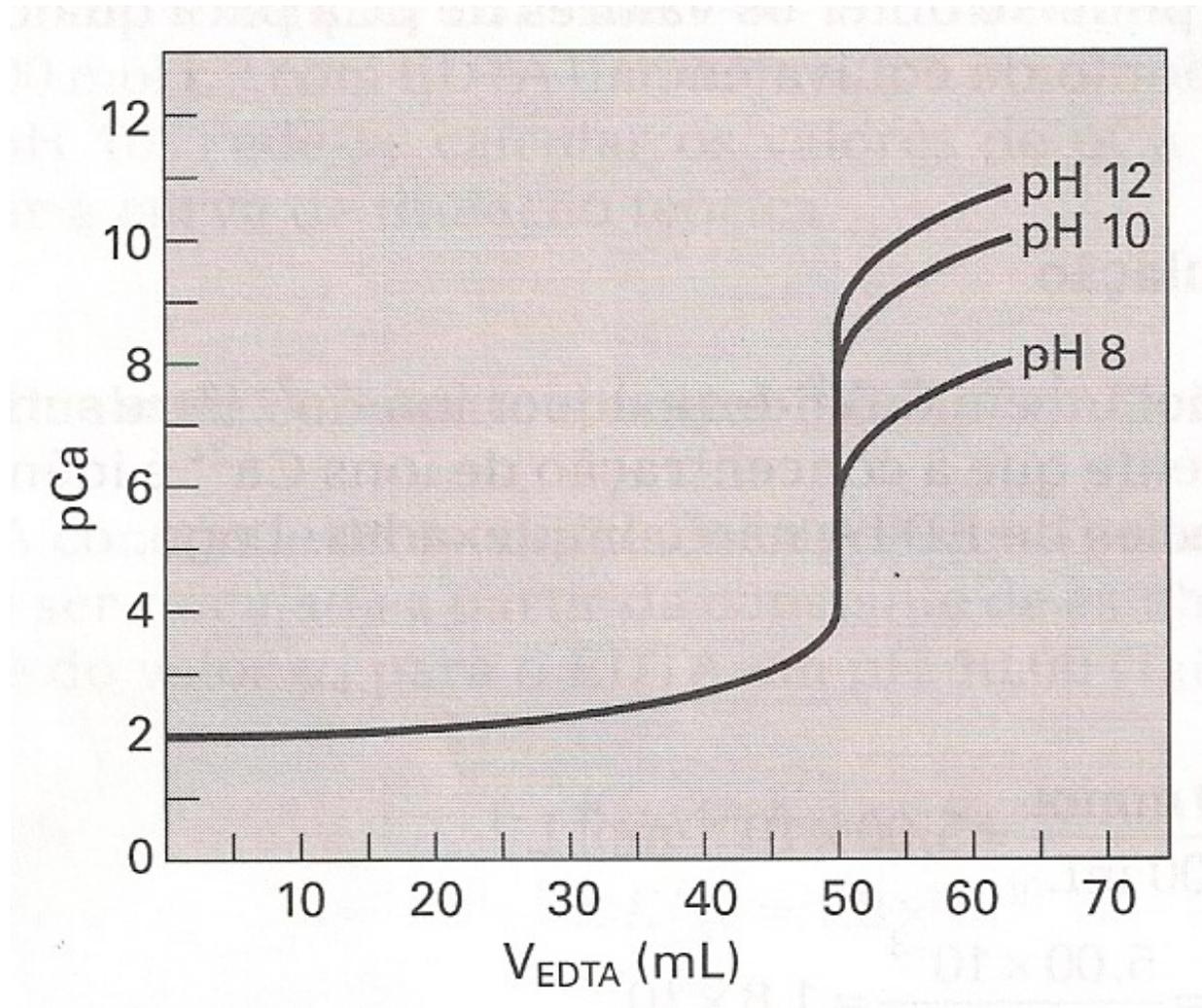
Cálculo do volume EDTA no ponto de equivalência: $n_{\circ} \text{ de moles } Mg^{+2} = n_{\circ} \text{ moles } y^{-4}$

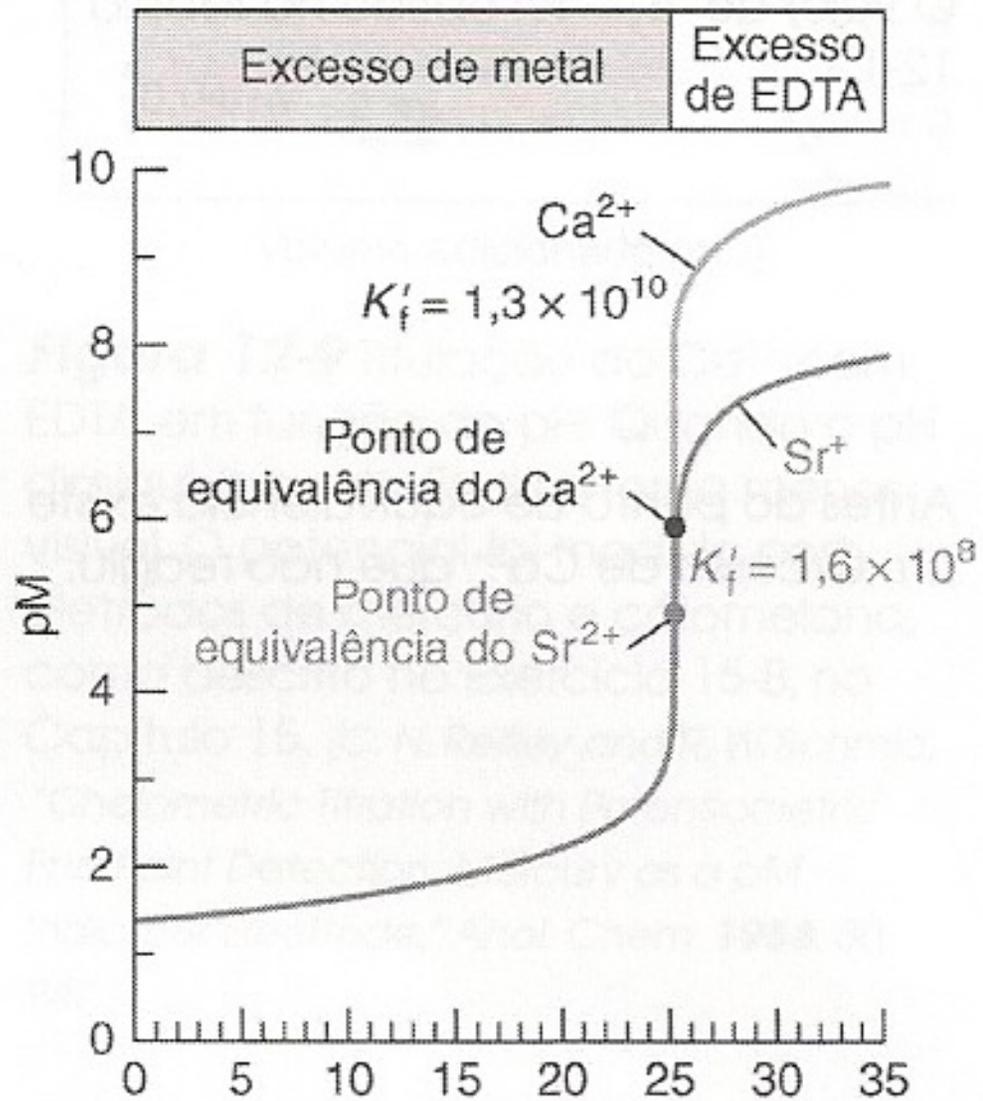
$$C_{Mg^{+2}} \cdot V_{Mg^{+2}} = C_{y^{-4}} \cdot V_{y^{-4}}$$

$$0,0500 \cdot 50,00 = 0,100 \cdot V$$

$$V_{EDTA} = 25,00 \text{ mL}$$

INFLUENCIA DO pH NA CURVA DE TITULAÇÃO

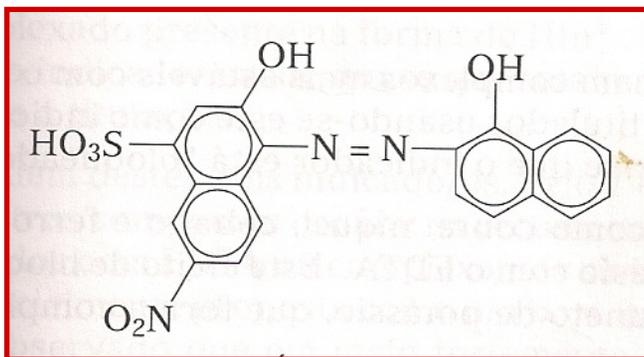
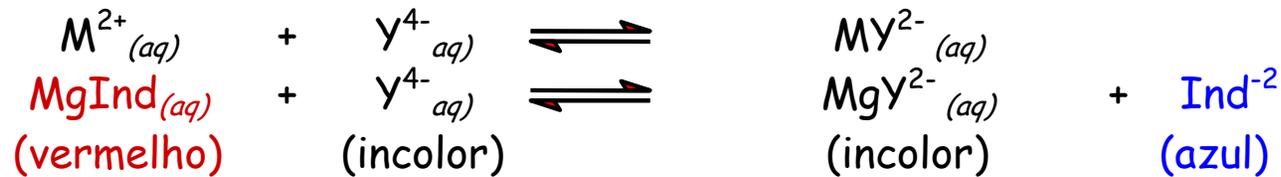




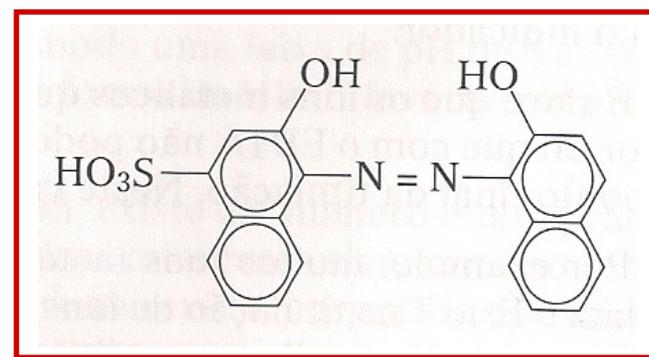
INDICADORES METALOCRÔMICOS

O **Indicador de Íons Metálicos** ou **Indicadore Metalocrômico** é a técnica mais comum para detectar o ponto final em titulações com EDTA.

Os **Indicadores Metalocrômicos** são corantes, ou seja, compostos orgânicos coloridos, que tem sua coloração alterada quando associados a um íon metálico.



NEGRO DE ERIOCROMO T

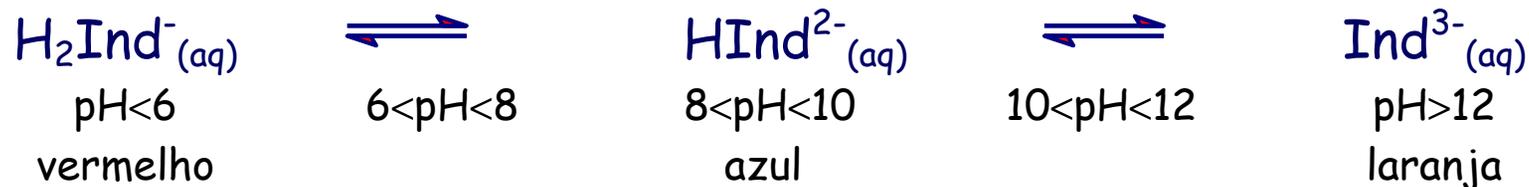


CALCON

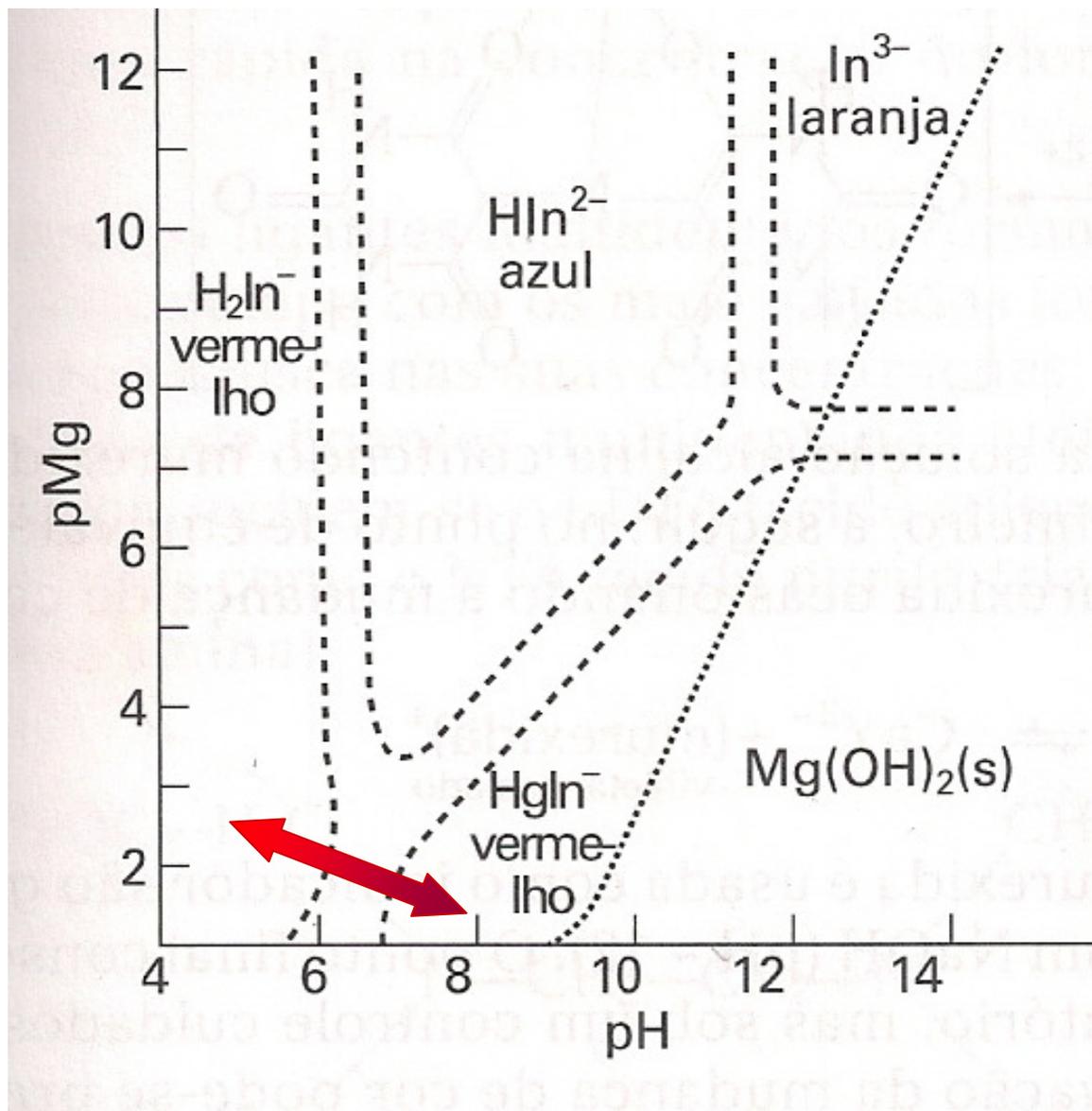
NEGRO DE ERIOCROMO T

1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato

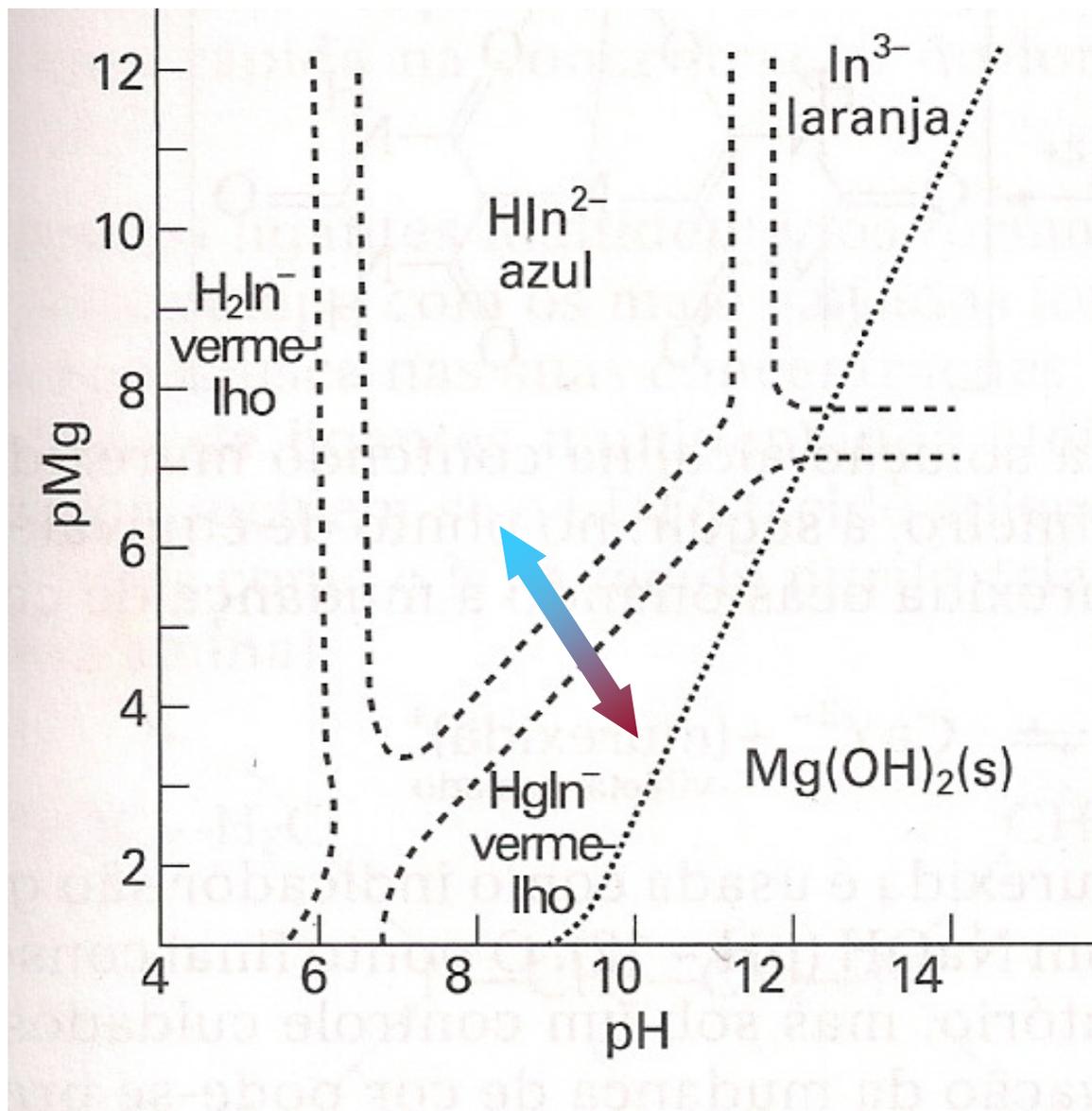
O negro de eriocromo T ou Erio-T é o indicador metalocrômico mais utilizado. Ele é usado nas titulações de magnésio, cálcio, estrôncio, bário, cádmio, chumbo, manganês e zinco. A solução é comumente tamponada em pH 10 com tampão amoniacal.



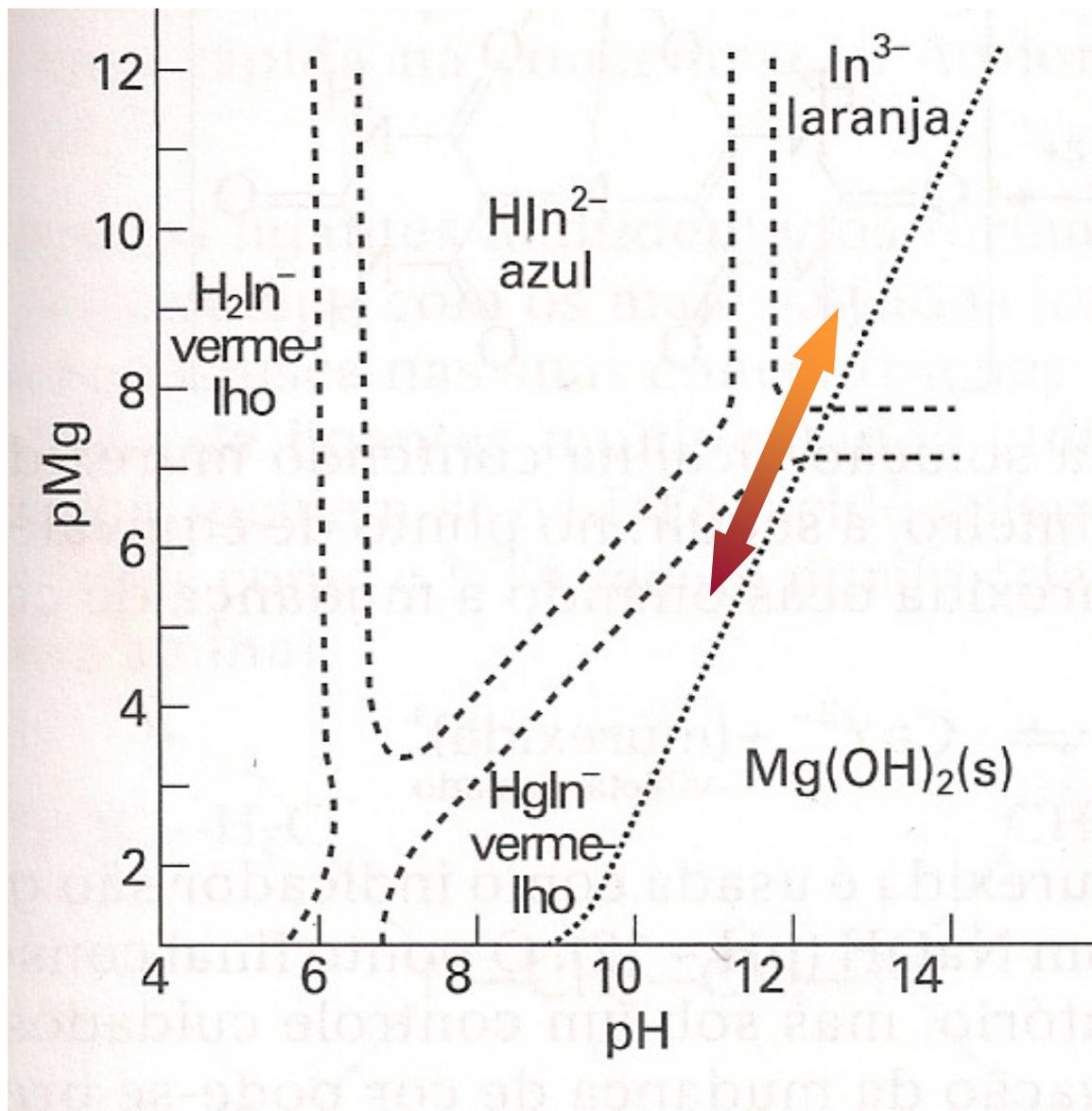
- Eriocromo-T forma quelatos estáveis de coloração vermelha, com os íons metálicos na proporção de 1:1.
- As titulações com EDTA na presença de Erio-T são realizadas em pH entre 8 e 10. Neste intervalo de pH há predomínio da cor azul do indicador livre.
- Cobre, cobalto, níquel e ferro (bloqueiam o indicador) interferem na titulação de Mg^{2+} e Ca^{2+} . A interferência pode ser evitada com adição de um agente mascarante (ex. CN^-).



$pH < 6$



$8 < pH < 10$

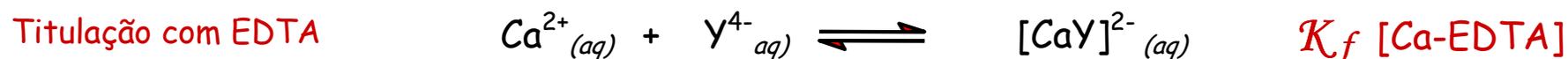
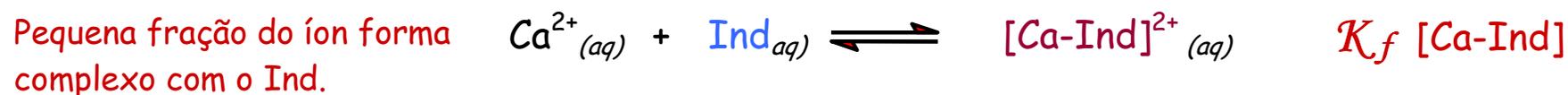


$pH > 12$

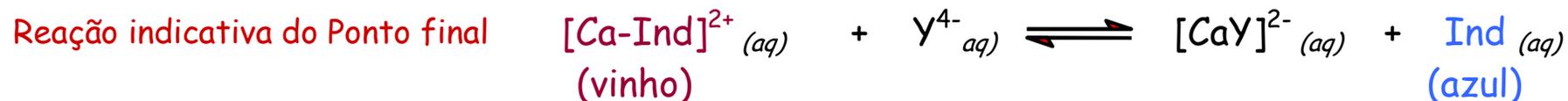
MÉTODOS NA COMPLEXOMETRIA

Titulação direta: Íons metálicos são titulados diretamente com EDTA, sendo o ponto final visualizado com um indicador metalocrômico.

Exemplo 4: Padronização da solução de EDTA com solução padrão de CaCO_3

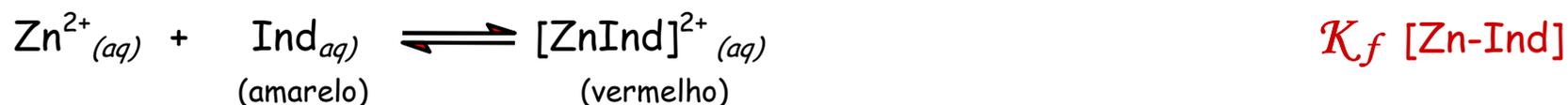
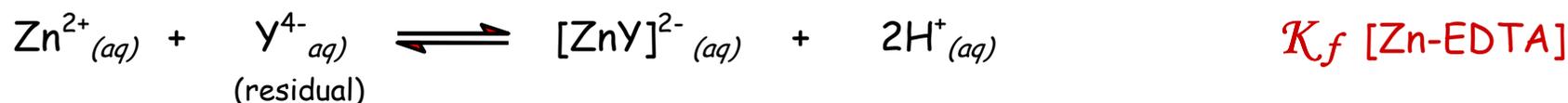
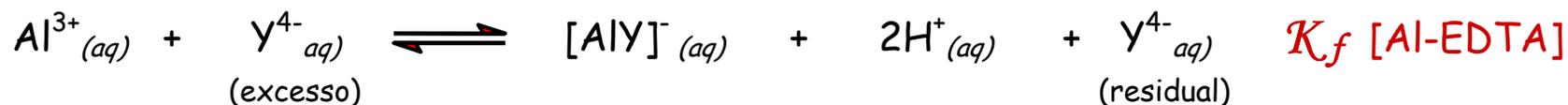


Para que ocorra deslocamento do íon do complexo $[\text{Ca-Ind}]$



Titulação de Retorno ou pelo resto: Uma quantidade de EDTA conhecida e em excesso é adicionada a solução do analito. A porção residual do EDTA é titulada com uma solução de padrão de um outro íon metálico, geralmente, Zn^{2+} ou Mg^{2+} .

Exemplo 5: Titulação do Al^{3+} .



Condição para o Ponto Final

$$\mathcal{K}_f [Zn-EDTA] \gg \mathcal{K}_f [Zn-Ind]$$

Íon da sol. Padrão na titulação do EDTA residual não pode deslocar o analito do complexo.

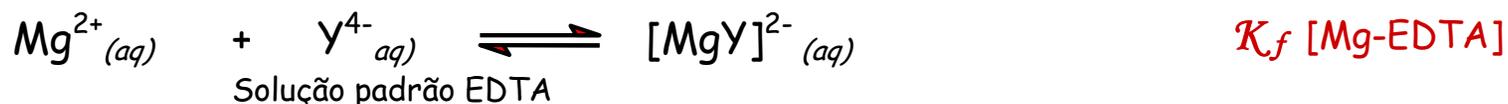
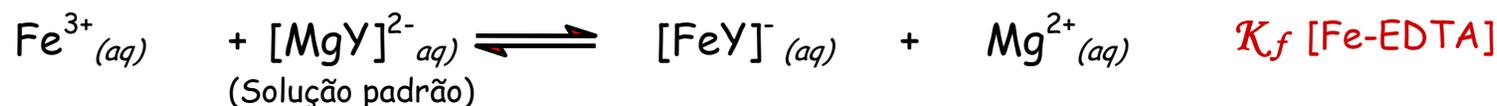
Obs: Indicador: alaranjado de xilenol

QUANDO A TITULAÇÃO DE RETORNO É APLICADA?

- Reação entre o íon metálico e EDTA é muito lenta.
- O analito não pode ser conservado no pH adequado para realização da titulação direta (analito é instável nas condições para titulação direta).
- Analito precipita na ausência do EDTA.
- Não há indicador adequado para a titulação direta do íon.
- O analito bloqueia o indicador

Titulação por Deslocamento: Adiciona-se um excesso de uma solução padrão do complexo Mg-EDTA a uma solução de íons metálicos capazes de formar um complexo mais estável do que o complexo Mg-EDTA. O íon Mg^{2+} é deslocado do complexo (Mg-EDTA) e posteriormente (íon Mg^{2+}) é titulado com uma solução padrão de EDTA.

Exemplo 6: Titulação do Fe^{3+} ..



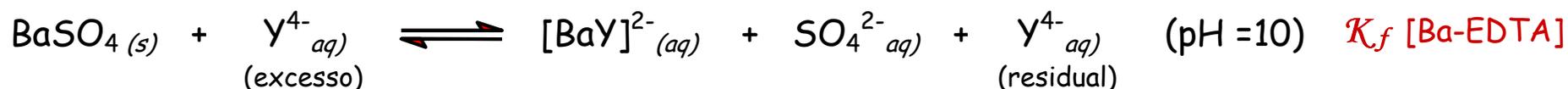
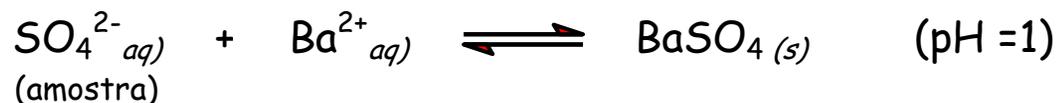
$$K_f [Fe-EDTA] \gg K_f [Mg-EDTA] \gg K_f [Mg-Ind]$$

QUANDO A TITULAÇÃO DE DESLOCAMENTO É APLICADA?

- Quando não se dispõe de um indicador adequado para a espécie que se deseja determinar.

Titulação Indireta: Usada na quantificação de ânions que precipitam com certos íons metálicos.

Exemplo 7: Determinação de SO_4^{2-} .



$$K_f [\text{Ba-EDTA}] \gg K_f [\text{Mg-EDTA}]$$

$$n \circ \text{ mol EDTA}_{\text{total}} = (n \circ \text{ mol Ba}^{2+}) + (n \circ \text{ mol Mg}^{2+})$$

$$n \circ \text{ mol Ba}^{2+} = n \circ \text{ mol SO}_4^{2-}$$

$$n \circ \text{ mol EDTA}_{\text{total}} = (n \circ \text{ mol SO}_4^{2-}) + (n \circ \text{ mol Mg}^{2+})$$

Para solubilizar o bário, o precipitado é levado a ebulição na presença de excesso de solução EDTA em pH 10, para formar o complexo $[\text{BaY}]^{2-}$. Posteriormente, a fração residual de EDTA é titulada com Mg^{2+} .

Ex: CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} e SO_4^{2-} podem ser determinados por titulação indireta com EDTA.

AGENTE MASCARANTE

Agente Mascarante: É um reagente que protege algum componente da amostra da reação com EDTA.

Exemplos 8:

- O Al^{3+} e Mg^{2+} presentes em uma amostra podem ser determinados por titulação com EDTA após o mascaramento do Al^{3+} com F^- .

$$K_f \text{AlY}^- = 1,3 \times 10^{16} \text{ e } K_f \text{MgY}^{2-} = 4,9 \times 10^8$$

- Ni^{2+} e Pb^{2+} presentes em uma amostra podem ser determinados por titulação com EDTA após o mascaramento do Ni^{2+} com CN^- .

$$K_f \text{NiY}^{2-} = 4,2 \times 10^{18} \text{ e } K_f \text{PbY}^{2-} = 1,1 \times 10^{18}$$

Agente Mascarante	Ions Metálicos Mascarados
Cianeto (CN^-)	Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; Hg^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^+ ; Ag^+ ; Ni^{2+} ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Fe^{2+} e Fe^{3+}
Fluoreto (F^-)	Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Ti^{4+} e Be^{2+}

AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES

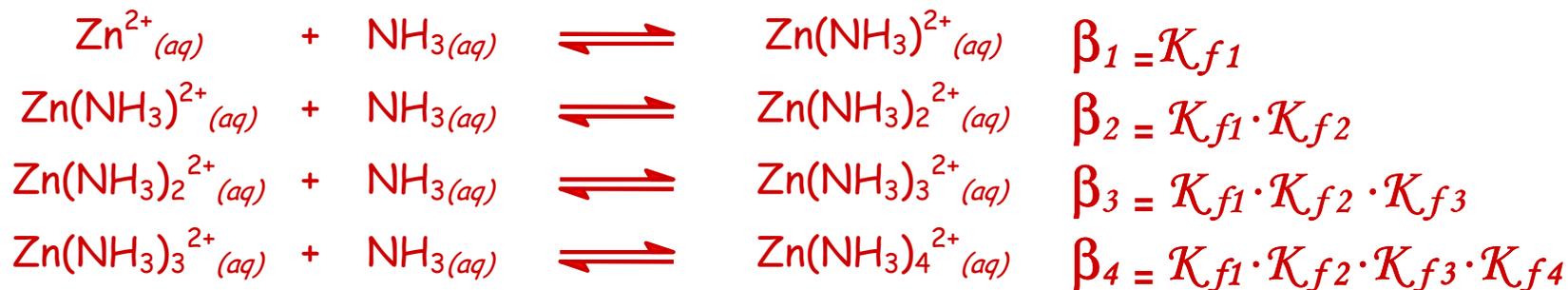
A ação complexante do EDTA é máxima em soluções alcalinas, pois o há predomínio EDTA na forma Y^{-4} .

O aumento do pH no meio reacional acentua a tendência dos metais pesados em formar hidróxidos ou sais básicos pouco solúveis.

Para evitar a precipitação dos íons do analito é comum adicionar agentes complexantes auxiliares, cujo complexo com cátion (analito), seja menos estável que o complexo com EDTA.

Exemplo 9: Titulação dos íons zinco com EDTA.

A curva de titulação para o Zn^{2+} com EDTA é realizada na presença de um agente complexante auxiliar. Pois o valor mínimo do pH, necessário para que a titulação seja viável, é suficiente para precipitar $Zn(OH)_2$ ($K_{ps} = 3,0 \times 10^{-16}$) antes da adição do EDTA. A titulação do Zn^{2+} é usualmente realizada em tampão amoniacal, que além de tamponar o meio, serve para complexar o íon metálico, mantendo-o em solução disponível para reação com EDTA.



$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$K_f' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{EDTA}]}$$



$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$K_f' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}} [\text{EDTA}]}$$

Para valores particulares de pH e $[\text{NH}_3]$ podemos calcular K_f' e proceder aos cálculos da titulação substituindo K_f' por K_f''

$$K_f' \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Zn}^{2+}} [\text{EDTA}]}$$

$$K_f'' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Zn}^{2+}} [\text{EDTA}]}$$



$$K_f'' = K_f \cdot \alpha_4 \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}}$$

K_f'' é a constante de formação efetiva para um determinado valor de pH e uma determinada concentração de agente complexação auxiliar

Exemplo 10: Considere a titulação de 50,0 mL de uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} com uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em pH 10,0 na presença de NH_3 a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Encontre o pZn após a adição de 20,0; 50,0 e 60,0 mL de EDTA.
 Dados $\beta_1 = 10^{2,18}$, $\beta_2 = 10^{4,43}$, $\beta_3 = 10^{6,74}$ e $\beta_4 = 10^{8,70}$.

Cálculo do volume de titulante no ponto de equivalência:



n° de mol EDTA = n° de mol Zn^{2+}

$$V_{\text{EDTA}} \times 1,00 \times 10^{-3} = 1,00 \times 10^{-3} \times 50,0$$

$$V_{\text{EDTA}} = 50,0 \text{ mL}$$

1) Antes de iniciar a titulação ($V_{\text{EDTA}} = 0$):

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + (10^{2,18} \times 0,10) + (10^{4,43} \times (0,10)^2) + (10^{6,74} \times (0,10)^3) + (10^{8,70} \times (0,10)^4)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,8 \times 10^{-5} \cdot 1,00 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

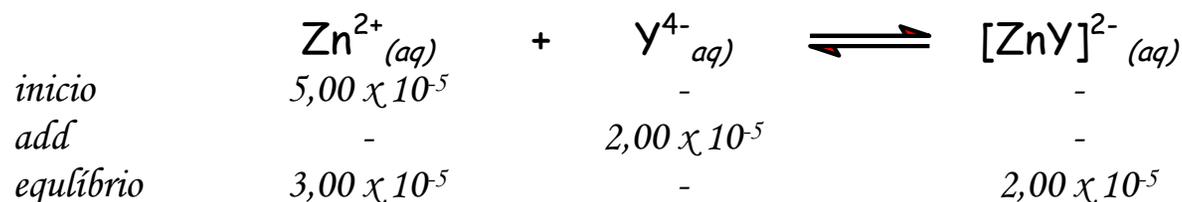
$$\text{pZn} = -\log [\text{Zn}^{2+}] = -\log (1,8 \times 10^{-8}) = 7,74$$

2) Antes do ponto de equivalência ($V_{\text{EDTA}} = 20,0 \text{ mL}$):

$$n_{\circ} \text{ mol Zn}^{2+} \text{ inicio} = (0,05000) \times (1,00 \times 10^{-3}) = 5,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n_{\circ} \text{ mol EDTA add} = (0,02000) \times (1,00 \times 10^{-3}) = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Volume final} = V_{\text{Zn}^{2+}} + V_{\text{EDTA}} = 50,0 + 20,0 = 70,0 \text{ mL}$$



$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{(n_{\circ} \text{ mol Zn}^{2+} \text{ equilibrio})}{(V_{\text{NaCl}} + V_{\text{AgNO}_3})} = \frac{(3,00 \times 10^{-5})}{(0,070)} = 4,28 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,8 \times 10^{-5} \cdot 4,28 \times 10^{-4} = 7,71 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

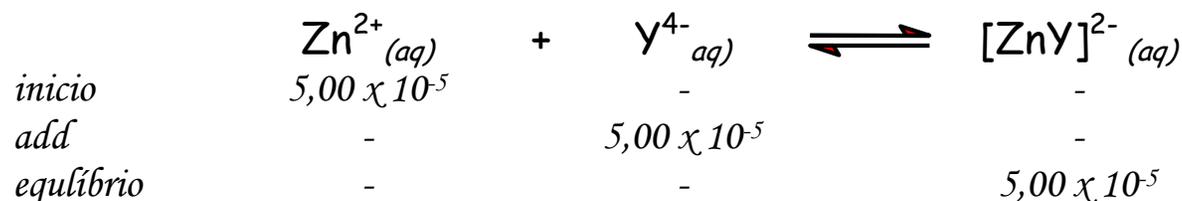
$$\text{pZn} = -\log (7,71 \times 10^{-9}) = 8,11$$

3) No ponto de equivalência ($V_{EDTA} = 50,0$ mL):

$$n_{\circ} \text{ mol Zn}^{2+} \text{ inicio} = (0,05000) \times (1,00 \times 10^{-3}) = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n_{\circ} \text{ mol EDTA add} = (0,05000) \times (1,00 \times 10^{-3}) = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Volume final} = V_{\text{Zn}^{2+}} + V_{\text{EDTA}} = 50,0 + 50,0 = 100,0 \text{ mL}$$



$$K_f'' = K_f \cdot \alpha_4 \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = (3,16 \times 10^{16}) \cdot (0,36) \cdot (1,8 \times 10^{-5}) = 2,05 \times 10^{11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{ZnY}]^{2-} = \frac{(5,00 \times 10^{-5})}{(0,100)} = 7,14 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad C_{\text{Zn}^{2+}} = [\text{EDTA}]$$

$$K_f'' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Zn}^{2+}} [\text{EDTA}]} \quad \Rightarrow \quad 2,05 \times 10^{11} = \frac{(5,00 \times 10^{-4})}{(C_{\text{Zn}^{2+}})^2}$$

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = 4,9 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,8 \times 10^{-5} \cdot 4,29 \times 10^{-8} =$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 8,9 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

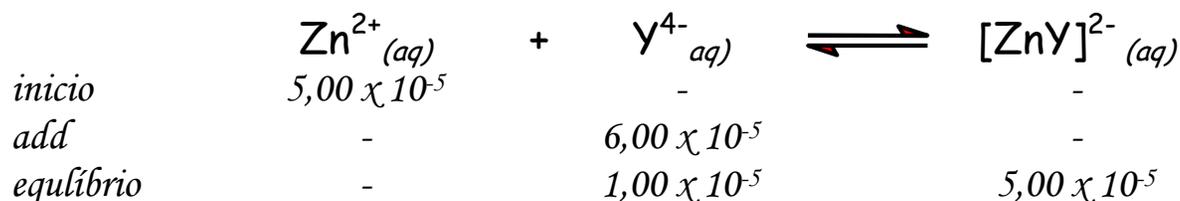
$$\text{pZn} = -\log(8,9 \times 10^{-13}) = 12,1$$

4) Após ponto de equivalência ($V_{EDTA} = 60,0$ mL):

$$n \circ \text{mol Zn}^{2+} \text{ inicio} = (0,05000) \times (1,00 \times 10^{-3}) = 5,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n \circ \text{mol EDTA add} = (0,06000) \times (1,00 \times 10^{-3}) = 6,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Volume final} = V_{\text{Zn}^{2+}} + V_{\text{EDTA}} = 50,0 + 60,0 = 110,0 \text{ mL}$$



$$K_f'' = K_f \cdot \alpha_4 \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = (3,16 \times 10^{16}) \cdot (0,36) \cdot (1,8 \times 10^{-5}) = 2,05 \times 10^{11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{ZnY}]^{2-} = \frac{(5,00 \times 10^{-5})}{(0,110)} = 4,55 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad [\text{EDTA}] = \frac{(1,00 \times 10^{-5})}{(0,110)} = 9,09 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_f'' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Zn}^{2+}} [\text{EDTA}]}$$

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{(4,55 \times 10^{-4})}{(2,05 \times 10^{11})(9,09 \times 10^{-5})} = 2,40 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,80 \times 10^{-5} \cdot 2,40 \times 10^{-11} = 4,30 \times 10^{-16}$$

$$\text{pZn} = -\log(4,30 \times 10^{-16}) = 15,40$$