

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

TITULAÇÕES EBULIOMÉTRICAS

Walace Alves de Oliveira

Tese de Livre-Docência

CAMPINAS

1980

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

À

Neusa,

Clênisson

e Cleane

dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

- À diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, na pessoa do Prof. Dr. Aécio P. Chagas, pelo apoio e pelas facilidades oferecidas durante a realização deste trabalho.
- Aos Profs. Drs. Oswaldo E.S. Godinho e Carol H. Collins pelas proveitosas discussões realizadas.
- Aos colegas de trabalho do Instituto de Química da UNICAMP, que cooperaram com o seu apoio e incentivo.
- Ao Sr. William Kalaf pelo excelente trabalho datilográfico.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pesquisa concedida durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
LISTA DAS TABELAS .....	vii
LISTA DAS FIGURAS .....	viii
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Introdução à Ebuliometria .....	1
1.1.1. Fatores que Afetam as Medidas Ebuliométricas.	3
1.1.2. Sensores da Temperatura de Ebulição .....	5
1.1.3. Fundamentos Teóricos da Ebuliometria .....	7
1.1.4. Aplicações das Medidas Ebuliométricas .....	9
1.2. Métodos Titulométricos .....	12
1.2.1. Características Gerais .....	12
1.2.2. Métodos Visuais e Instrumentais .....	14
1.2.3. Métodos Não Usuais .....	16
1.3. Objetivos .....	17
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	20
2.1. Descrição do Ebulioscópio .....	20
2.1.1. Aquecimento, Condensação e Isolamento Térmico	21
2.1.2. Os ebuliômetros .....	23
2.1.3. Os Componentes Elétricos .....	25
2.2. Cálculo das Variações da Temperatura de Ebuli ção .....	28
2.2.1. A Sensitividade do Ebulioscópio .....	28
2.2.2. Calibração dos Termistores .....	31
2.3. Condições Experimentais .....	36
2.4. Procedimento para a Realização das Titulações	38
3. DETECÇÃO DO PONTO FINAL DE TITULAÇÕES .....	40
3.1. Reagentes e Soluções .....	40
3.2. Resultados .....	41
3.3. Curvas Teóricas .....	42
3.3.1. Titulações de Precipitação .....	46
3.3.2. Titulações com Formação de Complexos .....	50
3.3.3. Titulações de Neutralização .....	53

	<u>Página</u>
3.3.4. Titulações de Oxidação-Redução .....	55
3.4. Discussão .....	56
4. DETERMINAÇÃO DE PRODUTOS DE SOLUBILIDADE ....	61
4.1. Reagentes e Procedimento .....	62
4.2. Teoria .....	63
4.2.1. Titulação com Precipitação de Cloreto de Tál- lio (I) .....	63
4.2.2. Titulação com Precipitação de Fluoreto de Bã- rio .....	66
4.2.3. Titulação com Precipitação de Sulfato de Es- trôncio .....	68
4.3. Resultados e Discussão .....	69
4.3.1. Extrapolação para Diluição Infinita .....	77
4.3.2. Determinação Direta da Solubilidade .....	80
4.3.3. Coeficientes de Atividade de Cloreto de Tál- lio (I) .....	84
4.3.4. Aplicabilidade da Determinação Ebuliométrica de Produtos de Solubilidade .....	88
5. DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COM- PLEXOS .....	90
5.1. Procedimento, Soluções e Reagentes .....	90
5.2. Aspectos Teóricos .....	91
5.3. Resultados e Discussão .....	95
5.3.1. Procedimento para o Cálculo das Constantes ..	98
5.3.2. Precisão e Exatidão dos Resultados .....	100
5.3.3. Conclusões Sobre a Determinação de Constantes de Formação de Complexos .....	103
6. APÊNDICES .....	105
6.1. Listagem do Programa Multiparamétrico de Ajuste de Curvas .....	105
6.2. Resultado Típico do Ajuste dos Dados da Cali- bração dos Termistores à Equação (2-11) .....	109
6.3. Registro Típico de Uma Titulação Ebuliométrica (Titulação de Fluoreto de Sódio com Cloreto de Alumínio) .....	110

	<u>Página</u>
6.4. Experiência Típica de Determinação de Produto de Solubilidade .....	111
6.5. Cálculo do Produto de Solubilidade Termodinâmico do Fluoreto de Bário .....	112
6.6. Cálculo do Produto de Solubilidade Termodinâmico do Sulfato de Estrôncio .....	113
6.7. Ajuste dos Coeficientes Osmóticos à Equação (4-46) .....	114
6.8. Listagem do Programa Usado para o Cálculo das Constantes de Estabilidade .....	115
6.9. Resultados Típicos, para o Cloreto de Cádmio (II), Obtidos na Determinação das Constantes de Estabilidade .....	117
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	120

## LISTA DAS TABELAS

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
1	- Dados da calibração dos termistores .....	34
2	- Parâmetros dos termistores .....	35
3	- Resultados das titulações ebuliométricas ..	42
4	- Produtos de solubilidade de $BaF_2$ em função da força iônica .....	75
5	- Produtos de solubilidade de $SrSO_4$ em função da força iônica .....	76
6	- Produtos de solubilidade em diluição infinita e distâncias de maior aproximação .....	79
7	- Elevação da temperatura de ebulição em função da concentração para cloreto de tálio (I) .....	82
8	- Constantes de estabilidade obtidas experimentalmente à temperatura de ebulição, comparadas com valores calculados a partir de dados da literatura a 298 K .....	97

## LISTA DAS FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	- O ebulioscôpio .....	22
2	- O ebulliômetro e o arranjo do termistor ....	24
3	- A ponte de Wheatstone .....	27
4	- Curva da titulação ebuliométrica de 280,0 cm <sup>3</sup> de uma solução 0,1000 M de cloreto de sô- dio com nitrato de prata, sólido .....	43
5	- Curva da titulação ebuliométrica de 1,3072 g de fluoreto de sódio com cloreto de alumí- nio hexahidratado, sólido .....	44
6	- Curva da titulação ebuliométrica de 24,40 cm <sup>3</sup> de ácido sulfúrico 0,09689 M, usando-se como titulante uma solução de hidróxido de sódio 6,865 M .....	45
7	- Curvas teóricas de titulações ebuliométricas (vários tipos de reações de precipita- ção) .....	51
8	- Curvas teóricas de titulações ebuliométricas (vários tipos de reações de complexação)	54
9	- Titulação de uma solução de fluoreto de sô- dio 0,1416 m com cloreto de bário dihidrata- do .....	71
10	- Titulação de uma solução 0,0655 m em Sr <sup>2+</sup> , de força iônica 0,655 m, com sulfato de sô- dio sólido .....	72
11	- Titulação de uma solução de cloreto de sô- dio 0,1936 m com nitrato de tálio (I), sólido do .....	73
12	- Elevação da temperatura de ebulição de solu- ções de cloreto de tálio (I) .....	83
13	- Titulação de uma solução 0,1000 m de perclo- rato de cádmio (II) com cloreto de sódio ..	96
14	- Valores das constantes consecutivas de esta- bilidade em função da molalidade do titulan- te .....	99

## LISTA DAS FIGURAS - Continuação

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
15	- Fração de cádmio (II) presente em cada uma das espécies em solução .....	101

## RESUMO

Descreve-se um novo método analítico, denominado titulação ebuliométrica, o qual consiste em seguir-se o transcurso de uma titulação, observando-se as variações da temperatura de ebulição causadas pela adição do titulante. Usou-se o método para a detecção de pontos finais de titulação e para a determinação de produtos de solubilidade e constantes de formação de complexos.

A detecção de pontos finais de titulação, com reações típicas de precipitação, neutralização e formação de complexos foi realizada com um erro médio de 1,6%. As curvas das titulações consistiram de segmentos de retas bem definidos e com inclinações diferentes, antes e após o ponto de equivalência. Curvas teóricas foram derivadas, verificando-se que as inclinações dependem da natureza e da ordem de adição dos reagentes.

Produtos de solubilidade, a temperatura de ebulição, foram determinados para o sulfato de estrôncio, fluoreto de bário e cloreto de tálio (I). As constantes termodinâmicas foram obtidas extrapolando-se os dados para diluição infinita ou determinando-se ebuliometricamente os coeficientes de atividade. Os resultados encontrados mostraram-se concordes com informações depreendidas da literatura.

As constantes de estabilidade dos complexos formados em soluções de cloreto e brometo de cádmio (II) foram determinadas a temperatura de ebulição e em força iônica igual a  $1,00 \text{ mol kg}^{-1}$ . Desenvolveu-se um procedimento aproximado para o cálculo das várias constantes, com base nas informações registradas durante a titulação. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com valores calculados a partir de dados para a temperatura de 298 K.

ABSTRACT

A new analytical method, called ebulliometric titration, is described. It consists of following a titration by observing the changes in the boiling temperature of the solution, due to the addition of a titrant. The method has been applied to the detection of titration end-points and to the determination of solubility products and step stability constants.

End-point detection, in titrations involving precipitation, neutralization and complexation reactions was accomplished with an average error of 1.6%. The titration curves consisted of straight lines with different slopes, before and after the equivalence-point. Theoretical curves were derived and it was observed that the slopes depend on the kind and on the order of addition of reagents.

The solubility products of strontium sulfate, barium fluoride and thallium (I) chloride have been determined at the boiling temperature. The thermodynamic constants have been obtained by extrapolating the data to infinite dilution or by determining the activity coefficients, using ebulliometric procedures. The results show good agreement with information found in the literature.

The stability constants of the complexes formed in cadmium (II) chloride and bromide solutions were determined at the boiling temperature and ionic strength  $1,00 \text{ mol kg}^{-1}$ . An approximate procedure for the calculation of the step constants was developed which is based on the data recorded during a titration. The results show good agreement with values calculated from data at the temperature of 298 K.

## Capítulo 1

### INTRODUÇÃO

As titulações ebuliométricas possuem dupla natureza: referem-se a uma atividade no campo da ebuliometria, a qual, em virtude de sua natureza, insere-se dentro do conjunto dos métodos titulométricos. Por esta razão, esta parte introdutória também procura abordar duas áreas distintas, formadas pelas medidas ebuliométricas e pelos vários métodos que se baseiam em titulações.

#### 1.1. Introdução à Ebuliometria

O ramo da ciência que se interessa pela determinação e pelo uso de pontos de ebulição denomina-se ebuliometria. Define-se o ponto de ebulição de um líquido como sendo a temperatura na qual a sua pressão de vapor torna-se igual à pressão do sistema, em condições de equilíbrio térmico entre as duas fases.

O fenômeno da ebulição tem natureza dinâmica e se caracteriza pela contínua formação de bolhas de vapor oriundas da

massa líquida em fervura. Em virtude deste caráter dinâmico e principalmente devido à forma pela qual as medidas experimentais são conduzidas, dois outros termos, temperatura de ebulição e temperatura de condensação, são frequentemente usados. Por definição, a temperatura de ebulição é a que se estabelece na superfície de um sensor de temperatura que está em contacto com uma camada móvel e delgada do líquido que acabou de ferver. Semelhantemente, a temperatura de condensação é aquela estabelecida na superfície de um sensor que é banhado por uma película fina e móvel de líquido resultante da condensação do vapor.

As primeiras medidas ebuliométricas foram realizadas por Beckmann<sup>1</sup>, usando equipamento bastante simples. A partir de então, a instrumentação e as técnicas ebuliométricas experimentaram considerável progresso, especialmente com os trabalhos de Cottrell<sup>2</sup> e as várias contribuições de Swietoslowski<sup>3</sup>. Mais recentemente os avanços no campo da ebuliometria têm ocorrido através do trabalho de vários pesquisadores, destacando-se as inovações de Heitler<sup>4</sup>, Blackmore<sup>5-8</sup>, Lehrle<sup>9</sup> e Glover<sup>10-13</sup>.

A natureza e os objetivos dos trabalhos ebuliométricos variam grandemente com a volatilidade dos componentes do sistema. O estudo de misturas de componentes voláteis<sup>14,15</sup> requer instrumentação e tratamento teórico diferentes daqueles empregados em medidas com solutos não-voláteis. O presente trabalho limita-se à consideração de soluções nas quais os solutos podem ser considerados não-voláteis à temperatura de ebulição do solvente.

### 1.1.1. Fatores que Afetam as Medidas Ebuliométricas

A temperatura de um líquido em fervura encontra-se, em geral, acima de seu ponto de ebulição<sup>16</sup>. Este excesso de temperatura denomina-se superaquecimento e constitui-se no principal fator que afeta as medidas ebuliométricas. O superaquecimento ocorre devido às seguintes razões: (a) para que haja formação de bolhas, uma quantidade grande de calor tem que ser fornecida à massa líquida e as paredes do frasco atingem uma temperatura bem maior que a temperatura de ebulição. Em algumas áreas da parede quente apenas líquido superaquecido é formado; (b) as bolhas que se formam na massa líquida precisam vencer a pressão hidrostática e por isso a temperatura de fervura varia com o lugar onde o líquido se transforma em vapor; (c) para que haja formação de bolhas é preciso existir um pequeno superaquecimento residual, mesmo considerando-se desprezível a influência da pressão hidrostática. Para este último efeito, Herington e Handley<sup>17</sup> estimaram que a formação de bolhas de 4 mm de diâmetro, na água, produz um superaquecimento de 0,016 K.

Os efeitos causados pelo superaquecimento podem ser grandemente minimizados usando-se ebuliômetros implementados com a bomba de Cottrell<sup>2</sup>. Nestes aparelhos o sensor de temperatura é colocado acima do líquido em fervura e, com a ajuda de uma peça com o formato de um funil invertido, porções do líquido são carregadas pelas bolhas do vapor até a superfície do sensor de temperatura. Desta forma, o líquido tem oportunidade de perder o superaquecimento e entrar em e-

quilíbrio térmico, porque está em contato íntimo com as bolhas do vapor, durante o percurso desde o frasco de fervura até a superfície do sensor de temperatura. Este arranjo também contorna as dificuldades causadas pela pressão hidrostática. A bomba de Cottrell, em suas variadas formas<sup>9</sup>, tem sido usada por mais de meio século em ebuliometria e faz parte da maioria dos ebuliômetros em funcionamento atualmente<sup>18-20</sup>.

Outros arranjos visando diminuir o superaquecimento têm sido propostos. Bombas mecânicas<sup>21-23</sup>, por exemplo, têm sido usadas para conduzir o líquido em ebulição até o sensor de temperatura, ensejando assim o estabelecimento do equilíbrio térmico. Schön e Schulz<sup>24</sup> desenvolveram um ebuliômetro no qual o sensor de temperatura é imerso na massa líquida, que é aquecida por meio de um banho de ar quente; o ebuliômetro é submetido a contínua vibração, de maneira que a superfície do sensor é constantemente banhada por diferentes camadas do líquido, ao mesmo tempo em que a evaporação superficial diminui o superaquecimento. Bons resultados têm sido relatados<sup>25,26</sup> com aparelhos deste tipo.

Outro fator que afeta as medidas ebuliométricas é a variação da pressão atmosférica. A temperatura de ebulição é muito sensível à pressão do ambiente. Para a água, por exemplo, uma variação de 400 Pa na pressão de funcionamento do ebuliômetro causa uma mudança de 0,1 K na temperatura de ebulição<sup>27</sup>. Considerando que variações da ordem de 300 Pa na pressão atmosférica podem ocorrer repentinamente, pode-se avaliar a importância da influência deste fator.

Os efeitos causados pelas flutuações da pressão

atmosférica podem ser eliminados, ou diminuídos, usando-se ebulioscópios geminados<sup>28-35</sup>, ou diferenciais<sup>36-40</sup>, ou ainda com o uso de uma atmosfera artificial<sup>41</sup>. Nos aparelhos geminados, dois ebuliômetros idênticos são montados lado a lado, um deles funcionando como referência, sendo então registrada a diferença de temperatura entre os dois. Nos ebulioscópios do tipo diferencial mede-se a diferença entre a temperatura de ebulição e a temperatura de condensação do solvente. A maneira considerada<sup>10</sup> mais eficiente - porém a mais complexa - para eliminar as incertezas decorrentes da pressão baromêtrica é ligar o ebuliômetro a uma atmosfera artificial, mantida constante. Sem dúvida, este é o procedimento adotado quando se deseja trabalhar em condições experimentais diferentes da pressão atmosférica<sup>42,43</sup>.

### 1.1.2. Sensores da Temperatura de Ebulição

A ebuliometria usa como sensores de temperatura termômetros de resistência de platina, termômetros de pressão de vapor, termopares e termistores.

Os termômetros de resistência de platina foram utilizados apenas algumas vezes<sup>23,41,44</sup> em medidas ebuliométricas, ao passo que os termopares vêm sendo usados<sup>45-52</sup> em ebuliometria há mais de 40 anos. Os termômetros de pressão de vapor foram introduzidos por Menzies<sup>53,54</sup> e consistem em um tubo fechado, que contém um líquido em equilíbrio com o seu vapor. Estes termômetros encontraram grande uso<sup>55-64</sup> na determinação ebuliométrica de massas molares.

Os termistores são semicondutores cuja resistência elétrica possui um grande coeficiente de temperatura, o que possibilita a medida de pequenas diferenças de temperatura com elevada precisão. Estes sensores de temperatura têm encontrado muitas aplicações na instrumentação química<sup>65</sup> e são os mais usados, atualmente, em trabalhos ebuliométricos. As características dos termistores que têm importância para o uso em ebuliometria têm sido discutidas por vários autores<sup>66-76</sup>.

A resistência  $R$  do termistor pode ser representada em função de sua temperatura absoluta  $T$  pela equação<sup>77</sup>

$$R = A \exp [B(1/T) + C \ln T] \quad (1-1)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros do termistor.

Embora haja descrições de ebulioscópios que funcionam com um<sup>78</sup> ou com três<sup>79</sup> termistores, o arranjo mais comum possui dois destes sensores, colocados em aparelhos geminados ou diferenciais. Os termistores são, então, ligados a um circuito de ponte de Wheatstone e o potencial de desequilíbrio da ponte indica<sup>80</sup> as variações da temperatura de ebulição.

Quando se necessita conhecer o valor absoluto das variações da temperatura de ebulição os termistores precisam ser previamente calibrados. Neste caso os cálculos<sup>81</sup> são feitos com base no conhecimento dos parâmetros do termistor. Têm-se demonstrado que este método permite resultados de boa confiabilidade<sup>82</sup> e não necessita de calibrações frequentes<sup>83</sup>.

Há, entretanto, métodos comparativos que usam padrões ebuliométricos<sup>84</sup> e dispensam a calibração dos termistores.

### 1.1.3. Fundamentos Teóricos da Ebuliometria

Para uma solução em ebulição à temperatura  $T$ , em equilíbrio com o vapor do solvente, o potencial químico do solvente será o mesmo em ambas as fases, ou seja

$$\mu_1(T) = \mu_1^V(T) \quad (1-2)$$

onde  $\mu_1$  e  $\mu_1^V$  são os potenciais químicos do solvente na solução e no vapor, respectivamente. Representando-se o potencial químico do solvente puro por  $\mu_1^O$  pode-se escrever que

$$\mu_1(T) = \mu_1^O(T) + RT \ln a_1 \quad (1-3)$$

onde  $R$  é a constante dos gases e  $a_1$  é a atividade do solvente na solução à temperatura  $T$ . Substituindo-se a equação (1-3) em (1-2) e rearranjando os termos, obtêm-se

$$R \ln a_1 = \frac{\mu_1^V(T) - \mu_1^O(T)}{T} \quad (1-4)$$

A energia livre molar de vaporização,  $\Delta G_{\text{vap}}$ , do solvente puro à temperatura  $T$ , é dada por

$$\Delta G_{\text{vap}} = \mu_1^V(T) - \mu_1^O(T) \quad (1-5)$$

Introduzindo-se esta definição na equação (1-4) têm-se

$$R \ln a_1 = \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{T} \quad (1-6)$$

Diferenciando a equação (1-6) com respeito à temperatura, mantendo-se constante a pressão, resulta

$$\frac{\partial (\Delta G_{\text{vap}}/T)}{\partial T} = \frac{R \partial \ln a_1}{\partial T} \quad (1-7)$$

Introduzindo-se a equação de Gibbs-Helmholtz

$$\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (1-8)$$

a equação (1-7) resulta

$$R d(\ln a_1) = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T^2} dT \quad (1-9)$$

A entalpia molar de vaporização,  $\Delta H_{\text{vap}}$ , é função também da temperatura, dependência esta que pode ser expressa por

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0) \quad (1-10)$$

onde  $\Delta H_0$  é a entalpia molar de vaporização do solvente puro no seu ponto de ebulição  $T_0$  e  $\Delta C_p$  é a diferença entre a capacidade calorífica molar do vapor e a do líquido.  $\Delta C_p$  pode ser considerada constante durante o pequeno intervalo de temperatura de uma experiência ebulliométrica. Assim, a equação (1-9) pode ser integrada como segue:

$$R \ln a_1 = - \int_{T_0}^{T_0 + \theta} \frac{\Delta H_0}{T^2} dT - \int_{T_0}^{T_0 + \theta} \frac{\Delta C_p (T - T_0)}{T^2} dT \quad (1-11)$$

onde  $\theta$  é a elevação da temperatura de ebulição causada pela adição de um soluto, para formar uma determinada solução, a uma dada pressão. A integração da equação (1-11) fornece, após a expansão e rearranjo dos termos<sup>9,85</sup>,

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_o \theta}{RT_o^2} \left[ 1 - \left( \frac{1}{T_o} - \frac{\Delta Cp}{2\Delta H_o} \right) \theta + \left( \frac{1}{T_o^2} - \frac{2\Delta Cp}{3T_o \Delta H_o} \right) \theta^2 \dots \right] \quad (1-12)$$

Considerando os valores numéricos<sup>86</sup> das grandezas que se encontram dentro do colchete da equação (1-12), chega-se à conclusão que estes termos podem ser desprezados em muitas aplicações ebulliométricas. A equação (1-12) pode, nestes casos, ser escrita

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_o \theta}{RT_o^2} . \quad (1-13)$$

A equação (1-12) fornece o relacionamento básico entre a atividade do solvente e a elevação da temperatura de ebulição da solução. Esta relação é plenamente geral e aplicável a todos os sistemas. A equação (1-12) é tratada de diferentes maneiras<sup>9,87</sup>, dependendo do uso que se deseja fazer das medidas ebulliométricas.

#### 1.1.4. Aplicações das Medidas Ebulliométricas

Embora a ebulliometria não seja uma técnica extensivamente usada, ela tem encontrado aplicações em vários campos da química. As medidas ebulliométricas tem sido usadas em determinações analíticas, termodinâmicas e cinéticas.

A maior parte dos trabalhos ebulliométricos encontrados na literatura diz respeito à determinação de massas molares de polímeros. De fato, os progressos havidos, mais recentemente na ebulliometria resultaram da busca de aparelhagem adequada ao estudo da natureza dos polímeros. Existem dezenas de ebulliômetros construídos<sup>9</sup> para a determinação de massas molares desses compostos e vários autores têm escrito revisões sobre o assunto<sup>9-11;88-91</sup>. O método ebulliométrico se baseia na avaliação do total de partículas presentes em solução e, portanto, determina o número médio da massa molar<sup>92</sup>. As determinações têm sido comumente feitas, com aceitável precisão, em uma faixa de massa molar desde alguns milhares até cerca de  $5 \times 10^4$ , conquanto haja resultados<sup>93</sup> de medidas de polímeros com massa molar da ordem de  $1,7 \times 10^5$ . O método ebulliométrico oferece maior flexibilidade na escolha do solvente e a possibilidade de se trabalhar a temperaturas elevadas.

Os trabalhos ebulliométricos realizados com finalidade analítica, apesar de terem sido bem difundidos no passado<sup>3</sup>, encontraram dificuldade em competir com as técnicas instrumentais desenvolvidas mais recentemente. A determinação ebulliométrica do grau de pureza de um líquido<sup>94</sup>, por exemplo, embora desenvolvida em detalhes<sup>16</sup>, realmente não pode oferecer as vantagens dos métodos modernos. Também, a determinação ebulliométrica de álcool em cerveja, vinho e outros produtos industriais foi muito usada<sup>95-101</sup> no passado mas é menos empregada atualmente<sup>102</sup>. No entanto, há aplicações analíticas mais recentes, podendo-se citar a determinação de esteres por meio da etanolise<sup>103</sup>.

A determinação de grandezas termodinâmicas a partir de medidas ebulliométricas é encontrada com certa frequência na literatura. Neste caso a ebulliometria oferece a possibilidade de obter-se informações em condições experimentais dificilmente acessíveis a outras técnicas. A determinação de coeficientes de atividade e coeficientes osmóticos tem sido feita em variadas situações, incluindo o uso de solventes orgânicos<sup>104</sup> ou soluções eletrolíticas<sup>105</sup>, ampla faixa de temperatura<sup>106</sup> e por meio direto<sup>84</sup> ou comparativo<sup>107</sup>. Entalpias parciais molares<sup>108</sup>, energias livres<sup>109</sup> e outras quantidades<sup>110</sup> têm sido calculadas a partir dos dados experimentais.

A ebulliometria vem sendo utilizada para a determinação de constantes de equilíbrio há mais de meio século<sup>111,112</sup>. Entretanto, relativamente poucos trabalhos são encontrados na literatura química. Vários aspectos desta aplicação foram discutidos por Swietoslowski<sup>3</sup> e comentados por Rossotti e Rossotti<sup>113</sup>. Uma teoria geral é apresentada por Adler et al.<sup>114</sup> relacionando a constante de equilíbrio com a temperatura de ebulição e a estequiometria da reação. O método ebulliométrico se baseia na variação do número total de partículas e tem sido aplicado ao estudo de reações de esterificação<sup>3</sup>, dissociação<sup>115</sup>, dimerização<sup>43,84</sup> e formação de complexos<sup>116</sup>.

O uso da ebulliometria em trabalhos cinéticos tem sido esporádico. O método consiste em seguir-se o progresso de uma reação através do registro da temperatura de fervura da solução. Constantes de velocidade e outros parâmetros ci

néticos têm sido obtidos<sup>117-119</sup> para várias reações.

## 1.2. Métodos Titulométricos

A titulação é um processo de determinação quantitativa de uma substância, por meio da medida de sucessivos incrementos de um reagente, porções estas necessárias para reagirem completamente com a substância.

O uso de titulações em química analítica foi introduzido no século dezoito<sup>120</sup>, sendo publicado em 1850 o primeiro livro texto<sup>121</sup> sobre titulometria. A partir de então, os métodos titulométricos experimentaram notável progresso e vêm encontrando grande aplicação. Atualmente, uma quantidade apreciável do material publicado nas revistas especializadas de química analítica ainda se refere à titulometria.

### 1.2.1. Características Gerais

Os métodos titulométricos apresentam várias vantagens, entre as quais se destacam a exatidão e a precisão que podem ser obtidas. Quando conduzidos de maneira adequada os resultados titulométricos apresentam confiabilidade da ordem de 0,1 a 0,01 por cento<sup>122</sup>. Considerações sobre titulometria de alta precisão são disponíveis<sup>123</sup>. Entre outras características favoráveis alinham-se a simplicidade, versatilidade, sensibilidade, relativa rapidez e possibilidade de automação.

O propósito analítico de uma titulação é a determinação da quantidade de titulante que é quimicamente equiva

lente à substância com a qual ele reage. Esta condição é obtida no "ponto de equivalência" da titulação. Na prática, a valia-se o ponto de equivalência observando-se mudanças físicas e químicas que ocorrem na solução. Estas mudanças aparecem no "ponto final" da titulação. A diferença que pode existir entre o ponto de equivalência e o ponto final é denominada de "erro de titulação". Estas diferenças ocorrem devido à inabilidade da verificação ou à inadequação das mudanças observadas.

Quando métodos titulométricos instrumentais são usados, torna-se frequentemente desejável ou necessário construir curvas de titulação, plotando-se a propriedade física medida em função das porções de titulante adicionado. As curvas de titulação são de dois tipos: logarítmicas e lineares. Nas titulações potenciométricas, a quantidade medida é uma função logarítmica de uma ou mais das substâncias presentes. Neste caso, curvas com o formato de "S" são obtidas, cujo ponto de inflexão caracteriza o ponto final da titulação. Por outro lado, os gráficos obtidos com outros métodos instrumentais consistem de duas linhas retas, que se cruzam no ponto final da titulação. Nas titulações que produzem gráficos lineares, em contraste com as logarítmicas, as medidas mais distantes do ponto de equivalência são as mais importantes. As titulações lineares apresentam-se abauladas na região do ponto de equivalência, refletindo a extensão da reversibilidade da reação.

Para ser usada em titulometria, uma reação química precisa satisfazer certas exigências<sup>124</sup>. O maior destes requisitos diz respeito à estequiometria, que precisa ter um

fator de proporcionalidade bem conhecido. Outras exigências se referem à rapidez e à estabilidade de reagentes e produtos. Os métodos titulométricos têm sido aplicados a uma grande variedade de sistemas que incluem reações de neutralização, de oxidação-redução, de precipitação e de complexação.

Os métodos titulométricos têm sido também usados para a obtenção de informações de natureza cinética<sup>125</sup> e termodinâmica<sup>126</sup> e vários parâmetros importantes tem sido obtidos. De maneira especial, constantes de equilíbrio têm sido derivadas a partir de curvas de titulação, usando-se diferentes técnicas instrumentais<sup>113</sup>.

### 1.2.2. Métodos Visuais e Instrumentais

A localização do ponto final de uma titulação pode ser feita visualmente ou usando-se uma técnica instrumental, mais comumente a potenciometria, fotometria, condutometria, polarografia e termometria.

A identificação visual do término de uma titulação se baseia na ocorrência de uma mudança perceptível ao olho humano, variação esta que ocorre na solução por ocasião do ponto de equivalência. Todos os indicadores e os procedimentos dos métodos visuais podem ser englobados<sup>127</sup> nos seguintes: indicadores ácido-base; indicadores de oxidação-redução; indicadores de adsorção; titulante usado como indicador; formação de um produto solúvel e colorido; desaparecimento da cor da substância titulada; formação de um segundo precipitado de cor diferente; aparecimento ou desaparecimento de turbidez. Os métodos titulométricos visuais requerem

instrumentação bastante simples e, sob condições favoráveis, possibilitam a aquisição de resultados de boa precisão.

As titulações potenciométricas<sup>128</sup> consistem em seguir-se a variação da concentração de uma espécie química com o auxílio de um eletrodo indicador adequado. O ponto final da titulação é acusado por uma variação brusca do potencial do eletrodo indicador. O método potenciométrico tem em contrado grande aplicação em titulações de neutralização, de oxidação-redução, de complexação e de precipitação. Sob condições adequadas, a titulação potenciométrica constitui-se em um dos métodos analíticos mais exatos de que se dispõe. Quanto às exigências do método, deve-se mencionar a necessidade de se dispor de um eletrodo indicador apropriado.

O princípio das titulações fotométricas<sup>129</sup> é semelhante ao das titulações visuais, exceto que o ponto final é detectado medindo-se instrumentalmente a densidade ótica, durante a titulação. A localização do ponto final é normalmente feita com o auxílio de um gráfico de absorbância em função do volume de titulante. As titulações fotométricas frequentemente fornecem resultados mais exatos que determinações fotométricas diretas e têm sido aplicadas a todos os tipos de reações.

As titulações condutométricas<sup>130</sup> consistem em medir-se a condutância da amostra após adições sucessivas do titulante. O ponto final da titulação é determinado por meio de um gráfico de condutância, ou condutância específica, como função do volume do reagente adicionado. As titulações condutométricas são usadas com vantagem em soluções diluídas e em sistemas nos quais a reação é relativamente incompleta.

São menos satisfatórias, entretanto, em meios com alta concentração de eletrólitos totais.

As titulações amperométricas<sup>131</sup> aplicam os princípios da polarografia à localização do ponto final de titulações que envolvem a participação de espécies oxidáveis ou redutíveis, sobre um microeletrodo polarizável. Estas titulações consistem na medida da corrente de difusão, após sucessivas adições do titulante. As titulações amperométricas têm um campo de aplicação bastante vasto, que inclui notadamente reações de precipitação, oxidação-redução e outras.

As titulações termométricas<sup>132</sup> são de desenvolvimento mais recente e utilizam variações de temperatura para indicar o ponto final da titulação. Estas titulações têm sido usadas com sucesso para a determinação de ácidos, bases, complexos e ainda em reações de precipitação e oxidação-redução. A aplicação satisfatória das titulações termométricas exige que a reação seja razoavelmente rápida e que o processo possua entalpia relativamente grande.

### 1.2.3. Métodos Não Usuais

Recente tratado de titulometria<sup>133</sup> relaciona entre os recentes desenvolvimentos nas técnicas titulométricas a introdução de métodos denominados "não usuais". Estes novos procedimentos<sup>134</sup> incluem as titulações crioscópicas, presurimétricas, de fase e de fotometria de chama.

A titulação crioscópica é o método analítico que mais se aproxima da técnica descrita no presente trabalho, porque as medidas crioscópicas avaliam uma propriedade colli-

gativa. As titulações crioscópicas foram introduzidas por Bruckenstein e Vanderborgh<sup>135</sup> e consistem em seguir-se a variação da temperatura de congelamento da solução, em função da adição de titulante. A instrumentação necessária para este tipo de titulação é simples e de baixo custo. As titulações crioscópicas têm sido aplicadas a reações de neutralização, precipitação e complexação, permitindo a detecção de pontos finais com uma precisão da ordem de 1-2 por cento. Sobre a potencialidade deste novo método, tem-se concluído<sup>134</sup> que "pela firmeza dos resultados publicados até agora na literatura, parece que as titulações crioscópicas devem ser uma ferramenta poderosa para estudos analíticos na química de solução".

Nas titulações pressurimétricas<sup>136</sup> a reação da titulação deve envolver a produção ou o consumo de um gás. O ponto final é detectado acompanhando-se a pressão do sistema, em um vaso fechado que contém as fases líquida e gasosa. Muitas aplicações têm sido encontradas para este método.

As titulações de fase<sup>137</sup> se estribam em mudanças que ocorrem em um meio devido às relações de solubilidade. Por outro lado, as titulações da fotometria de chama<sup>138</sup> consistem em seguir-se a intensidade de emissão, na chama, de uma espécie química que participa da titulação.

### 1.3. Objetivos

Todas as reações químicas podem ser convenientemente divididas em duas classes: (1) aquelas que causam uma variação

do número total ( $n$ ) de partículas em equilíbrio no sistema ( $\Delta n \neq 0$ ) e (2) aquelas reações para as quais isto não acontece ( $\Delta n = 0$ ). As reações do primeiro grupo podem ser, em princípio, acompanhadas ebulliometricamente, considerando-se que a ebulliometria mede o número total de partículas em solução. Um grande número das reações químicas utilizadas na titulometria produz alterações na quantidade total das espécies químicas em equilíbrio na solução e, portanto, deverão satisfazer a exigência básica dos métodos ebulliométricos.

O objetivo do presente trabalho consistiu no estudo da aplicabilidade da ebulliometria para acompanhar a ocorrência de titulações. A possibilidade de localização do ponto final de titulação a partir de medidas ebulliométricas, bem como a avaliação das características analíticas do método foram incluídos entre os propósitos desta investigação.

Dentro de condições experimentais definidas, o número total de partículas na solução deve ser uma indicação da natureza do equilíbrio no sistema. Portanto, as curvas das titulações ebulliométricas deverão fornecer uma indicação da magnitude da constante de equilíbrio da reação de titulação. Por outro lado, a determinação de constantes de equilíbrio de reações que ocorrem em uma solução em ebulição apresenta interesse principalmente por duas razões: (1) obtenção de informações em condições experimentais pouco comuns e dificilmente acessíveis a outros métodos; (2) possibilidade de aquisição de resultados em uma ampla faixa de temperatura, uma vez que o ponto de ebulição pode ser variado modificando-se a pressão do sistema. Desta forma, incluiu-se também entre

os objetivos do presente trabalho o desenvolvimento de métodos para a determinação de constantes de equilíbrio, a partir dos dados obtidos nas titulações ebulliométricas. Os sistemas selecionados para o estudo abrangeram reações de precipitação e formação de complexos.

## Capítulo 2

### PARTE EXPERIMENTAL

Alguém que deseje realizar trabalhos ebuliométricos necessita, em primeiro lugar, de dispor de instrumentação adequada. Os equipamentos usados em ebuliometria, em geral, não são disponíveis comercialmente e por isto precisam ser construídos, testados e, muitas vezes, calibrados.

Faz-se neste capítulo a descrição do aparelho usado e a discussão de vários aspectos ligados à parte experimental.

#### 2.1. Descrição do Ebulioscôpio

Seguindo orientação existente na literatura<sup>32</sup>, a palavra "ebulioscôpio" é usada no presente trabalho para designar o conjunto de equipamentos e partes empregados nos trabalhos experimentais. O termo "ebuliômetro" é reservado para a unidade que contém o solvente ou a solução e na qual a temperatura de ebulição é atingida e observada.

A Figura 1 mostra o diagrama do ebulioscópio usado. Trata-se de um aparelho do tipo geminado e, portanto, possui dois conjuntos iguais, montados um ao lado do outro e possuindo em comum a ponte de Wheatstone e o registrador. As razões da escolha do sistema geminado podem ser inferidas da discussão apresentada no Capítulo 1º, e estão primordialmente ligadas à compensação dos efeitos da pressão atmosférica e à possibilidade de obtenção de dois conjuntos de dados, por experiência.

### 2.1.1. Aquecimento, Condensação e Isolamento Térmico

A parte inferior do ebuliômetro repousa em uma manta de aquecimento, usada para balão de 250cm<sup>3</sup>, fabricada por Glas-Col Apparatus Co. (E.U.A.), número de catálogo 0-404. A manta é ligada a um autotransformador variável, modelo VM-115, fabricado pela Soc. Técnica Paulista S.A., São Paulo.

O ebuliômetro é ligado a um condensador de refluxo comum que funciona com água de torneira. O condensador possui 32 cm de comprimento e o seu tubo interior tem um diâmetro interno de 10 mm. Na conexão do condensador com o ebuliômetro usou-se fita de teflon, para impedir vazamentos.

O isolamento térmico do ebuliômetro mereceu cuidado especial, pois ele é muito importante para a obtenção de uma linha-base estável e de medidas de boa precisão. O isolamento é feito principalmente com espuma de poliuretano, porém a região adjacente à manta de aquecimento é coberta com lâ de vidro e a área do sensor de temperatura é envolta, pri

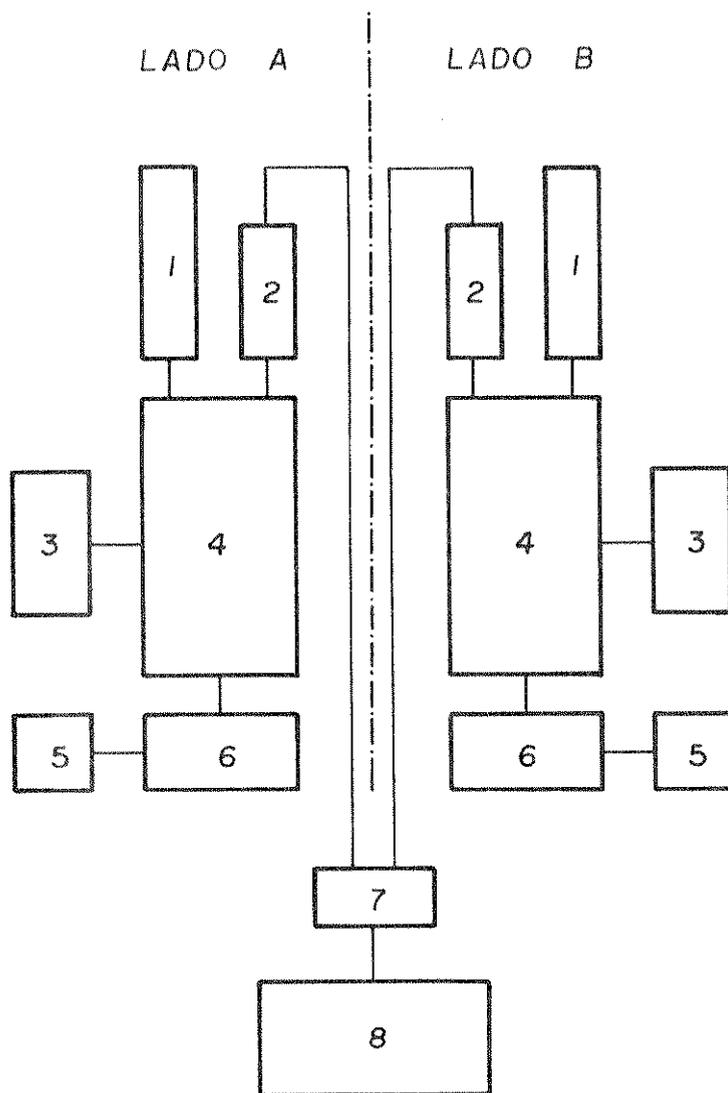


FIGURA 1. O ebulioscôpio. (1) condensador de refluxo; (2) arranjo do termistor; (3) isolamento térmico; (4) ebuliômetro; (5) autotransformador variável; (6) manta de aquecimento; (7) ponte de Wheatstone; (8) registrador.

meiro, com papel de alumínio. Todo o ebuliômetro é envolvido com peças de espuma de poliuretano, de forma cilíndrica e recortadas internamente de modo a ajustarem-se firmemente. Por último, uma capa metálica cobre e abarca todo o conjunto, exceto o condensador.

### 2.1.2. Os Ebuliômetros

Os ebuliômetros usados no presente trabalho foram construídos na vidraria do Instituto de Química da UNICAMP. A Figura 2 mostra o desenho do ebuliômetro. O modelo é bastante semelhante ao desenvolvido por de Oliveira e Meites<sup>107</sup>, sendo que a principal diferença é a eliminação de um tubo lateral com torneira para a retirada de amostras da solução em ebulição. Na realidade, este tubo torna o ebuliômetro mais complexo e mais frágil, introduz a possibilidade de vazamento e não oferece vantagens, no presente trabalho.

Durante o funcionamento do ebuliômetro, bolhas do solvente se formam na superfície "ativada". Esta ativação visa diminuir o superaquecimento e é conseguida sinterizando-se vidro moído, de granulometria entre 250-700  $\mu\text{m}$  nas partes em contato com a manta de aquecimento. As bolhas de vapor arrastam consigo porções da solução em ebulição e, com o auxílio de uma bomba de Cottrell, entornam a solução na superfície do tubo que contém o arranjo do termistor. Uma espiral de vidro ao redor deste tubo prolonga o tempo de contato da solução, ensejando maior oportunidade para o estabelecimento do equilíbrio líquido-vapor. Após banhar o sensor de

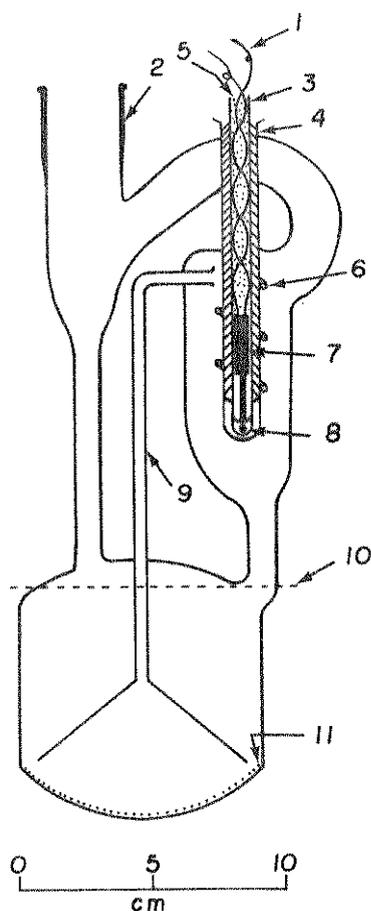


FIGURA 2. O ebuliômetro e o arranjo do termistor. (1) fios do termistor, ligados à ponte de Wheatstone; (2) junta esmerilada para a conexão com o condensador; (3) tubo de vidro; (4) fita de teflon; (5) lâ de vidro; (6) espiral de vidro; (7) termistor; (8) ponta do termistor mergulhada em mercúrio; (9) tubo da bomba de Cottrell; (10) nível da solução; (11) superfície ativada.

temperatura, a solução retorna à região de fervura e os vapores sobem até o condensador, onde se liquefazem e também retornam à parte inferior do ebulliômetro.

O volume de solução contido no ebulliômetro da Figura 2, cerca de  $280\text{cm}^3$ , é proporcionalmente muito grande em relação ao "espaço morto" e à superfície interna. A consequência favorável deste fato é a existência de um volume de solvente retido (veja item 2.3) comparavelmente pequeno, o que diminui as flutuações de concentração e de temperatura, e aumenta a precisão das medidas. No entanto, a quantidade de solução gasta por experiência é apreciável e, principalmente por esta razão, algumas das titulações descritas no Capítulo 3º (titulações de neutralização, item 3.1) foram realizadas em um ebulliômetro desenvolvido recentemente<sup>20</sup> e que usa apenas  $25\text{cm}^3$  de solução.

### 2.1.3. Os Componentes Elétricos

Os termistores usados no presente trabalho foram fabricados por Thermometrics Inc. (Edson, N.J., E.U.A.) e tinham como especificação o número de catálogo P60D6104/A. A resistência nominal destes termistores era de  $1,2\text{ M}\Omega$  a  $298\text{ K}$ . À temperatura de ebulição da água ( $371,5\text{ K}$ ) a resistência era de cerca de  $54\text{ k}\Omega$  e o coeficiente de temperatura da resistência era igual a  $-3,4\% \text{ K}^{-1}$ .

A Figura 2 mostra a colocação do termistor no ebulliômetro, durante as experiências. O arranjo do termistor é constituído de um tubo de vidro, com  $3\text{ mm}$  de diâmetro in-

terno, dentro do qual o termistor é colocado. A ponta do termistor fica mergulhada em mercúrio (1,3 g) e os seus fios são mantidos firmemente dentro do tubo, com o auxílio de lâmina de vidro. Fitas de teflon são enroladas externamente neste tubo, a partir de 1,0 cm da ponta, de modo que o arranjo possa se ajustar perfeitamente no local para ele reservado no ebuliômetro. Este arranjo do termistor tem a finalidade de evitar flutuações momentâneas de temperatura e também de proporcionar maior resistência mecânica.

Os dois termistores, dos lados A e B, são ligados ao circuito da ponte de Wheatstone, conforme mostra a Figura 3. Uma ponte de corrente contínua foi preferida por ser mais simples que a de corrente alternada e por ser suficientemente precisa para os propósitos deste trabalho. Os termistores constituem dois braços ( $R_A$  e  $R_B$ ) da ponte de Wheatstone, a qual é alimentada por uma ou mais pilhas de mercúrio de 1,4 volts, do tipo Duracell MP 401 H, fabricada por P.R. Mallory & Co. Inc. (Tarrytown, N.Y., E.U.A.). Os outros dois braços da ponte são formados por resistências de fio, fixas ( $r_1$  e  $r_6$ ) e por resistências variáveis ( $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$  e  $r_5$ ) fabricadas por Ind. Eletro Mecânica FE-AD Ltda., São Paulo. Todas as partes da ponte de Wheatstone foram apropriadamente montadas dentro de uma caixa de alumínio, de 17 x 9 x 6 cm. Todas as conexões com os termistores e com o registrador foram feitas com fios blindados, ligados a um fio-terra.

O potencial não balanceado da ponte de Wheatstone foi medido usando-se um registrador potenciométrico fabrica-

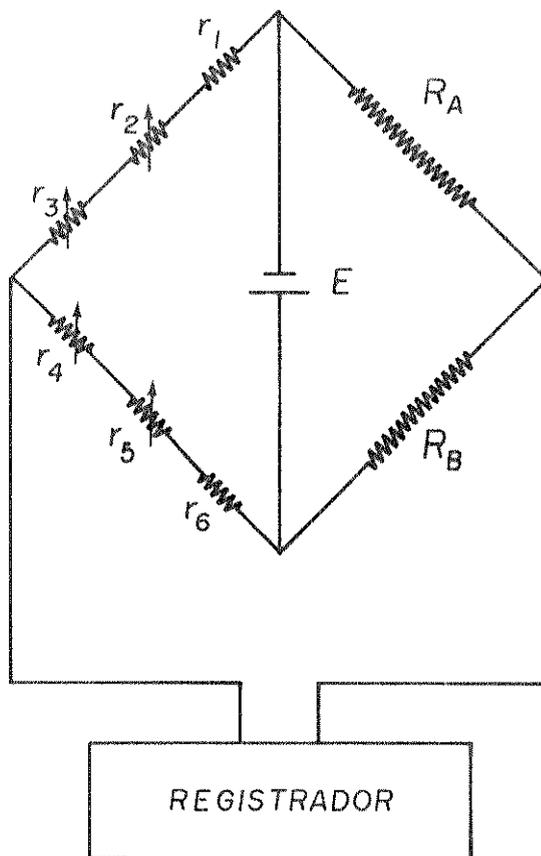


FIGURA 3. A ponte de Wheatstone.  $R_A$  e  $R_B$  são os termistores dos lados A e B, respectivamente;  $E$  é o potencial de alimentação;  $r_1$  e  $r_6$  são resistências fixas de  $50 \text{ k}\Omega$ ;  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$  e  $r_5$  são resistências variáveis de  $1$ ,  $20$ ,  $5$  e  $15 \text{ k}\Omega$ , respectivamente.

do por Sargent-Welch Scientific Co., adaptado e comercializado  
do por Instrumentos Científicos CG Ltda., São Paulo

## 2.2. Cálculo das Variações da Temperatura de Ebulição

As variações da temperatura de ebulição, que ocorreram durante as titulações, foram calculadas com base nos valores da sensibilidade do circuito da ponte de Wheatstone. A derivação da expressão da sensibilidade e a determinação das características dos termistores são feitas a seguir.

### 2.2.1. A Sensibilidade do Ebulioscópio

Observando-se o circuito mostrado na Figura 3 e fazendo, por conveniência,

$$R_1 = r_1 + r_2 + r_3 \quad (2-1)$$

e

$$R_2 = r_4 + r_5 + r_6 \quad (2-2)$$

a lei de Kirchhoff<sup>139</sup> permite escrever que

$$E = I_1 R_A + I_1 R_B \quad (2-3)$$

e

$$E = I_2 R_2 + I_2 R_1 \quad (2-4)$$

onde  $I_1$  e  $I_2$  são as correntes que fluem nos dois ramos da ponte. O potencial não balanceado da ponte  $e$ , pode ser representado por

$$e = (E - I_2 R_1) - (E - I_1 R_A) . \quad (2-5)$$

Rearranjando as equações (2-3) e (2-4) e substituindo-as em (2-5), encontra-se

$$e = E \left[ \frac{R_A}{R_A + R_B} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right] \quad (2-6)$$

A equação (2-6) foi obtida assumindo-se que o registrador possui impedância de entrada infinita, condição que é satisfeita, dentro dos limites experimentais.

Na determinação da sensibilidade  $S$ , interessamos as variações no potencial não balanceado  $e$ , causadas por alterações da temperatura de ebulição  $dT$ , ou seja

$$S = \frac{d e}{d T} = \frac{d e}{d R} \frac{d R}{d T} . \quad (2-7)$$

Considerando-se uma titulação ebulliométrica que é realizada no ebuliômetro A, pode-se obter  $d e/d R$  derivando a equação (2-6) com respeito a  $R_A$ , mantendo-se  $R_B$  constante. Assim

$$\frac{d e_A}{d R_A} = \frac{E R_B}{(R_A + R_B)^2} . \quad (2-8)$$

Introduzindo a definição do coeficiente de temperatura da resistência do termistor  $\alpha$ , ou seja

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (2-9)$$

encontra-se a expressão da sensibilidade para o lado A

$$S_A = \frac{E R_A R_B \alpha_A}{(R_A + R_B)^2} \quad (2-10)$$

Dispondo-se de uma equação que expresse o comportamento dos termistores, é possível representar o coeficiente  $\alpha$  em termos de parâmetros destes sensores. Várias equações têm sido propostas<sup>68,75,77</sup> para descrever as características dos termistores. A expressão que parece fornecer resultados mais precisos<sup>82,83</sup> é a equação (1-1), que pode ser escrita como

$$R = A e^{\left(\frac{B}{T} + C \ln T\right)} \quad (2-11)$$

onde A, B e C são parâmetros do termistor. Adotando-se a equação (2-11), o coeficiente de temperatura da resistência do termistor A pode ser expresso por

$$\alpha_A = \frac{B_A - C_A T}{T^2} \quad (2-12)$$

Substituindo a equação (2-12) em (2-10) encontramos

$$S_A = \frac{E R_A R_B (B_A - C_A T)}{T^2 (R_A + R_B)^2} \quad (2-13)$$

Repetindo-se a derivação, focalizando o lado B, encontraremos

$$S_B = - \frac{E R_A R_B (B_B - C_B T)}{T^2 (R_A + R_B)^2} . \quad (2-14)$$

Comparando as equações (2-13) e (2-14), verifica-se que a mesma alteração nas temperaturas de ebulição dos dois lados do ebulioscôpio resulta em mudanças de sinais opostos nos valores medidos pelo registrador. A compensação dos efeitos causados pelas variações da pressão atmosférica baseia-se nesta oposição de sinais, juntamente com o uso de dois termistores bastante semelhantes.

A observação das equações (2-13) e (2-14) leva-nos à conclusão de que a sensibilidade pode ser aumentada in finitamente, simplesmente incrementando-se o valor de E. En tretanto, à medida que se aumenta o potencial de alimentação da ponte, incrementa-se a potência dissipada através do termistor, tornando maior a instabilidade da temperatura medida. Por outro lado, o fator limitante da precisão das medidas ebuliométricas geralmente está ligado às flutuações da temperatura de ebulição e não ao desempenho dos componentes elétricos. Por estas razões, julgou-se desnecessário usar-se um grande valor de E, empregando-se apenas uma ou duas pilhas de mercúrio de 1,4 volts.

### 2.2.2. Calibração dos Termistores

Para a determinação da sensibilidade do ebulioscôpio, segundo as equações (2-13) e (2-14), torna-se necessário conhecer os valores dos parâmetros dos termistores usados. Por esta razão e também com o objetivo de escolher um

par de sensores bastante semelhante, um lote composto de oito termistores foi calibrado, medindo-se as suas resistências em função da temperatura.

Para o propósito da calibração, os termistores foram colocados dentro de tubos de vidro, com 12 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. A ponta do termistor foi mergulhada em 1,3 g de mercúrio, para favorecer o contato térmico e os seus fios foram fixados com o auxílio de lã de vidro. Todos os tubos foram montados em uma rolha de cortiça, de cerca de 7 cm de diâmetro, e colocados em um banho de óleo termostaticado, imersos a uma profundidade de 5 cm. Usou-se um termorregulador fabricado por B. Braun, Melsungen (Alemanha Ocidental) modelo 851253. As temperaturas foram medidas com um termômetro de mercúrio, calibrado contra padrões<sup>140,141</sup>, e permitindo uma confiabilidade estimada em 0,03 K. As resistências dos termistores foram medidas com uma ponte de Wheatstone fabricada por Leeds and Northrup (E. U.A.) número de catálogo 4760, que permitia uma exatidão de 0,05 %. Às temperaturas lidas foram aplicadas as correções referentes à escala emergente<sup>141</sup>.

Os dados referentes à calibração dos termistores estão relacionados na Tabela 1. Estes dados foram ajustados à equação (2-11) com o auxílio de um programa multiparamétrico de ajuste de curvas<sup>142</sup>. Este programa, que é usado em outras partes deste trabalho, baseia-se no método de regressão não-linear e encontra os valores dos parâmetros que melhor satisfazem a função, através de procedimentos iterativos. Uma listagem deste programa encontra-se no Apêndice 1 e um cálculo

lo típico é mostrado no Apêndice 2. O desvio padrão médio do ajuste dos dados da Tabela 1 à equação (2-11) foi de 0,4%.

A Tabela 2 contém os valores dos parâmetros dos termistores, juntamente com as resistências  $R_{371.5}$ , e os coeficientes  $\alpha_{371.5}$ , à temperatura de ebulição da água (371.5 K). Observando-se a Tabela 2, verifica-se que os termistores 1 e 2 possuem resistência e coeficiente de temperatura bastante semelhantes e por esta razão foram escolhidos para serem usados no ebulioscôpio, compondo os braços A e B, respectivamente, da ponte de Wheatstone (Figura 3). Os demais termistores foram reservados para outros trabalhos no laboratório e para eventual reposição.

Conhecendo-se as características dos termistores, torna-se possível calcular a sensibilidade do ebulioscôpio. Assim, usando os valores da Tabela 2 nas equações (2-13) e (2-14), e considerando  $E = 1,395$  V, obtêm-se a sensibilidade para os lados A e B como

$$S_A = 11,79 \text{ mV K}^{-1} \quad (2-15)$$

e

$$S_B = 11,77 \text{ mV K}^{-1} . \quad (2-16)$$

Estes dois valores de sensibilidade são muito próximos, diferindo em apenas 0,2%. É interessante, contudo, avaliar a efetividade do ebulioscôpio na compensação dos efeitos causados por variações da pressão atmosférica. Se durante uma medida (que demora geralmente 5-10 min) houver uma va

TABELA 1

Dados da Calibração dos Termistores (Ter.)

Temp. K	Resistência/k $\Omega$							
	Ter. 1	Ter. 2	Ter. 3	Ter. 4	Ter. 5	Ter. 6	Ter. 7	Ter. 8
308,27	700,7	702,1	684,8	680,2	684,6	721,2	716,8	681,1
313,35	549,6	550,6	537,9	534,1	537,6	569,7	563,9	534,5
318,26	438,8	439,6	429,7	425,6	429,5	456,3	451,0	425,9
323,63	346,7	347,2	340,5	336,2	340,0	360,9	356,2	335,4
328,58	279,5	280,2	274,9	270,9	274,5	292,1	287,6	270,2
333,44	227,6	228,1	224,1	220,4	223,6	238,7	234,5	219,8
338,56	183,9	184,5	181,5	178,1	181,0	193,6	189,9	177,5
343,53	150,6	151,1	149,0	145,9	148,4	159,2	155,8	145,3
348,58	123,5	124,0	122,4	119,6	121,8	131,0	127,9	119,1
353,52	101,7	102,1	100,9	98,37	100,4	108,1	105,4	97,84

TABELA 2

## Parâmetros dos Termistores

Nº do Termistor	$\frac{A}{\Omega}$	$\frac{B}{K}$	-C	$\frac{R_{371,5}}{k\Omega}$	$\frac{\alpha_{371,5}}{\% K^{-1}}$
1	5,697	4482	0,4910	54,12	3,380
2	6,252	4470	0,5003	54,43	3,374
3	5,642	4440	0,4700	54,21	3,344
4	6,025	4473	0,5010	52,66	3,376
5	5,672	4456	0,4797	53,72	3,358
6	6,669	4412	0,4734	58,24	3,324
7	2,372	4488	0,3376	56,77	3,343
8	5,506	4500	0,5000	52,06	3,395

riação da pressão atmosférica de, por exemplo, 133 Pa, isto acarretará uma alteração<sup>16</sup> na temperatura de ebulição de ambos os ebulliômetros de 0,037 K. Como as sensitividades dos dois lados não são idênticas, a linha base deverá acusar uma modificação correspondente a  $6,3 \times 10^{-5}$  K – o que pode ser desprezado, por estar praticamente dentro do erro das medidas.

### 2.3. Condições Experimentais

A precisão das medidas ebuliométricas depende muito das condições de funcionamento do ebulioscópio. Por esta razão, dedicou-se cuidado especial ao ajuste e determinação das variáveis experimentais que afetam a precisão dos resultados. Os fatores de maior importância foram o volume de carga dos ebulliômetros, o solvente retido e a intensidade de aquecimento.

O funcionamento adequado da bomba de Cottrell requer a existência de uma coluna de líquido no tubo do funil invertido (Figura 2, item 9), para que as bolhas do vapor possam carregar consigo o líquido e entorná-lo na superfície do sensor de temperatura. Se a quantidade de solução dentro do ebulliômetro é pequena, a bomba de Cottrell não funciona e o sensor acusa, neste caso, a temperatura de condensação do solvente. Por outro lado, se o volume de carga é muito grande, a bomba funciona muito intensamente e o líquido em fervura não tem tempo para perder superaquecimento e entrar em equilíbrio térmico. A escolha do volume mais adequado foi feita colocan-

do-se no ebulliômetro um excesso ( $310\text{cm}^3$ ) de solução  $0,1\text{ M}^*$  de cloreto de sódio; após atingido o equilíbrio, porções da solução em fervura eram retiradas, registrando-se simultaneamente a temperatura de ebulição. Verificou-se que, para ambos ebulliômetros, obtinha-se melhor precisão dentro de uma faixa de volume igual a  $280 \pm 15\text{ cm}^3$ .

Uma parte do solvente colocado inicialmente no ebulliômetro deixa a fase líquida, por ocasião da fervura e permanece na parte superior do ebulliômetro, tanto na fase de vapor como condensado nas paredes do ebulliômetro. Esta quantidade de solvente que se perde é denominada de "solvente retido" e precisa ser considerada nos cálculos da molalidade da solução em ebulição. A determinação do solvente retido foi feita colocando-se inicialmente no ebulliômetro uma solução padronizada de cloreto de sódio; após o estabelecimento do equilíbrio, foram retiradas amostras da solução em ebulição, com o auxílio de uma seringa. As amostras foram pesadas e analisadas por meio de titulação potenciométrica<sup>128,130</sup>. O solvente retido  $\Delta\omega$ , foi calculado usando-se a equação<sup>143</sup>

$$\Delta\omega = \omega - \frac{\omega\ m_i}{m} \quad (2-17)$$

onde  $\omega$  é a massa de solvente colocada no ebulliômetro,  $m_i$  e  $m$  são as molalidades da solução colocada inicialmente e da solução em ebulição, respectivamente. Obteve-se, para os dois ebulliômetros,  $\Delta\omega = 3,3\text{ g}$ , o que corresponde a apenas 1% da quantidade total de solvente.

A influência da intensidade de aquecimento na precisão

(\*) Faz-se neste trabalho, por conveniência,  $M = \text{mol dm}^3$ .

das medidas foi investigada, observando-se as flutuações da linha-base com diferentes ajustes do autotransformador variável. Verificou-se que as melhores precisões eram obtidas ajustando-se os autotransformadores de ambos os lados na faixa de 35-45 volts. Aparentemente, uma intensidade de aquecimento maior que esta promovia o superaquecimento, ao passo que um ajuste menor era insuficiente para produzir uma ebulição constante.

Após o acerto das condições experimentais, o desempenho do ebulioscópio foi avaliado, observando-se a reprodutibilidade das leituras obtidas através do registrador. Concluiu-se que as variações da temperatura de ebulição poderiam ser medidas com uma precisão estimada em  $6 \times 10^{-5}$  K.

#### 2.4. Procedimento para a Realização das Titulações

Antes da montagem do ebulioscópio, os ebuliômetros eram cuidadosamente lavados e secados. A limpeza dos ebuliômetros consistia em primeiramente deixá-los imersos, por algumas horas, em uma solução alcalina de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  0,03 M + NaOH 2M). Em seguida, realizava-se a lavagem com água, solução de cloridrato de hidroxilamina (0,1 M) e água destilada; após estas operações, os ebuliômetros eram colocados na estufa a 383 K. Depois de estarem limpos e secos, os dois ebuliômetros eram carregados com a solução a ser titulada, usando-se uma bureta especial (capacidade de  $300 \text{ cm}^3$ ), previamente calibrada. Procedia-se, então, à montagem do ebulioscópio, conforme está mostrado na Figura 1.

O ebulioscôpio demora 3-4 horas, após iniciado o aquecimento, para entrar em equilíbrio térmico. Frequentemente, no entanto, a montagem era feita à tarde e a titulação realizada na manhã seguinte. Os titulantes eram adicionados através do condensador. Os titulantes sólidos eram introduzidos na forma de pequenos grãos, com o auxílio de um funil; as soluções titulantes eram adicionadas usando-se uma bureta com a ponta alongada. As alterações da temperatura de ebulição, devido à adição do titulante, eram seguidas por meio do sinal do registrador.

Todas as computações relatadas neste trabalho foram realizadas, em linguagem "basic", usando-se um computador PDP-10 (fabricado por Digital Equipment Corp., Maynard, Mass, E. U.A.), do Centro de Computação da Universidade Estadual de Campinas.

### Capítulo 3

#### DETECÇÃO DO PONTO FINAL DE TITULAÇÕES

Titulações ebuliométricas envolvendo reações de tipos diferentes foram realizadas, com o propósito de conhecer as características do método. Reações bem simples foram escolhidas para melhor avaliar a potencialidade e as limitações da técnica na detecção de pontos finais de titulações. Foram estudadas as seguintes reações: precipitação (cloreto de sódio com nitrato de prata), formação de complexo (fluoreto de sódio com cloreto de alumínio) e neutralização (ácido sulfúrico com hidróxido de sódio).

##### 3.1. Reagentes e Soluções

As titulações de precipitação foram realizadas carregando-se inicialmente o ebuliômetro com uma solução 0,1000 M de cloreto de sódio e titulando-se com nitrato de prata sólido. A solução de cloreto de sódio foi preparada secando-se e pesando diretamente o sal, o qual era reagente PA-ACS, fabricado por Carlo Erba (Itália). O nitrato de prata usado era do

tipo reagente, fabricado por Fisher Scientific Company (E.U. A.).

Para as titulações com formação de complexo usou-se fluoreto de sódio, seco, RPE-ACS fabricado por Carlo Erba. O fluoreto de sódio foi pesado e colocado no ebulliômetro, acrescentando-se em seguida o volume adequado ( $280,0\text{cm}^3$ ) de água destilada. Empregou-se como titulante cloreto de alumínio hexahidratado, reagente RPE, fabricado por Carlo Erba, tendo sido confirmado gravimetricamente<sup>144</sup> o seu grau de hidratação.

Uma solução de ácido sulfúrico  $0,09689\text{ M}$ , padronizada<sup>145</sup> com carbonato de sódio, era colocada nos ebulliômetros, por ocasião das titulações de neutralização. Usou-se como titulante uma solução de hidróxido de sódio  $6,865\text{ M}$ , padronizada<sup>145</sup> com hidrogenoftalato de potássio. As adições de base foram feitas com uma bureta de  $10\text{cm}^3$ , com graduações a cada  $0,05\text{cm}^3$ , e possuindo um tubo capilar de polietileno fixado na ponta. As titulações de neutralização foram realizadas usando-se um ebulliômetro<sup>20</sup> menor, com capacidade de cerca de  $25\text{cm}^3$ .

### 3.2. Resultados

Um registro típico de uma titulação ebuliométrica é mostrado no Apêndice 3. Os dados assim registrados eram tabelados e a curva da titulação então desenhada. Curvas típicas das titulações realizadas são mostradas nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente para a precipitação, formação de complexo e

neutralização. A determinação do ponto final da titulação foi feita extrapolando-se os segmentos de reta obtidos antes e após o ponto final, conforme indica-se nas Figuras 4, 5 e 6. Cada tipo de titulação foi repetido 4-5 vezes, obtendo-se uma reprodutibilidade da ordem de 2% na detecção do ponto final. Os resultados médios obtidos são mostrados na Tabela 3, abaixo.

TABELA 3

## Resultados das Titulações Ebulliométricas

Tipo de Titulação	Moles de Titulado x 10 <sup>3</sup>		Erro %
	Colocado	Encontrado	
Precipitação	28,00	27,69	1,1
Complexação	31,13	31,75	-2,0
Neutralização	2,364	2,324	1,7

3.3. Curvas Teóricas

Para a compreensão dos resultados experimentais e também para o conhecimento das características do método, é importante procurar saber que tipo de curvas de titulação podem ser preditas, a partir de considerações teóricas.

O relacionamento geral entre a atividade do solvente e a temperatura de ebulição é fornecido pela equação (1-12). Considerando que as variações da temperatura de ebulição são

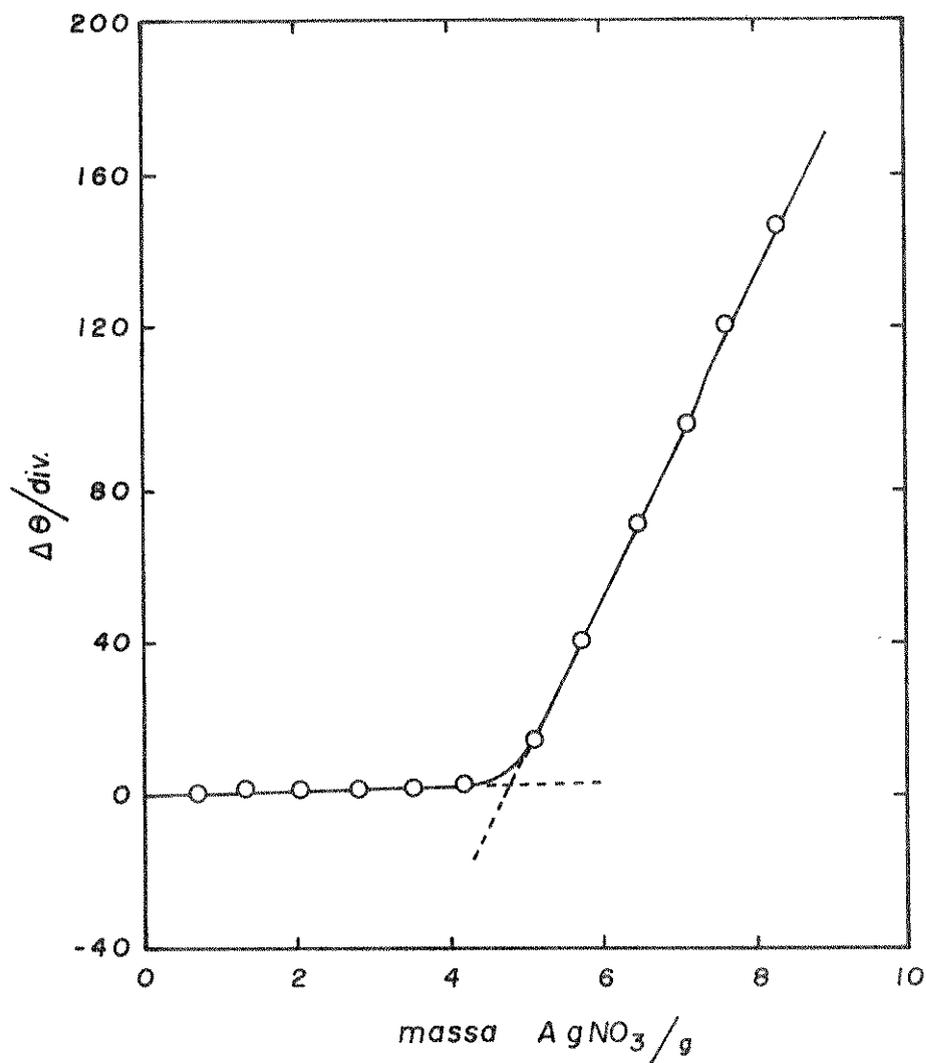


FIGURA 4. Curva da titulação ebuliométrica de 280,0cm<sup>3</sup> de uma solução 0,1000 M de cloreto de sódio com nitrato de prata, sólido.

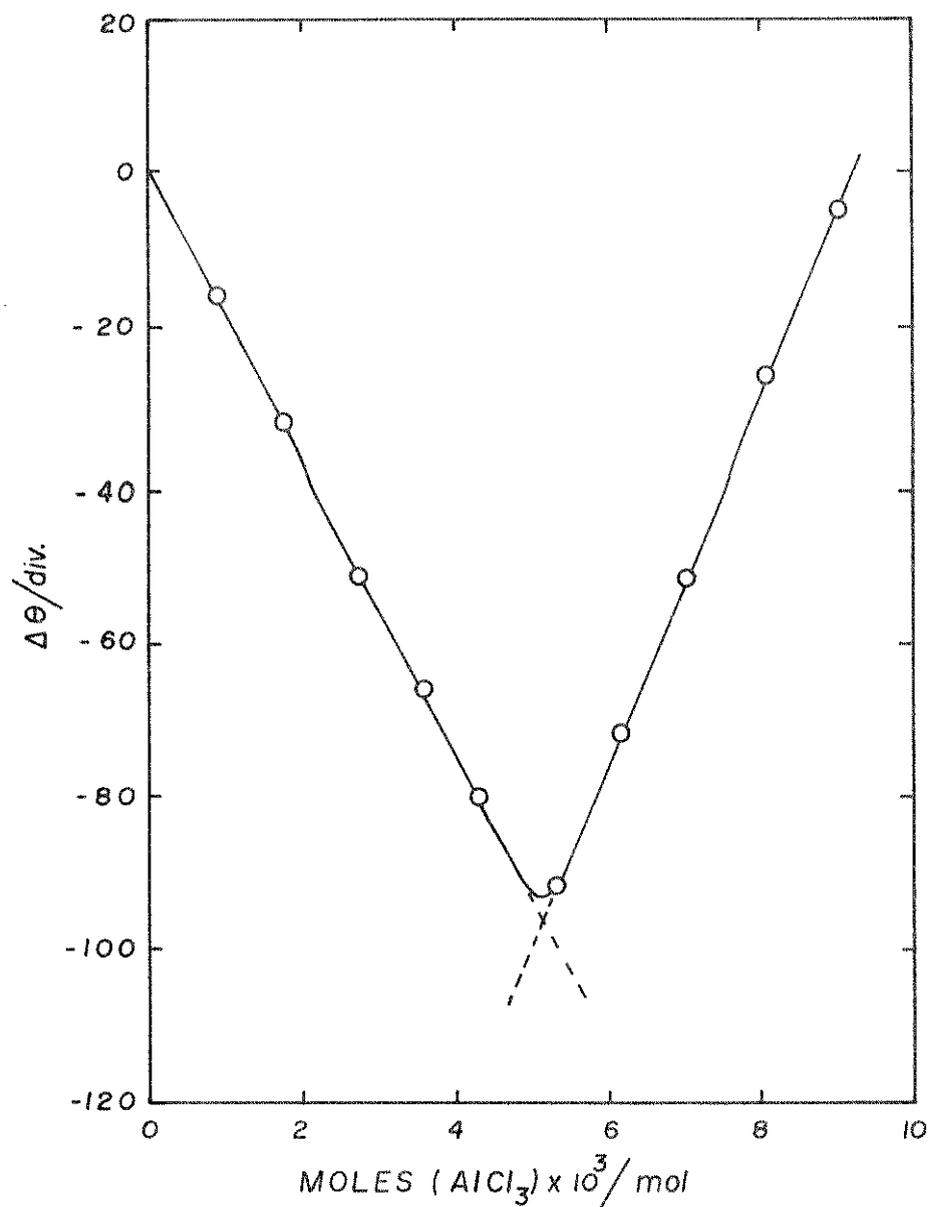


FIGURA 5. Curva da titulação ebuliométrica de 1,3072 g de fluoreto de sódio com cloreto de alumínio hexahidratado, sólido.

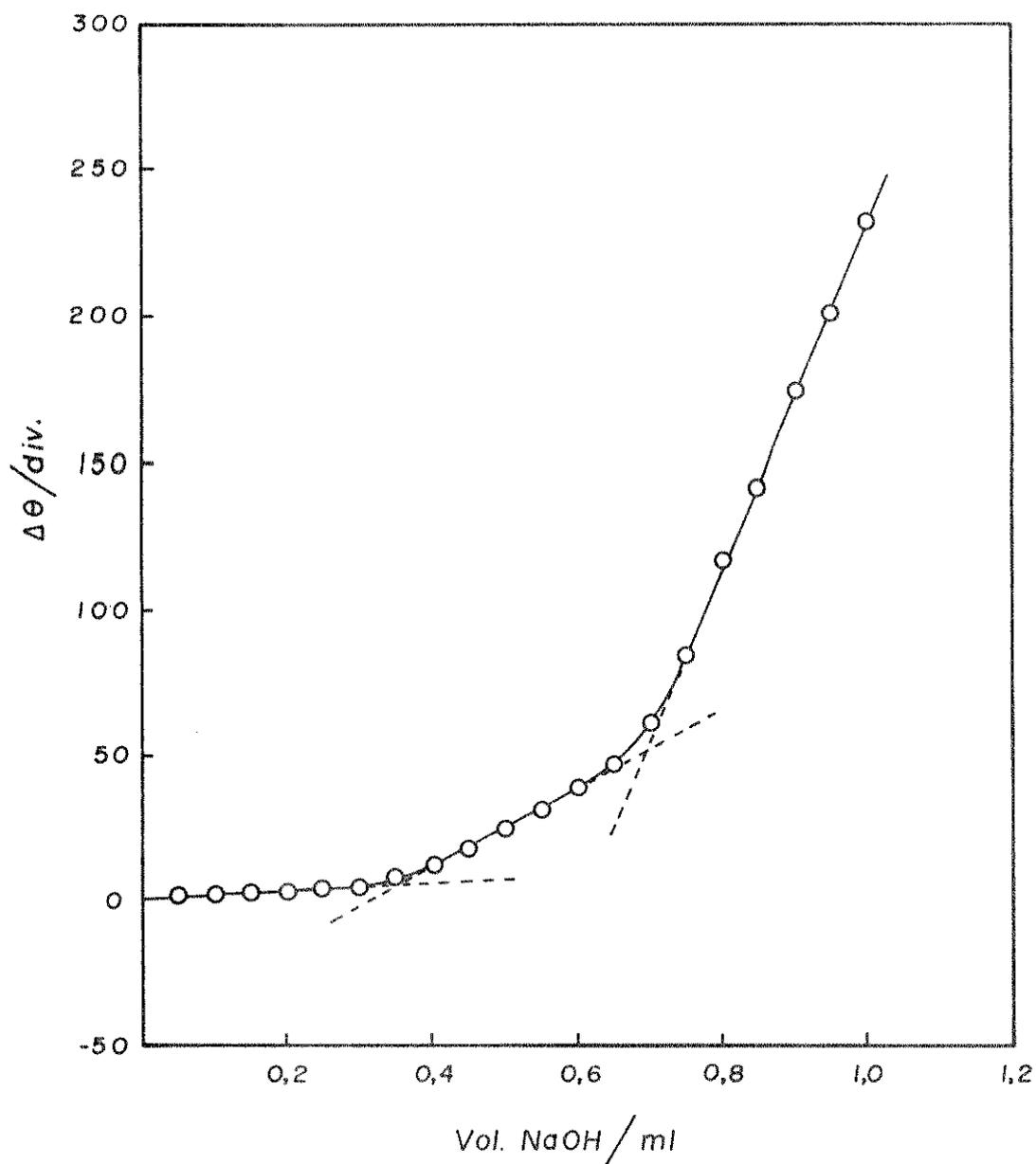


FIGURA 6. Curva da titulação ebulliométrica de  $24,40\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico  $0,09689\text{ M}$ , usando-se como titulante uma solução de hidróxido de sódio  $6,865\text{ M}$ .

pequenas durante uma titulação, pode-se usar a equação simplificada (1-13), sem incorrer em erro significativo (veja seção 4.3.3). Assim, iniciando com a equação (1-13),

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o \theta}{RT_o^2} \quad (1-13)$$

e introduzindo a constante ebulliométrica ideal  $K_b$ , definida como

$$K_b = \frac{RT_o^2 M_1}{\Delta H_o} \quad (3-1)$$

onde  $M_1$  é a massa molar do solvente e os outros termos já foram definidos anteriormente. Substituindo-se a equação (3-1) em (1-13) temos

$$\ln a_1 = - \frac{M_1 \theta}{K_b} \quad (3-2)$$

diferenciando a equação (3-2) obtêm-se

$$d \ln a_1 = - \frac{M_1}{K_b} d \theta . \quad (3-3)$$

Ao relacionar a atividade do solvente com a molalidade das várias espécies em solução, é conveniente considerar cada tipo de titulação separadamente.

### 3.3.1. Titulações de Precipitação

Consideremos a titulação de uma solução do sal AB, de molalidade inicial  $m_i$ , com incrementos sólidos do sal CD,

formando o precipitado CB, ou seja



Admitamos que a reação de precipitação é completa e que o sistema não envolve outros equilíbrios. Durante a titulação, a solução em fervura conterá os íons  $A^+$ ,  $B^-$ ,  $C^+$  e  $D^-$ . Para esta solução, a equação de Gibbs-Duhem pode ser escrita como

$$\begin{aligned} n_{A^+} d \ln a_{A^+} + n_{B^-} d \ln a_{B^-} + n_{C^+} d \ln a_{C^+} + \\ + n_{D^-} d \ln a_{D^-} + n_1 d \ln a_1 = 0 \end{aligned} \quad (3-5)$$

onde  $n$  representa o número de moles das várias espécies. Substituindo a equação (3-3) em (3-5) temos

$$\begin{aligned} n_{A^+} d \ln a_{A^+} + n_{B^-} d \ln a_{B^-} + n_{C^+} d \ln a_{C^+} + \\ + n_{D^-} d \ln a_{D^-} - \frac{n_1 M_1}{K_b} d\theta = 0 . \end{aligned} \quad (3-6)$$

Dividindo a equação (3-6) por  $n_1 M_1$  e introduzindo a definição de molalidade  $m$ , obtêm-se

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{K_b} = m_{A^+} d \ln a_{A^+} + m_{B^-} d \ln a_{B^-} + \\ + m_{C^+} d \ln a_{C^+} + m_{D^-} d \ln a_{D^-} . \end{aligned} \quad (3-7)$$

Representando a atividade pela definição

$$a = \gamma m \quad (3-8)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividade, é possível escrever a equação (3-7), após rearranjar os termos, como

$$\frac{d\theta}{K_b} = \frac{m_{A^+} d\gamma_{A^+}}{\gamma_{A^+}} + \frac{m_{B^-} d\gamma_{B^-}}{\gamma_{B^-}} + \frac{m_{C^+} d\gamma_{C^+}}{\gamma_{C^+}} + \frac{m_{D^-} d\gamma_{D^-}}{\gamma_{D^-}} + dm_{A^+} + dm_{B^-} + dm_{C^+} + dm_{D^-} . \quad (3-9)$$

A esta altura é conveniente avaliar a magnitude das variações dos coeficientes de atividade. Desde o início da titulação até o ponto de equivalência, ocorre a substituição quantitativa do íon  $B^-$  pelo íon  $D^-$ . Como estes íons possuem a mesma carga, a força iônica permanecerá constante e portanto não haverá variação nos coeficientes de atividade das espécies em solução. Após o ponto de equivalência, as adições do titulante causarão um aumento na força iônica da solução. A variação nos coeficientes de atividade, entretanto, será proporcionalmente pequena. Por exemplo, um aumento de 20% na força iônica de uma solução 0,100 m\* de cloreto de sódio, em ebulição, causa uma variação<sup>107</sup> de apenas 1,7% no coeficiente médio de atividade deste sal. Por outro lado, se a titulação for conduzida em presença de um eletrólito suporte, as variações nos coeficientes de atividade poderão, então, serem desprezadas. À luz destas considerações e para simplicidade, escreve-se a equação (3-9) como

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{A^+} + dm_{B^-} + dm_{C^+} + dm_{D^-} . \quad (3-10)$$

A molalidade do íon  $A^+$  permanece invariável durante toda a titulação, o que permite simplificar ainda mais a equação (3-10),

(\*) Faz-se, por conveniência,  $m = \text{mol kg}^{-1}$ .

ou seja

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{B^-} + dm_{C^+} + dm_{D^-} . \quad (3-11)$$

A natureza da curva de titulação pode ser deduzida mais facilmente considerando-se, em separado, as partes da curva anteriores e posteriores ao ponto de equivalência.

Do início da titulação até o ponto de equivalência, a molalidade do íon  $C^+$  será igual a zero, uma vez que ele se precipita quantitativamente. Por outro lado, o aumento na molalidade de  $D^-$  é quantitativamente igual à diminuição da molalidade de  $B^-$ . A substituição algébrica destes argumentos na equação (3-11) permite concluir-se que

$$d\theta = 0 . \quad (3-12)$$

Isto é, desde o início da titulação até o ponto de equivalência não deve haver variação na temperatura de ebulição da solução.

Após o ponto de equivalência, as variações que ocorrem na temperatura de ebulição são equivalentes às aquelas obtidas por simples adição do sal CD a uma solução de força iônica igual a  $m_i$ . A molalidade de  $B^-$ , nesta parte da titulação, permanece constante, portanto

$$dm_{B^-} = 0 . \quad (3-13)$$

O balanceamento de material estabelece que

$$m_{C^+} = m_{CD} \quad (3-14)$$

e

$$m_{D^-} = m_i + m_{CD} \quad (3-15)$$

onde  $m_{CD}$  é a molalidade analítica do titulante. Diferenciando as equações (3-14) e (3-15) e substituindo-as juntamente com a equação (3-13), em (3-11) obtém-se a inclinação da curva de titulação, após o ponto de equivalência, ou seja

$$\frac{d\theta}{dm_{CD}} = 2 K_b . \quad (3-16)$$

Comparando-se as equações (3-12) e (3-16) conclui-se que a curva da titulação, teoricamente, constitui-se de dois segmentos de retas, cuja interseção dar-se-á no ponto de equivalência.

Repetindo-se a derivação acima para outras reações de precipitação, verifica-se que as inclinações dos segmentos de reta da curva de titulação variam com o tipo de precipitado e também com a ordem de adição dos reagentes. A Figura 7 mostra algumas curvas teóricas de titulações de precipitação, em solução aquosa ( $K_b = 0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$ ).

### 3.3.2. Titulações com Formação de Complexos

Consideremos a titulação de uma solução do sal MA com porções sólidas do sal BL, com a formação do complexo ML, ou seja

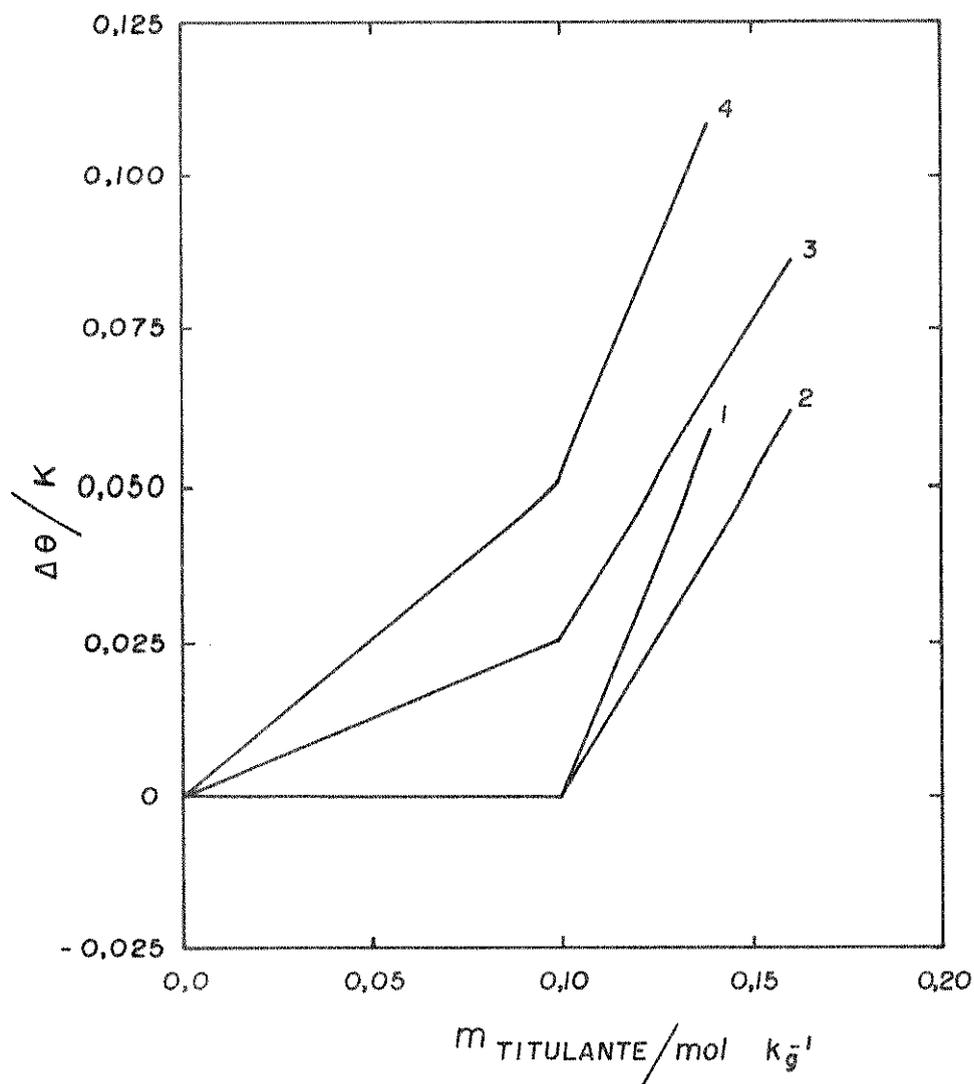


FIGURA 7. Curvas teóricas de titulações ebuliométricas. (1) Titulação de uma solução 0,2 m de CD com  $A_2B$ , formando o precipitado  $C_2B$ ; (2) Titulação de uma solução 0,1 m de AB com CD, formando o precipitado AD; (3) Titulação de uma solução 0,05 m de  $A_2B$  com CD, formando o precipitado  $C_2B$ ; (4) Titulação de uma solução 0,1 m de  $A_2B$  com  $CD_2$ , formando o precipitado CB.



Admitamos que a reação de formação do complexo é completa e que não há outros equilíbrios em solução. Seguindo-se o mesmo procedimento apresentado na seção 3.3.1 e supondo-se também que os coeficientes de atividade não variam durante a titulação, obtém-se

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{M^+} + dm_{A^-} + dm_{B^+} + dm_{L^-} + dm_{ML} . \quad (3-18)$$

A molalidade de  $A^-$  permanece constante e, portanto, a equação (3-18) pode ser escrita

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{M^+} + dm_{B^+} + dm_{L^-} + dm_{ML} . \quad (3-19)$$

Do início até o ponto de equivalência, todo o ligante L adicionado reage formando o complexo ML, portanto  $dm_{L^-} = 0$ . Também, os acréscimos na molalidade do complexo se fazem à custa da diminuição da molalidade do metal ( $dm_{ML} = -dm_{M^+}$ ). Ainda, a molalidade de  $B^+$  é igual à do titulante BL. Com estas considerações, decorrentes do balanceamento de massa, é possível concluir-se que a inclinação da curva de titulação, até o ponto de equivalência, será

$$\frac{d\theta}{dm_{BL}} = K_b . \quad (3-20)$$

Após o ponto de equivalência, não haverá alteração nas molalidades do complexo e do metal, e a equação (3-19)

pode ser escrita como

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{B^+} + dm_{L^-} = 2 dm_{BL} \quad (3-21)$$

donde

$$\frac{d\theta}{dm_{BL}} = 2 K_b . \quad (3-22)$$

Isto é, a curva da titulação mostrará dois segmentos de reta, com inclinações iguais a  $K_b$  e a  $2 K_b$ , antes e após o ponto de equivalência, respectivamente.

As curvas das titulações ebuliométricas que envolvem reações de formação de complexos possuem inclinações diferentes, dependendo da estequiometria da reação e também da ordem de adição dos reagentes. A Figura 8 ilustra este fato, mostrando várias curvas teóricas, para titulações em solução aquosa.

### 3.3.3. Titulações de Neutralização.

A titulação de um ácido forte HA com uma base forte MOH, em meio aquoso, não deve causar variação na temperatura de ebulição, até o ponto de equivalência, pois a reação



não altera o número total de espécies em solução, uma vez que, por cada mol de MOH adicionado à solução, ganha-se um mol de  $M^+$  e perde-se um mol de  $H^+$ . Após o ponto de equivalência, no

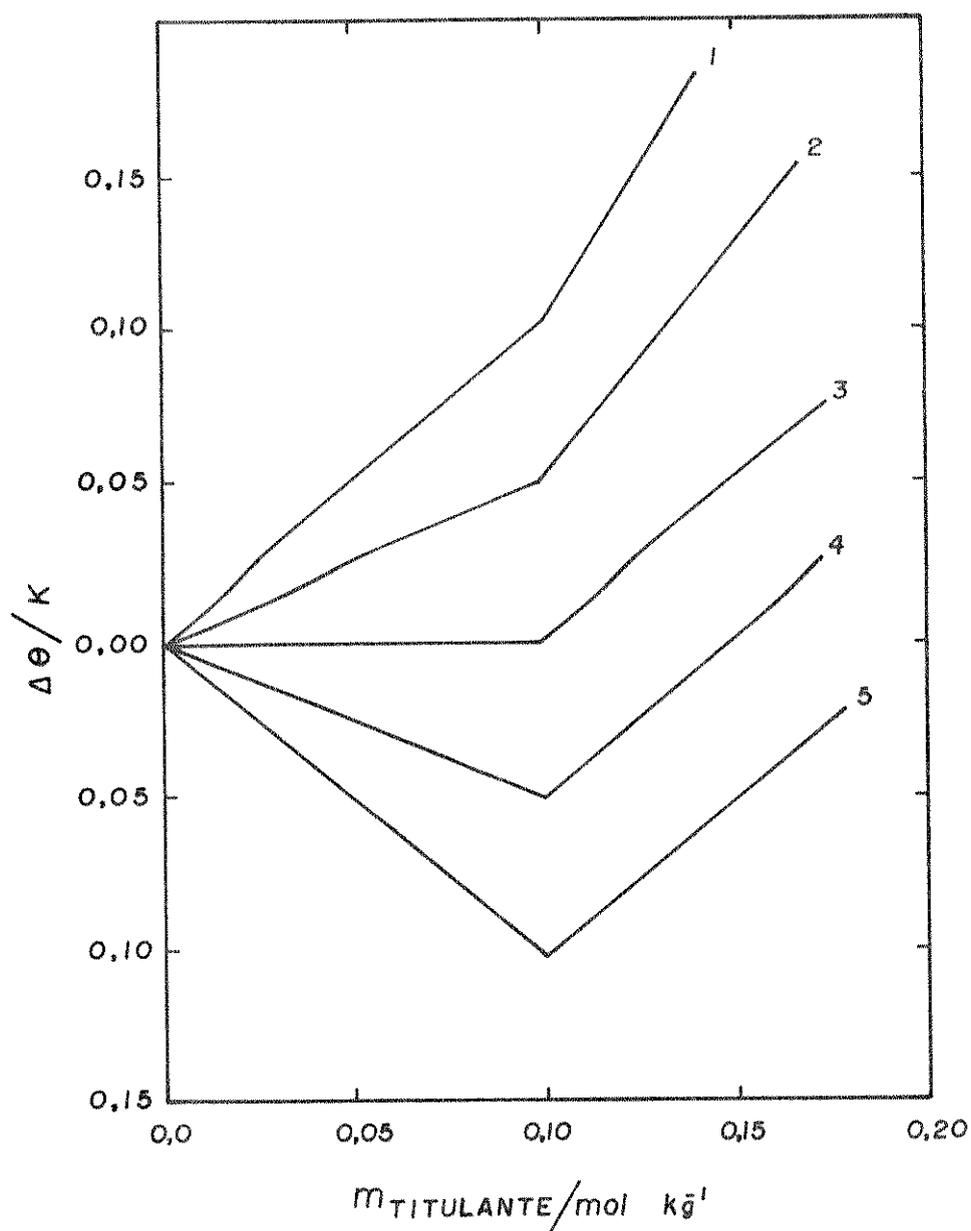


FIGURA 8. Curvas teóricas de titulações ebuliométricas. (1) Titulação de uma solução 0,2 m de BL com o sal  $MA_3$ , formando o complexo  $ML_2^+$ ; (2) Titulação de uma solução 0,2 m de BL com o sal  $MA_2$ , formando o complexo  $ML_2$ ; (3) Titulação de uma solução 0,2 m de BL com o sal MA, formando o complexo  $ML_2^-$ ; (4) Titulação de uma solução 0,3 m de BL com o sal MA, formando o complexo  $ML_3^{2-}$ ; (5) Titulação de uma solução 0,4 m de BL com o sal MA, formando o complexo  $ML_4^{3-}$ .

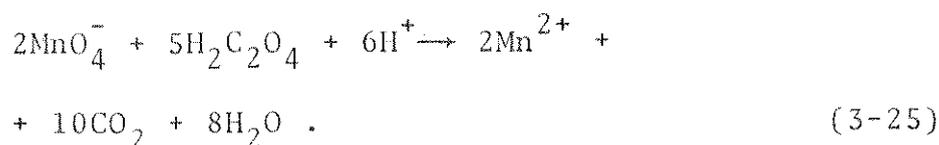
entanto, a adição de base provocará um aumento na temperatura de ebulição, resultando em, aproximadamente, um segmento de reta com inclinação igual a  $2 K_b$ . A interseção deste segmento de reta com o ponto onde  $\Delta\theta = 0$  assinalará o ponto de equivalência.

#### 3.3.4. Titulações de Oxidação-Redução

A reação de oxidação-redução representada por



ocorre sem alterar o número total de espécies químicas em solução e, portanto, não pode ser utilizada nas titulações ebulliométricas. Há, entretanto, reações de oxidação-redução que causam mudanças no número total de partículas em solução e, em princípio, podem ser usadas. Consideremos, por exemplo, a titulação ebulliométrica de uma solução ácida de oxalato, usando-se permanganato de potássio como titulante, segundo a equação



Admitindo-se que todo gás carbônico que se forma é eliminado da solução em fervura, pode-se estimar as inclinações da curva de titulação do seguinte modo: do início até o ponto de equivalência, por mol de titulante adicionado, teremos o acréscimo de 2 moles de espécies ( $1 K^+$  e  $1 \text{Mn}^{2+}$ ) e o decréscimo

de 5,5 moles ( $3 \text{ H}^+$  e  $2,5 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), resultando um saldo de -3,5 moles de espécies. Assim, até o ponto de equivalência, ocorrerá um abaixamento na temperatura de ebulição e a curva da titulação deverá apresentar uma inclinação aproximadamente igual a  $-3,5 K_b$ . Após o ponto de equivalência, por mol de titulante, teremos simplesmente o acréscimo de 2 moles de espécies ( $1 \text{ K}^+$  e  $1 \text{ MnO}_4^-$ ) e a curva apresentará uma inclinação de cerca de  $2 K_b$ . A interseção destes dois segmentos de reta deve indicar o ponto de equivalência da titulação. Vale a pena ressaltar, finalmente, que esta maneira mais simples de encontrar as inclinações da curva pode ser usada para todos os outros tipos de titulações.

### 3.4. Discussão

As curvas experimentais mostradas nas Figuras 4, 5 e 6 apresentam-se surpreendentemente bem definidas, indicando o ponto final da titulação de maneira clara. Estas curvas de titulação, de modo geral, possuem o comportamento previsto pela teoria.

A curva da titulação de cloreto de sódio com nitrato de prata (Figura 4) apresentou um discreto aumento na temperatura de ebulição até o ponto final. Esta elevação da temperatura, provavelmente, pode ser atribuída à presença dos íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  provenientes da solubilidade do cloreto de prata na solução. Contudo, este aumento de temperatura é muito pequeno para permitir uma conclusão definitiva.

A curva da titulação de fluoreto de sódio com cloreto de

alumínio (Figura 5) apresentou um ponto final bastante nítido, indicando uma estequiometria correspondente a seis moles de fluoreto para cada mol de alumínio. Assim, a reação da titulação deverá ser



Outrossim, a região da curva de titulação próxima ao ponto final não se apresentou encurvada, o que indica uma reação aparentemente quantitativa. Os dois segmentos de reta da curva de titulação possuem características concordantes com as previsões teóricas, segundo as quais a temperatura de ebulição deve diminuir até o ponto de equivalência e aumentar em seguida.

A titulação do ácido sulfúrico com hidróxido de sódio (Figura 6) apresentou dois pontos finais, indicando um pequeno aumento na temperatura de ebulição até o primeiro ponto e uma inclinação mais pronunciada até o segundo ponto final. Para a explicação deste comportamento deve-se considerar que a segunda dissociação do ácido sulfúrico<sup>146</sup>  $K_2^0$  é relativamente pequena à temperatura de ebulição ( $K_2^0 = 1,47 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  a 371,5 K). Do início da titulação até o primeiro ponto final, o consumo dos íons  $\text{H}^+$  provoca o deslocamento para a direita do equilíbrio



resultando em um pequeno aumento no número total de espécies

em solução. Após o primeiro ponto final e até atingir-se o segundo, a titulação de  $H^+$  acarreta a dissociação da espécie  $HSO_4^-$ , com produção de um mol de  $SO_4^{2-}$  para cada mol de titulante adicionado, o que resulta em substancial aumento na temperatura de ebulição. A partir do segundo ponto final faz-se um acréscimo de dois moles de espécies ( $Na^+$  e  $OH^-$ ) por mol de titulante, o que produz uma elevação da temperatura ainda maior que a anterior.

Reações de oxidação-redução foram também experimentadas, não se obtendo, entretanto, resultados satisfatórios. Foram realizadas tentativas de titulações ebuliométricas de oxalato de sódio com permanganato de potássio e de dicromato de potássio com clóreto de estanho(II), ambos em meio ácido. Os dados obtidos mostraram-se duvidosos e inconsistentes, não permitindo a localização do ponto final da titulação. Aparentemente, as condições experimentais eram por demais vigorosas e comprometiam a estabilidade das espécies envolvidas nas reações.

O erro médio cometido na determinação do número de moles da solução titulada foi de 1,6%. Embora este nível de precisão possa ser considerado razoável, certamente não compete com os métodos titulométricos convencionais, capazes de fornecer uma reprodutibilidade muito melhor. O erro encontrado na localização do ponto final da titulação deve estar predominantemente associado com as flutuações inerentes à temperatura de ebulição.

Por razões de conveniência e facilidade, as curvas das titulações (Figuras 4, 5 e 6) apresentam as variações da tem

peratura de ebulição em termos de divisões, lidas diretamente do papel do registrador. Por razão análoga, os incrementos de titulante são indicados em termos de massa, volume ou moles. Este procedimento, no entanto, ressalta uma importante característica das titulações ebulliométricas: a detecção do ponto final não depende do conhecimento da sensibilidade do ebulioscópio (dispensando, portanto, a calibração do sensor de temperatura) nem de determinação do solvente retido.

As curvas teóricas e as considerações apresentadas na seção 3.3 são úteis no estudo da viabilidade de uma determinada titulação. Entretanto, as curvas de titulação obtidas experimentalmente poderão ser diferentes das teóricas, em virtude das simplificações feitas na derivação ou ainda por razões experimentais. Os coeficientes de atividade, por exemplo, foram considerados constantes, mas poderão exercer influência significativa, especialmente no caso de íons com cargas mais elevadas. Também, a existência de outros equilíbrios que envolvam associação, dissociação, formação de pares iônicos ou complexos poderão modificar apreciavelmente o perfil da curva da titulação. Quanto aos fatores experimentais, deve-se mencionar que alterações da pressão atmosférica, que não sejam apropriadamente compensadas, poderão causar desvios sistemáticos na inclinação das curvas de titulação.

Os requisitos básicos para que uma titulação ebulliométrica seja bem sucedida podem ser resumidos nos seguintes: (1) a reação deve resultar em modificação no número total das espécies químicas em solução; (2) todos os solutos devem ser

não-voláteis à temperatura de ebulição do solvente. Em termos práticos, para que esta condição seja satisfeita é preciso que os solutos possuam ponto de ebulição pelo menos 100 K superior ao ponto de ebulição do solvente; (3) os reagentes e os produtos devem ser estáveis à temperatura de ebulição.

A avaliação da potencialidade analítica das titulações ebulliométricas leva-nos à conclusão de que o método não compete favoravelmente com as técnicas convencionais, no que diz respeito à precisão, simplicidade e rapidez. No entanto, as condições experimentais são eminentemente peculiares e por esta razão as titulações ebulliométricas poderão encontrar utilidade em determinações analíticas, que por motivos de solubilidade ou cinéticos, não permitam o uso de outros métodos. Por outro lado, como foi evidenciado na titulação do ácido sulfúrico (Figura 6), as titulações ebulliométricas podem fornecer informações valiosas no estudo de equilíbrios, à temperatura de fervura. Por esta razão, dirigiu-se o presente trabalho no sentido da aplicação das titulações ebulliométricas na determinação de constantes de equilíbrio — assunto que é abordado nos próximos capítulos.

Capítulo 4

## DETERMINAÇÃO DE PRODUTOS DE SOLUBILIDADE

Informações de natureza quantitativa sobre os equilíbrios de precipitação podem ser obtidas através do conhecimento das constantes dos produtos de solubilidade. A determinação destas constantes reveste-se, pois, de grande importância em química analítica.

As titulações ebuliométricas que envolvem reações de precipitação refletem a magnitude do equilíbrio iônico heterogêneo e poderão, em princípio, ser usadas para a obtenção de produtos de solubilidade. Apesar da existência de outros métodos<sup>147</sup> para a determinação de produtos de solubilidade, o procedimento ebuliométrico apresenta-se atraente, porque permite a obtenção de resultados em uma faixa de temperatura e pela possibilidade de se investigar o efeito simultâneo de outros equilíbrios, como, por exemplo, a formação de complexos, que modificam o número total de espécies em solução.

Descreve-se a seguir a determinação de produtos de solu

bilidade através das informações obtidas das titulações ebuliométricas. Procedimentos apropriados foram desenvolvidos e, para avaliar a potencialidade do método, foram determinados os produtos de solubilidade dos seguintes compostos: fluoreto de bário, sulfato de estrôncio e cloreto de tálio (I). Estes eletrólitos foram escolhidos porque representam diferentes tipos de precipitados, têm solubilidades desiguais e não possuem, significativamente, outros equilíbrios além da precipitação.

#### 4.1. Reagentes e Procedimento

As titulações com formação de fluoreto de bário foram realizadas colocando-se inicialmente no ebuliômetro quantidades pesadas de fluoreto de sódio, seco, reagente RPE-ACS fabricado por Carlo Erba, seguindo-se a adição de 283,0 cm<sup>3</sup> de água destilada. Usou-se como titulante cloreto de bário hidratado, sólido, reagente PA fabricado por E. Merck (Alemanha).

As determinações do produto de solubilidade do sulfato de estrôncio foram feitas carregando-se inicialmente o ebuliômetro com cloreto de estrôncio hexahidratado, reagente RPE Carlo Erba, mais cloreto de sódio, seco, reagente PA-ACS Carlo Erba, como eletrólito suporte, além do volume apropriado de água destilada. Após estabelecido o equilíbrio, eram adicionadas porções de sulfato de sódio anidro, reagente DAB 7 (R 337), fabricado por Riedel-de Haën Ag (Alemanha), seco e conservado em dessecador a vácuo.

Nas titulações com precipitação de cloreto de tálio (I), os ebulliômetros foram carregados no início com cloreto de sódio, reagente PA-ACS Carlo Erba, mais água destilada. Durante a titulação adicionou-se porções de nitrato de tálio (I), reagente PA, E. Merck. Realizou-se também a determinação direta da solubilidade do cloreto de tálio (I), colocando-se inicialmente apenas água destilada nos ebulliômetros e adicionando-se, após o equilíbrio, cloreto de tálio (I), reagente RPE, Carlo Erba.

As experiências foram realizadas seguindo-se o procedimento geral descrito na seção 2.4. O teor de água de cristalização dos compostos hidratados foi confirmado gravimetricamente<sup>144</sup>.

#### 4.2. Teoria

Faz-se necessário derivar equações apropriadas, que permitam o cálculo dos produtos de solubilidade, a partir das informações obtidas nas titulações ebulliométricas. Considerando que os argumentos teóricos são melhor compreendidos quando se trata de casos específicos e levando-se em consideração, ainda, que as expressões dos produtos de solubilidade variam com a natureza do precipitado e com a ordem de adição dos reagentes, é conveniente tratar os diferentes tipos de precipitado separadamente.

##### 4.2.1. Titulação com Precipitação de Cloreto de Tálio (I)

Consideremos a titulação de uma solução de cloreo

to de sódio com nitrato de tálcio (I), segundo a equação



Relacionando o número de moles e a atividade de todas as espécies em solução, por meio da equação de Gibbs-Duhem, temos

$$\begin{aligned} n_{\text{Na}^+} d \ln a_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-} d \ln a_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Tl}^+} d \ln a_{\text{Tl}^+} + \\ + n_{\text{NO}_3^-} d \ln a_{\text{NO}_3^-} + n_1 d \ln a_1 = 0 . \end{aligned} \quad (4-2)$$

Substituindo-se a equação (3-3) em (4-2) e seguindo-se o mesmo procedimento descrito na seção 3.3.1, encontra-se

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{K_b} = \frac{m_{\text{Na}^+} d\gamma_{\text{Na}^+}}{\gamma_{\text{Na}^+}} + \frac{m_{\text{Cl}^-} d\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{Cl}^-}} + \frac{m_{\text{Tl}^+} d\gamma_{\text{Tl}^+}}{\gamma_{\text{Tl}^+}} + \\ + \frac{m_{\text{NO}_3^-} d\gamma_{\text{NO}_3^-}}{\gamma_{\text{NO}_3^-}} + dm_{\text{Na}^+} + dm_{\text{Cl}^-} + dm_{\text{Tl}^+} + dm_{\text{NO}_3^-} \end{aligned} \quad (4-3)$$

Desde o início da titulação até o ponto de equivalência, a precipitação de cloreto de tálcio (I) causa a substituição do íon  $\text{Cl}^-$  pelo  $\text{Tl}^+$  na solução. Considerando que estes íons possuem, ambos, carga unitária e que o cloreto de tálcio (I) é pouco solúvel, conclui-se que não deve haver variação apreciável nos coeficientes de atividade. A equação (4-3) pode, então, ser escrita

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{\text{Na}^+} + dm_{\text{Cl}^-} + dm_{\text{Tl}^+} + dm_{\text{NO}_3^-} . \quad (4-4)$$

A molalidade do íon  $\text{Na}^+$  permanece constante, portanto

$$dm_{\text{Na}^+} = 0 . \quad (4-5)$$

Também, a molalidade do íon  $\text{NO}_3^-$  é igual à molalidade analítica do titulante  $m_{\text{T1NO}_3}$ , ou seja

$$m_{\text{NO}_3^-} = m_{\text{T1NO}_3} \quad (4-6)$$

e

$$dm_{\text{NO}_3^-} = dm_{\text{T1NO}_3} . \quad (4-7)$$

Substituindo as equações (4-5) e (4-7) em (4-4) obtêm-se

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{\text{Cl}^-} + dm_{\text{T1}^+} + dm_{\text{T1NO}_3} . \quad (4-8)$$

A equação (4-8) é integrada, dentro dos limites da titulação,

$$\int_{\theta}^{\theta'} \frac{d\theta}{K_b} = \int_{m_{\text{NaCl}}^i}^{m_{\text{Cl}^-}} dm_{\text{Cl}^-} + \int_0^{m_{\text{T1}^+}} dm_{\text{T1}^+} + \int_0^{m_{\text{T1NO}_3}} dm_{\text{T1NO}_3} . \quad (4-9)$$

Após a integração obtêm-se

$$\frac{\Delta\theta}{K_b} = m_{\text{Cl}^-} - m_{\text{NaCl}}^i + m_{\text{T1}^+} + m_{\text{T1NO}_3} \quad (4-10)$$

onde  $\Delta\theta$  é a variação na temperatura de ebulição após o início da titulação e  $m_{\text{NaCl}}^i$  é a molalidade inicial do cloreto de sódio. O balanceamento de massa permite escrever

$$m_{TlNO_3} = m_{Tl^+} + \text{prec} \quad (4-11)$$

e

$$m_{NaCl} = m_{Cl^-} + \text{prec} \quad (4-12)$$

onde "prec" indica o número de moles de precipitado formado por quilograma de solvente. Subtraindo a equação (4-12) da (4-11) e somando o resultado com a equação (4-10) resulta

$$m_{Tl^+} = \frac{\Delta\theta}{2K_b} \quad (4-13)$$

Substituindo a equação (4-13) em (4-10) encontra-se

$$m_{Cl^-} = \frac{\Delta\theta}{2K_b} + m_{NaCl} - m_{TlNO_3} \quad (4-14)$$

Definindo o produto de solubilidade molar  $K'_{PS}$ , como

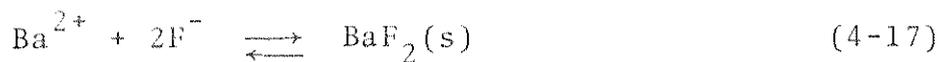
$$K'_{PS} = m_{Tl^+} m_{Cl^-} \quad (4-15)$$

encontra-se a expressão que se deseja, substituindo as equações (4-13) e (4-14) em (4-15), ou seja

$$K'_{PS} = \frac{\Delta\theta}{2K_b} \left[ \frac{\Delta\theta}{2K_b} + m_{NaCl} - m_{TlNO_3} \right] \quad (4-16)$$

#### 4.2.2. Titulação com Precipitação de Fluoreto de Bário

Considerando a titulação de uma solução de fluoreto de sódio com cloreto de bário,



e repetindo-se o procedimento apresentado na seção anterior, encontra-se a expressão

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{\text{Na}^+} + dm_{\text{F}^-} + dm_{\text{Ba}^{2+}} + dm_{\text{Cl}^-} \quad (4-18)$$

Lembrando-se que a molalidade do íon  $\text{Na}^+$  permanece inalterada ( $dm_{\text{Na}^+} = 0$ ) e que o balanceamento de massa estabelece que

$$m_{\text{Cl}^-} = 2 m_{\text{BaCl}_2} \quad (4-19)$$

donde

$$dm_{\text{Cl}^-} = 2 dm_{\text{BaCl}_2} \quad (4-20)$$

onde  $m_{\text{BaCl}_2}$  é a molalidade analítica do titulante. A equação (4-18) se transforma, então, em

$$\frac{d\theta}{K_b} = dm_{\text{F}^-} + dm_{\text{Ba}^{2+}} + 2 dm_{\text{BaCl}_2} \quad (4-21)$$

A integração da equação (4-21), nos limites da titulação, fornece

$$\frac{\Delta\theta}{K_b} = m_{\text{F}^-} - m_{\text{NaF}} + m_{\text{Ba}^{2+}} + 2 m_{\text{BaCl}_2} \quad (4-22)$$

onde  $m_{\text{NaF}}$  é a molalidade da solução inicialmente no ebulliômetro. O balanceamento de massa permite escrever que

$$m_{\text{NaF}} = m_{\text{F}^-} + 2 \text{ prec} \quad (4-23)$$

e

$$m_{\text{BaCl}_2} = m_{\text{Ba}^{2+}} + \text{prec} . \quad (4-24)$$

Multiplicando a equação (4-24) por dois, subtraindo-a de (4-23) e substituindo em (4-22), resulta

$$m_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{\Delta\theta}{3K_b} . \quad (4-25)$$

Substituindo-se a equação (4-25) em (4-22) obtêm-se

$$m_{\text{F}^-} = \frac{2\Delta\theta}{3K_b} + m_{\text{NaF}} - 2 m_{\text{BaCl}_2} . \quad (4-26)$$

Definindo o produto de solubilidade molal  $K'_{\text{PS}}$ , neste caso, como

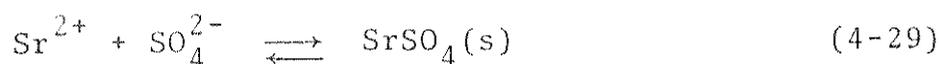
$$K'_{\text{PS}} = m_{\text{Ba}^{2+}} m_{\text{F}^-}^2 \quad (4-27)$$

e substituindo-se as equações (4-25) e (4-26) em (4-27) encontra-se

$$K'_{\text{PS}} = \frac{\Delta\theta}{3K_b} \left( \frac{2\Delta\theta}{3K_b} + m_{\text{NaF}} - 2 m_{\text{BaCl}_2} \right)^2 . \quad (4-28)$$

#### 4.2.3. Titulação com Precipitação de Sulfato de Estrôncio

Ao considerarmos a titulação de uma solução de cloreto de estrôncio com sulfato de sódio, de acordo com a equação



o único fato novo em relação à derivação feita nas seções anteriores é a alteração da força iônica da solução, durante a titulação, causada pela substituição do íon  $\text{Sr}^{2+}$  pelo íon  $\text{Na}^+$ . Para contornar esta dificuldade, colocou-se um eletrólito suporte (cloreto de sódio) na solução. A molalidade dos íons do eletrólito suporte não varia durante a titulação e, portanto, a presença destes íons não afeta os cálculos. Assim, repetindo-se o procedimento descrito na seção 4.2.1 e fazendo-se adequadamente os balanceamentos de massa, encontra-se a expressão do produto de solubilidade molal  $K'_{\text{PS}}$ , definido como

$$K'_{\text{PS}} = m_{\text{Sr}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4-30)$$

representada pela equação

$$K'_{\text{PS}} = \left( \frac{\Delta\theta}{2K_b} - \frac{1}{2} m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \right) \left( \frac{\Delta\theta}{2K_b} + m_{\text{SrCl}_2} - \frac{3}{2} m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \right) \quad (4-31)$$

onde  $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  é a molalidade analítica do titulante e  $m_{\text{SrCl}_2}$  é a molalidade do cloreto de estrôncio no início da titulação.

#### 4.3. Resultados e Discussão

Curvas típicas das titulações realizadas podem ser vis-

tas nas Figuras 9, 10 e 11. As titulações com formação de fluoreto de bário (Figura 9) apresentaram-se com pontos finais razoavelmente definidos e com o formato geral previsto pela teoria (comparar com a curva nº 1 da Figura 7). As titulações com precipitação de sulfato de bário (Figura 10), mostraram pontos finais mal definidos, apresentando, porém, o formato geral previsto (ver a curva nº 4 da Figura 7). As curvas da titulação de cloreto de sódio com nitrato de tálio (I) (Figura 11) apresentaram-se bem diferentes do que seria esperado (curva nº 2 da Figura 7) se o cloreto de tálio (I) fosse pouco solúvel. A grande inclinação inicial da curva de titulação deve-se, provavelmente, à solubilidade do cloreto de tálio (I), isto é, a concentração do titulante, nesta região da curva, não foi suficiente para a formação de precipitado. Quando começa a precipitação de cloreto de tálio (I), a inclinação da curva de titulação (Figura 11) torna-se menor, mas mesmo assim reflete a formação de um precipitado razoavelmente solúvel.

Os cálculos realizados para a determinação do produto de solubilidade, em uma experiência típica, estão mostrados no Apêndice 4. Em cada titulação foram feitas 4-6 adições do titulante, até o ponto de equivalência, calculando-se o  $K'_{PS}$  para cada adição e obtendo-se a média destes valores, que era tabelada em função da força iônica da solução titulada. Em cada titulação, o desvio padrão da média dos  $K'_{PS}$  situava-se entre 5-20%, obtendo-se menor precisão com as soluções mais diluídas. Os cálculos do produto de solubilidade foram efetuados utilizando-se as equações (4-16), (4-28) e (4-31), respectivamente para o cloreto de tálio (I), fluo-

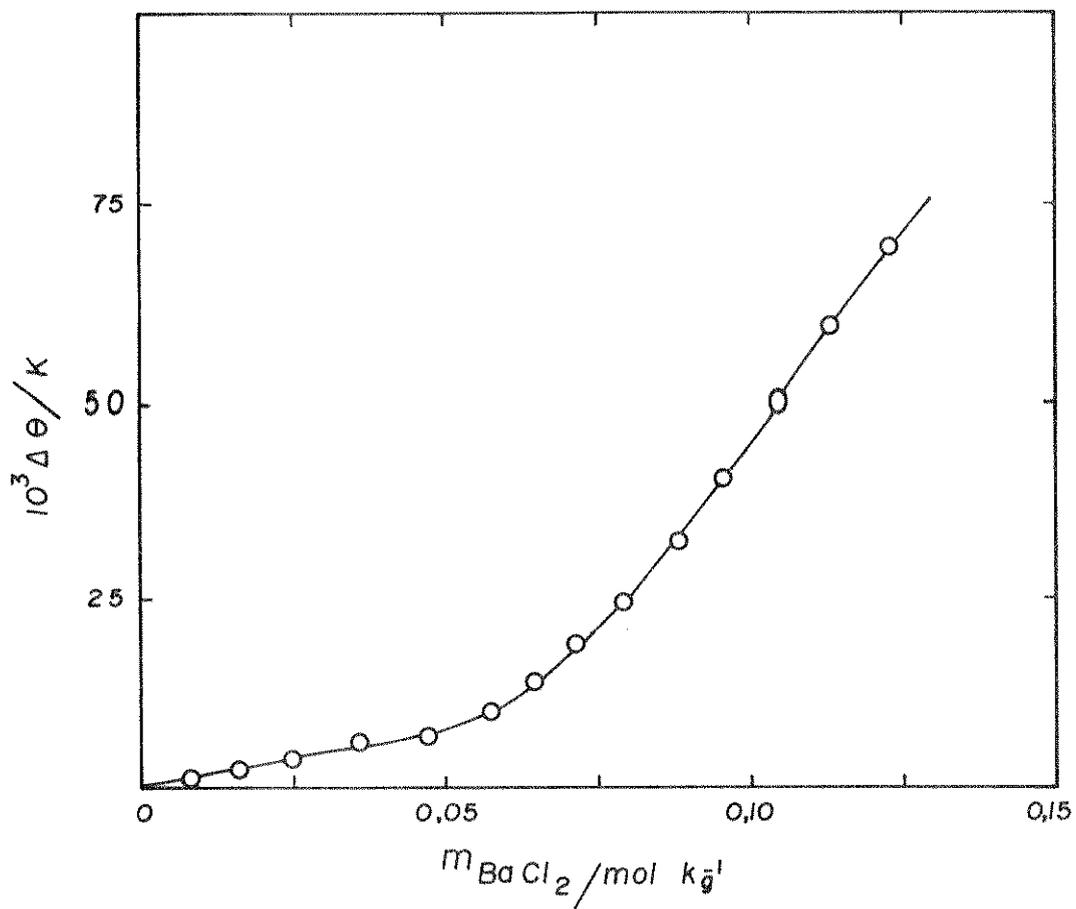


FIGURA 9. Titulação de uma solução de fluoreto de sódio 0,1416 m com cloreto de bário dihidratado.

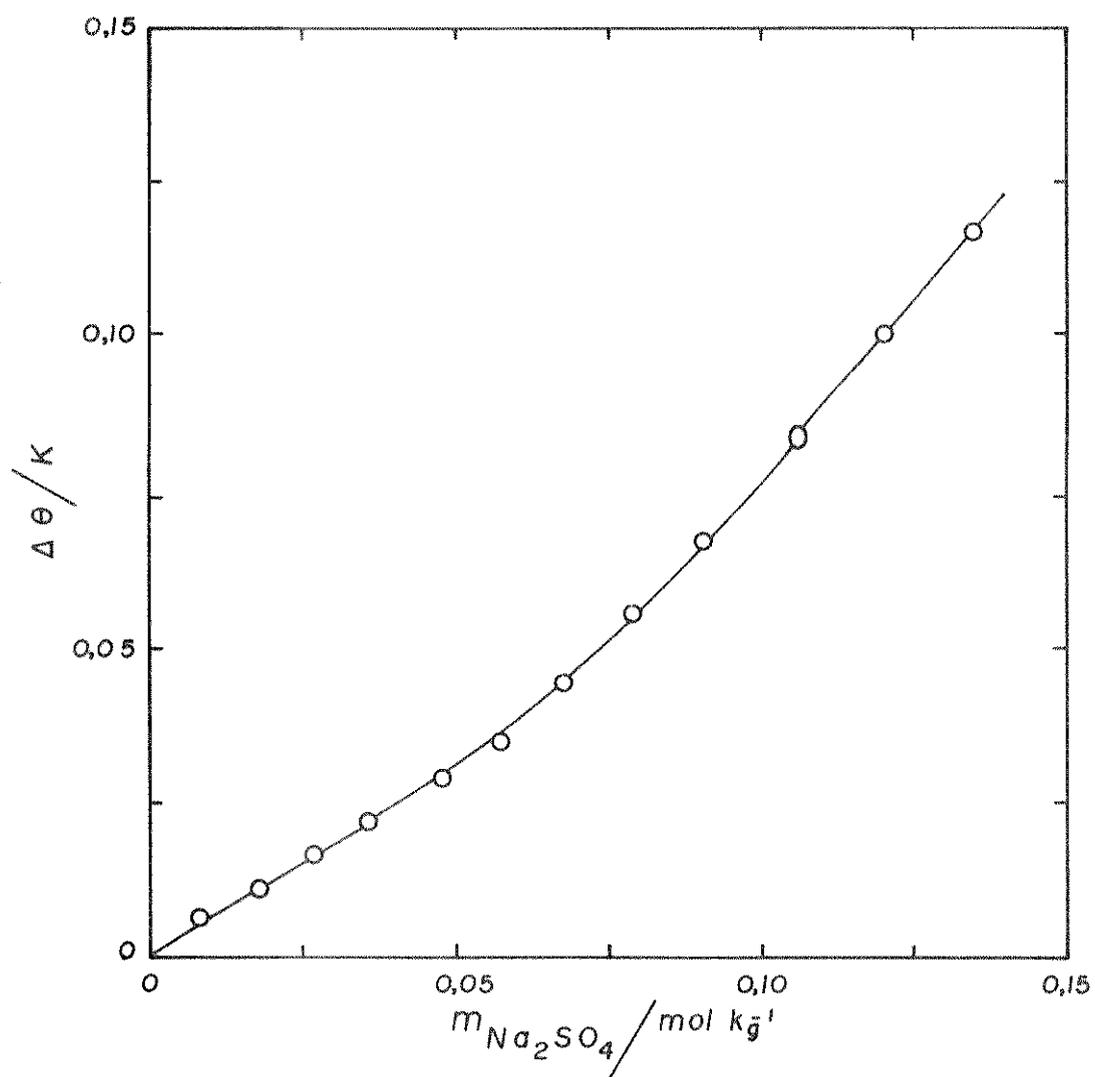


FIGURA 10. Titulação de uma solução 0,0655 m em  $Sr^{2+}$ , de força iônica 0,655 m, com sulfato de sódio sólido.

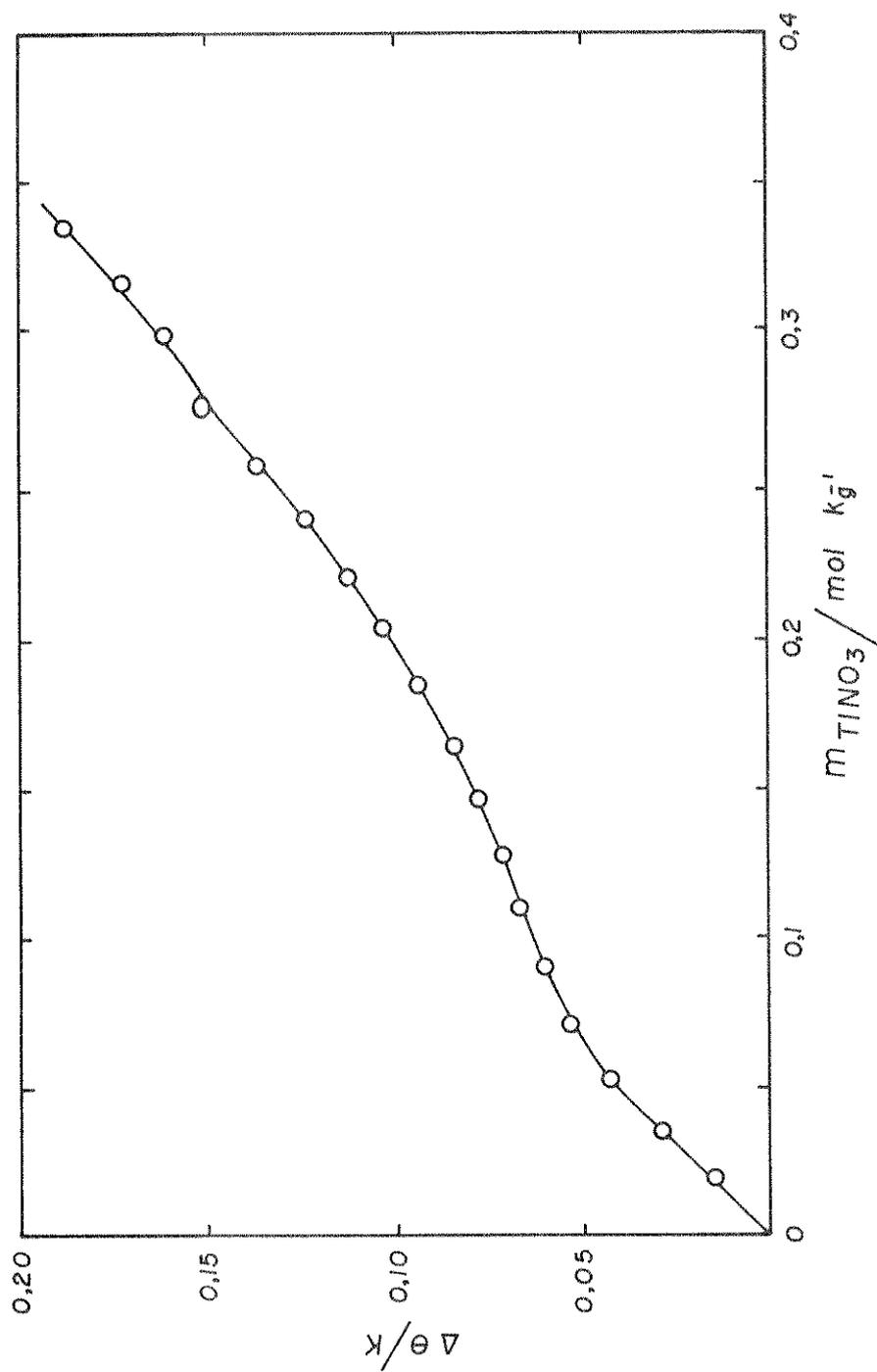


FIGURA 11. Titulação de uma solução de cloreto de sódio 0,1936 m com nitrato de tálio (I), sólido.

reto de bário e sulfato de estrôncio.

As titulações com precipitação de fluoreto de bário foram feitas com soluções de fluoreto de sódio de várias molalidades iniciais e, portanto, de diferentes forças iônicas. Os resultados dos produtos de solubilidade do fluoreto de bário em função da força iônica encontram-se na Tabela 4. A extrapolação destes resultados para diluição infinita é discutida na seção 4.3.1.

As titulações com formação de sulfato de estrôncio foram realizadas em soluções com diversas forças iônicas, mantidas com o auxílio de cloreto de sódio. A molalidade do cloreto de sódio foi sempre igual ou maior que dez vezes a molalidade inicial do cloreto de estrôncio. A Tabela 5 mostra os valores do produto de solubilidade em função da força iônica. Discute-se na seção seguinte a extrapolação destes resultados para diluição infinita.

O cloreto de tálio (I) mostrou-se bastante solúvel à temperatura de ebulição. Os resultados de quatro titulações realizadas com molalidades iniciais de cloreto de sódio entre 0,106 e 0,194 m forneceram um produto de solubilidade molal ( $K'_{PS}$ ) igual a  $9,4 (\pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ . Em virtude da grande solubilidade do cloreto de tálio (I), a extrapolação dos resultados para diluição infinita tornou-se inviável. Fez-se, no entanto, determinações diretas da solubilidade e dos coeficientes de atividade do cloreto de tálio (I) — assuntos que são discutidos nas seções 4.3.2 e 4.3.3, respectivamente.

TABELA 4

Produtos de Solubilidade de  $\text{BaF}_2$   
em Função da Força Iônica.

$\frac{10^3 I}{\text{mol kg}^{-1}}$	$10^6 K_{\text{PS}}$	$\frac{\sqrt{I}}{(\text{mol kg}^{-1})^{1/2}}$	$-\log K_{\text{PS}}$
32,1	2,1	0,179	5,7
44,5	3,4	0,211	5,5
53,5	4,5	0,231	5,4
63,0	2,9	0,251	5,5
81,6	4,0	0,286	5,4
102	5,0	0,319	5,3
142	7,9	0,377	5,1
180	5,0	0,424	5,3

TABELA 5

Produtos de Solubilidade de  $\text{SrSO}_4$   
em Função da Força Iônica.

$\frac{I}{\text{mol kg}^{-1}}$	$10^5 K_{\text{PS}}$	$\frac{\sqrt{I}}{(\text{mol kg}^{-1})^{1/2}}$	$-\log K_{\text{PS}}$
0,078	0,50	0,279	5,3
0,100	0,50	0,316	5,3
0,132	0,79	0,363	5,1
0,166	1,6	0,407	4,8
0,201	2,0	0,448	4,7
0,263	3,2	0,513	4,5
0,395	4,0	0,629	4,4
0,655	2,5	0,809	4,6

#### 4.3.1. Extrapolação para Diluição Infinita

O produto de solubilidade termodinâmico  $K_{PS}^0$  é definido em termos das atividades dos íons. Considerando, por exemplo, o sulfato de estrôncio, teremos

$$K_{PS}^0 = a_{Sr^{2+}} a_{SO_4^{2-}} . \quad (4-32)$$

Introduzindo o coeficiente de atividade, a equação (4-32) se torna

$$K_{PS}^0 = m_{Sr^{2+}} m_{SO_4^{2-}} \gamma_{Sr^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}} . \quad (4-33)$$

A definição do coeficiente de atividade médio  $\gamma_{\pm}$  estabelece que

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{Sr^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}})^{1/2} . \quad (4-34)$$

Substituindo a equação (4-34) em (4-33) encontra-se

$$K_{PS}^0 = K'_{PS} \gamma_{\pm}^2 \text{ (para SrSO}_4\text{)} . \quad (4-35)$$

O coeficiente de atividade médio pode ser representado, na faixa de força iônica do presente trabalho, pela equação de Debye-Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{\Lambda Z_+ Z_- \sqrt{I}}{1 + \frac{a}{B} \sqrt{I}} \quad (4-36)$$

onde A e B são constantes que dependem da constante dielétrica e da temperatura,  $Z_+$  e  $Z_-$  representam as cargas dos íons, I é a força iônica e  $\overset{\circ}{a}$  é um parâmetro que indica a distância de maior aproximação entre os íons. Os valores<sup>85</sup> das constantes A e B, multiplicados pela raiz quadrada da densidade da água, para serem usadas com mol kg<sup>-1</sup>, à temperatura de 371,5 K são: A = 0,5904 mol<sup>1/2</sup>kg<sup>-1/2</sup>; B = 0,3406 mol<sup>1/2</sup>kg<sup>-1/2</sup>. Tomando os logaritmos da equação (4-35) e substituindo-os em (4-36) obtém-se, para o sulfato de estrôncio,

$$\log K'_{PS} = \log K^{\circ}_{PS} + \frac{4,723 \sqrt{I}}{1 + \frac{\overset{\circ}{a}}{0,3406} \sqrt{I}} \quad (4-37)$$

e, semelhantemente, para o fluoreto de bário,

$$\log K'_{PS} = \log K^{\circ}_{PS} + \frac{3,542 \sqrt{I}}{1 + \frac{\overset{\circ}{a}}{0,3406} \sqrt{I}} \quad (4-38)$$

As equações (4-37) e (4-38) indicam que um gráfico de  $\log K'_{PS}$  em função de  $\sqrt{I}/(1 + \frac{\overset{\circ}{a}}{0,3406} \sqrt{I})$  permite a determinação do produto de solubilidade termodinâmico. A dificuldade, porém, é que, à temperatura de ebulição, não se conhece o valor de  $\overset{\circ}{a}$ . Este impedimento foi contornado ajustando-se os resultados experimentais (Tabelas 4 e 5) às equações (4-37) e (4-38), com o auxílio de um programa multiparamétrico de ajuste de curvas<sup>142</sup>, obtendo-se simultaneamente os valores de  $K^{\circ}_{PS}$  e  $\overset{\circ}{a}$ . As listagens com os cálculos encontram-se nos Apêndices 5 e 6 e os resultados são mostrados na Tabela 6, abaixo.

As incertezas dos resultados dos  $K^{\circ}_{PS}$  foram estimadas com base no desvio padrão do ajuste da curva. Estas in

certezas mostraram-se relativamente altas e provavelmente foram decorrentes da necessidade de se medir pequenas diferenças da temperatura de ebulição, em soluções diluídas, com vistas à extrapolação para força iônica zero. No caso do sulfato de estrôncio, especialmente, em que se usou um eletrólito suporte, as molalidades iniciais de  $\text{Sr}^{2+}$  foram muito pequenas e acarretavam sinais ebulliométricos difíceis de medir com precisão.

TABELA 6

Produtos de Solubilidade em Diluição Infinita e Distâncias de Maior Aproximação.

Composto	$10^7 K_{\text{PS}}^{\circ}$	$\frac{\circ}{\text{a}}/\frac{\circ}{\text{Å}}$
$\text{BaF}_2$	$8 \pm 2 \text{ mol}^3 \text{ kg}^{-3}$	4,4
$\text{SrSO}_4$	$7 \pm 3 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$	4,0

O produto de solubilidade do sulfato de estrôncio  $K_{\text{PS}}^{\circ}$ , determinado por meio das titulações ebulliométricas concorda, dentro dos limites do erro experimental, com o valor ( $4 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ ) calculado a partir da solubilidade<sup>148</sup> deste composto, à temperatura de 371,5 K.

Uma comparação direta do produto de solubilidade do fluoreto de bário com valores da literatura não pode ser feita, porque não foram encontradas informações sobre a solubilidade, na temperatura de ebulição. Não obstante, o  $K_{\text{PS}}^{\circ}$  do fluoreto de bário obtido no presente trabalho possui a mesma

magnitude do valor<sup>149</sup> para a temperatura de 298 K ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ kg}^{-3}$ ) e parece consistente com os dados da literatura<sup>148</sup> que indicam que a solubilidade do fluoreto de bário não se modifica muito com a temperatura (na faixa de 283 a 303 K) e diminui em temperaturas elevadas.

O parâmetro  $\overset{\circ}{a}$  representa a distância média mínima que os íons, positivos e negativos, podem se aproximar uns dos outros. O valor de  $\overset{\circ}{a}$  deve ser maior do que a soma dos raios cristalográficos dos íons do composto, por causa da existência das camadas de hidratação que envolvem os íons em solução. Kielland<sup>150</sup> estimou os valores de  $\overset{\circ}{a}$ , à temperatura de 298 K, para os íons do fluoreto de bário e do sulfato de estrôncio como sendo (em angstroms):  $\text{Ba}^{2+} = 5$ ;  $\text{F}^- = 3,5$ ;  $\text{Sr}^{2+} = 5$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 4$ . Verifica-se, pois, que os valores médios de  $\overset{\circ}{a}$  obtidos no presente trabalho (Tabela 6) mostraram-se comparáveis àqueles calculados para 298 K. Esta verificação concorda com outros resultados<sup>107</sup> e com a afirmação<sup>151</sup> de que o parâmetro  $\overset{\circ}{a}$  não varia substancialmente com a temperatura.

#### 4.3.2. Determinação Direta da Solubilidade

A solubilidade de um composto pode ser determinada através de medidas ebuliométricas, seguindo-se a elevação da temperatura de ebulição causada pela adição do composto. No ponto em que a solução se torna saturada, o acréscimo do soluto não provoca alterações na temperatura de ebulição.

Como o cloreto de tálio (I) apresentou-se razoavelmente solúvel à temperatura de fervura, tornou-se possí-

vel determinar a sua solubilidade de maneira direta. Para esta determinação foram obtidos seis conjuntos de dados, seguindo-se o procedimento experimental descrito na seção 4.1. Os resultados são mostrados na Tabela 7, onde cada ponto representa a média de duas a três repetições. A determinação gráfica da solubilidade foi feita obtendo-se a interseção dos dois segmentos de reta, conforme está indicado na Figura 12. A solubilidade assim encontrada foi de  $9,8 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ , o que corresponde a um produto de solubilidade igual a  $9,6 \times 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$  – concordante, portanto, com o  $K'_{\text{PS}}$  determinado por meio das titulações ebuliométricas (igual a  $9,4 (\pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ ).

Informações antigas existentes na literatura<sup>148</sup>, indicam uma solubilidade para o cloreto de tálio (I), em água, na temperatura de ebulição (371,5 K), igual a  $7,3 \times 10^{-2}$  moles por  $\text{dm}^3$ . Resultados mais recentes<sup>148</sup>, entretanto, mostram uma solubilidade igual a  $9,9 \times 10^{-2}$  moles por  $\text{dm}^3$ , valor este que está mais coerente com o produto de solubilidade encontrado no presente trabalho.

Comparando-se a determinação direta da solubilidade com as titulações ebuliométricas, conclui-se que os dois métodos apresentam confiabilidade semelhante. As determinações diretas, no entanto, são mais lentas porque os compostos pouco solúveis, em geral, demoram mais tempo para alcançar o equilíbrio ebuliométrico. Outrossim, as titulações ebuliométricas apresentam vantagens em relação às determinações diretas quando se trata de compostos com pequenos produtos de solubilidade (menores que, aproximadamente,  $1 \times 10^{-3}$ )

TABELA 7

Elevação da Temperatura de Ebulição em Função da Concentração para Cloreto de Tálcio (I).

$\frac{10^3 m}{\text{mol kg}^{-1}}$	$\frac{10^3 \theta}{\text{K}}$	$\phi$	$\gamma_{\pm}$
5,7	5,7	0,985	0,912
11,2	11,0	0,968	0,884
18,5	17,8	0,948	0,858
25,5	24,3	0,939	0,840
31,6	30,6	0,954	0,827
37,2	35,4	0,938	0,817
45,3	43,2	0,940	0,804
48,3	46,1	0,941	0,780
54,8	51,7	0,930	0,791
62,5	59,6	0,940	0,782
69,4	64,4	0,914	0,775
79,2	74,7	0,929	0,766
92,1	86,0	-	-
104,1	90,0	-	-
115,1	91,4	-	-
125,5	91,4	-	-
135,1	91,4	-	-
146,0	91,4	-	-
159,8	91,4	-	-
173,0	91,4	-	-

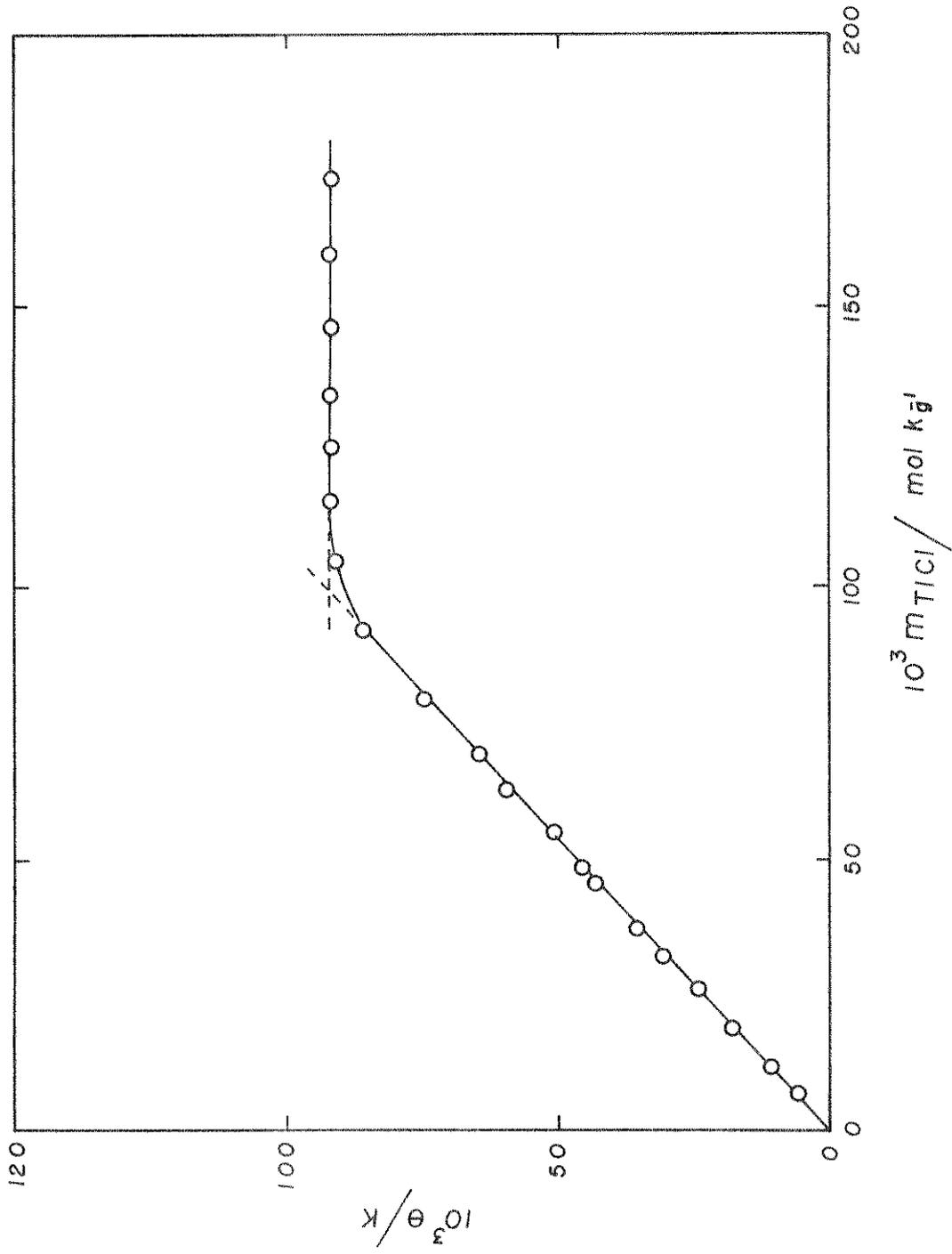


FIGURA 12. Elevação da temperatura de ebulição de soluções de cloreto de tálio (I).

porque as determinações diretas se tornam difíceis ou mesmo impraticáveis.

#### 4.3.3. Coeficientes de Atividade de Cloreto de Tálho (I)

Medidas da elevação da temperatura de ebulição em função da concentração permitem o cálculo dos coeficientes de atividade do soluto. Conhecendo-se os coeficientes de atividade pode-se calcular o produto de solubilidade termodinâmico, de acordo com equação análoga à (4-35). Com este propósito, fez-se uso das elevações da temperatura de ebulição do cloreto de tálho (I) para a obtenção dos coeficientes de atividade.

A determinação ebuliométrica de coeficientes de atividade é feita, mais convenientemente, obtendo-se em primeiro lugar os coeficientes osmóticos. Para derivar a equação que permite o cálculo dos coeficientes osmóticos, deve-se começar com a expressão geral da ebuliometria, equação (1-12)

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o \theta}{RT_o^2} \left[ 1 - \left( \frac{1}{T_o} - \frac{\Delta Cp}{2\Delta H_o} \right) \theta + \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{T_o^2} - \frac{2\Delta Cp}{3T_o \Delta H_o} \right) \theta^2 \dots \right] \quad (1-12)$$

O coeficiente osmótico  $\phi$ , para um eletrólito do tipo do cloreto de tálho (I), é definido como

$$\phi = - \frac{\ln a_1}{2M_1 m} . \quad (4-39)$$

Substituindo a equação (4-39) em (1-12) e introduzindo-se a definição da constante ebulliométrica ideal, equação (3-1), obtêm-se

$$\begin{aligned} \phi = \frac{\theta}{2K_b m} \left[ 1 - \left( \frac{1}{T_0} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta H_0} \right) \theta + \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_p}{3T_0 \Delta H_0} \right) \theta^2 \dots \right] \end{aligned} \quad (4-40)$$

Colocando os valores numéricos<sup>86,152</sup> dos parâmetros contidos na equação (4-40) e rearranjando os termos, resulta

$$\begin{aligned} \phi = 0,9854 \frac{\theta}{m} - 3,159 \times 10^{-3} \frac{\theta^2}{m} + \\ + 8,96 \times 10^{-6} \frac{\theta^3}{m} . \end{aligned} \quad (4-41)$$

A equação (4-41) foi usada para calcular os coeficientes osmóticos do cloreto de tálho (I), a partir dos dados experimentais. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Os coeficientes de atividade relacionam-se com os coeficientes osmóticos através da equação fundamental<sup>85</sup>

$$d \ln \gamma_{\pm} = - \frac{1}{m} d [m(1-\phi)] . \quad (4-42)$$

Os coeficientes de atividade podem ser representados, nesta região de concentração, pela equação de Debye-Hückel, que pa

ra as soluções do cloreto de tálho (I), à temperatura de ebulição, pode ser representada por

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{1,359 \sqrt{m}}{1 + V_1 \sqrt{m}} \quad (4-43)$$

onde o parâmetro  $V_1$  representa o produto da constante B e a distância de maior aproximação [ver equação (4-36)]. O valor numérico 1,359 foi calculado para uso com mol kg<sup>-1</sup>, com logaritmos neperianos e para a temperatura de 371,5 K. Diferenciando a equação (4-43) encontra-se

$$\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dm} = - \frac{1,359}{2\sqrt{m} (1 + V_1 \sqrt{m})^2} \cdot \quad (4-44)$$

Substituindo a equação (4-42) em (4-44) obtêm-se, após reorganizar os termos,

$$d[m(1-\phi)] = \frac{1,359 m dm}{2\sqrt{m} (1 + V_1 \sqrt{m})^2} \cdot \quad (4-45)$$

A integração da equação (4-45) entre os limites  $m = 0$  e  $m$  fornece<sup>18</sup>

$$\phi = 1,0 - \frac{1,359}{(V_1)^3 m} \left[ 1 + V_1 \sqrt{m} - 2 \ln (1 + V_1 \sqrt{m}) - \frac{1}{1 + V_1 \sqrt{m}} \right] \cdot \quad (4-46)$$

Ajustando-se os valores dos coeficientes osmóticos em função da molalidade (Tabela 7) à equação (4-46), com o auxílio de um programa multiparamétrico de ajuste de curvas<sup>142</sup>, obteve-

-se  $V_1 = 1,535 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ . A listagem dos cálculos, mostrando a precisão do ajuste, encontra-se no Apêndice 7. Substituindo-se o valor numérico de  $V_1$  na equação (4-43) tem-se

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{1,359 \sqrt{m}}{1 + 1,535 \sqrt{m}} . \quad (4-47)$$

A equação (4-47) foi usada para calcular os coeficientes de atividade listados na Tabela 7. O parâmetro  $V_1$  obtido no ajuste dos dados à equação (4-46) fornece um valor igual a 4,5 Å para a distância de maior aproximação  $\overset{\circ}{a}$ , dos íons do cloreto de tálio (I). Este valor de  $\overset{\circ}{a}$  apresenta-se um pouco superior àquele calculado<sup>150</sup> para 298 K (3 Å) e produz coeficientes de atividade levemente superiores aos esperados, com base em investigações<sup>153</sup> realizadas em soluções diluídas de cloreto de tálio (I). Estas pequenas diferenças, entretanto, estão dentro do limite de incerteza dos produtos de solubilidade calculados.

Para uma solução saturada de cloreto de tálio (I), a equação (4-47) fornece um coeficiente de atividade médio igual a 0,750. O produto de solubilidade termodinâmico pode, então, ser calculado usando-se a equação (4-35), ou seja

$$K_{\text{PS}}^{\circ} = 9,5 \times 10^{-3} (0,750)^2 \quad (4-48)$$

$$K_{\text{PS}}^{\circ} = 5,3 (\pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \quad (4-49)$$

#### 4.3.4. Aplicabilidade da Determinação Ebulliométrica de Produtos de Solubilidade

As titulações ebulliométricas permitem a determinação de produtos de solubilidade, à temperatura de ebulição, de compostos com solubilidade bem variada. O limite mínimo para o valor do  $K'_{PS}$  que pode ser determinado depende da precisão das medidas ebulliométricas. Se tomarmos, por exemplo, a melhor precisão<sup>40</sup> já relatada para a ebulliometria ( $2,4 \times 10^{-6}$  K), chega-se à conclusão de que o menor valor do  $K'_{PS}$  que pode ser estimado é igual a  $1 \times 10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ kg}^{-3}$ , para um precipitado do tipo do fluoreto de bário. Na prática, no entanto, a medida de pequenos sinais ebulliométricos torna-se difícil e produz resultados de baixa precisão, o que dificulta a determinação de produtos de solubilidade muito pequenos.

O produto de solubilidade termodinâmico pode ser obtido realizando-se titulações em meios de diferentes forças iônicas e extrapolando-se para diluição infinita. Escolhendo-se adequadamente os reagentes, evita-se alterações da força iônica durante a titulação – o que dispensa o uso de um eletrólito suporte e permite medidas em soluções mais diluídas. No caso de compostos com apreciável solubilidade, não se pode fazer a extrapolação dos dados para força iônica zero, porém pode-se calcular os coeficientes de atividade com base nas medidas ebulliométricas diretas e assim estimar o produto de solubilidade termodinâmico.

O uso de medidas ebulliométricas para a determinação de produtos de solubilidade, ao que parece, não foi obje

to de trabalhos anteriores. O único registro mencionando solubilidade é devido a Daniels<sup>143</sup> que usou uma solução saturada de antraceno em benzeno, para calcular o volume de solvente retido.

Avaliando-se as características gerais da determinação ebuliométrica de produtos de solubilidade, conclui-se que o método certamente não pode competir com outras técnicas que apresentam maior precisão e conveniência. No entanto, considerando as condições experimentais inerentes à ebuliometria e também a possibilidade de investigação concomitante de outros equilíbrios, o método ebuliométrico poderá encontrar utilidade em estudos específicos.

## Capítulo 5

### DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Tendo em vista atingir os objetivos do presente trabalho, procurou-se usar as informações obtidas durante uma titulação ebuliométrica para a determinação de constantes de estabilidade de complexos. Foram desenvolvidos procedimentos adequados<sup>116</sup> e, para avaliar as características do método, foram obtidas as constantes de estabilidade dos complexos formados em soluções de cloreto e brometo de cádmio (II), à temperatura de ebulição e em força iônica igual a 1,00 m.

#### 5.1. Procedimento, Soluções e Reagentes

Em todas as experiências os ebuliômetros foram carregados, inicialmente, com volumes apropriados de água destilada e de soluções de perclorato de sódio (10,762 m) e perclorato de cádmio (II), (2,2678 m), para se obter, após o equilíbrio ebuliométrico, uma concentração em  $\text{Cd}^{2+}$  igual a 0,1000 m e uma força iônica 1,000 m. Realizaram-se todos os trabalhos

experimentais seguindo-se o procedimento geral descrito na seção 2.4.

A solução de perclorato de sódio foi preparada dissolvendo-se o carbonato de sódio decahidratado (reagente P.A., Riedel-de Haën Ag), tratando-se com ácido perclórico (reagente P.A., E. Merck), filtrando-se a solução levemente alcalina, acidificando-se brandamente e cristalizando. A concentração da solução foi determinada gravimetricamente<sup>144</sup>.

Preparou-se a solução padrão de perclorato de cádmio (II) dissolvendo-se carbonato de cádmio (II) (RP Carlo Erba) em ácido perclórico até atingir-se o ponto de saturação; ferveu-se e filtrou-se a solução, fazendo-se em seguida a padronização<sup>154</sup> com EDTA.

Usaram-se como titulantes, cloreto e brometo de sódio, secos (reagentes PA-ACS, Carlo Erba). Para facilitar as adições, pequenas pastilhas destes sais foram feitas na prensa e conservadas em dessecador a vácuo.

## 5.2. Aspectos Teóricos

Visando encontrar equações que permitam o cálculo das constantes de estabilidade consecutivas, consideremos, de maneira específica, a titulação de uma solução de perclorato de cádmio (II) com cloreto de sódio. Na solução que está sendo titulada teremos os seguintes equilíbrios,





para os quais pode-se escrever as expressões das constantes estequiométricas  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$ , como sendo

$$K_1 = \frac{m_{\text{CdCl}^+}}{m_{\text{Cd}^{2+}} m_{\text{Cl}^-}} \quad (5-5)$$

$$K_2 = \frac{m_{\text{CdCl}_2}}{m_{\text{CdCl}^+} m_{\text{Cl}^-}} \quad (5-6)$$

$$K_3 = \frac{m_{\text{CdCl}_3^-}}{m_{\text{CdCl}_2} m_{\text{Cl}^-}} \quad (5-7)$$

$$K_4 = \frac{m_{\text{CdCl}_4^{2-}}}{m_{\text{CdCl}_3^-} m_{\text{Cl}^-}} \quad (5-8)$$

Repetindo-se o mesmo procedimento apresentado na seção 3.3 en-  
contra-se a expressão das variações da temperatura de ebuli-  
ção em função das molalidades das várias espécies em solução,  
ou seja

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{K_b} = & dm_{\text{Cd}^{2+}} + dm_{\text{Cl}^-} + dm_{\text{NaCl}} + dm_{\text{CdCl}^+} + \\ & + dm_{\text{CdCl}_2} + dm_{\text{CdCl}_3^-} + dm_{\text{CdCl}_4^{2-}} \quad (5-9) \end{aligned}$$

Na derivação da equação (5-9) considerou-se que

$$dm_{\text{ClO}_4^-} = 0 \quad (5-10)$$

$$dm_{\text{Na}^+} = dm_{\text{NaCl}} \quad (5-11)$$

e

$$d\gamma = 0 \quad (5-12)$$

onde  $m_{\text{NaCl}}$  é a molalidade analítica do titulante. Os coeficientes de atividade foram considerados constantes porque a titulação é feita em uma solução contendo um eletrólito suporte. A integração da equação (5-9) dentro dos limites da titulação fornece

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\theta}{K_b} = & m_{\text{Cd}^{2+}} - m_{i\text{Cd}^{2+}} + m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{NaCl}} + m_{\text{CdCl}^+} + \\ & + m_{\text{CdCl}_2} + m_{\text{CdCl}_3^-} + m_{\text{CdCl}_4^{2-}} \end{aligned} \quad (5-13)$$

onde  $m_{i\text{Cd}^{2+}}$  é a molalidade de cádmio (II) presente no ebuliômetro no início da titulação. O balanceamento de massa permite o seguinte relacionamento

$$\begin{aligned} m_{\text{NaCl}} = & m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{CdCl}^+} + 2m_{\text{CdCl}_2} + \\ & + 3m_{\text{CdCl}_3^-} + 4m_{\text{CdCl}_4^{2-}} \end{aligned} \quad (5-14)$$

$$\begin{aligned} m_{i\text{Cd}^{2+}} = & m_{\text{Cd}^{2+}} + m_{\text{CdCl}^+} + m_{\text{CdCl}_2} + \\ & + m_{\text{CdCl}_3^-} + m_{\text{CdCl}_4^{2-}} \end{aligned} \quad (5-15)$$

A resolução completa do sistema formado pelas equações (5-5)-(5-8) e (5-13)-(5-15) conduz a expressões de grande complexidade e inexequíveis. Por esta razão, adotou-se um procedi

mento de cálculo aproximado e consecutivo, através do qual o valor de  $K_1$  é obtido primeiro, usando-se apenas os pontos iniciais da curva de titulação, onde se pode negligenciar a formação das espécies  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_3^-$  e  $\text{CdCl}_4^{2-}$ . Nestas condições resolve-se simultaneamente as equações (5-13)-(5-15) e substitui-se o resultado na equação (5-5), que pode então ser escrita como

$$K_1 = \frac{2m_{\text{NaCl}} - \frac{\Delta\theta}{K_b}}{\left(\frac{\Delta\theta}{K_b} + m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}}\right) \left(\frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}}\right)} \quad (5-16)$$

Uma vez obtido o valor de  $K_1$ , faz-se uso de uma porção maior da curva de titulação para o cálculo de  $K_2$ , desprezando-se a formação das espécies  $\text{CdCl}_3^-$  e  $\text{CdCl}_4^{2-}$ . Seguindo-se este procedimento obtêm-se as equações para as demais constantes, ou seja

$$K_2 = \left\{ m_{\text{Cd}^{2+}} \left[ 2 + K_1 \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right) \right] - \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} + 2m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}} \right) - K_1 \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} + 2m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}} \right) \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right) \right\} / \left[ K_1 \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} + 2m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}} \right) \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right)^2 \right] \quad (5-17)$$

$$K_3 = \left\{ m_{\text{Cd}^{2+}} \left[ 3 + 2K_1 \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right) + K_1 K_2 \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right)^2 \right] - \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} + 3m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}} \right) \left[ 1 + K_1 \left( \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right) \right] + \right.$$

$$+ K_1 K_2 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right]^2 \Bigg] \Bigg/ \left[ K_1 K_2 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} + 3m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}} \right] \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right]^3 \right] \quad (5-18)$$

e

$$K_4 = \left\{ m_{\text{Cd}^{2+}} \left[ 4 + 3K_1 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right] + 2K_1 K_2 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right]^2 + K_1 K_2 K_3 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right]^3 \right] - \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} + 4m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}} \right] \left[ 1 + K_1 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right] + K_1 K_2 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right]^2 + K_1 K_2 K_3 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right]^3 \right] \right\} \Bigg/ \left[ K_1 K_2 K_3 \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} + 4m_{\text{Cd}^{2+}} - 2m_{\text{NaCl}} \right] \left[ \frac{\Delta\theta}{K_b} - m_{\text{NaCl}} \right]^4 \right] \quad (5-19)$$

### 5.3. Resultados e Discussão

Uma curva típica das experiências realizadas encontra-se na Figura 13. As curvas das titulações feitas com clore to de sódio mostraram-se muito semelhantes àquelas obtidas com brometo de sódio, apenas apresentando estas últimas uma inclinação ligeiramente menor. Todas as curvas de titulação indicaram pontos finais pouco definidos, refletindo a formação de complexos com pequenas constantes de estabilidade. Fo ram também efetuadas titulações usando-se iodeto de sódio co mo titulante, mas os resultados apresentaram-se com baixa con

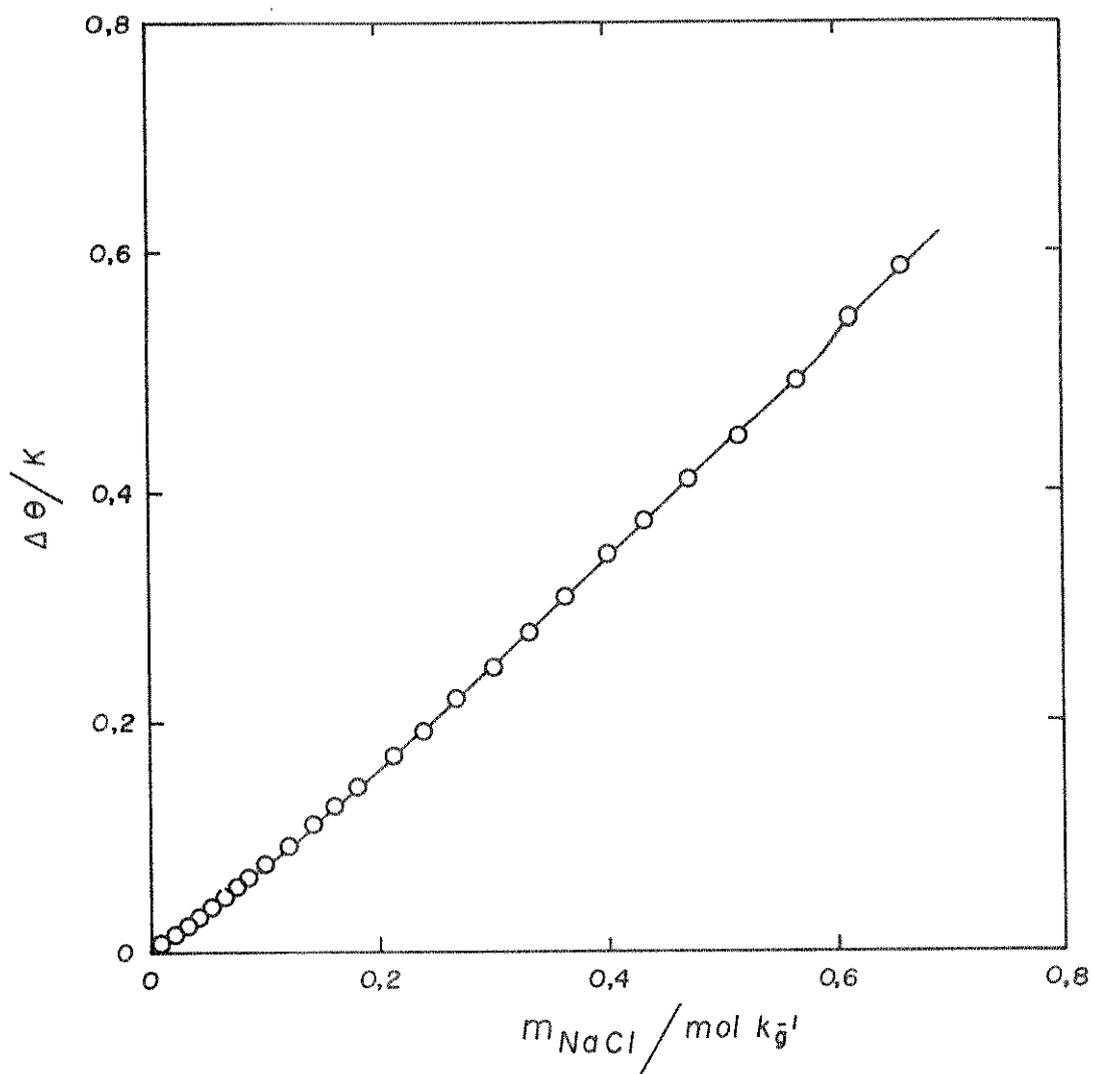


FIGURA 13. Titulação de uma solução 0,1000 m de perclorato de cádmio (II) com cloreto de sódio.

fiabilidade, provavelmente devido à oxidação pelo ar do  $I^-$  para  $I_2$  e, por esta razão, não foram considerados no presente trabalho.

A partir dos dados experimentais obtidos, procedeu-se ao cálculo das várias constantes consecutivas, usando-se as equações (5-16) a (5-19), de acordo com o procedimento descrito na seção anterior. Para efetuar todos os cálculos escreveu-se um programa de computador, cuja listagem está no Apêndice 8. Um cálculo típico é mostrado no Apêndice 9.

Cada tipo de titulação foi repetido quatro ou cinco vezes. Os resultados médios das constantes de estabilidade encontram-se na Tabela 8.

TABELA 8

Constantes de Estabilidade Obtidas Experimentalmente à Temperatura de Ebulição, Comparadas com Valores Calculados a Partir de Dados da Literatura a 298 K.

Complexo	Valor Experimental	Valor Calculado
$CdCl^+$	$17 \pm 5$	23
$CdCl_2$	$3 \pm 1$	3
$CdCl_3^-$	$0,5 \pm 0,2$	0,7
$CdBr^+$	$26 \pm 6$	27
$CdBr_2$	$2 \pm 1$	3
$CdBr_3^-$	$5 \pm 4$	3
$CdBr_4^{2-}$	$0,4 \pm 0,3$	1

### 5.3.1. Procedimento para o Cálculo das Constantes

O método adotado para o cálculo das várias constantes consecutivas requer a escolha da região da curva de titulação apropriada para a determinação de cada constante. Observou-se que o próprio comportamento dos resultados obtidos, em função da molalidade do titulante, podia fornecer uma indicação valiosa sobre a escolha da região da curva a ser usada para o cálculo. A Figura 14 mostra, à guisa de exemplo, as variações das constantes de estabilidade para o sistema cloreto de cádmio (II). Observando-se esta figura, verifica-se que no princípio da titulação os valores de  $K_1$  apresentaram-se razoavelmente constantes, mas começam a ficar cada vez maiores à medida que a titulação prossegue. O aparente aumento de  $K_1$  deve refletir a formação do complexo  $CdCl_2$  — fato que ocasiona uma mudança na inclinação da curva da titulação e que não é levado em consideração pela equação (5-16).

Os valores de  $K_2$  obtidos bem no princípio da titulação foram negativos, pois a concentração de  $CdCl_2$  é desprezível nesta região. Entre 0,18 e 0,28 m os cálculos forneceram valores estáveis de  $K_2$ , mas indicaram um ligeiro aumento a partir desta faixa de concentração, provavelmente causado pela formação da espécie  $CdCl_3^-$ . O comportamento dos resultados de  $K_3$  pode ser explicado com base em considerações semelhantes às anteriores. Porém, quanto à formação da espécie  $CdCl_4^{2-}$ , somente foram obtidos resultados negativos para  $K_4$ , o que parece indicar que o valor desta constante é muito pequeno para ser determinado pelo método ebulliométrico.

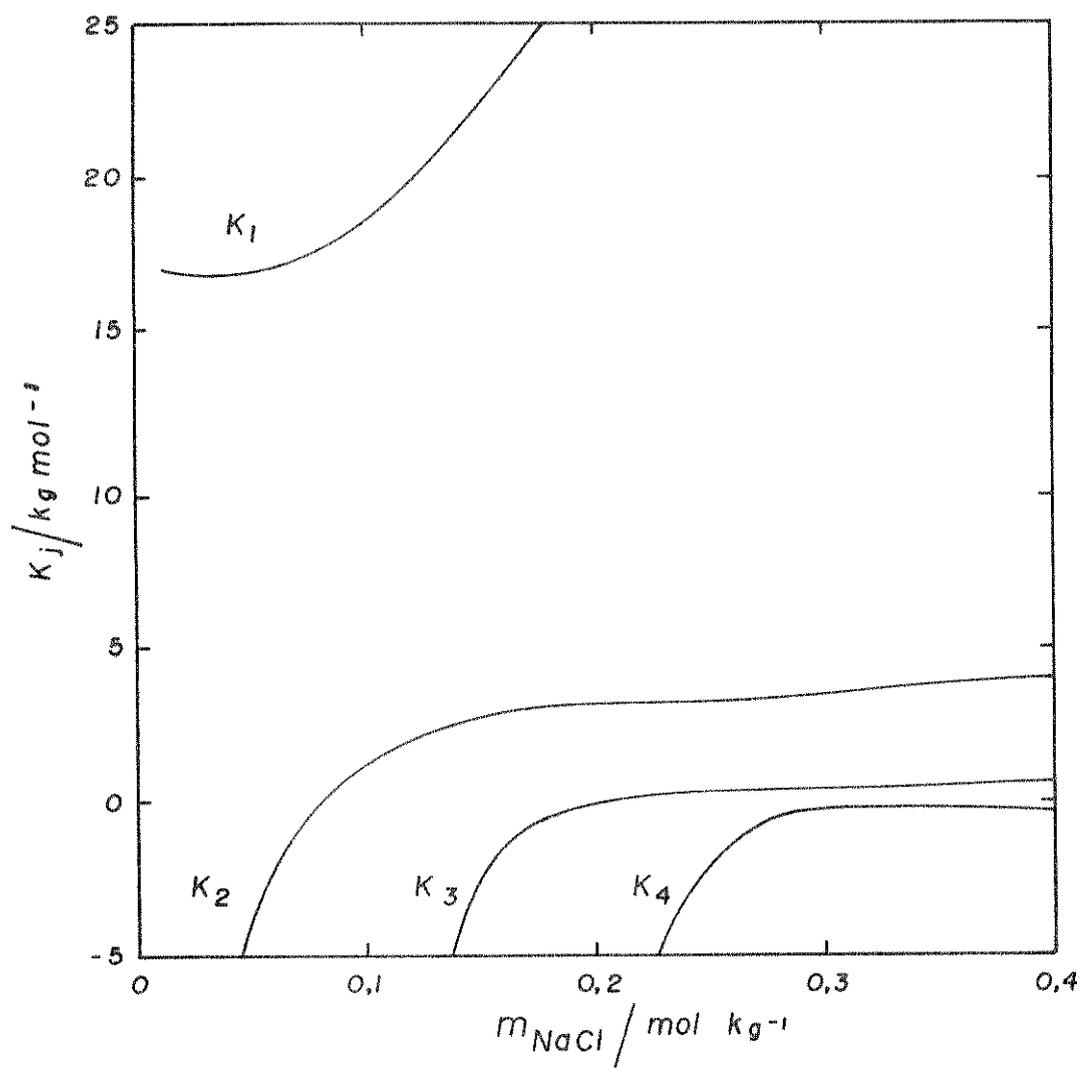


FIGURA 14. Valores das constantes consecutivas de estabilidade em função da molalidade do titulante.

Admitiu-se nos cálculos das constantes de estabilidade que os valores corretos eram aqueles obtidos na região da curva de titulação onde  $K_j$  apresentava-se invariável. Após a obtenção de todas as constantes, calculou-se a fração de cádmio (II)  $\alpha$ , presente como cada espécie na solução, com o propósito de confirmar as escolhas das regiões da curva de titulação, feitas anteriormente. A Figura 15 mostra o diagrama de distribuição obtido para o sistema cloreto de cádmio (II), onde<sup>155</sup>

$$\alpha_0 = \frac{m_{\text{Cd}^{2+}}}{m_{\text{iCd}^{2+}}} \quad (5-20)$$

$$\alpha_1 = \frac{m_{\text{CdCl}^+}}{m_{\text{iCd}^{2+}}} \quad (5-21)$$

$$\alpha_2 = \frac{m_{\text{CdCl}_2}}{m_{\text{iCd}^{2+}}} \quad (5-22)$$

$$\alpha_3 = \frac{m_{\text{CdCl}_3^-}}{m_{\text{iCd}^{2+}}} \quad (5-23)$$

As concentrações relativas de cada espécie, conforme mostra a Figura 15, apresentam-se coerentes com o comportamento das várias constantes de estabilidade ( $K_j$ ) apresentado na Figura 14. Para o sistema brometo de cádmio (II) obteve-se um diagrama semelhante àquele da Figura 15, indicando também a existência simultânea de várias espécies em solução.

### 5.3.2. Precisão e Exatidão dos Resultados

A Tabela 8 contém o desvio padrão de cada cons-

4083/BC

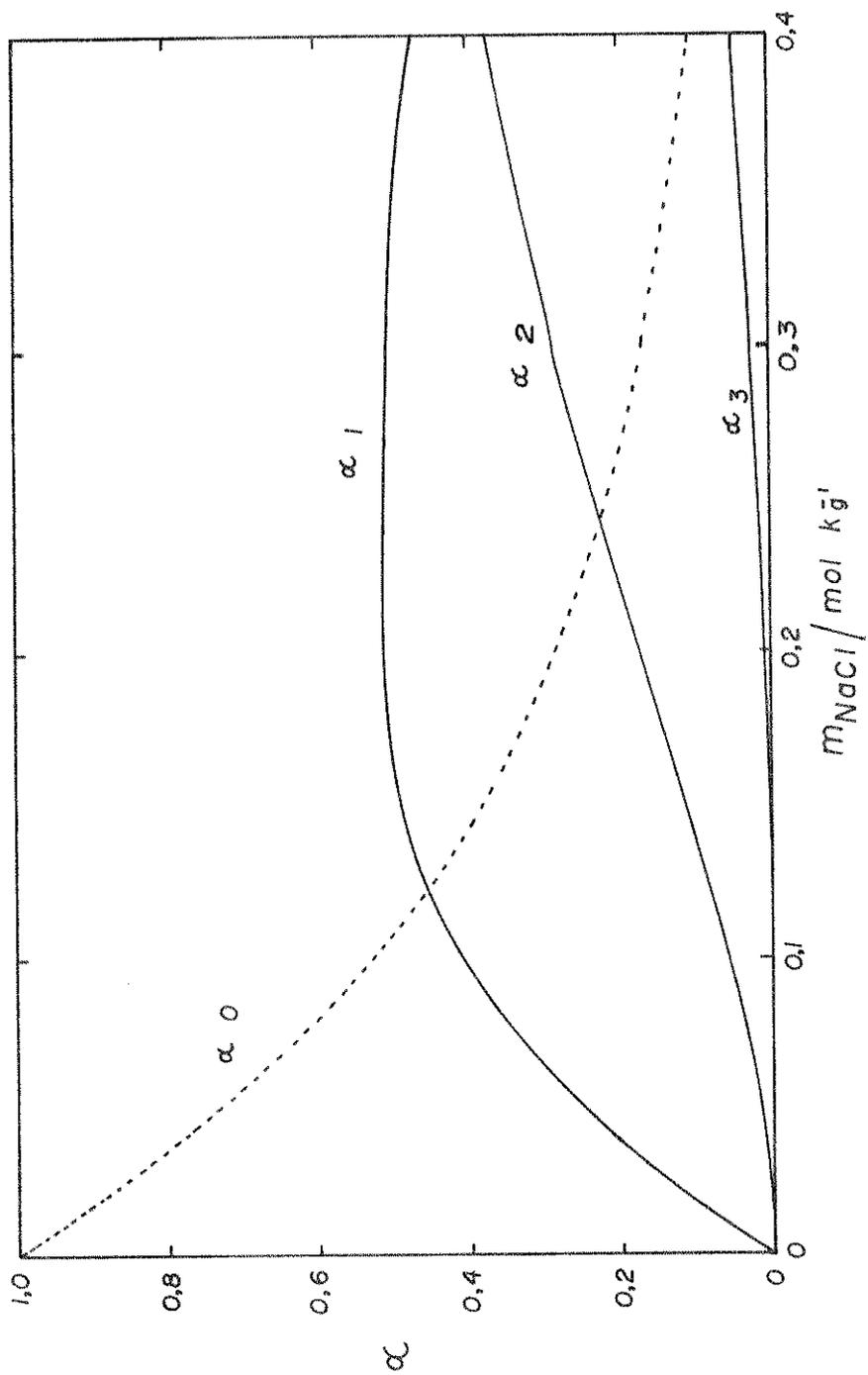


FIGURA 15. Fração de cádmio (II) presente em cada uma das espécies em solução.

tante determinada. A incerteza no valor de  $K_1$  é da ordem de 26% e deve ter sido causada, predominantemente, pela necessidade de se medir pequenas variações na temperatura de ebulição, numa região da curva de titulação onde praticamente só ocorre a formação do primeiro complexo. O erro relativo é maior para as constantes  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  pois a incerteza de cada  $K_j$  é transmitida para a constante seguinte — uma característica desfavorável, que também ocorre com outros métodos<sup>113</sup>.

Considerando a grande coexistência dos diversos complexos nos sistemas estudados e tendo em vista a proximidade das constantes de formação, parece possível concluir que os resultados apresentam boa precisão. Sistemas que possuam constantes mais diferenciadas deverão permitir maior reprodutibilidade.

Com o propósito de avaliar a exatidão dos resultados obtidos, procedeu-se ao cálculo de constantes  $(K_j)_{372}$  para a temperatura de ebulição, a partir de dados da literatura a 298 K. Usou-se a equação<sup>156</sup>

$$\ln(K_j)_{372} = \ln(K_j)_{298} + \frac{\Delta H_j}{R} \left( \frac{1}{298,16} - \frac{1}{372,4} \right) \quad (5-24)$$

onde  $\Delta H_j$ , a variação da entalpia para a reação de complexação, foi considerada constante. Os valores das constantes de estabilidade à temperatura ambiente,  $(K_j)_{298}$ , foram obtidos de Gerding<sup>157</sup>. Usou-se nos cálculos os  $\Delta H_j$  relatados por Fedorov et al.<sup>158</sup> para brometo de cádmio (II) e por Gerding e

Jönsson<sup>159</sup> para cloreto de cádmio (II) — todos os dados à força iônica 1,0 M.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos no cálculo das constantes  $(K_j)_{372}$ . A incerteza destes valores deve ser apreciável e é decorrente da inexatidão<sup>160</sup> dos dados disponíveis<sup>161</sup> e também causada por considerar-se  $\Delta H_j$  invariável com a temperatura. Contudo, observando-se a Tabela 8, verifica-se boa concordância entre os valores calculados e aqueles obtidos experimentalmente, através das titulações ebuliométricas.

### 5.3.3. Conclusões Sobre a Determinação de Constantes de Formação de Complexos

As titulações ebuliométricas possibilitam a investigação de sistemas que, à temperatura de ebulição, possuem um ou vários equilíbrios envolvendo reações de complexação. Sob condições propícias, os resultados apresentam-se com boa precisão e exatidão. As titulações ebuliométricas possuem características favoráveis, referentes à simplicidade e ao baixo custo da instrumentação e também permitem a aquisição de dados em uma faixa de temperatura. Quanto às exigências do método, deve-se mencionar a necessidade de que todos os solutos possuam baixa volatilidade e que a solução seja estável, à temperatura de ebulição do solvente.

Avaliando-se a potencialidade e as limitações do método descrito neste capítulo, parece ser possível concluir que as titulações ebuliométricas poderão encontrar aplica-

ções na determinação de constantes de formação de complexos, em casos onde os métodos convencionais<sup>113</sup> não possam ser eficientemente usados.

Capítulo 6

## APÊNDICES

6.1. Listagem do Programa Multiparamétrico  
do Ajuste de Curvas

CFT4                    18:43                    20-AUG-80

```
18 DIM X(50), Y(50)
20 PRINT
21 PRINT "RANDOM ERRORS: 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE";
22 INPUT T
30 PRINT "PRINT: 1=FINAL, 2=EVERY PTH CYCLE, 3=ALL";
31 INPUT P
32 IF P<>2 THEN 40
33 PRINT "   P=";
34 INPUT P1
40 PRINT "NO. OF PARAMETERS=";
41 INPUT IO
42 FOR I=1 TO IO
43 PRINT "   V("I")=";
44 INPUT V(I)
45 NEXT I
50 PRINT "SIGNS CERTAIN: 0=NO, 1=YES";
51 INPUT T1
60 PRINT "REL. UNCERTAINTY=";
61 INPUT D
62 FOR I=1 TO IO
63 IF T1=1 THEN 66
64 D(I)=ABS(D*V(I))
65 GO TO 69
66 D(I)=LOG(1+D)
67 U(I)=SGN(V(I))
68 V(I)=LOG(U(I)*V(I))
69 NEXT I
70 P2=-1
71 P5=S
72 P6=0
73 PRINT "NO. OF DATA POINTS=";
74 INPUT N1
75 PRINT
76 FOR N=1 TO N1
77 READ X(N),Y(N)
78 NEXT N
```

## 6.1. (Continuação)

```

10 IF P=1 THEN 100
91 PRINT "I","V(I)","D(I)","S(I,1)","S(I,2)"
92 PRINT
100 P2=P2+1
101 P3=P2-10*INT(P2/10)
102 P6=P6+1
110 GOSUB 500
111 S1=S
112 IF ABS((C(P3)/S)-1)<1E-4 THEN 400
114 C(P3)=S
120 IF P2=P5+8 THEN 150
121 IF P2<>P5 THEN 200
130 FOR I=1 TO 10
131 G(I)=V(I)
132 NEXT I
140 GO TO 200
150 S2=0
151 FOR I=1 TO 10
152 G(I)=(V(I)-G(I))/4
153 NEXT I
160 FOR I=1 TO 10
161 V(I)=V(I)+G(I)
162 NEXT I
170 GOSUB 500
171 IF S>S1 THEN 190
172 PRINT "*"
173 S1=S
174 S2=S2+1
175 GO TO 160
180 P5=P5+12
181 FOR I=1 TO 10
182 V(I)=V(I)-G(I)
190 IF S2<1/2 THEN 195
191 D(I)=D(I)*(10+2)/10
195 NEXT I
198 PRINT
199 IF S2<7.5 THEN 200
200 M=1
201 FOR I=1 TO 10
202 FOR J=1 TO 2
203 V(I)=V(I)+J*(2*J-3)*D(I)
204 GOSUB 500
210 S(I,J)=S/S1
211 IF M<S(I,J) THEN 220
212 M=S(I,J)
220 NEXT J
230 V(I)=V(I)-D(I)
231 ON P GO TO 280,240,250
240 IF P2/P1<>INT(P2/P1) THEN 280
250 IF T1=1 THEN 260
251 PRINT I,V(I),D(I),S(I,1),S(I,2)
252 GO TO 270
260 PRINT I,U(I)*EXP(V(I)),EXP(D(I)),S(I,1),S(I,2)
270 IF I<10 THEN 280
271 PRINT " S1="S1
272 PRINT
273 NEXT I

```

## 6.1. (Continuação)

```

300 IF M<1 THEN 320
301 S2=0
302 FOR I=1 TO IO
303 D(I)=D(I)/2
304 GOSUB 390
305 NEXT I
310 P6=0
311 IF S2=IO THEN 400
312 GO TO 100
320 S3=0
321 FOR I=1 TO IO
322 S2=0
323 FOR J=1 TO 2
324 IF ABS(S(I,J)-1)>2E-5 THEN 326
325 S3=S3+1
326 IF S(I,J)>M THEN 330
327 V(I)=V(I)+(2*J-3)*D(I)
328 D(I)=1.1*D(I)
329 GO TO 345
330 IF S(I,J)<>1 THEN 335
331 D(I)=2*D(I)
332 GO TO 345
335 IF S(I,J)>1 THEN 340
336 N=(1-S(I,J))/(1-M)
337 V(I)=V(I)+(J-3/2)*D(I)*N/3
338 D(I)=(1+N/10)*D(I)
339 GO TO 345
340 S2=S2+1
345 NEXT J
350 IF S2<2 THEN 360
351 D(I)=7*D(I)/8
352 GOSUB 390
360 NEXT I
370 IF S3=2*IO THEN 400
371 IF P6<3*IO THEN 100
372 FOR I=1 TO IO
373 D(I)=6*D(I)/5
374 NEXT I
380 P6=0
381 GO TO 100
390 IF T1=0 THEN 395
391 IF D(I)>1E-5 THEN 399
392 D(I)=1E-5
393 S2=S2+1
394 GO TO 399
395 IF D(I)>ABS(V(I))/1E5 THEN 399
396 D(I)=ABS(V(I))/1E5
397 S2=S2+1
399 RETURN
400 PRINT
401 PRINT P2*CYCLES
402 PRINT
403 P2=0
410 FOR I=1 TO IO
411 IF T1=0 THEN 420

```

## 6.1. (Continuação)

```

412 V(I)=U(I)*EXP(V(I))
420 PRINT "V("I")="V(I)
421 NEXT I
430 PRINT
431 S2=SQR(S1/(N1-I0))
432 IF T=1 THEN 442
440 PRINT "X","Y,MEAS.,"Y,CALC.,"DIFF.,M-C","DIFF./STD.DEV."
441 GO TO 450
442 PRINT "X","Y,MEAS.,"Y,CALC.,"REL.DIFF.,""DIFF./RSD"
443 PRINT TAB(37)"(M-C)/SQR(M*C)"
450 FOR N=1 TO N1
451 GOSUB 600
452 S3=Y(N)-Q
453 IF T=0 THEN 460
454 S3=S3/SQR(ABS(Y(N)*Q))
460 PRINT X(N),Y(N),Q,S3,S3/S2
461 IF N=1 THEN 465
462 IF SGN(S3)=P3 THEN 464
463 GO TO 465
464 P2=P2+1
465 P3=SGN(S3)
466 NEXT N
470 PRINT
471 IF T=1 THEN 474
472 PRINT "SUM(DEV.)**2="S1", STD.DEV.="S2
473 GO TO 475
474 PRINT--"SUM(REL.DEV.)**2="S1", REL.DEV.(RSD)="S2
475 PRINT "CHI**2="(2*P2-N1+1)**2/(N1-1)
476 STOP
500 S=0
501 IF T1=0 THEN 510
502 FOR K=1 TO I0
503 V(K)=U(K)*EXP(V(K))
504 NEXT K
510 FOR N=1 TO N1
511 GOSUB 600
512 IF T=1 THEN 520
513 S=S+(Y(N)-Q)**2
514 GO TO 530
520 S=S+(Y(N)-Q)**2/ABS(Y(N)*Q)
530 NEXT N
540 IF T1=0 THEN 550
541 FOR K=1 TO I0
542 V(K)=LOG(U(K)*V(K))
543 NEXT K
550 RETURN
600 Q=V(1)*EXP(V(2)/X(N)+V(3)*LOG(X(N)))
699 RETURN
700 DATA 308.27,684800, 313.35,537900, 318.26,429700
710 DATA 323.63,340500, 328.58,274900, 333.44,224100
720 DATA 338.56,181500, 343.53,149000, 348.58,122400
730 DATA 353.52,100900
799 END

```

READY

6.2. Resultado Típico do Ajuste dos Dados da Calibração  
dos Termistores à Equação (2-11)

RUN

CFT4

18:40

20-AUG-80

RANDOM ERRORS: 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE ?1  
 PRINT: 1=FINAL, 2=EVERY PTN CYCLE, 3=ALL ?1  
 NO. OF PARAMETERS= ?3  
 V( 1 )= ?5.9  
 V( 2 )= ?4440  
 V( 3 )= ?-0.47  
 SIGNS CERTAIN: 0=NO, 1=YES ?0  
 REL. UNCERTAINTY= ?0.1  
 NO. OF DATA POINTS= ?10

26 CYCLES

V( 1 )= 5.64168  
 V( 2 )= 4440.  
 V( 3 )=-0.470011

X	Y, MEAS.	Y, CALC.	REL. DIFF., (M-C)/SQR(M*C)
308.27	684800	686610.	-2.63909E-3
313.35	537900	539468.	-2.91163E-3
318.26	429700	430383.	-1.58791E-3
323.63	340500	338771.	5.09122E-3
328.58	274900	273557.	4.89786E-3
333.44	224100	223108.	4.43574E-3
338.56	181500	181113.	2.13361E-3
343.53	149000	148791.	1.40505E-3
348.58	122400	122540.	-1.14415E-3
353.52	100900	101884.	-9.70530E-3

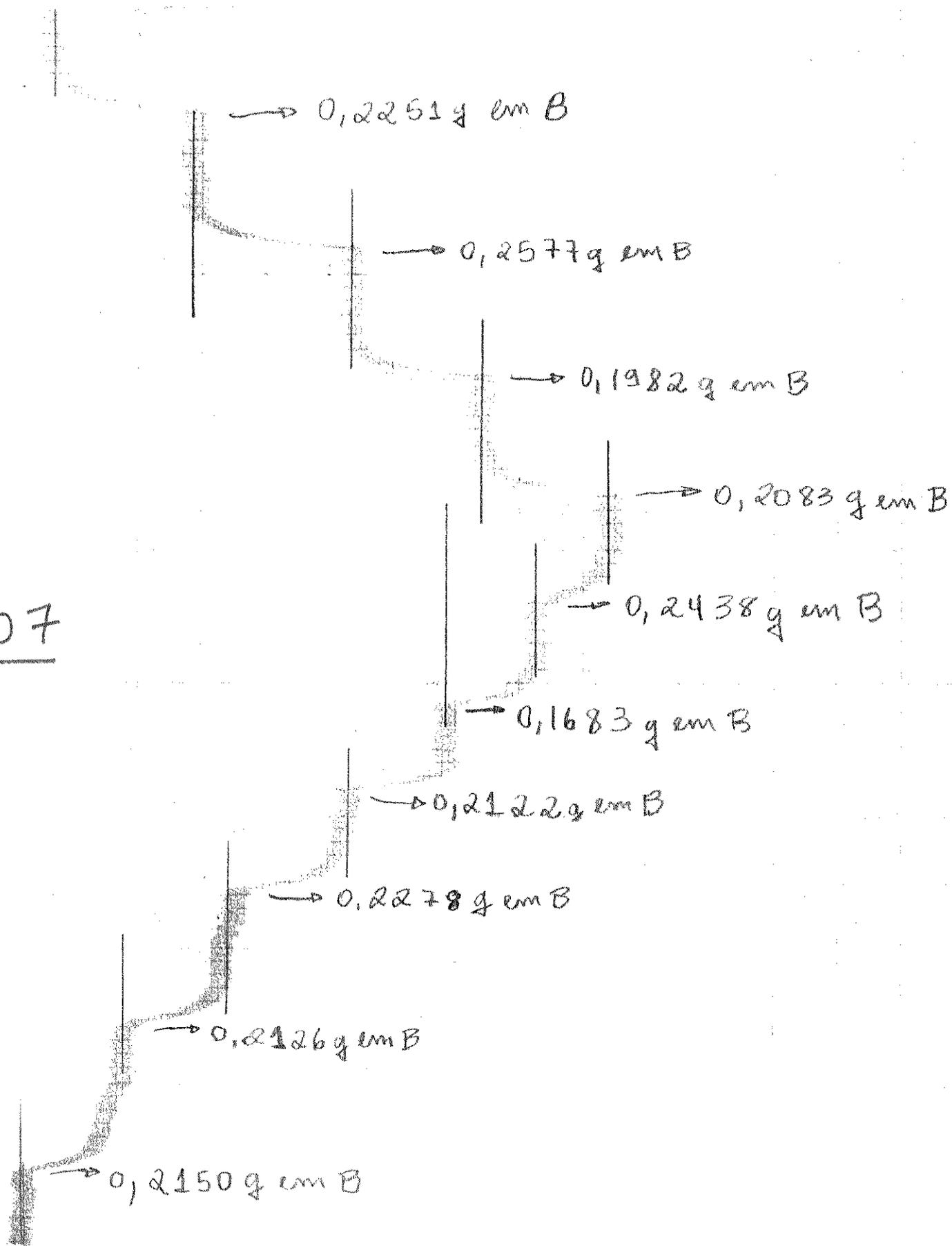
SUM(REL.DEV.)\*2= 1.89575E-4 , REL.DEV.(RSD)= 5.20406E-3  
 CHI\*\*2= 2.77778

TIME: 3.60 SECS.

READY

6.3. Registro Típico de Uma Titulação Ebulliométrica  
(Titulação de Fluoreto de Sódio com Cloreto de  
Alumínio)

T.E.07



#### 6.4. Experiência Típica de Determinação de Produto de Solubilidade

##### Ebuliômetro A:

Carga inicial: 283,0 cm<sup>3</sup> água (= 0,2795 kg em equilíbrio)  
+ 0,6283 g NaF ( $m_{F^-} = 53,54 \times 10^{-3}$  m).

Titulante: BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O			Δ Temp. Ebul.			10 <sup>6</sup> K' <sub>PS</sub>
Adic./g	Total/g	10 <sup>3</sup> m/mol kg <sup>-1</sup>	Unit/div	Total/div	10 <sup>3</sup> Δθ/K	(mol kg <sup>-1</sup> ) <sup>3</sup>
0,4067	0,4067	5,96	3,80	3,80	3,65	5,1
0,5124	0,9191	13,46	1,50	5,30	5,08	3,6
0,5112	1,4303	20,95	6,00	11,3	10,9	4,7
0,4918	1,9221	28,15	7,00	18,3	17,6	4,6

##### Ebuliômetro B:

Carga inicial: 283,0 cm<sup>3</sup> água (= 0,2795 kg em equilíbrio)  
+ 0,9573 g NaF ( $m_{F^-} = 81,57 \times 10^{-3}$  m).

Titulante: BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O			Δ Temp. Ebul.			10 <sup>6</sup> K' <sub>PS</sub>
Adic./g	Total/g	10 <sup>3</sup> m/mol kg <sup>-1</sup>	Unit./div	Total/div	10 <sup>3</sup> Δθ/K	(mol kg <sup>-1</sup> ) <sup>3</sup>
0,5455	0,5455	7,99	1,60	1,60	1,53	4,5
0,6746	1,2201	17,87	1,59	3,19	3,06	4,9
0,5824	1,8025	26,40	1,81	5,00	4,79	3,8
0,5674	2,3699	34,71	3,70	8,70	8,33	2,9

6.5. Cálculo do Produto de Solubilidade Termodinâmico  
do Fluoreto de Bário

RUN

CFT4

16:38

06-AUG-80

RANDOM ERRORS: 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE ?0  
PRINT: 1=FINAL, 2=EVERY PTH CYCLE, 3=ALL ?1  
NO. OF PARAMETERS= ?2

V( 1 )= ?6

V( 2 )= ?4

SIGNS CERTAIN: 0=NO, 1=YES ?0

REL. UNCERTAINTY= ?0.3

NO. OF DATA POINTS= ?8

\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*

56 CYCLES

V( 1 )= 6.09018

V( 2 )= 4.36366

X	Y, MEAS.	Y, CALC.	DIFF., M-C
0.179	5.7	5.58934	0.110662
0.211	5.5	5.52118	-2.11768E-2
0.231	5.4	5.48103	-8.10272E-2
0.251	5.5	5.44262	5.73842E-2
0.286	5.4	5.37925	2.07481E-2
0.319	5.3	5.3236	-2.36048E-2
0.337	5.1	5.29478	-0.194785
0.424	5.3	5.16882	0.131177

SUM(DEV.)\*\*2= 7.86892E-2 , STD.DEV.= 0.11452  
CHI\*\*2= 0.142857

TIME: 3.38 SECS.

READY

LISTNH 600  
600 Q=V(1)-(3.5424\*X(N))/(1+0.3406\*V(2)\*X(N))

READY

6.6. Cálculo do Produto de Solubilidade Termodinâmico  
do Sulfato de Estrôncio

RUN

CFT4

16:30

06-AUG-80

RANDOM ERRORS: 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE ?0  
PRINT: 1=FINAL, 2=EVERY PTH-CYCLE, 3=ALL ?1  
NO. OF PARAMETERS= ?2

V( 1 )= ?6

V( 2 )= ?4

SIGNS CERTAIN: 0=NO, 1=YES ?0

REL. UNCERTAINTY= ?0.2

NO. OF DATA POINTS= ?8

\*\*\*\*\*

33 CYCLES

V( 1 )= 6.15549

V( 2 )= 3.99611

X	Y, MEAS.	Y, CALC.	DIFF., M-C
0.279	5.3	5.20044	9.95571E-2
0.316	5.3	5.11188	0.188121
0.363	5.1	5.00799	9.20120E-2
0.407	4.8	4.91848	-0.11848
0.448	4.7	4.84107	-0.14107
0.513	4.5	4.72877	-0.228771
0.629	4.4	4.55496	-0.154962
0.809	4.6	4.33697	0.263028

SUM(DEV.)\*\*2= 0.233239 , STD.DEV.= 0.197163

CHI\*\*2= 1.28571

TIME: 2.60 SECS.

READY

LISTNH 600

600 Q=V(1)-(4.723\*X(N))/(1+0.3406\*V(2)\*X(N))

READY

## 6.7. Ajuste dos Coeficientes Osmóticos

ã Equaçãõ (4-46)

RUN

CFT4                    13:51                    08-AUG-80

RANDOM ERRORS: 0=ABSOLUTE, 1=RELATIVE ?0  
 PRINT: 1=FINAL, 2=EVERY PTH CYCLE, 3=ALL ?1  
 NO. OF PARAMETERS= ?1  
       V( 1 )= ?1.36  
 SIGNS CERTAIN: 0=NO, 1=YES ?0  
 REL. UNCERTAINTY= ?0.2  
 NO. OF DATA POINTS= ?12

16 CYCLES

V( 1 )= 1.53543

X	Y, MEAS.	Y, CALC.	DIFF., M-C
0.0057	0.985	0.971016	1.39843E-2
0.0112	0.968	0.961817	6.18321E-3
0.0185	0.948	0.953766	-5.76615E-3
2.55000E-2	0.939	0.948125	-9.12542E-3
0.0316	0.954	0.944174	9.82599E-3
0.0372	0.938	0.941088	-3.08784E-3
4.53000E-2	0.94	0.937289	2.71076E-3
0.0483	0.941	0.93604	4.96027E-3
0.0548	0.93	0.933567	-3.56673E-3
0.0625	0.94	0.930981	9.01914E-3
6.94000E-2	0.914	0.92892	-1.49200E-2
0.0792	0.929	0.926328	2.67218E-3

SUM(DEV.)\*2= 8.12169E-4 ,    STD.DEV.= 8.59264E-3  
 CHI\*\*2= 2.27273

TIME: 2.03 SECS.

READY

LISTNH 600-690

600 Q1=1/(1+V(1)\*SQR(X(N)))

605 Q2=2\*LOG(1+V(1)\*SQR(X(N)))

610 Q3=V(1)\*SQR(X(N))

615 Q=1 - (1.359/(X(N)\*V(1)\*\*3)) \* (1+Q3-Q2-Q1)

READY

6.8. Listagem do Programa Usado para o Cálculo  
das Constantes de Estabilidade.

READY

LIS

ETCAN

14:24

03-AUG-77

```

10 DIM M(50), T(50)
20 LET NO=22
30 PRINT "          CALCULATION OF K1"
40 PRINT
50 PRINT "CONC NAX          DELTA T          K1"
60 FOR I=1 TO NO
70 READ M(I), T(I)
80 LET Q=(T(I)*1E-3)/0.513
90 LET A=2*M(I) - Q
100 LET B=(Q - M(I))*(Q + 0.100 - 2*M(I))
110 LET K=A/B
120 PRINT M(I), T(I), K
130 NEXT I
140 PRINT
150 PRINT "THE BEST VALUE OF K1 = ";
160 INPUT K1
170 PRINT
180 PRINT
190 PRINT "          CALCULATION OF K2"
200 PRINT
210 PRINT "CONC NAX          DELTA T          K2"
220 FOR I=1 TO NO
240 LET Q=(T(I)*1E-3)/0.513
250 LET Q1=Q - M(I)
260 LET A=0.100*(2+K1*Q1)
270 LET B=Q + 0.200 - 2*M(I)
280 LET C=K1*B*Q1
290 LET D=K1*B*(Q1)**2
300 LET K=(A - B - C)/D
310 PRINT M(I), T(I), K
320 NEXT I
330 PRINT
340 PRINT "THE BEST VALUE OF K2 = ";
350 INPUT K2
360 PRINT
370 PRINT
380 PRINT "          CALCULATION OF K3"
390 PRINT

```

## 6.8. (Continuação)

```

400 PRINT "CONC NAX          DELTA T          K3"
410 FOR I=1 TO NO
430 LET Q=(T(I)*1E-3)/0.513
440 LET Q1=Q - M(I)
450 LET A=0.100*(3 + 2*K1*Q1 + K1*K2*(Q1)**2)
460 LET B=Q + 0.300 - 2*M(I)
470 LET C=1 + K1*Q1 + K1*K2*(Q1)**2
480 LET D=K1*K2*B*(Q1)**3
490 LET K=(A - B*C)/D
500 PRINT M(I), T(I), K
510 NEXT I
520 PRINT
530 PRINT "THE BEST VALUE OF K3 = "
540 INPUT K3
550 PRINT
560 PRINT
570 PRINT "          CALCULATION OF K4"
580 PRINT
590 PRINT "CONC NAX          DELTA T          K4"
600 FOR I=1 TO NO
620 LET Q=(T(I)*1E-3)/0.513
630 LET Q1=Q - M(I)
640 LET A1=K1*K2*K3*(Q1)**3
650 LET A2=K1*K2*(Q1)**2
660 LET A=0.100*(4 + 3*K1*Q1 + 2*A2 + A1)
670 LET B=Q + 0.400 - 2*M(I)
680 LET C=1 + K1*Q1 + A2 + A1
690 LET D=K1*K2*K3*B*(Q1)**4
700 LET K=(A - B*C)/D
710 PRINT M(I), T(I), K
720 NEXT I
730 STOP
800 DATA 0.00869,6.49, 0.02154,15.82, 0.03553,27.56, 0.05110,41.07
810 DATA 0.06616,54.22, 0.08330,68.36, 0.1024,83.64, 0.1201,98.22
820 DATA 0.1268,103.91, 0.1424,117.24, 0.1587,131.38, 0.2097,177.1
830 DATA 0.2727,235.82, 0.3333,293.60, 0.3949,352.44, 0.4550,407.2
840 DATA 0.5140,465.51, 0.5755,526.40, 0.6344,584.71, 0.6987,647.6
850 DATA 0.7674,715.64, 0.8225,774.31
1000 END

```

READY

6.9. Resultados Típicos, para o Cloreto de Cádmio (II),  
 Obtidos na Determinação das Constantes de Estabilidade

READY  
 RUN

ET07B                    12:10                    30-AUG-77

CALCULATION OF K1

CONC NAX	DELTA T	K1
8.25000E-3	5.87	16.6857
1.71400E-2	12.8	13.1714
3.09100E-2	23.29	13.559
5.08000E-2	38.4	15.1792
0.07279	55.11	17.8104
0.1007	77.07	21.1523
0.1286	100.8	22.7584
0.1585	125.51	30.3564
0.191	153.42	44.9749
0.2253	182.22	159.479
0.2542	207.38	-167.235
0.2845	233.87	-50.3305
0.3075	254.04	-32.2405
0.3324	277.16	-24.4242
0.3615	304.44	-18.9012
0.3903	332	-15.5393
0.4258	364.36	-12.0181
0.4874	423.82	-9.02089
0.5462	481.87	-7.33589
0.6044	538.84	-6.07991
0.6627	598.49	-5.36176
0.7266	661.16	-4.5411
0.7909	726.67	-4.04668

THE BEST VALUE OF K1 = 715.3

## 6.9. (Continuação)

## CALCULATION OF K2

CONC NAX	DELTA T	K2
8.25000E-3	5.87	13.8169
1.71400E-2	12.8	-8.4697
3.09100E-2	23.29	-3.5755
5.08000E-2	38.4	-0.13881
0.07279	55.11	1.81017
0.1007	77.07	2.53369
0.1286	100.8	2.02541
0.1585	125.51	2.47465
0.191	153.42	2.61625
0.2253	182.22	3.19325
0.2542	207.38	3.44294
0.2845	233.87	3.77734
0.3075	254.04	4.08564
0.3324	277.16	4.05902
0.3615	304.44	4.04227
0.3903	332	3.93989
0.4258	364.36	4.4248
0.4874	423.82	4.44393
0.5462	481.87	4.2579
0.6044	538.84	4.40411
0.6627	598.49	3.81703
0.7266	661.16	4.17065
0.7909	726.67	3.8018

THE BEST VALUE OF K2 = 73

## CALCULATION OF K3

CONC NAX	DELTA T	K3
8.25000E-3	5.87	746.488
1.71400E-2	12.8	-321.065
3.09100E-2	23.29	-97.9266
5.08000E-2	38.4	-27.5789
0.07279	55.11	-7.07752
0.1007	77.07	-1.87691
0.1286	100.8	-2.78537
0.1585	125.51	-1.1397
0.191	153.42	-0.638379
0.2253	182.22	0.253524
0.2542	207.38	0.481569
0.2845	233.87	0.702889
0.3075	254.04	0.858072
0.3324	277.16	0.730406

## 6.9. (Continuação)

0.3615	304.44	0.619081
0.3903	332	0.48745
0.4258	364.36	0.617256
0.4874	423.82	0.482111
0.5462	481.87	0.340617
0.6044	538.84	0.308166
0.6627	598.49	0.157815
0.7266	661.16	0.182262
0.7909	726.67	0.110078

THE BEST VALUE OF K3 = 70.6

## CALCULATION OF K4

CONC NAX	DELTA T	K4
8.25000E-3	5.87	290804.
1.71400E-2	12.8	-51064.8
3.09100E-2	23.29	-8378.47
5.08000E-2	38.4	-1429.39
0.07279	55.11	-267.334
0.1007	77.07	-59.4494
0.1286	100.8	-58.6131
0.1585	125.51	-23.3823
0.191	153.42	-13.0756
0.2253	182.22	-2.98592
0.2542	207.38	-0.870824
0.2845	233.87	0.651794
0.3075	254.04	1.47369
0.3324	277.16	0.666007
0.3615	304.44	8.64137E-2
0.3903	332	-0.456312
0.4258	364.36	6.20194E-2
0.4874	423.82	-0.349258
0.5462	481.87	-0.654319
0.6044	538.84	-0.639158
0.6627	598.49	-0.856221
0.7266	661.16	-0.712776
0.7909	726.67	-0.749101

TIME: 1.43 SECS.

READY

Capítulo 7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Beckmann, E. Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 1889, 4, 532.
2. Cottrell, F.G. J. Am. Chem. Soc. 1919, 41, 721.
3. Swietoslowski, W. Ebulliometric Measurements, Reinhold: Nova York, 1945.
4. Heitler, C. Analyst 1958, 82, 223.
5. Blackmore, W.R. Can. J. Chem. 1959, 37, 1508.
6. Blackmore, W.R. Can. J. Chem. 1959, 37, 1517.
7. Blackmore, W.R. Rev. Sci. Instrum. 1960, 31, 317.
8. Blackmore, W.R. Can. J. Phys. 1960, 38, 565.
9. Lehrle, R.S. em Progress in High Polymers, Vol. 1. Roble J.C.; Peaker F.W.; editores. Academic Press Inc.: Nova York, 1961.
10. Glover, C.A. em Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 5. Reilley, C.N.; McLafferty, F.W.; editores. Interscience: Nova York, 1966.
11. Glover, C.A. em Polymer Molecular Weight Methods. Ezrin, M.; editor. Am. Chem. Soc.: Washington, D.C., 1973.
12. Glover, C.A.; Hill, C.P. Anal. Chem. 1953, 25, 1379.

13. Glover, C.A.; Stanley, R.R. Anal. Chem. 1961, 33, 477.
14. Hala, E.; Pick, J.; Fried, V.; Vilim, O. Vapour-Liquid Equilibrium. Pergamon Press: Nova York. 1967.
15. De Oliveira, W.A.; Marconsin, A.F.; Chagas, A.P.; Volpe, P.L.O. Thermochim. Acta, 1980, no prelo.
16. Swietoslowski, W.; Anderson, J.R. em Technique of Organic Chemistry. Vol. 1, Parte 1, Cap. 8. Weissberger, A.; editor. Interscience Publishers: Nova York. 1965.
17. Herington, E.F.G.; Handley, R. J. Sci. Instruments 1948, 25, 434.
18. De Oliveira, W.A. Tese de Doutorado. Clarkson College of Technology: Potsdam, NY (E.U.A.). 1975.
19. Bulkin, B.J.; Tergis, P. J. Chem. Ed. 1979, 56, 280.
20. De Oliveira, W.A.; De Azevedo, F.G. Chem. Biochem. Env. Instrum. 1980, 10, 189.
21. Leslie, R.T.; Kuehner, E.C. em Treatise on Analytical Chemistry Parte 1, Vol. 8, Cap. 89. Kolthoff, I.M.; Elving, P.J.; Sandell, E.B.; editores. Interscience Publishers: Nova York. 1968.
22. Arnett, R.L.; Smith, M.E.; Buell, B.O. J. Polymer Sci. A1 1963, 2753.
23. Harper, B.G.; Moore, J.C. Ind. and Eng. Chem. 1957, 49, 411.
24. Schön, K.G.; Schulz, G.V. Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 1954, 2, 197.
25. Barney, J.E.; Pavelich, W.A. Anal. Chem. 1962, 34, 1625.
26. Ezrin, M.; Claver, G.C. Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints 1962, 3, 308.

27. Swietoslowski, W.; Smith, E.R. J. Research Natl. Bur. Standards 1938, 20, 549.
28. Washburn, E.W.; Reid, J.W. J. Am. Chem. Soc. 1919, 41, 729.
29. Trowell, F.; Taylor, H.G.; Brown, W.J. Analyst 1962, 87, 677.
30. Mair, B.J. J. Research Natl. Bur. Standards 1935, 14, 345.
31. Williamson, G.R. J. Polymer Sci.: Pt. A-2 1967, 5, 394.
32. Davies, A.J.; Phillpotts, A.E.; Swanson, B.W. Proc. 4th World Petrol. Congress, Section V/C. Colombo, Rome 1955, p. 351.
33. Tsuchida, E.; Kawata, T.; Shinohara, I. Makromol. Chem. 1970, 134, 139.
34. Dimbat, M.; Stross, F.H. Anal. Chem. 1957, 29, 1517.
35. Hakuta, T.; Goto, T.; Ishizaka, S. Nippon Kaisui Gakkai-Shi 1974, 28, 151.
36. Parrini, P.; Vacanti, M.S. Makromol. Chem. 1974, 175, 935.
37. Daniels, T.; Lehrle, R.S. Eur. Polymer J. 1970, 6, 1559.
38. Colson, A.F. Analyst 1958, 83, 169.
39. Lehrle, R.S.; Majury, T.G. J. Polymer Sci. 1958, 29, 219.
40. Zichy, E.L. Soc. Chem. Ind. (London), Monograph 17, 1963, 122.
41. Cocco, G.; Dejak, C.; Devoto, O. Chem. Phys. Letters 1971, 11, 198.
42. Smith, R. J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 497.
43. Allen, G.; Caldin, E.F. Trans Faraday Soc. 1953, 49, 895.

44. Stull, D.R. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1946, 18, 234.
45. Saxton, B.; Smith, R.P. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 2626.
46. Willard, M.L.; Crabtree, D.E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1936, 8, 79.
47. Ray, N.H. Trans. Faraday Soc. 1952, 48, 809.
48. Smith, H. Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 402.
49. Sullivan, L.J.; Fries, R.J.; McClenahan, W.S.; Willingham, C.B. Anal. Chem. 1957, 29, 1333.
50. Evelyn, S.R.; Cooper, D.R.; Van Berge, P.C. J. Polymer Sci. 1958, 33, 53.
51. Kennedy, J.V.; Fries, R.J.; Sullivan, L.J.; Willingham, C.B. Anal. Chem. 1959, 31, 1884.
52. Glover, C.A. Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints 1971, 12, 763.
53. Menzies, A.W.C. J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, 2309.
54. Menzies, A.W.C.; Wright, S.L., Jr. J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, 2314.
55. Barr, W.E.; Anhorn, V.J. Instruments 1947, 20, 342.
56. Kitson, R.E., Oemler, A.N.; Mitchell, J., Jr. Anal. Chem. 1949, 21, 404.
57. Matteson, R. Anal. Chem. 1950, 22, 172.
58. Hill, F.N.; Brown, A. Anal. Chem. 1950, 22, 562.
59. Morawetz, H. J. Polymer Sci. 1951, 6, 117.
60. Ray, N.H. Chem. & Ind. 1951, 837.
61. Colson, A.F. Analyst 1955, 80, 690.
62. Zeitler, V.A., Brown, C.A. Anal. Chem. 1957, 29, 1904.
63. Kaminsky, S. Anal. Chim. Acta 1961, 24, 101.
64. Perold, G.W.; Schoning, F.W.G. Mikrochim. Acta 1961, 749.

65. De Oliveira, W.A. Química Nova 1978, 1(4), 5.
66. Smith, O.J.M. Rev. Sci. Instrum. 1950, 21, 344.
67. Smith, O.J.M. Rev. Sci. Instrum. 1950, 21, 351.
68. Bosson, G.; Gutmann, F.; Simons, L.M. J. Appl. Physics 1950, 21, 1267.
69. Kulkarni, S.B. Nature 1953, 171, 219.
70. Muller, R.H.; Stolten, H.J. Anal. Chem. 1953, 25, 1103.
71. Bryce, C.H.; Hole, V.H.R. Ind. Electronics 1967, 5, 294.
72. Bryce, C.H.; Hole, V.H.R. Ind. Electronics 1967, 5, 358.
73. Boucher, E.A. J. Chem. Ed. 1967, 44, A935.
74. Velich, V.; Ticha, E. Chem. Listy 1970, 64(3), 225.
75. Trolander, H.W.; Case, D.A.; Harruff, R.W. em Temperature - Its Measurement and Control in Science and Industry Parte 2, Vol. 4. Plumb, H.H.; editor. Instrument Society of America: Pittsburg. 1972.
76. Reilly, P.J.; Hepler, L.G. J. Chem. Ed. 1972, 49, 514.
77. Becker, J.A.; Green, C.B.; Pearson, G.L. Elect. Eng. Trans. 1946, 65, 713.
78. Heitler, C. Talanta 1964, 11, 1471.
79. Daniels, T.; Lehrle, R.S. J. Polymer Sci. 1969, C16, 4533.
80. Blackmore, W.R. Can. J. Phys. 1959, 37, 1365.
81. Lima, J.M.B. Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas: Campinas, SP. 1979.
82. De Oliveira, W.A. Rev. Sci. Instrum. 1977, 48, 1278.
83. De Oliveira, W.A.; Lima, J.M.B.; Azevedo, F.G. An. Acad. Brasil. Ciênc. 1978, 50, 299.
84. De Oliveira, W.A.; Lima, J.M.B. J. Chem. Thermodynamics 1980, 12 (no prelo).

85. Robinson, R.A.; Stokes, R.H. Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications: Londres. 1955.
86. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Weast, R.C.; editor. 51a. edição. The Chemical Rubber Co.: Cleveland, Ohio. 1970-71.
87. Lewis, G.N.; Randall, M. Thermodynamics revisado por Pitzer, K.S.; Brewer, L. McGraw-Hill: Nova York. 1961.
88. Van Pelt, J.G. Philips Technical Rev. 1958-59, 20, 357.
89. Shinohara, I.; Tsuchida, E.; Kawata, T. Kobunshi 1968, 17, 1152.
90. Velich, V. Vys. Sk. Chemickotechnol., Pardubice 1967, 16(2), 227.
91. Stoss, F.H. em Symposium on Composition of Petroleum Oils. New Orleans. 1957; A.S.T.M. Spec. Tech. Pub. N° 224. 1958.
92. Bonnar, R.V.; Dimbat, M.; Stross, F.H. Number-Average Molecular Weights, Interscience Publishers Ltd.: Nova York. 1958.
93. Glover, C.A.; Kirn, J.E. Polymer Letters 1964, 3, 27.
94. Swietoslowski, W. J. Phys. Chem. 1934, 38, 1169.
95. Lherme, G. Ann. Fals. 1933, 26, 546.
96. Kühn, F. Hospodarsky Lihovarnik 1936, 23, 74.
97. Love, R.F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1939, 11, 548.
98. Rechert, W.S. Wines & Vines 1947, 28, 21.
99. Pepe, T.L. Risveglio Agr. 1947, 6, 186.
100. Van der Kloot, A.P.; Tenney, R.I. Proc. Am. Soc. Brewing Chemists 1958, 23.
101. Itoga, T. Rept. Research Labs., Kirin Brewery Co. 1958, 1, 57.

102. De Oliveira, W.A.; Chen, L.M. Ciência e Cultura, 1980 (no prelo).
103. Heitler, C. Talanta 1964, 11, 1081.
104. Sotobayashi, H.; Asmussen, F.; Chen, J. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1977, 81, 1064.
105. Plake, E. Z. Physik. Chem. 1935, A172, 113.
106. Smith, R.P. J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 500.
107. De Oliveira, W.A.; Meites, L. Anal. Chim. Acta 1977, 93, 3.
108. Smith, R.P.; Hirtle, D.S. J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 1123.
109. Johnson, G.C.; Smith, R.P. J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 1351.
110. Murgulescu, I.G.; Vilcu, R. Analele univ. "C.I. Parhon" Bucuresti, Ser. stînt. nat. 1958, 18, 39.
111. Bourion, F.; Rouyer, E. Ann. Chim. (Paris) 1928, 10, 254.
112. Rouyer, E. Ann. Chim. (Paris) 1930, 13, 477.
113. Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H. The Determination of Stability Constants, McGraw Hill Book Company: Nova York. 1961.
114. Adler, A.D.; O'Malley, J.A.; Herr, A.J., Jr. J. Phys. Chem. 1967, 71, 2896.
115. Rodgers, R.S.; Mukherjee, L.M. J. Chem. Phys. 1970, 52, 4550.
116. De Oliveira, W.A. J. Coord. Chem. 1979, 9, 7.
117. Heitler, C. Chem. & Ind. 1952, 875.
118. Heitler, C. J. Chem. Soc. 1963, 4885.

119. Garbutt, S.; Gerrard, D.L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1972, 2, 782.
120. Szabadváry, F. History of Analytical Chemistry, Pergamon Press: Nova York, 1966.
121. Schwarz, K.H. Praktische Anleitung zu Maasanalysen, Braunschweig: Berlin, 1850.
122. Betteridge, D.; Hallam, H.E. Modern Analytical Methods, The Chemical Society: Londres, 1972.
123. Woodward, C.; Redman, H.N. High-Precision Titrimetry, The Society for Analytical Chemistry: Londres, 1973.
124. Kolthoff, I.M.; Stenger, V.A. Volumetric Analysis, Vol. 1. Interscience Publishers: Nova York, 1942.
125. Barthel, J. Thermometric Titrations, John Wiley & Sons: Nova York, 1975, p. 74.
126. Carr, P.W. Crit. Rev. Anal. Chem. 1972, 2(4), 491.
127. Ayres, G.H. Quantitative Chemical Analysis, Harper & Row Publishers, Inc.: Nova York, 1969.
128. Kolthoff, I.M.; Furman, N.H. Potentiometric Titrations, John Wiley & Sons: Nova York, 1931.
129. Headridge, J.B. Photometric Titrations, Pergamon: Nova York, 1961.
130. Meites, L.; Thomas, H.C. Advanced Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Company: Nova York, 1958, Cap. 5.
131. Stock, J.T. Amperometric Titrations, Interscience Publishers: Nova York, 1965.
132. Vaughan, G.A. Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry, Van Nostrand Reinhold Company: Londres, 1973.
133. Treatise on Titrimetry. Jordan, J.; editor. Marcel Dekker, Inc.: Nova York, 1974.

134. Curran, D.J. em New Developments in Titrimetry. Jordan, J.; editor. Marcel Dekker, Inc.: Nova York. 1974.
135. Bruckenstein, S.; Vanderborgh, N.E. Anal. Chem. 1966, 38, 687.
136. Curran, D.J.; Driscoll, J.L. Anal. Chem. 1966, 38, 1746.
137. Higuchi, T.; Connors, K.A. em Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 4. Reilley, C.N.; editor. Interscience: Nova York. 1965.
138. Torok, T. Fresenius' Z. Anal. Chem. 1940, 119, 120.
139. Malmstadt, H.V.; Enke, C.G. Electronics for Scientists, W.A. Benjamin, Inc.: Nova York. 1962.
140. Pascal, P. Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 4, Masson et Cie: Paris. 1958.
141. Lange, N.A. Handbook of Chemistry, McGraw-Hill: Nova York. 1967.
142. Meites, L. The General Multiparametric Curve-Fitting Program CFT4, Computing Laboratory, Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, Potsdam, NY. 1976.
143. Daniels, T. Eur. Polymer J. 1968, 4, 395.
144. Baccan, N.; De Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S. Química Analítica Quantitativa Elementar, Editora Edgard Blücher Ltda: São Paulo. 1979.
145. Ohlweiler, O.A. Química Analítica Quantitativa, Vol. 2, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro. 1976.
146. Marshall, W.L.; Jones, E.V. J. Phys. Chem. 1966, 70, 4028.

147. Papariello, G.J.; Mader, W.J. em Treatise on Analytical Chemistry, Parte 1, Vol. 7. Kolthoff, I.M.; Elving, P. J.; editores. Interscience Publishers: Nova York. 1967.
148. Linke, W.F. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, Vol. 1 e 2, American Chemical Society: Washington, D.C.. 1958.
149. Handbook of Analytical Chemistry. Meites, L.; editor. McGraw-Hill Book Company: Nova York. 1963.
150. Kielland, J. J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1675.
151. Robinson, R.A.; Harned, H.S. Chem. Rev. 1941, 28, 419.
152. Castellan, G.W. Physical Chemistry, Addison Wesley Publishing Company: Reading. 1964.
153. Cowperthwaite, I.A.; La Mer, V.K.; Barksdale, J. J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 544.
154. Schwarzenbach, G. Complexometric Titrations, Interscience Publishers: Nova York. 1960.
155. Butler, J.N. Ionic Equilibrium - A Mathematical Approach, Addison-Wesley Publishing Company: Reading. 1964.
156. Glasstone, S.; Lewis, D. Elements of Physical Chemistry, Macmillan & Co. Ltd.: Londres. 1968.
157. Gerding, P. Acta Chem. Scand. 1968, 22, 1283.
158. Fedorov, V.A.; Kiprin, L.I.; Shchekina, N.S.; Samsonova, N.P.; Kutuzova, M.Ya.; Mironov, V.E. Zhur. Neorg. Khim. 1974, 19, 872 (Russ. J. Inorg. Chem. 1974, 19, 474).
159. Gerding, P.; Jönsson, I. Acta Chem. Scand. 1968, 22, 2247.
160. Reilly, P.J.; Stokes, R.H. Aust. J. Chem. 1970, 23, 1397.

161. Sillén, L.G.; Martell, A.E. Stability Constants of Metal Ion Complexes, The Chemical Society: Londres. 1971 (Publicação Técnica Especial 25).