

# VOLUMETRIA REDOX

SQM - 0410 - Análises Quantitativas Teoria

---

# TABELA DE POTENCIAIS PADRÃO

OXIDANTES

REAÇÃO E° a 25 °C, V

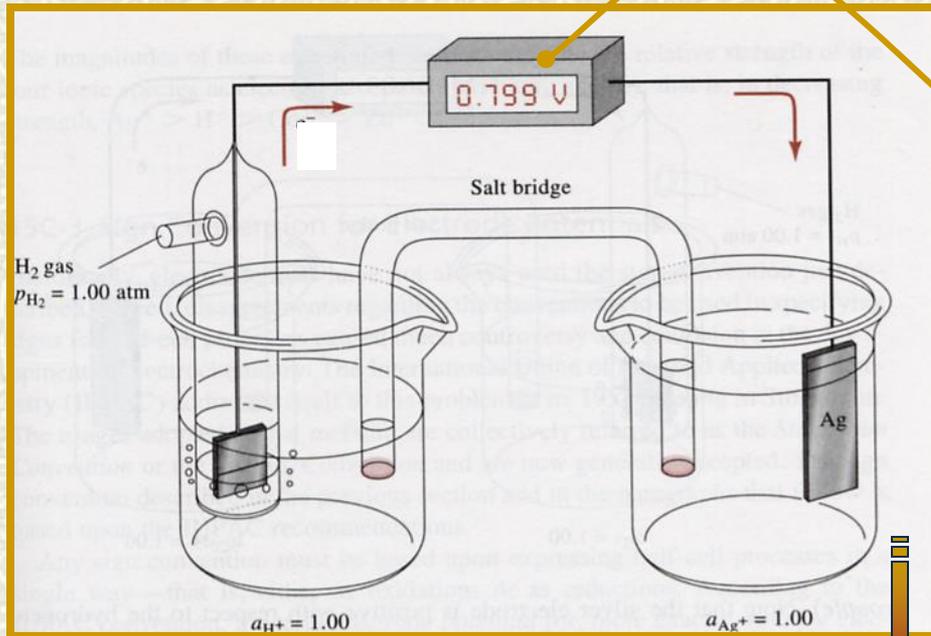
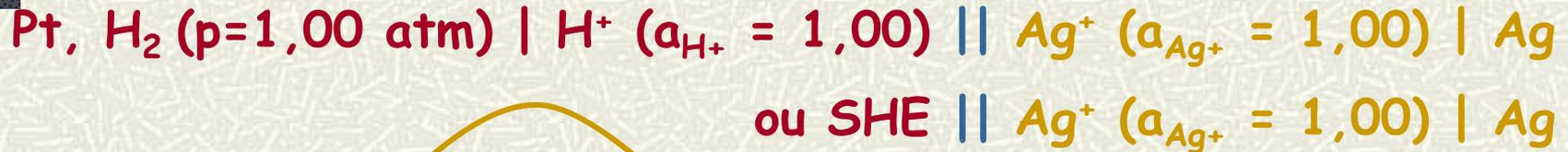


• espécies mais efetivas como receptores de e<sup>-</sup>, fortes agentes oxidantes

REDUTORES

• espécies mais efetivas como doadores de e<sup>-</sup>, fortes agentes redutores

# DEFINIÇÃO DE POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO PARA A SEMI-REAÇÃO



Valor positivo: a reação espontânea é:



$$\Delta E = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referência}}$$



indicador

# RELAÇÃO ENTRE O POTENCIAL DE REDUÇÃO DE EQUILÍBRIO E CONCENTRAÇÕES DAS FORMAS OXID E RED: É DADA PELA EQUAÇÃO DE NERNST



$$E = E_{\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$E = E_{\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxid}]}{[\text{Red}]}$$



$$E = E^0 + \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{oxid}]}{[\text{Red}]}$$

$$\ln = 2,303 \log_{10}$$

E= potencial de redução, V

E<sup>0</sup>= pot. padrão dde red.do par redox

R= constante dos gases (8,313 joules)

T = temperatura absoluta (298 K)

F= nº de Faraday (96.500 coulombs)

n= número de eletrons no processo

[oxid.] e [red.] = concentração das

espécies oxidada e reduzida

Exemplo: 1) Qual o potencial de redução de equilíbrio para uma solução contendo  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ?

$$E = E^0 + \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{oxid}]}{[\text{Red}]} \qquad E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{10^{-4}} \longrightarrow E = 1,006 \text{ V}$$

2) Calcule o potencial de redução para o eletrodo  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  quando a  $[\text{Fe}^{2+}]$  é cinco vezes maior do que  $[\text{Fe}^{3+}]$ .

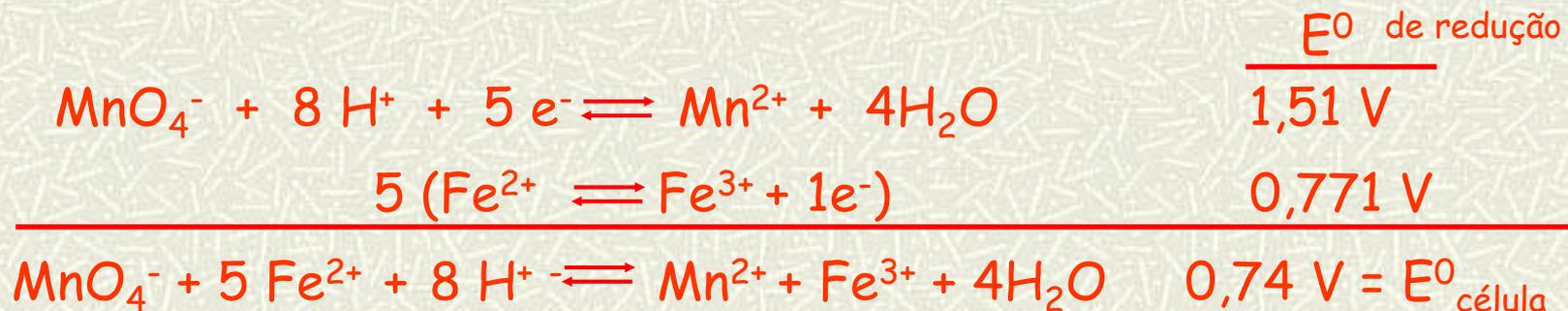
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{5} \longrightarrow E = 0,730 \text{ V}$$

3) Calcule o potencial de redução para o eletrodo  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  quando a  $[\text{Fe}^{3+}]$  é cinco vezes maior do que  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,05916}{1} \log \frac{5}{1} \longrightarrow E = 0,812 \text{ V}$$

4) Calcule o potencial da seguinte célula: uma semi-célula consiste do par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  em que a  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10$ ; e a outra envolve o par  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  em solução ácida em que  $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$  e  $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ .

Solução: Inicialmente escreva a equação da reação e o potencial padrão da célula,  $E^0_{\text{célula}}$



Solução: Agora deve-se aplicar a equação de Nernst para a célula especificada:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{Célula}}^0 - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

Substituindo os valores, vem:

$$E_{\text{célula}} = +0,74 \text{ V} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{(10^{-4}) (1)^5}{(10^{-2})(10^{-3})^8(10^{-1})^5}$$

$$E_{\text{célula}} = 0,42 \text{ V}$$

Exemplo: 1) Qual o potencial redução de equilíbrio para uma solução contendo  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ?

$$E = E^0 + \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{oxid}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{10^{-4}} \longrightarrow E = 1,006 \text{ V}$$

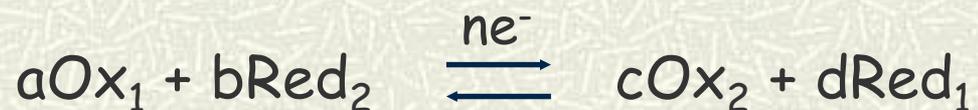
## Influência do pH nas reações de oxido-redução



$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

O  $\uparrow$ pH  $\downarrow$  o poder oxidante do  $\text{MnO}_4^-$ , ou seja, o potencial do par  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  será menor que do potencial em condições padrão:  
 $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{V}$

## Constante de equilíbrio das reações Redox



reação entre agente oxidante e agente redutor



quanto > poder oxidante e poder redutor



mais o equilíbrio deslocará no sentido da formação dos produtos

o poder de oxidação da forma  $\text{Ox}_1$  depende, além da natureza da espécie (tendência a receber elétrons) das concentrações das espécies Ox e Red em solução

# EQUAÇÃO DE NERNST

Considere a seguinte semi-reação reversível:



O potencial de eletrodo,  $E$  é dado pela equação:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$E^{\circ}$  = potencial padrão de redução do eletrodo, característica de cada semi-célula

$R$  = constante dos gases =  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = temperatura, em graus Kelvin

$n$  = nº de mols de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo de eletrodo como escrito

$F$  = Faraday =  $96485 \text{ C}$

$$-\Delta G^{\theta} = RT \ln K$$

$$-nFE = RT \ln K$$

# POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO, $E^0$

---

- # potencial padrão de redução: quando todos os reagentes e produtos da semi-reação tem atividade igual a um

$E^0$ :

- # potencial da semi-célula na qual o anodo é o ELETRODO NORMAL DE HIDROGÊNIO, cujo potencial é arbitrariamente estabelecido como sendo zero
  - # semi-reação é escrita como redução
  - # mede a tendência da reação de sair de um estado onde todos os reagentes e produtos estão com  $a=1$ , para o estado de equilíbrio, em relação ao EHS
-

$E^0$

- # independe do número de moles de reagentes e produtos



a reação de Nernst deve ser escrita de forma consistente com a reação escrita:

primeiro caso:  $E = E^0 + 0,0592 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$

segundo caso:  $E = E^0 + 0,0592/5 \log ([\text{Fe}^{3+}]^5/[\text{Fe}^{2+}]^5)$

- # potencial positivo indica que a semi-reação em questão (de redução) é espontânea com relação ao EHS.
- # o potencial padrão da semi-reação depende da temperatura

**CURVAS DE TITULAÇÃO:** titulação de 50,00 mL de sol.  $\text{Fe}^{2+}$  0,05000 M com sol.  $\text{Ce}^{4+}$  0,1000 M em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M



- # **potencial inicial:** solução não contém espécies de cério; provável presença de  $\text{Fe}^{3+}$  por oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo ar, no entanto, não há informação suficiente para cálculo do potencial





é muito pequena; cálculo usando o par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  é mais conveniente neste estágio da titulação)

# adição de 5,00 mL de sol.  $\text{Ce}^{4+}$  (antes do p.e.:  $[\text{Ce}^{4+}]$ )

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ M}}{55,00 \text{ mL}} - [\text{Ce}^{4+}] = 0,50/55,00$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ M} - 5,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ M}}{55,00 \text{ mL}} + [\text{Ce}^{4+}]$$
$$= 2,00/55,00$$





$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,0592 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \\ &= 0,68 - 0,0592 \log \left[ \frac{(2,00/55,00)}{(0,50/55,00)} \right] \\ &= 0,64 \text{ V} \end{aligned}$$

potencial não depende da diluição até que a  $[\text{Ce}^{4+}]$  não é mais desprezível





# no P.E.:

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0,0592 \log \left( \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right)$$

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,0592 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$2 E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}] [\text{Fe}^{3+}]}$$





# da estequiometria da reação, no P.E.:  $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$  e  
 $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$

$$2 E_{\text{eq}} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}] [\text{Fe}^{3+}]}$$

$$2 E_{\text{eq}} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}] [\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}] [\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}}}{2}$$



# no P.E.:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}}}{2} = (1,44 + 0,68)/2 = 1,06 \text{ V}$$





$\text{Ce}^{4+}$

+

$\text{Fe}^{2+}$

# adição de 25,10 mL de sol.  $\text{Ce}^{4+}$  (após P.E.:  $[\text{Fe}^{2+}]$  é muito pequena; cálculo usando o par  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  é mais conveniente)

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,05 \text{ M}}{75,10 \text{ mL}} - [\text{Fe}^{2+}] = 2,50/75,10$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{25,10 \text{ mL} \times 0,100 \text{ M} - 50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ M}}{75,10 \text{ mL}} + [\text{Fe}^{2+}]$$

$$= 0,01/75,10$$

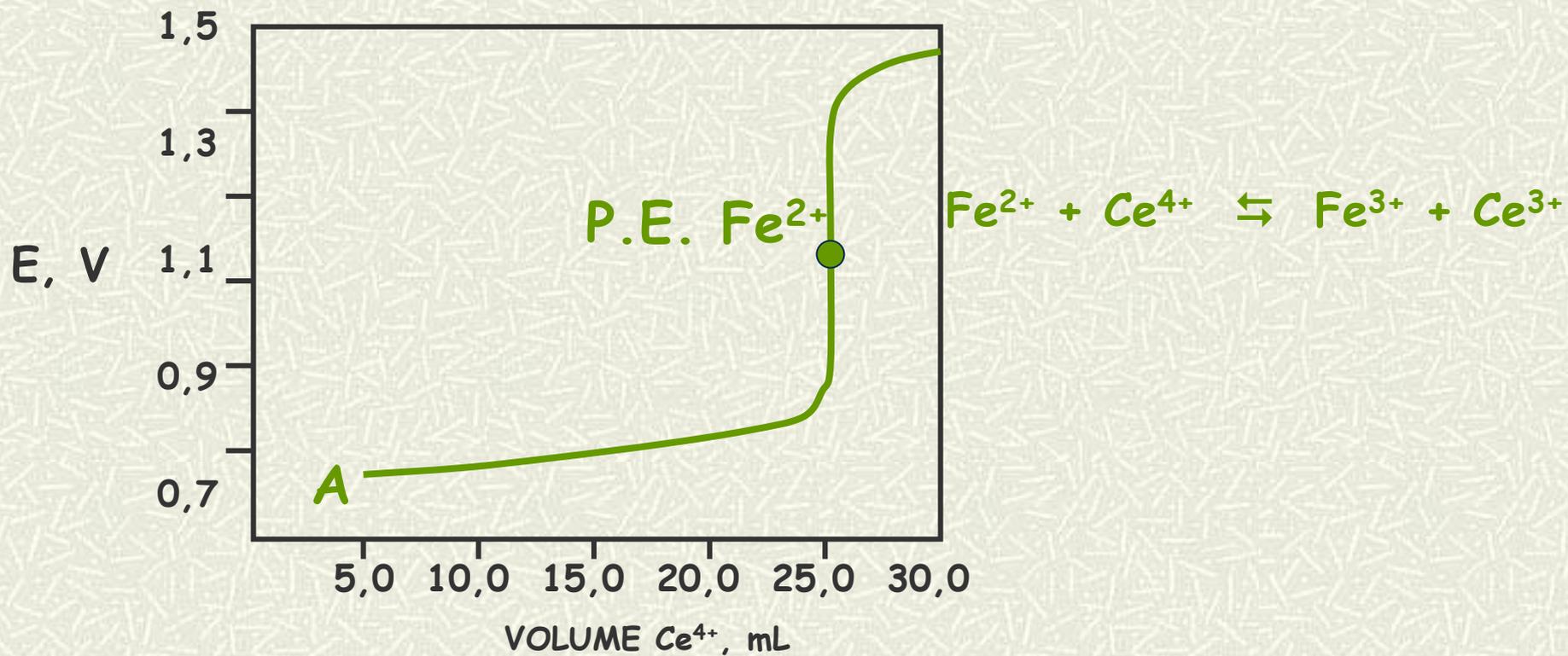


$$\begin{aligned} E &= E^{\circ'}_{\text{Ce}^{4+}} - 0,0592 \log \left( \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) \\ &= 1,44 - 0,0592 \log \left[ \frac{(2,50/75,10)}{(0,01/75,10)} \right] \\ &= 1,30 \text{ V} \end{aligned}$$

curvas de titulação redox não dependem da concentração dos reagentes, exceto quando as soluções são muito diluídas



## Curvas de titulação redox



## Curvas de titulação redox. Cálculo de $E_{eq}$



$$\text{No P.E.} \Rightarrow \left[ \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right]_{eq} = \left[ \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right]_{eq}$$

$$E_{eq} = E_1^0 - \frac{0,059}{n_1} \log \left[ \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right]_{eq} \quad \times n_1$$

+

$$E_{eq} = E_2^0 - \frac{0,059}{n_2} \log \left[ \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} \right]_{eq} \quad \times n_2$$

---

$$(n_1 + n_2)E_{eq} = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0$$

$$E_{eq} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$$



média ponderada dos potenciais padrão dos pares redox envolvidos na titulação

---

# EFEITO DAS VARIÁVEIS DO SISTEMA NAS CURVAS DE TITULAÇÃO REDOX

## CONCENTRAÇÃO DO REAGENTE:

- #  $E_{\text{SISTEMA}}$  independe da diluição, portanto as curvas de titulação redox em geral independem das concentrações do analito e titulante (exceção quando as soluções forem muito diluídas).

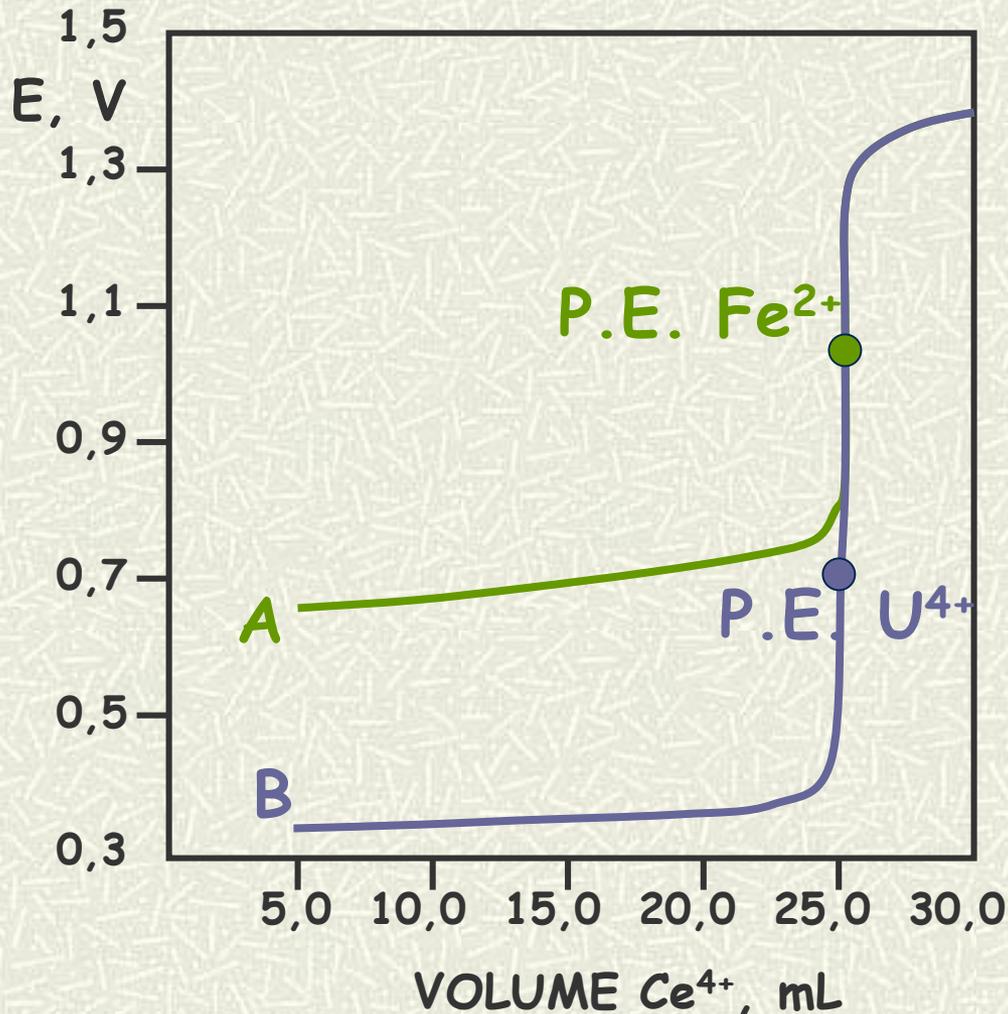
## AVANÇO DA REAÇÃO:

- # variação de  $E_{\text{SISTEMA}}$  no P.E. será tanto maior quanto mais completa for a reação. Maior a constante de equilíbrio curva anterior:

reação  $\text{Ce}^{4+}$  com  $\text{Fe}^{2+}$ :  $K = 7 \times 10^{12}$

reação  $\text{Ce}^{4+}$  com  $\text{U}^{4+}$ :  $K = 2 \times 10^{37}$

# CURVAS DE TITULAÇÃO DE $\text{Ce}^{4+}$ 0,1000 M



A: 50,00 mL  $\text{Fe}^{2+}$  0,0500 M

B: 50,00 mL  $\text{U}^{4+}$  0,02500 M

reação  $\text{Ce}^{4+}$  com  $\text{Fe}^{2+}$ :  $K = 7 \times 10^{12}$

reação  $\text{Ce}^{4+}$  com  $\text{U}^{4+}$ :  $K = 2 \times 10^{37}$

## Detecção do ponto final

---

# Titulação envolvendo reações de óxido-redução  $\Rightarrow$  caracterizada por uma mudança pronunciada no  $E$  ao redor do p.e.

Indicação:

➤ métodos instrumentais  $\Rightarrow$  (potenciometria)

➤ Visualmente

$\Rightarrow$  sem adição de indicadores

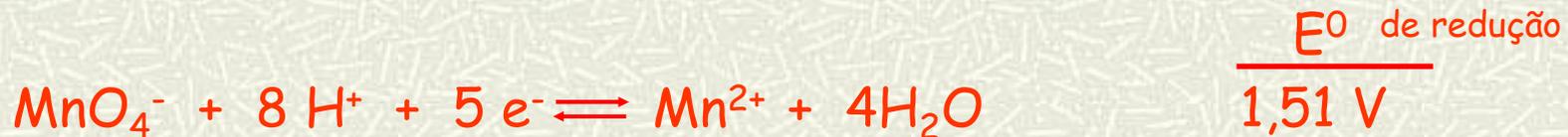
$\Rightarrow$  com adição de indicadores

---

## Detecção do ponto final

Sem a adição de indicador - exemplo titulação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{MnO}_4^{2-}$

Solução contem inicialmente  $\text{Fe}^{2+}$ . Após o P.E. ao primeiro excesso de permanganato a solução fica rosa (violeta). Titulação de 100,0mL de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{MnO}_4^-$  0,0200M. Qual é o volume do P.E. ?



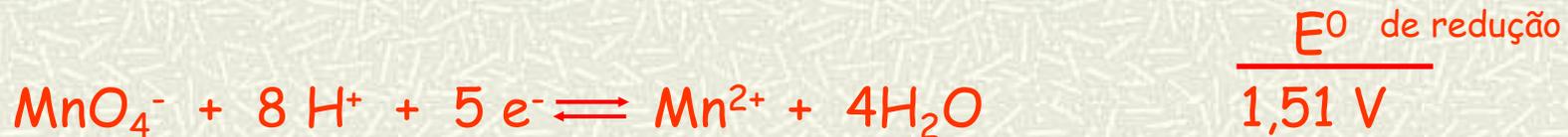
Violeta

incolor

## Detecção do ponto final

Sem a adição de indicador - exemplo titulação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{MnO}_4^{2-}$

Solução contem inicialmente  $\text{Fe}^{2+}$ . Após o P.E. ao primeiro excesso de permanganato a solução fica rosa (violeta). Titulação de 100,0mL de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{MnO}_4^-$  0,0200M. Qual é o volume do P.E. ?



Violeta

incolor

# Indicadores

## # Indicadores específicos

⇒ substâncias que reagem de um modo específico com um dos participantes (reagentes ou produtos) da titulação, para produzir uma mudança de cor

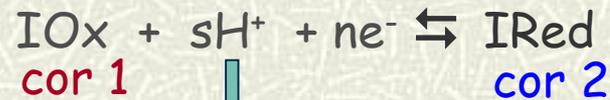
Exemplo:

Amido ⇒ usado em titulações redox envolvendo o par  $I_2/I_3^-$   
amido forma complexo azul escuro com íons  $I_3^-$   
e serve como indicador do p.f. de titulações  
onde o iodo é produzido ou consumido

# Indicadores

## # Indicadores verdadeiros

⇒ indicadores redox que possuem um comportamento que depende somente da mudança do E do sistema.



maioria dos indicadores de oxi-redução são dependentes do pH

$$E_I = E_I^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}] [\text{H}^+]^s}$$

$$\frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}]} \geq 10 \quad \text{cor predominante} \Rightarrow \text{IRed}$$

$$\frac{[\text{IRed}]}{[\text{IOx}]} \leq 0,1 \quad \text{cor predominante} \Rightarrow \text{IOx}$$

# Indicadores

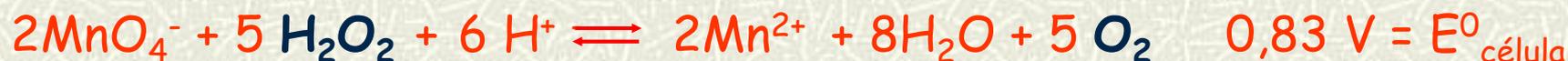
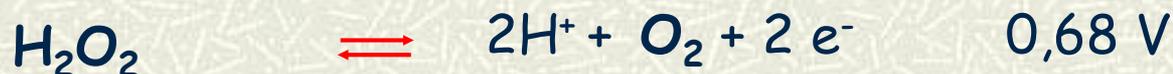
Indicador	COR		Potencial de transição
	forma oxidada	forma reduzida	
Ferroína	azul	vermelho	+1,11
Azul de metileno	azul	incolor	+0,53
Ácido aminosulfônico	púrpura	incolor	+0,85
Difenilbenzidina	violeta	incolor	+0,76



## Detecção do ponto final

Sem a adição de indicador - exemplo titulação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{MnO}_4^{2-}$  Em meio ácido

Solução contem inicialmente  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em meio ácido, o qual é oxidado a  $\text{O}_2$ . Após o P.E. ao primeiro excesso de permanganato a solução fica rosa (violeta).



Violeta

incolor

## Peróxido de hidrogenio em meio básico (é reduzido)

Solução contem inicialmente  $\text{H}_2\text{O}_2$  .Em meio básico. A essa solução é adicionado solução de  $\text{Mn}^{2+}$  .).

