

Equilíbrios/Volumetria de Óxido Redução

Skoog, West, Holler, Crouch, Fundamentos de Química Analítica, Thompson, 8ª Edição, capítulos 18 – 20

N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone
Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª edição, 2001
Editora Blücher, capítulo 5

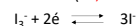
1

Equilíbrios de Óxido Redução

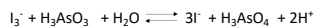
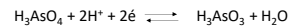
Cálculos com as Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Em qual pH a reação de 0,10 mols de I_3^- com 0,10 mols de H_3AsO_3 em 1,0 L de solução será quantitativa (99,9% de conversão)?

$$E^0 I_3^-/I^- = 0,536 \text{ V}$$



$$E^0 H_3AsO_4/H_3AsO_3 = 0,559 \text{ V}$$



$$\log K_{eq} = \frac{2(E^0 I_3^- - E^0 H_3AsO_4)}{0,0592}$$

$$K_{eq} = 0,167 \quad K_{eq} = \frac{[I^-]^3 [H_3AsO_4] [H^+]^2}{[I_3^-] [H_3AsO_3]}$$

$$[I_3^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[H_3AsO_3] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[I^-] = 3 \times 0,0999 \sim 0,3 \text{ mol/L}$$

$$[H_3AsO_4] = 0,0999 \sim 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[H^+]^2 = 6,18 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = 7,86 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 3,1$$

Para 99,9% de conversão:

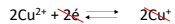
2

Equilíbrios de Óxido Redução

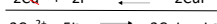
Cálculos com as Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Quando a uma solução de Cu^{2+} 0,020 mol/L se adiciona KI de modo a se ter 1,0 mol/L neste sal, forma-se I_3^- e precipita CuI. Quais são $[Cu^{2+}]$ e $[I_3^-]$ na solução resultante?

$$E^0 I_3^-/I^- = 0,536 \text{ V}$$

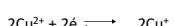
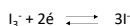


$$E^0 Cu^{2+}/Cu^+ = 0,153 \text{ V}$$

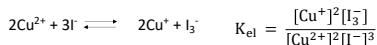


$$K_{eq} = \frac{[I_3^-]}{[Cu^{2+}]^2 [I^-]^5}$$

Pensando só na parte eletroquímica:



$$\log K_{el} = \frac{2(0,153 - 0,536)}{0,0592} = -12,93$$



$$K_{el} = 1,15 \times 10^{-13}$$

3

Equilíbrios de Óxido Redução

Quando a uma solução de Cu^{2+} 0,020 mol/L se adiciona KI de modo a se ter 1,0 mol/L neste sal, forma-se I_3^- e precipita CuI. Quais são $[Cu^{2+}]$ e $[I_3^-]$ na solução resultante?

Mas a precipitação de CuI também está envolvida

$$K_{ps} CuI = [Cu^+][I^-] = 1,4 \times 10^{-12} \quad K_{el} = \frac{[Cu^+]^2 [I_3^-]}{[Cu^{2+}]^2 [I^-]^3} \quad 1,15 \times 10^{-1} = \frac{[1,4 \times 10^{-12}]^2 [I_3^-]}{[Cu^{2+}]^2 [I^-]^5}$$

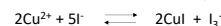
$$[Cu^+] = 1,4 \times 10^{-12} / [I^-]$$

$$5,86 \times 10^{10} = \frac{[I_3^-]}{[Cu^{2+}]^2 [I^-]^5} = K_{eq}$$

Substituindo $[Cu^+]$ na equação de K_{el} :

Quando se considera a precipitação, nota-se que a reação é muito favorável.

Qual é o reagente limitante? $[Cu^{2+}]$ limita o quanto se forma de I_3^-



Formam-se 0,010 mol de I_3^- ; $[I_3^-] = 0,010 \text{ mol/L}$

I^- está em grande excesso, $[I^-] = 1 - (0,03 + 0,02) = 0,95 \text{ mol/L}$

Substituindo em K_{eq} ,
 $[Cu^{2+}] = 4,7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

4

Volumetria de Óxido Redução

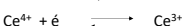
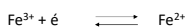
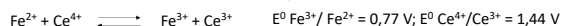
Curvas de Titulação Redox

Existe uma relação logarítmica entre os potenciais de eletrodo e a concentração do analito ou do titulante

Curvas de titulação redox são similares, em aparência, aos outros tipos de titulação em que uma função "p" (pH, pAg, pCl, pCa, etc) é representada em função do volume de titulante

Potenciais de Eletrodo durante as Titulações Redox

Considerando a titulação de Fe^{2+} com Ce^{4+}



A reação é rápida e reversível. Assim em cada ponto da titulação se atinge o equilíbrio. Com isso:

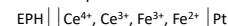
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{sistema}$$

5

Volumetria de Óxido Redução

Curvas de Titulação Redox

A mistura é tratada como fazendo parte de uma cela eletroquímica hipotética:



Como em qualquer ponto da titulação vale a relação:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{sistema}$$

Usa-se a equação de Nernst para calcular o potencial de eletrodo em cada ponto



Antes do ponto estequiométrico $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$ e $[Ce^{3+}]$ são facilmente calculadas a partir dos volumes de amostra e de titulante bem como de suas respectivas concentrações iniciais. Já $[Ce^{4+}]$ é muito baixa e precisaria ser calculada a partir da constante de equilíbrio

Após o ponto estequiométrico $[Fe^{3+}]$, $[Ce^{3+}]$ e $[Ce^{4+}]$ são facilmente calculadas a partir dos volumes de amostra e de titulante, bem como de suas respectivas concentrações iniciais. Já $[Fe^{2+}]$ é muito baixa e precisaria ser calculada a partir da constante de equilíbrio

6

Volumetria de Óxido Redução

Curvas de Titulação Redox

No ponto estequiométrico

[Fe²⁺] e [Ce⁴⁺] são muito pequenas. Não dá para calcular por estequiometria.
Mas a razão entre as concentrações das espécies reagentes é conhecida

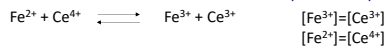
No ponto estequiométrico o potencial é dado por:

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

Somando-se essas equações, temos:

$$2E_{eq} = (E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0) - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

No ponto estequiométrico:



7



$$\begin{matrix} [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \\ [Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \end{matrix}$$

$$2E_{eq} = (E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0) - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$2E_{eq} = (E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0) - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

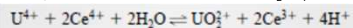
$$E_{eq} = \frac{(E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0)}{2}$$

8

Volumetria de Óxido Redução

Curvas de Titulação Redox

Escreva a expressão para o cálculo do potencial no ponto estequiométrico de uma titulação de U⁴⁺ com Ce⁴⁺ em meio de H₂SO₄ 1 mol/L



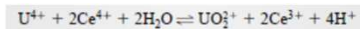
$$E_{eq} = E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4} \times 2 = 2E_{eq} = 2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4} +$$

$$E_{eq} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$3E_{eq} = 2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

9

Volumetria de Óxido Redução



No Ponto Estequiométrico:

$$[Ce^{3+}] = 2[UO_2^{2+}]$$

$$[Ce^{4+}] = 2[U^{4+}]$$

$$3E_{eq} = 2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

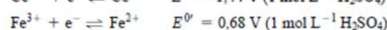
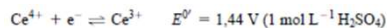
$$E_{eq} = \frac{2E_{UO_2^{2+}/U^{4+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

10

Volumetria de Óxido Redução

Construção de uma curva de titulação

Calcule o potencial de eletrodo ao longo de uma titulação de 50,0 mL Fe²⁺ 0,050 mol/L com Ce⁴⁺ 0,1000 mol/L em H₂SO₄ 1,0 mol/L



Após a adição de 5,00 mL de Ce⁴⁺

Por simplicidade dos cálculos, antes do ponto estequiométrico faremos os cálculos usando o par Fe²⁺/Fe³⁺

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{n_{inicial} - n_{reagiu}}{V} = \frac{50,0 \times 0,050 - 5,0 \times 0,1000}{55,00} = 0,03636 \text{ mol/L}$$

$$E = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{n_{formou}}{V} = \frac{5,0 \times 0,1000}{55,00} = 0,009091 \text{ mol/L}$$

$$E = 0,68 - 0,0592 \log \frac{0,03636}{0,009091} = 0,644 \text{ V}$$

11

Volumetria de Óxido Redução

Construção de uma curva de titulação

Calcule o potencial de eletrodo ao longo de uma titulação de 50,0 mL Fe²⁺ 0,050 mol/L com Ce⁴⁺ 0,1000 mol/L em H₂SO₄ 1,0 mol/L

Após a adição de 12,50 mL de Ce⁴⁺

$$[Fe^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,050 - 12,50 \times 0,1000}{62,50} = 0,0200 \text{ mol/L}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{12,50 \times 0,1000}{62,50} = 0,0200 \text{ mol/L}$$

$$E = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad E = 0,68 - 0,0592 \log \frac{0,0200}{0,0200} = 0,680 \text{ V}$$

Quando V_{Ce⁴⁺} = 12,50 mL - metade da titulação, [Fe²⁺] = [Fe³⁺]

Nesse ponto: $E = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0$

12

Volumetria de Óxido Redução

Construção de uma curva de titulação

No ponto estequiométrico
25,00 mL de Ce^{4+} :

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

Após adição de 25,10 mL de Ce^{4+} 0,1000 mol/L: Agora usamos o par Ce^{3+}/Ce^{4+}



$$[Ce^{4+}] = \frac{n_{total\ adicionado} - n_{reagiu\ com\ Fe^{2+}}}{75,10} = \frac{25,1 \times 0,1000 - 50,0 \times 0,0500}{75,10} = 1,332 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{n_{formado\ na\ reação\ com\ Fe^{2+}}}{75,10} = \frac{50,0 \times 0,0500}{75,10} = 0,03329 \text{ mol/L}$$

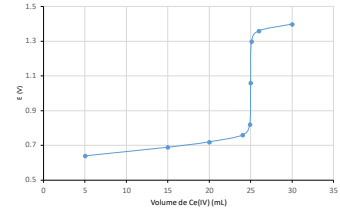
$$E = E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 1,44 - 0,0592 \log \frac{0,03329}{1,332 \times 10^{-4}} = 1,298 \text{ V}$$

13

Volumetria de Óxido Redução

Construção de uma curva de titulação de Fe^{2+} com Ce^{4+} 0,1000 mol L⁻¹

Volume de Reagente, mL	50,00 mL de Fe^{2+} 0,0500 mol L ⁻¹
5,00	0,64
15,00	0,69
20,00	0,72
24,00	0,76
24,90	0,82
25,00	1,06
25,10	1,30
26,00	1,36
30,00	1,40



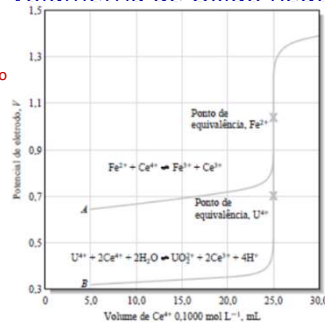
14

Volumetria de Óxido Redução

Curvas de titulação empregando Ce^{4+} como titulante.

Curva A: 50,0 mL de Fe^{2+} 0,05000 mol/L

Curva B: 50,0 mL de U^{4+} 0,02500 mol/L⁻¹



Curva A:

$$\Delta E^0 = 1,44 - 0,68 = 0,76 \text{ V}$$

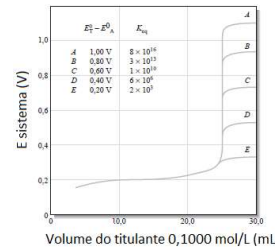
Curva B:

$$\Delta E^0 = 1,44 - 0,334 = 1,11 \text{ V}$$

15

Volumetria de Óxido Redução

Efeito da diferença dos potenciais de eletrodo na extensão das reações e formato das curvas de titulação



$$E^0_{analito} = 0,200 \text{ V}$$

$E^0_{titulante} - E^0_{analito}$	K_{eq}
$E^0_A = 1,0 \text{ V}$	8×10^{16}
$E^0_B = 0,8 \text{ V}$	3×10^{13}
$E^0_C = 0,6 \text{ V}$	1×10^{10}
$E^0_D = 0,4 \text{ V}$	6×10^6
$E^0_E = 0,2 \text{ V}$	2×10^3

16

Volumetria de Óxido Redução

Indicadores Redox



Se $[In_{red}] \geq 10[In_{ox}]$ predomina o vermelho

$$E = E_{In_{ox}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log 10$$

Se $[In_{ox}] \geq 10[In_{red}]$ predomina o azul

$$E = E_{In_{ox}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{10}$$

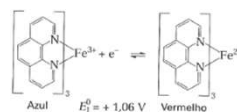
Faixa de Viragem do Indicador

$$E = E_{In_{ox}}^0 \pm \frac{0,0592}{n}$$

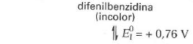
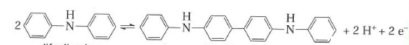
17

Volumetria de Óxido Redução

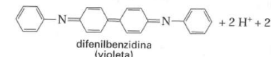
Indicadores Redox



Complexo de Fe com 1,10 fenantrolina



Difenilamina



18

Volumetria de Óxido Redução

TABELA 19-3*

Indicadores de Oxidação-Redução Selecionados*

Indicador	Cor		Potencial de Transição, V	Condições
	Oxidado	Reduzido		
Complexo ferro(II)-5-amilo-1,10-fenantroína	Amil-claro	Vermelho-violeta	+1,25	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹
ácido 2,3'-difenilamina dicarbovílico	Amil-violeta	Incolor	+1,12	H ₂ SO ₄ 7-10 mol L ⁻¹
Complexo ferro(II)-1,10-fenantroína	Amil-claro	Vermelho	+1,11	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹
Complexo ferro(II)-5-metil-1,10-fenantroína	Amil-claro	Vermelho	+1,02	H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹
Erioglaucina A	Amil-vermelho	Amarelo-verde	+0,98	H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹
Ácido sulfônico-difenilamina	Vermelho-violeta	Incolor	+0,85	Ácido diluído
Difenilamina	Violeta	Incolor	+0,76	Ácido diluído
p-Etosimodina	Amarelo	Vermelho	+0,76	Ácido diluído
Amil de metileno	Amil	Incolor	+0,53	Ácido 1 mol L ⁻¹
Índigo tetraculfonato	Amil	Incolor	+0,36	Ácido 1 mol L ⁻¹
Fenocafrazina	Vermelho	Incolor	+0,28	Ácido 1 mol L ⁻¹

19

Volumetria de Óxido Redução

Além dos indicadores verdadeiros, os pontos finais em volumetria redox podem ser identificados:

Visualmente sem indicadores. Exemplo: excesso de KMnO₄

Visualmente com indicadores específicos:

Amido-iodo

SCN⁻ em titulações envolvendo Fe(III)

Titulações Potenciométricas (QFL-1201)

20

Volumetria de Óxido Redução

Resumo:

Como são construídas as curvas de titulação Redox

Antes do ponto estequiométrico

No ponto estequiométrico

Após o ponto estequiométrico

O efeito das diferenças de potenciais no formato das curvas

Os indicadores redox

21

Volumetria de Óxido Redução

Calcular o potencial no ponto estequiométrico da titulação de Fe²⁺ com:

KMnO₄ em meio de H₂SO₄ 0,5 mol/L

Em algumas titulações de Fe²⁺ adiciona-se além do H₂SO₄ uma certa quantidade de H₃PO₄. Explique a presença do H₃PO₄ sabendo que o PO₄³⁻ forma complexos com Fe³⁺ pelo menos 100 x mais estáveis do que aqueles com Fe²⁺.

22