

Volumetria de Oxido-Redução

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

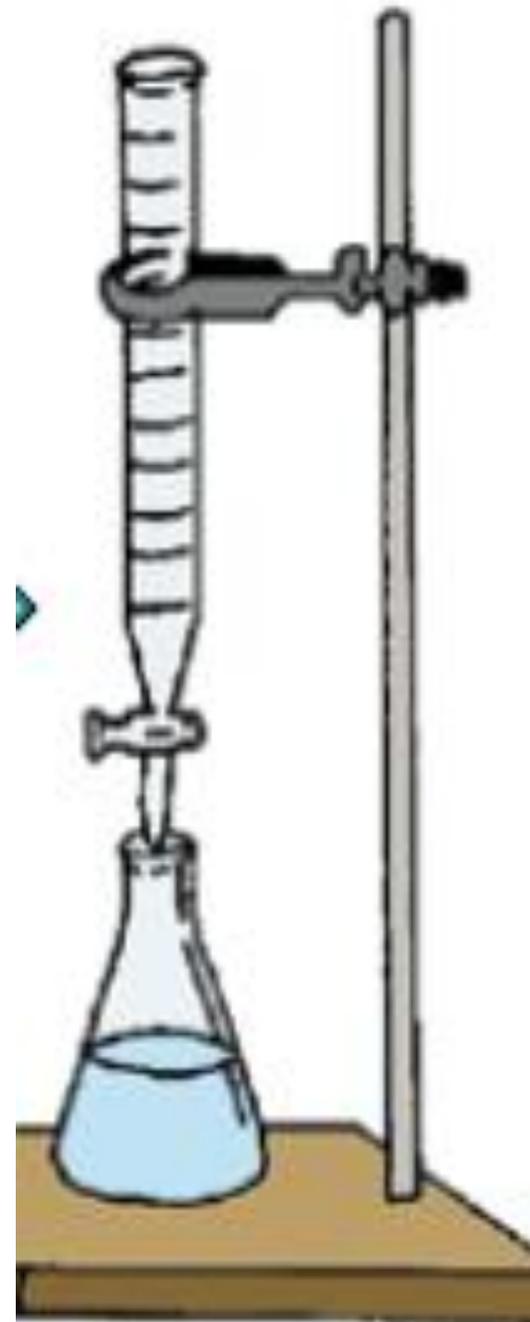
Volumetria de Oxido-Redução

Quais as características das reações de oxido redução?

Quais são características das Curvas de titulação?

TITULOMETRIA REDOX

As titulações por oxi-redução baseiam-se em reações de **oxidação e redução**, reações de transferência de elétrons → espécies oxidantes (recebem elétrons) e espécies redutoras (doam elétrons).



REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

- As reações de oxidação e redução ou reações redox são reações que envolvem transferência de elétrons.
- Nestas reações existem **Espécies Oxidantes** ou **Oxidante** (removem elétrons) e **Espécies Redutoras** ou **Redutores** (doam elétrons).

Agentes Oxidantes

- * Retiram elétrons dos agentes redutores
- * São reduzidos
- * Diminuição do número de oxidação



Agente Redutores

- * Doam elétrons para os agentes oxidantes
- * São oxidados número de oxidação
- * Aumento do n



SEMI-REAÇÕES

- Uma reação **global de oxidação-redução** pode ser dividida em dois componentes, as semi-reações ou semi-equações. Semi-reações, indicam qual espécie ganha e qual espécie perde elétrons ao montar a equação global; quando somadas os elétrons são cancelados



Semi-reações \longrightarrow Reação de redução



$E_{\text{cel}} > 0 \longrightarrow$ Reação Espontânea

$$\begin{array}{l} E_{\text{célula}} = (E^{\circ} \text{ agente oxidante}) - (E^{\circ} \text{ agente redutor}) \text{ ou} \\ E_{\text{célula}} = (E^{\circ} \text{ Catodo}) - (E^{\circ} \text{ anodo}) \end{array}$$

POTENCIAL PADRÃO

Potenciais de eletrodos definidos como potenciais de uma célula que consiste do eletrodo em questão atuando como um cátodo e o **eletrodo padrão de hidrogênio atuando com um ânodo**

Reaction	E^0 at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+ 0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+ 0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+ 0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+ 0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+ 0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0.017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	- 0.151
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	- 0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	- 0.763

BALANCEAMENTO DE REAÇÕES REDOX

O número de átomos de cada elemento e a carga líquida de cada lado da equação precisa ser o mesmo.



Semi-reações:



Semi-reação $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} \times 1$

Semi-reação $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \times 5$



EQUAÇÃO DE NERST

- Relaciona o potencial real de uma meia-célula com as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas, reagentes e produtos da semi-reação.



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_c)^c \cdot (a_d)^d}{(a_a)^a \cdot (a_b)^b}$$

E = potencial real da meia célula

E° = potencial padrão de meia célula

R = Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{R}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = temperatura em Kelvin

n = número de elétrons que envolvidos na reação da semi-célula

F = Constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

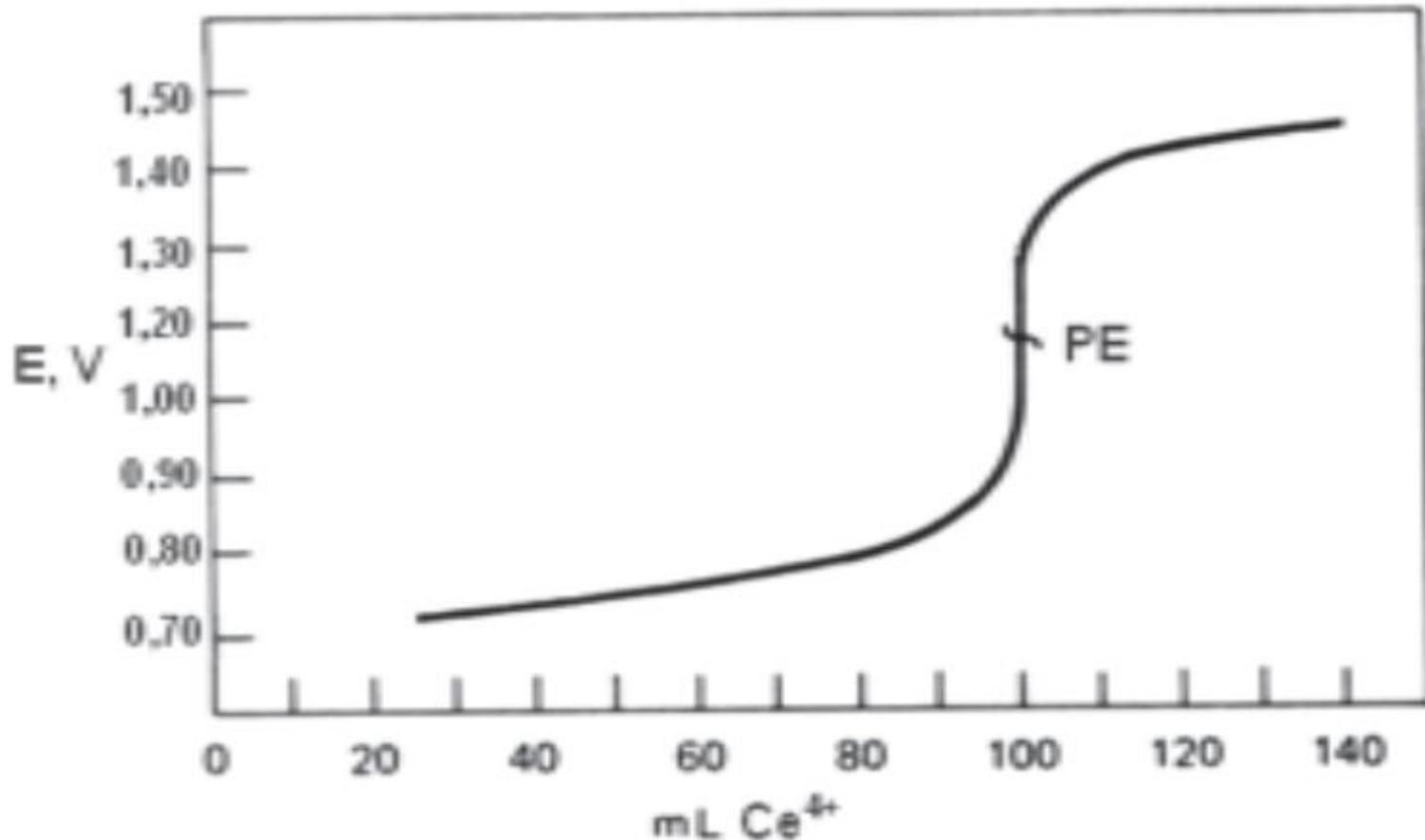
Quando a $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K) a equação pode ser simplificada $\rightarrow \frac{RT}{F} \ln = 0,0592 \log$
Soluções diluídas $\rightarrow a_a \cong [a]$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

CURVA DE TITULAÇÃO

- Fornece a variação do potencial da semi-reação (ou semi-célula) em função do volume de titulante → equação de Nernst o potencial varia com o Log_{10} de um termo de concentrações.

Ex. titulação do Fe^{2+} com Ce^{4+} : $\text{Ce}^{4+}_{(aq)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}_{(aq)} + \text{Fe}^{3+}_{(aq)}$



Curvas de titulação

