



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL



VOLUMETRIA REDOX

Bruno L. Hennemann

QFL0240

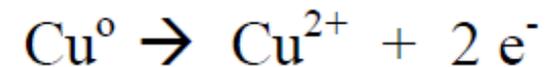
Sumário

- Revisão dos conceitos de redox e equilíbrios redox.
- Ponto final de titulações.
- Volumetria redox.
- Cerimetria.
- Permanganometria.
- Iodometria.
- Iodimetria.
- Titulações com dicromato de potássio.
- Titulação de misturas.
- Exemplos.

Conceitos gerais

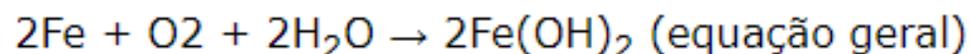
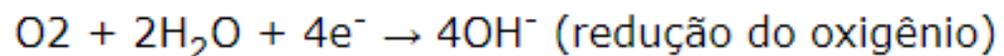
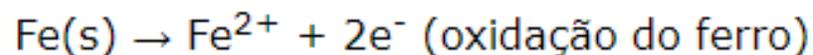
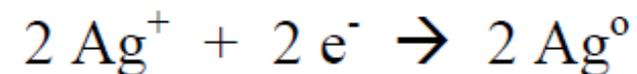
OXIDAÇÃO

→ ESPÉCIE PERDE ELÉTROS



REDUÇÃO

→ ESPÉCIE GANHA ELÉTROS



Agente oxidante: é aquele que aceita elétrons e é reduzido durante o processo.

Agente redutor: é aquele que perde elétrons e que se oxida no processo.

Reações de oxidação e redução **SEMPRE** ocorrem concomitantemente!

Potencial e potencial padrão

- **Eletroquímica** é o estudo das reações químicas nas quais partículas carregadas (íons ou elétrons) atravessam a interface entre duas fases da matéria.
- Processos de oxidação e redução estão envolvidos no estudo da eletroquímica, onde as reações químicas ocorrem com o envolvimento de **transferência** de elétrons de um reagente para outro.
- Os aspectos fundamentais da transferência de elétrons em processos REDOX correlacionados com a medida de **POTENCIAIS**.

POTENCIAL

O potencial é uma medida da capacidade do reagente (no estado sólido ou líquido) em ser reduzido ou oxidado.

Medido em V

Equação de Nernst

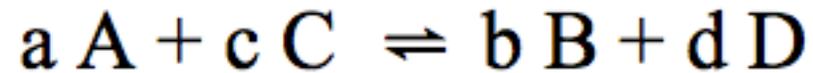
- Se o potencial de eletrodo for expresso em volts, a temperatura igual a 25°C (298 K) e convertendo o logaritmo natural para logaritmo na base 10, temos a forma mais comum da equação de Nernst:

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

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Constante de equilíbrio

- Considerando a reação de oxirredução genérica



$$E_{A/B} \quad \text{?} \quad E_{D/C}$$

$$\cancel{E_{\text{cel}}} = E_{A/B} - E_{D/C} \quad \xrightarrow{0} \quad E_{A/B} = E_{D/C}$$

Usando a eq. de Nernst..

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

Constante de equilíbrio

- Rearranjando a equação anterior:

$$E_{A/B}^{\circ} - E_{D/C}^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b [D]^d}{[A]^a [C]^c} \rightarrow \text{Constante de equilíbrio}$$

$$E_{A/B}^{\circ} - E_{D/C}^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log K_{eq} \rightarrow \log K_{eq} = \frac{n(E_{A/B}^{\circ} - E_{D/C}^{\circ})}{0,0592}$$

Constante de equilíbrio

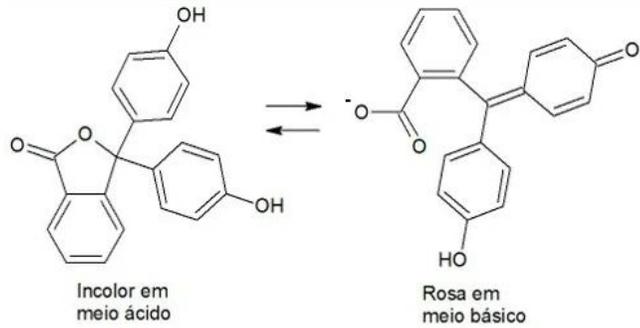
- Expressão geral:

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ})}{0,0592}$$

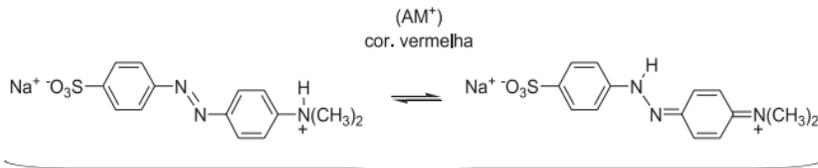
$$K = 10^{nE_{\text{cel}}^{\circ}/0,05916}$$

Volumetria – Ponto final

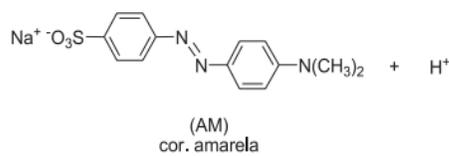
ÁCIDO-BASE



fenofaleína

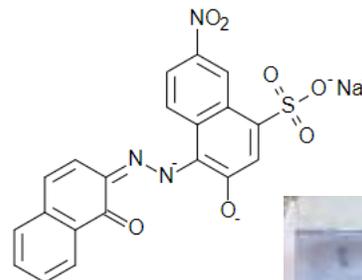
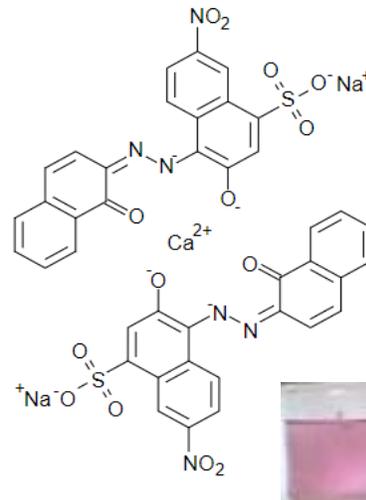


pK_a



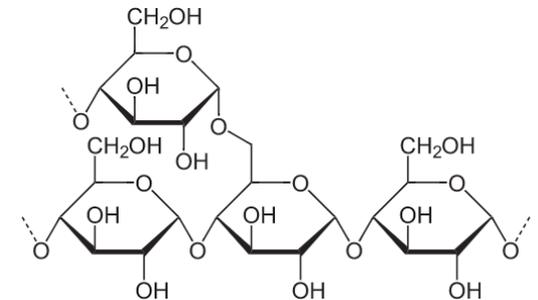
alaranja de metila

COMPLEXAÇÃO



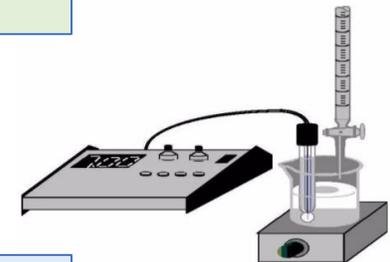
REDOX

- O próprio titulante (KMnO₄) **PERMANGANOMETRIA**



iodo/iodimetria

POTENCIOMETRIA



Volumetria Redox

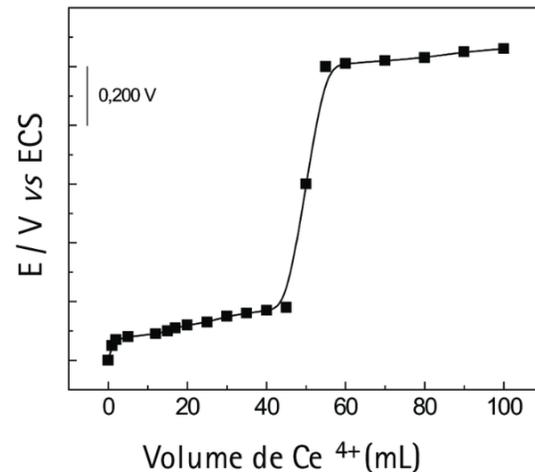
Podem ser divididas em 3 seções principais:

1. Antes do Ponto de Equivalência

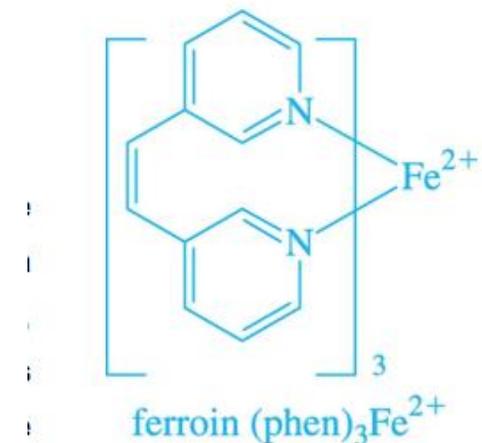
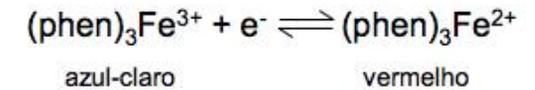
2. No Ponto de Equivalência

Mudança brusca no potencial

3. Depois do Ponto de Equivalência

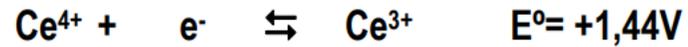


Titulação de Fe (II) com Ce (IV)



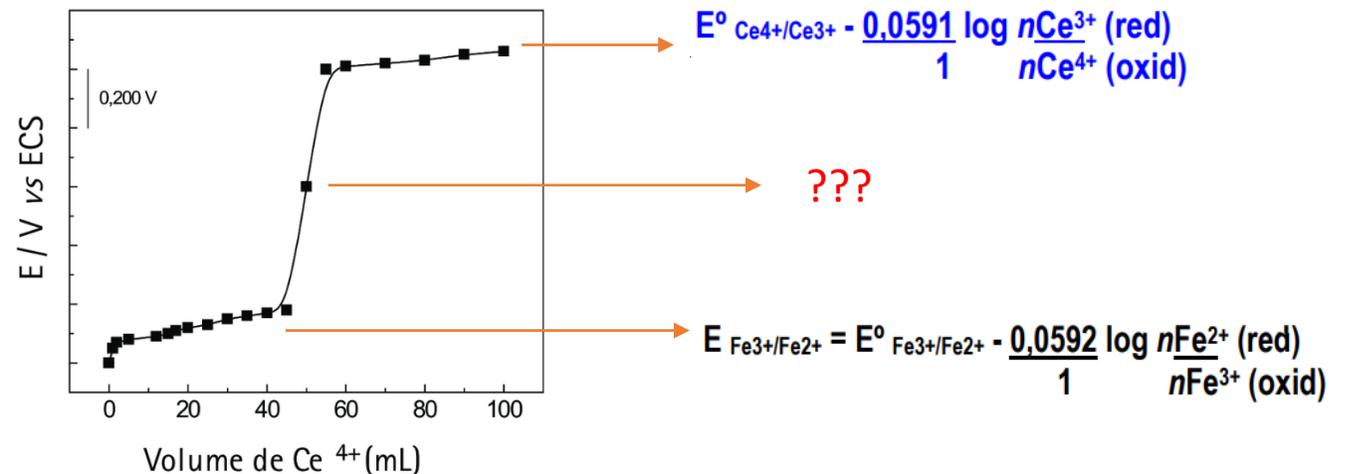
Volumetria Redox - Cerimetria

- Titulação do Fe²⁺ (titulado) com Ce⁴⁺ (titulante):



$$E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{SISTEMA}}$$

durante uma titulação redox, os potenciais de eletrodo para as 2 semi-reações são sempre iguais (potencial do sistema)



Volumetria Redox - Cerimetria

- ambas reações podem ser usadas para o cálculo do E_{SISTEMA}
- **antes do p.e.:** cálculo usando o **analito** é mais conveniente.
- **após p.e.:** cálculo usando o **titulante** é mais conveniente.
- **no p.e.:** $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Ce}^{4+}]$ são muito pequenas.



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

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

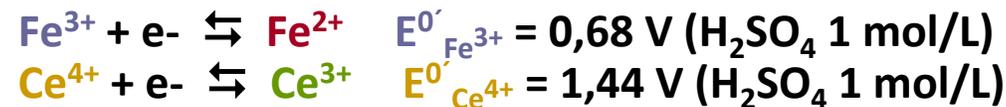
$$2E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Ce}^{4+}} + E^0_{\text{Fe}^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}] [\text{Fe}^{3+}]}$$

No p.e. $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ e $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^0_{\text{Ce}^{4+}} + E^0_{\text{Fe}^{3+}}}{2}$$

Volumetria Redox - Cerimetria

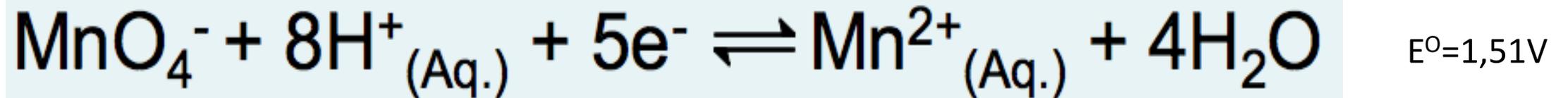
- Exemplo: 50,00 mL de sol. Fe^{2+} 0,0500 mol/L com sol. Ce^{4+} 0,100 mol/L em meio de H_2SO_4 1 mol/L.



- Potencial inicial?
- Após a adição de 5 mL de Ce^{4+} ?
- No P.E.?
- Adição de 25,10 ml DE Ce^{4+} ?

Volumetria Redox - Permanganometria

- O permanganato de potássio (KMnO_4) é um oxidante forte de cor violeta intensa.
- Em ácido:

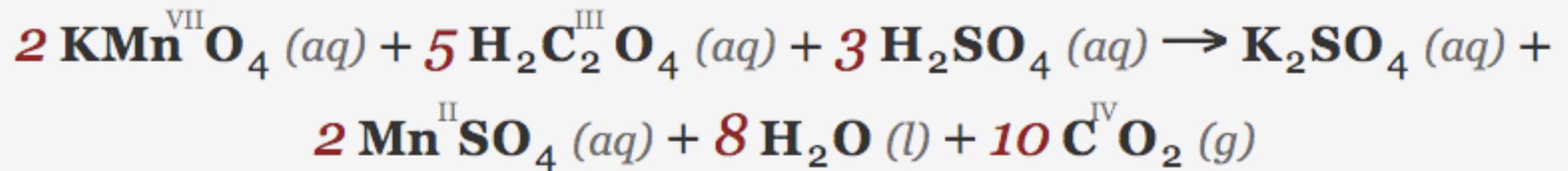
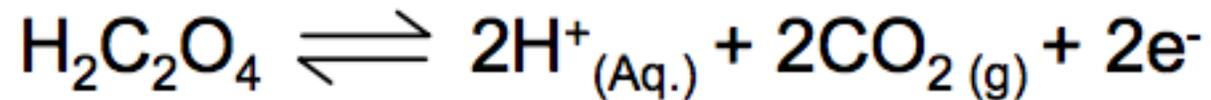
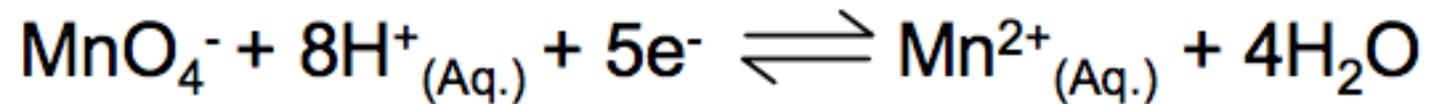


- Em base:



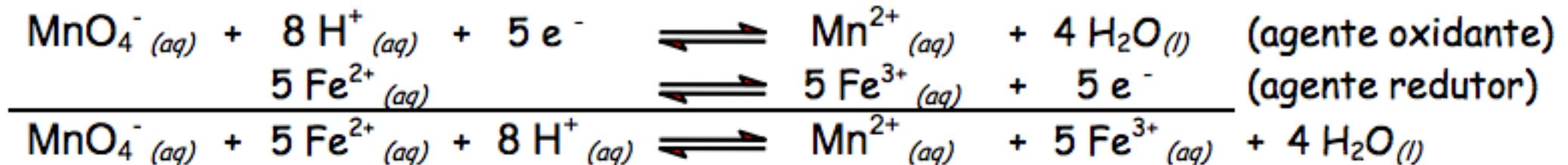
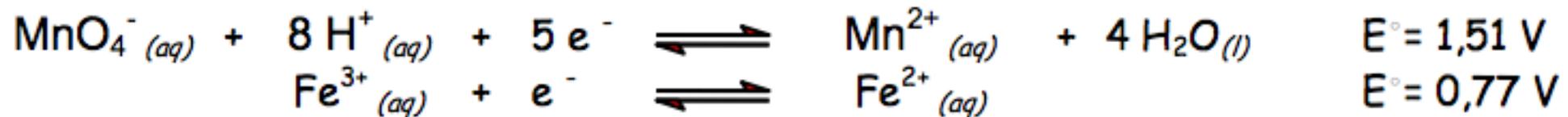
Volumetria Redox - Permanganometria

- KMnO_4 não é padrão primário, pois traços de MnO_2 estão invariavelmente presentes.
- Padronização com oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).



Volumetria Redox - Permanganometria

- Exemplo: Titulação de 0,4L de uma solução 3,75 mmol/L de Fe^{2+} com uma solução 0,0200 mol/L de KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico 1 mol/L. Volume no P.E? Concentração de KMnO_4 e Mn^{2+} com a adição de 17 mL de titulante? Potencial previsto no P.E?



$$E = E_{\text{Aox}} - E_{\text{Ared}} = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ V} > 0 \quad \text{Reação Espontânea}$$

Volumetria Redox - Permanganometria

- Exemplo: Titulação de 0,4L de uma solução 3,75 mmol/L de Fe^{2+} com uma solução 0,0200 mol/L de KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico 1 mol/L. a) Volume no P.E? b) Concentração de KMnO_4 e Mn^{2+} com a adição de 17 mL de titulante? c) Potencial previsto no P.E?
- Respostas:
- a) 15 mL
- b) $[\text{Mn}^{2+}] = 0,719 \text{ mM}$; $[\text{KMnO}_4] = 0,0959 \text{ mM}$;

Volumetria Redox - Permanganometria

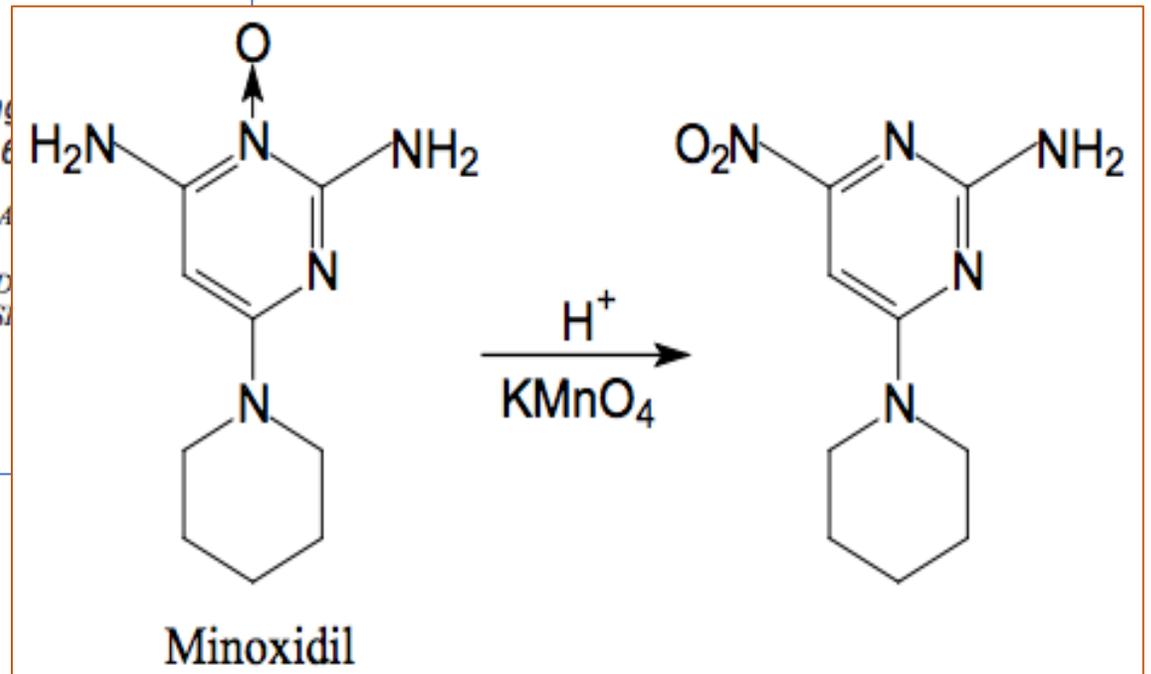
Determinação de minoxidil em formulações farmacêuticas usando permanganometria

Rogério Adelino de Sousa¹, Éder Tadeu Gomes Cavalheiro^{2*}.

1 – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washing
235, São Carlos, São Paulo, Brasil, CEP 13565-905, Caixa Postal 6

2 – Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, A
carlense, 400, Centro, São Carlos, São Paulo, Brasil, CEP 13560-970, Caixa Postal 780.

*Corresponding author: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, Departamento de Química e Física Molecular- D
Química de São Carlos / USP, Avenida do Trabalhador São-Carlense, 400, CxP 780, CEP 13560-970 - São Carlos/S
+551633738054 FAX: +551633739987
E-mail: cavalheiro@iqsc.usp.

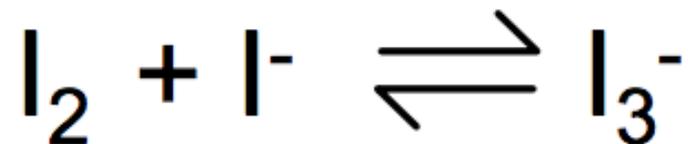


Volumetria Redox - Iodimetria

- Entende-se por iodimetria o conjunto de técnicas titulométricas empregando o **iodo como agente oxidante em titulações diretas**. **Analito com comportamento redutor é titulado DIRETAMENTE com o iodo**.

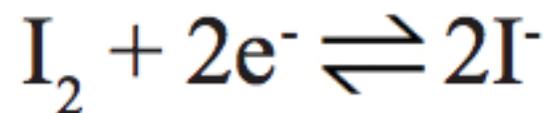


- O iodo elementar é pouco solúvel em água, mas sua solubilidade aumenta pela complexação com o íon iodeto.



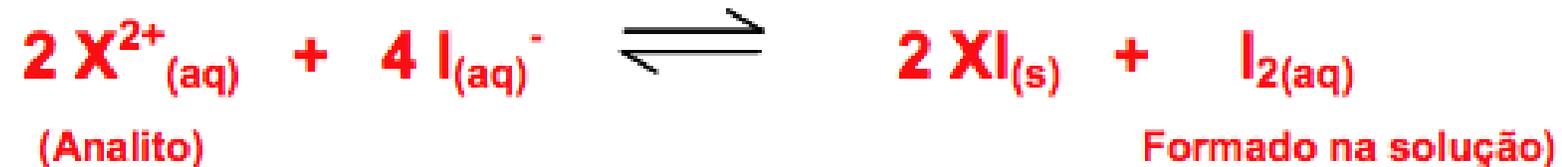
Volumetria Redox - Iodometria

- conjunto de técnicas titulométricas empregando outras espécies como agentes oxidantes, adicionadas em excesso e que pela adição do NaI (Iodeto de sódio), o iodo gerado é titulado no retorno com o agente redutor tiosulfato de sódio.
- Os íons iodeto são redutores fracos que reduzem oxidantes fortes, quantitativamente. Os íons I^- não são usados diretamente como titulante por várias razões, dentre elas a falta de um indicador visual apropriado e a velocidade de reação lenta.



$$E^\circ = 0,535 \text{ Volts}$$

Volumetria Redox - Iodometria

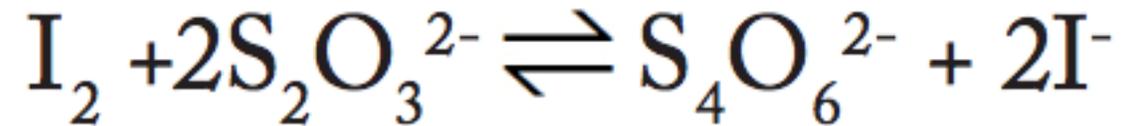


$$n^{\circ} \text{ mol } X^{2+}_{\text{amostra}} = 2 n^{\circ} \text{ mol } I_2 \text{ formado}$$



Volumetria Redox - Iodometria

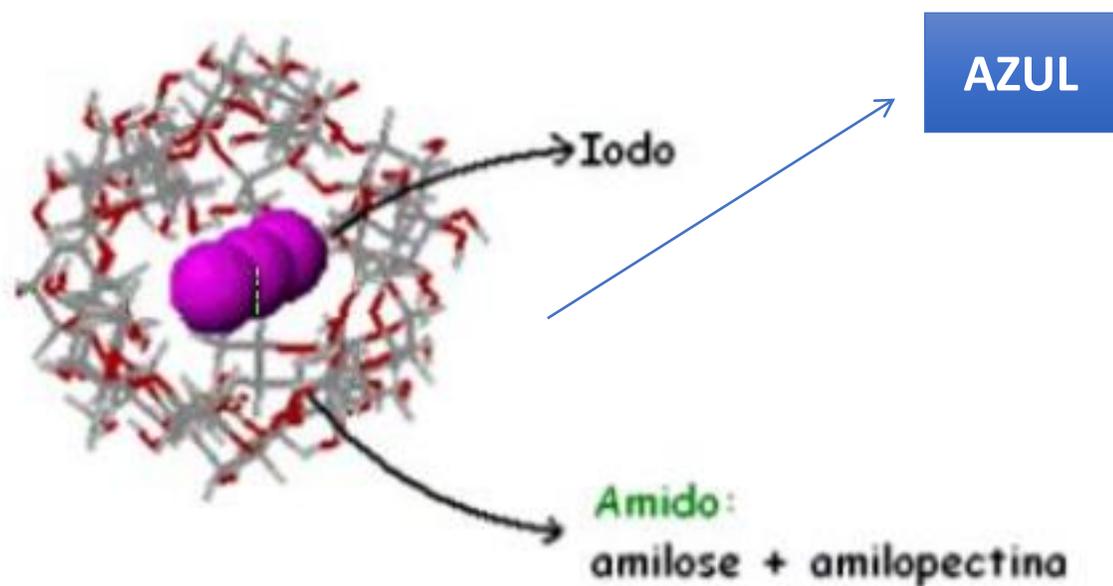
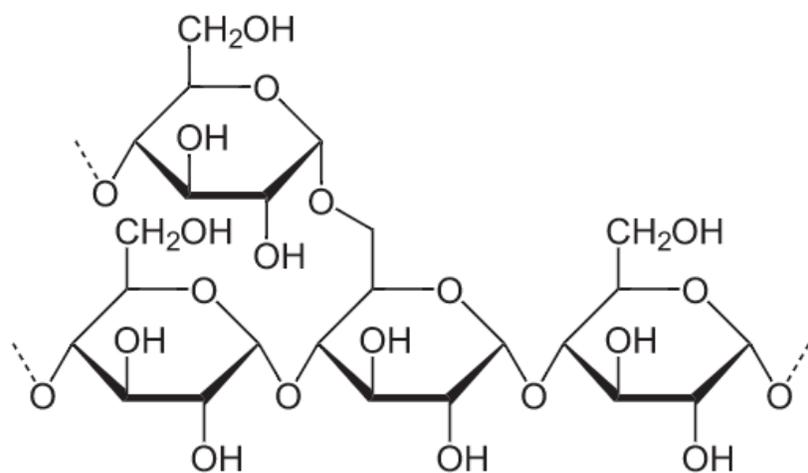
- Os íons tiosulfato são oxidados a tetracionato pelo iodo.



- O iodo presente em uma solução aquosa de iodeto tem uma cor amarelo-castanha intensa, que é visível mesmo com grande diluição.

Volumetria Redox – Iodometria/Iodimetria

- Detecção do ponto final em reações com o Iodo:



Volumetria Redox – Dicromato

- Em solução ácida, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), de **cor laranja**, é um OXIDANTE forte, que é reduzido ao íon crômico (Cr^{3+}).
- Características de padrão primário.



Não é oxidante tão forte como $KMnO_4$ e Ce^{4+}

Volumetria Redox – Titulação de misturas

UMA SOLUÇÃO CONTENDO 2 AGENTES OXIDANTES (ou 2 agentes redutores):

- curva de titulação apresentará 2 pontos de inflexão se os potenciais padrão dos dois analitos diferirem por **0,2 V**.
- situação análoga à titulação de 2 ácidos de diferentes K_a ou 2 íons formando precipitados com diferentes K_{ps}

COMPORTAMENTO DE ALGUNS SISTEMAS REDOX É ANÁLOGO AO DOS ÁCIDOS POLIPRÓTICOS:



- a curva de titulação do V^{3+} com um agente oxidante forte, como permanganato, possui 2 pontos de inflexão, o primeiro correspondendo à oxidação de V^{3+} a VO^{2+} e o segundo à oxidação de VO^{2+} a $\text{V}(\text{OH})_4^+$.

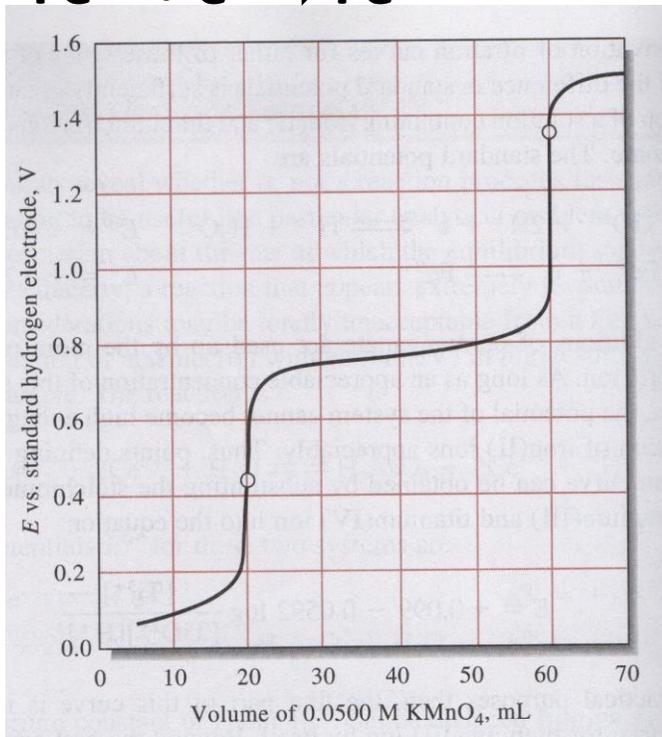
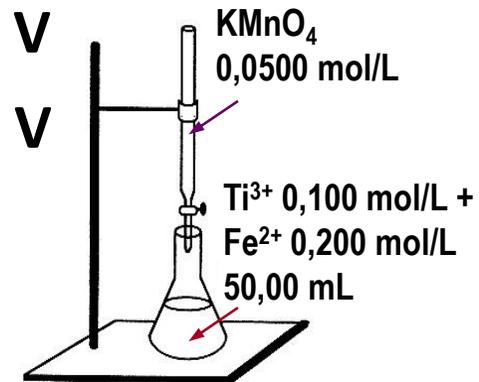
Volumetria Redox – Titulação de misturas



$$E^0 = +0,099 \text{ V}$$



$$E^0 = +0,771 \text{ V}$$



Titulação de 50,00 mL de Ti(III) 0,100 mol/L e Fe(II) 0,200 mol/L com KMnO_4 0,0500 mol/L. A concentração de H^+ é 1,0 mol/L.

- Com a adição inicial de titulante, Ti(III) é mais facilmente oxidável, portanto, a primeira parte da curva é definida pela equação:

$$E = 0,099 - 0,0592 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}^{2+}] [\text{H}^+]^2}$$

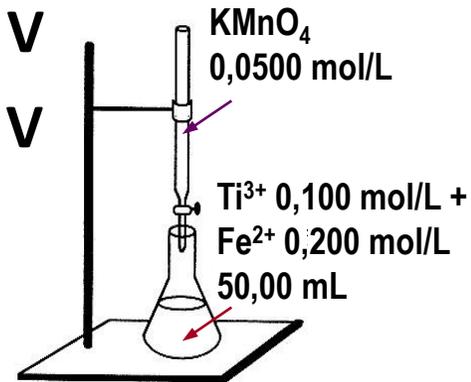
- Neste trecho, a curva é idêntica a do Ti(III) com permanganato

Volumetria Redox – Titulação de misturas



$$E^0 = +0,099 \text{ V}$$

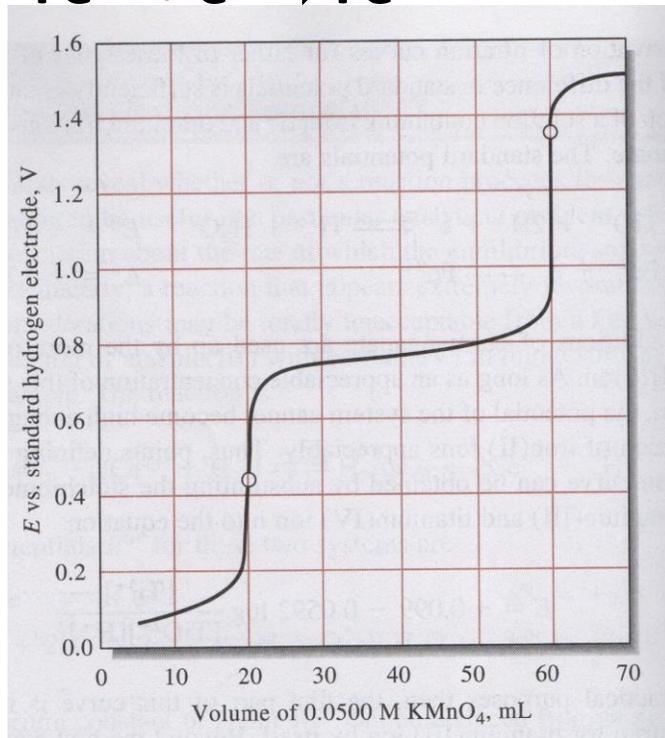
$$E^0 = +0,771 \text{ V}$$



- Após o primeiro ponto de equivalência, a solução contém ambos Fe(II) e Fe(III), portanto, o potencial pode ser calculado pela equação:

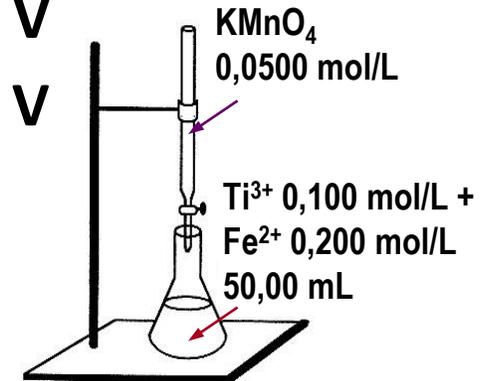
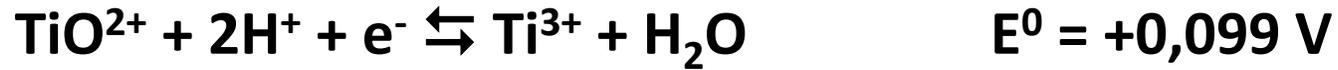
$$E = 0,771 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

- Após 1o. p.e., a curva é idêntica a do Fe(II) com permanganato



Titulação de 50,00 mL de Ti(III) 0,100 mol/L e Fe(II) 0,200 mol/L com KMnO₄ 0,0500 mol/L. A concentração de H⁺ é 1,0 mol/L.

Volumetria Redox – Titulação de misturas



1o. Ponto de equivalência:

- Soma as equações do Fe(III) e Ti(IV):

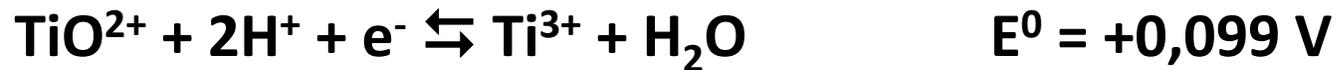
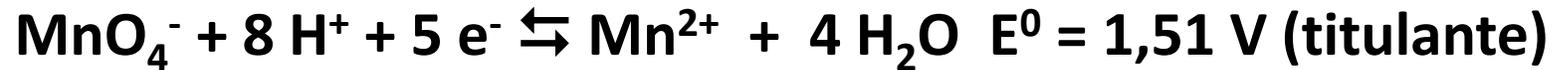
$$2E_{\text{eq}} = +0,099 + 0,771 - 0,0592 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{TiO}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^2}$$

- Fe(III) e Ti(III) existem em pequenas quantidades em decorrência do equilíbrio:



- do equilíbrio sabemos: $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ti}^{3+}]$

Volumetria Redox – Titulação de misturas

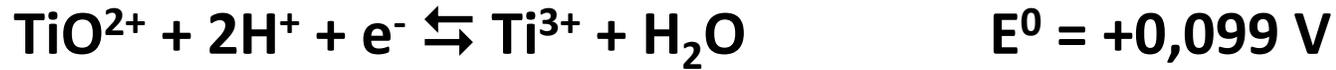


1o. Ponto de equivalência:

$$E_{\text{eq}} = 0,87/2 - 0,0592/2 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{TiO}^{2+}] [\text{H}^+]^2}$$

- calcular concentrações analíticas de Fe(II) e Ti(IV)

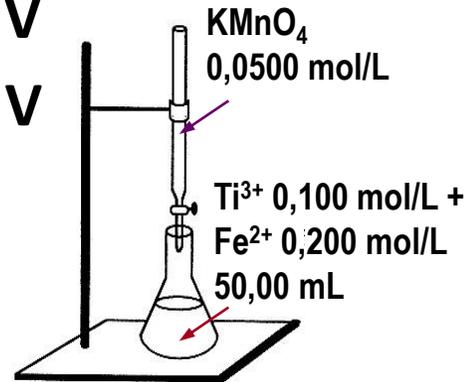
Volumetria Redox – Titulação de misturas



2o. Ponto de equivalência:

- Soma as equações do MnO_4^- e Fe(III)

$$6E_{\text{eq}} = 5E^0_{\text{MnO}_4^-} + E^0_{\text{Fe}^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^8}$$



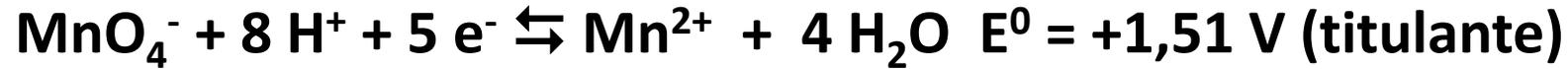
- da estequiometria da reação:



$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}]$$

Volumetria Redox – Titulação de misturas

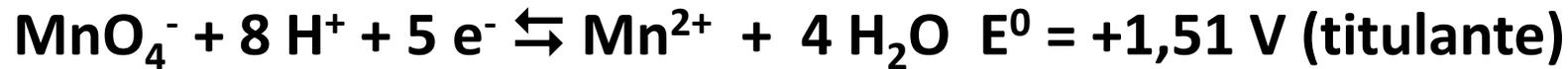


2o. Ponto de equivalência:

$$E_{\text{eq}} = 5/6 \times 1,51 + 1/6 \times 0,771 - 0,0592/6 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

$$= 1,386 \text{ V (curva assimétrica)}$$

Volumetria Redox – Titulação de misturas



Após o 2o. ponto de equivalência, o potencial pode ser calculado pela equação:

$$E = 1,51 - 0,0592/5 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

(excesso de permanganato)

- calcular concentrações analíticas de Mn(II) e Mn(VII)

