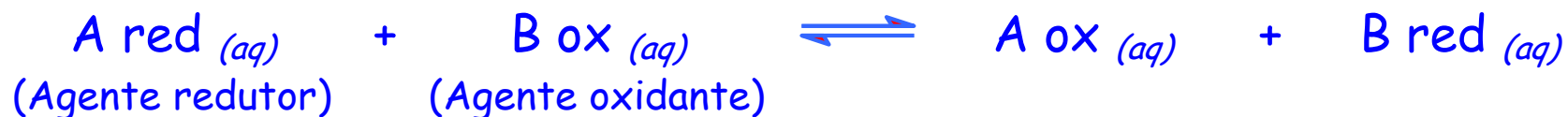


TITULAÇÕES POR OXIREDUÇÃO

Qui-094 Introdução a Análise Química
Profa Maria Auxiliadora Costa Matos
2011-1

TITULAÇÕES POR OXIREDUÇÃO

As Titulações por oxiredução (Volumetria de oxiredução) baseiam-se em reações de **oxidação-redução**, ou seja, reações de transferência de elétrons. Nestas reações existem **espécies oxidantes** (removem elétrons) e **espécies redutoras** (doam elétrons).



REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

As reações de oxidação-redução ou reações redox são reações que envolvem transferência de elétrons.

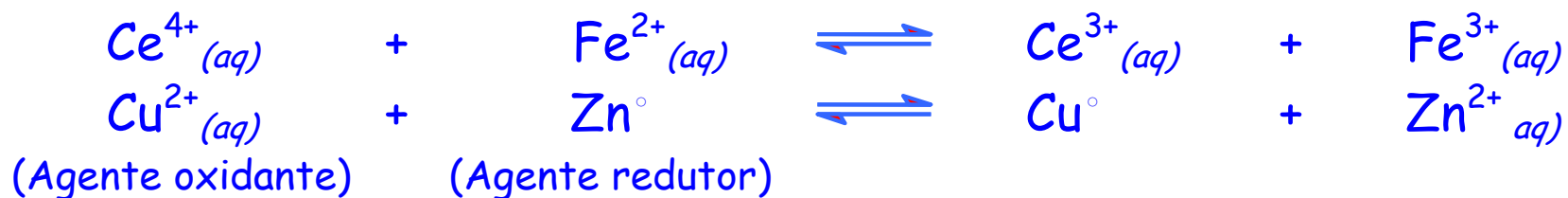
Nestas reações existem **Espécies Oxidantes** ou **Oxidante** (removem elétrons) e **Espécies Redutoras** ou **Redutores** (doam elétrons).

Agentes Oxidantes

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

Agente Redutores

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

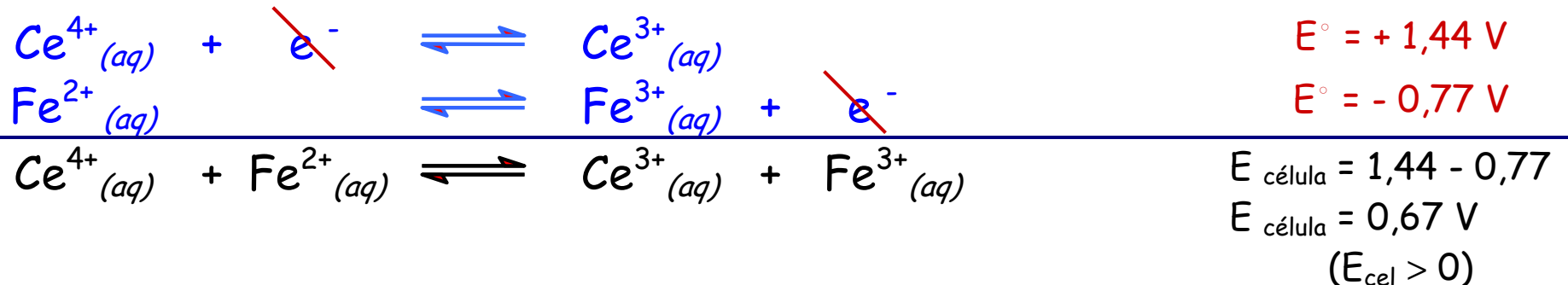
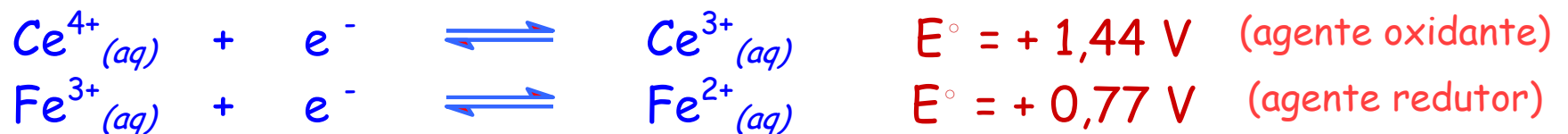


SEMI-REAÇÕES

Um reação global de oxidação-redução pode ser dividida em dois componentes denominadas de *semi-reações* ou *semi-equações* que demonstram qual espécie recebe elétrons e qual espécie doa elétrons.



Semi-reações \longrightarrow Reação de redução



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

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

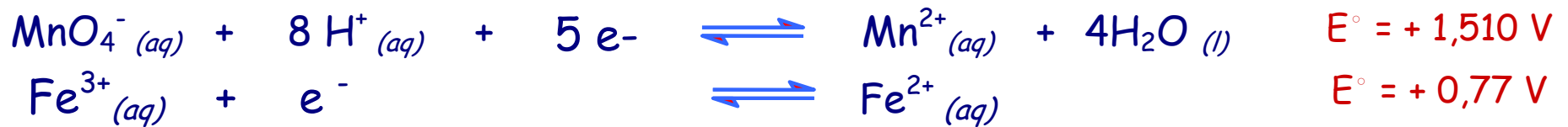
Reaction	E^0 at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+ 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
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 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

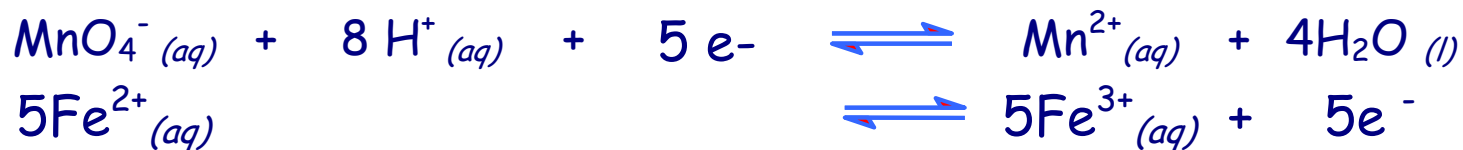
O número de átomos de cada elemento e a carga líquida de cada lado da equação precisa ser o mesmo.

Ex.: Reação entre KMnO_4 e Fe^{2+} :

Semi-reações:



Semi-reação $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ X 1 & Semi-reação $\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ X 5



EQUAÇÃO DE NERST

A 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 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

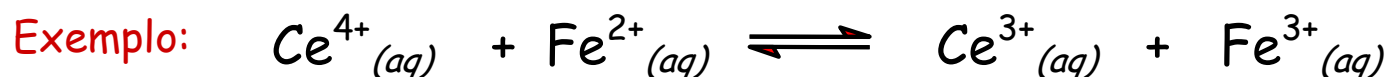
Quando a $T = 25^{\circ}\text{C}$ (298 K) a equação pode ser simplificada $\rightarrow \frac{RT}{F} \ln = 0,0592 \log$
Soluções diluídas $\rightarrow a_a \cong [a]$

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

CURVA DE TITULAÇÃO

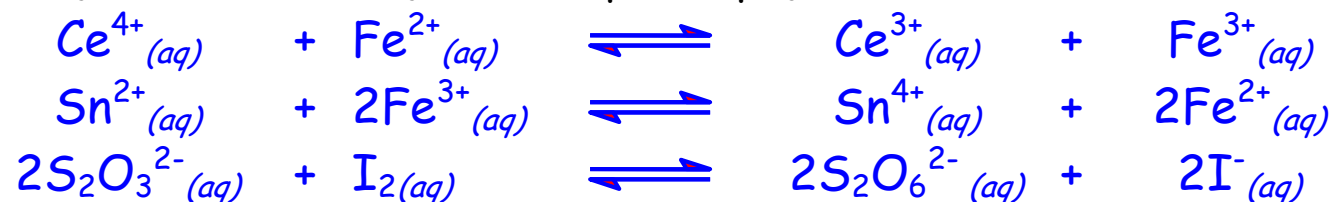
A curva de titulação fornece a variação do potencial da semi-reação (ou semi-célula) em função do volume de titulante, pois de acordo com a equação de Nernst o potencial varia com o *logaritmo* de um termo de *concentrações*.

No equilíbrio $E_{\text{célula}} = 0$

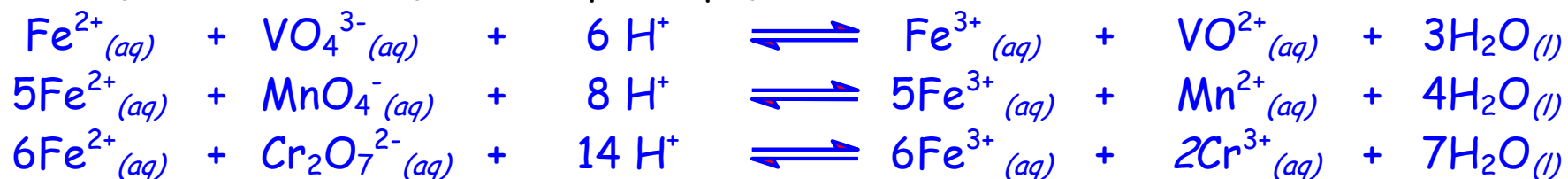


$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$$

1) Reações de oxi-redução sem a participação direta de íons H_3O^+

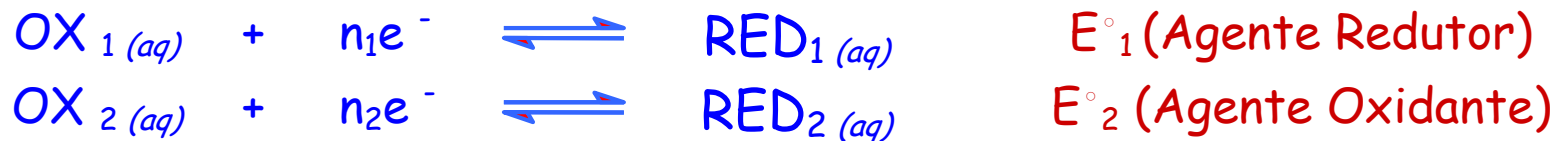


2) Reações de oxi-redução com a participação direta de íons H_3O^+



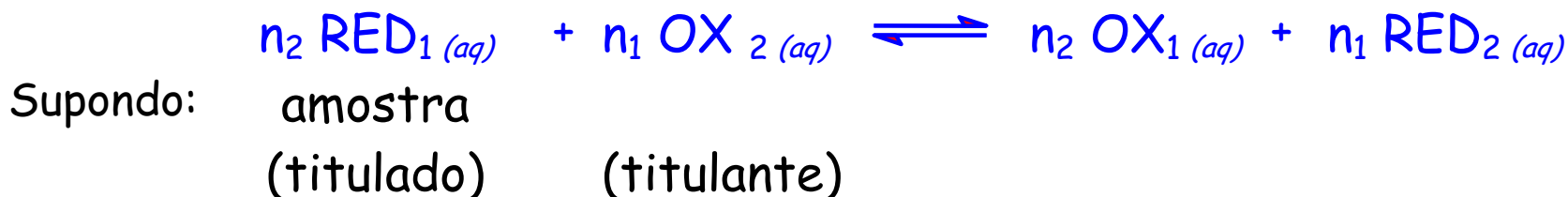
1º CASO: Reações sem a participação de H_3O^+

Semi-reações:



Sendo: $E^\circ_1 < E^\circ_2$

Reação espontânea:



É possível calcular o valor do potencial (E) para cada ponto da curva de titulação .
de **Red1** com **Ox2**.

1ª Etapa: Antes do ponto de equivalência

O potencial é calculado a partir da razão entre as concentrações dos componentes do par redox da amostra - *titulado*.



$$E = E_1^0 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]}$$

2ª Etapa: No ponto de equivalência

Uma quantidade suficiente de OX2 foi adicionada para reagir com todo RED1. Praticamente todo o OX2 (titulante) está na forma RED2 (produto) e todo RED1 (amostra) está na forma OX1 (produto).

amostra

$$E = E^0_1 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \quad (1)$$

titulante

$$E = E^0_2 - \frac{0,0592}{n_2} \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \quad (2)$$

Reagentes

$$n_1 \cdot n^\circ \text{ mol Red}_1 = n_2 \cdot n^\circ \text{ mol Ox}_2$$

$$n_1 V_1 [Red_1] = n_2 V_2 [Ox_2]$$

$$\frac{n_1 V_1}{n_2 V_2} = \frac{[Ox_2]}{[Red_1]} \quad (3)$$

Produtos

$$n_1 \cdot n^\circ \text{ mol Ox}_1 = n_2 \cdot n^\circ \text{ mol Red}_2$$

$$n_1 V_1 [Ox_1] = n_2 V_2 [Red_2]$$

$$\frac{n_1 V_1}{n_2 V_2} = \frac{[Red_2]}{[Ox_1]} \quad (4)$$

Iguando as expressões (3) e (4):

$$\frac{[Ox_2]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_1]} \quad \Rightarrow \quad \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = \frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (1) :

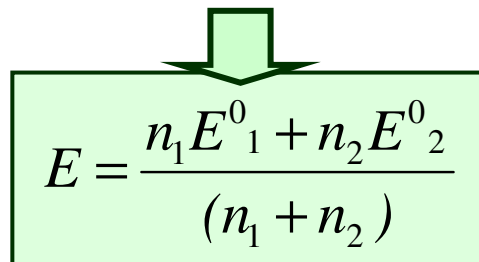
$$E = E^0_1 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]} = E^0_1 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (6)$$

Multiplicando-se a equação (2) por n_2 (número de e- da semi-reação 2) e a equação (6) por n_1 (número de e- da semi-reação 1):

$$n_2 E = n_2 E^0_2 - 0,0592 \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \quad \Rightarrow \quad n_2 E = n_2 E^0_2 - 0,0592 \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

$$n_1 E = n_1 E^0_1 - 0,0592 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad \Rightarrow \quad n_1 E = n_1 E^0_1 + 0,0592 \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

$$(n_1 + n_2) E = n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2$$


$$E = \frac{n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2}{(n_1 + n_2)}$$

Quando a relação (estequiometria) entre os reagentes for igual a relação (estequiometria) dos produtos, o potencial no ponto de equivalência será dado pela média ponderada dos E^0 dos dois pares redox envolvidos.

3ª Etapa: Após o ponto de equivalência

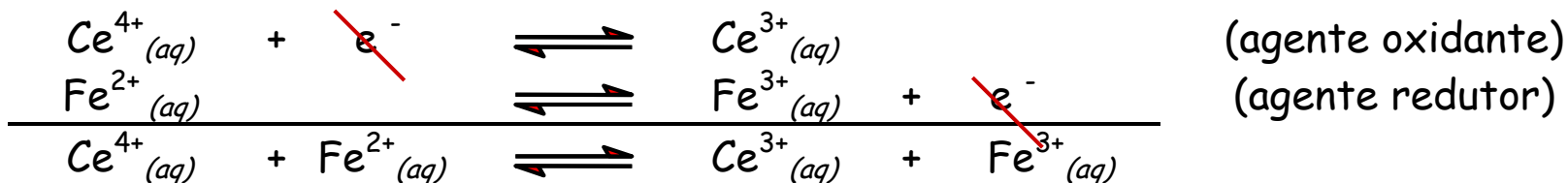
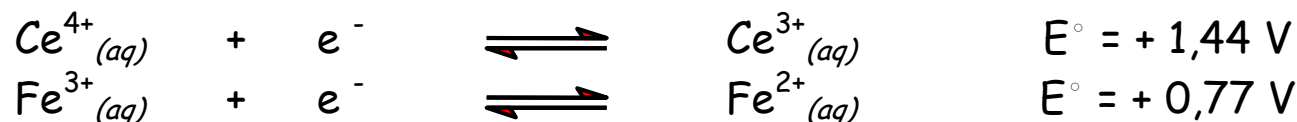
O potencial é calculado a partir da razão entre as concentrações dos componentes do par redox do titulante.



$$E = E^{\circ}_2 - \frac{0,0592}{n_2} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]}$$

Exemplo: Titulação de 25,0 mL de uma solução 0,100 mol/L de FeSO₄ com uma solução de 0,100 mol/L de Ce⁴⁺ em meio ácido. Considere a temperatura da titulação iguala a 25°C.

Reação:



$$E = E^{\circ}_{\text{Agente ox}} - E^{\circ}_{\text{Agente red}} = 1,44 - 0,77 = 0,67 \text{ V} > 0 \quad \text{Reação Espontânea}$$

Cálculo do volume no ponto de equivalência:

$$n_{\circ} \text{ de moles Ce}^{+4} = n_{\circ} \text{ de moles Fe}^{+2}$$

$$C_{\text{Ce}^{+4}} \cdot V_{\text{Ce}^{+4}} = C_{\text{Fe}^{+2}} \cdot V_{\text{Fe}^{+2}}$$

$$0,100 \cdot V_{\text{Ce}^{+4}} = 0,100 \cdot 25,00$$

$$V_{\text{Ce}^{+4}} = 25,00 \text{ mL}$$

Antes do Ponto de equivalência: $E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = E^0(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) - \frac{0,0592 \log}{n} \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$
 (E da amostra - titulado)

* Adição de 5,00 mL de Ce^{+4}

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{n \text{Fe}^{+2}_{\text{início}} - n \text{Ce}^{+4}}{V \text{ total}} = \frac{(0,100 \cdot 25,00) - (0,100 \cdot 5,00)}{30,00} = 0,0667 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{n \text{Fe}^{+3}_{\text{formado}}}{V \text{ total}} = \frac{(0,100 \cdot 5,00)}{30,00} = 0,0167 \text{ mol/L}$$

$$E^0(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 0,77 - \frac{0,0592 \log}{1} \frac{0,0667}{0,0167} = 0,73 \text{ V ou } 730 \text{ mV}$$

* Adição de 12,50 mL de Ce^{+4} (metade do volume do ponto de equivalência)

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

$$[\text{Fe}^{+2}] = [\text{Fe}^{+3}] = 0,0333 \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \quad E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = E^0(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) - \frac{0,0592 \log}{n} \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} = 0$$

$$E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = E^0(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 0,77 \text{ V}$$

O potencial do sistema é igual ao potencial padrão da amostra titulada

No ponto de equivalência:

$$E_{\circ} = \frac{n_1 \cdot E_1^{\circ} + n_2 \cdot E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}$$

* Adição de 25,00 mL de Ce^{+4}

$$E^{\circ} = \frac{1 \cdot 0,77 + 1 \cdot 1,44}{2} = 1,11 \text{ V ou } 1110 \text{ mV}$$

Após o ponto de equivalência:
(E do titulante)

$$E (\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}) = E^0 (\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}) - \frac{0,0592 \log}{n} \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

* Adição de 25,10 mL de Ce^{+4}

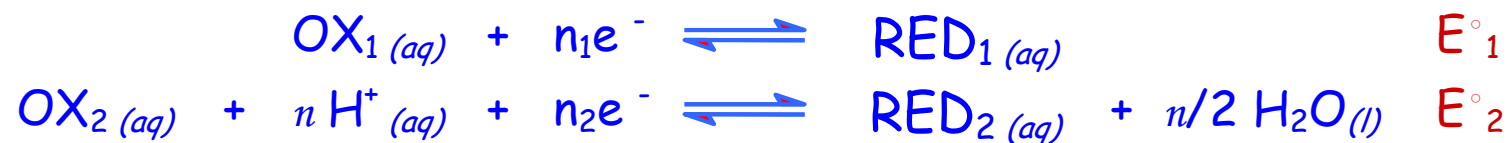
$$[\text{Ce}^{+3}] = \frac{n \text{ Ce}^{+3}_{\text{formado}}}{V \text{ total}} = \frac{n \text{ Fe}^{+2}_{\text{inicial}}}{V \text{ total}} = \frac{(0,100 \cdot 25,00)}{50,10} = 4,99 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ce}^{+4}] = \frac{n \text{ Ce}^{+4}_{\text{excesso}}}{V \text{ total}} = \frac{(0,100 \cdot 0,10)}{50,10} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$E (\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}) = 1,44 - \frac{0,0592 \log}{1} \frac{(4,99 \times 10^{-3})}{(2,00 \times 10^{-4})} = 1,30 \text{ V ou } 1300 \text{ mV}$$

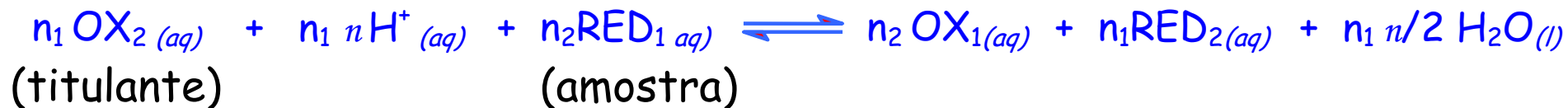
2º CASO: Reações com a participação de H_3O^+

Semi-reações:



Sendo: $E^\circ_1 < E^\circ_2$

Reação espontânea:



É possível calcular o valor do potencial (E) para cada ponto da curva de titulação de **Red1** com **Ox2**.

1ª Etapa: Antes do ponto de equivalência

O potencial é calculado a partir da razão entre as concentrações dos componentes do par redox da amostra.



$$E = E_1^0 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]}$$

2ª Etapa: No ponto de equivalência

Uma quantidade suficiente de OX2 foi adicionada para reagir com todo RED1. Praticamente todo o OX2 (titulante) está na forma RED2 (produto) e todo RED1 (amostra) está na forma OX1 (produto).

$$E = E^0_1 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \quad (1)$$

$$E = E^0_2 - \frac{0,0592}{n_2} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2][\text{H}^+]^n} \quad (2)$$

Reagentes

$$n_1 \cdot n^\circ \text{ mol Red}_1 = n_2 \cdot n^\circ \text{ mol Ox}_2$$

$$n_1 V_1 [\text{Red}_1] = n_2 V_2 [\text{Ox}_2]$$

$$\frac{n_1 V_1}{n_2 V_2} = \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} \quad (3)$$

Produtos

$$n_1 \cdot n^\circ \text{ mol Ox}_1 = n_2 \cdot n^\circ \text{ mol Red}_2$$

$$n_1 V_1 [\text{Ox}_1] = n_2 V_2 [\text{Red}_2]$$

$$\frac{n_1 V_1}{n_2 V_2} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_1]} \quad (4)$$

Iqualando as expressões (3) e (4):

$$\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_1]} \quad \Rightarrow \quad \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (1):

$$E = E^0_1 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]} = E^0_1 - \frac{0,0592}{n_1} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (6)$$

Multiplicando-se a equação (2) por n_2 e a equação (6) por n_1 :

$$n_2 E = n_2 E^0_2 - \frac{0,0592}{[Ox_2][H^+]^n} \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \quad \Rightarrow \quad n_2 E = n_2 E^0_2 - \frac{0,0592}{[Ox_2]} \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} - \frac{0,0592}{[H^+]^n} \log \frac{1}{[H^+]^n}$$

$$n_1 E = n_1 E^0_1 - 0,0592 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad \Rightarrow \quad n_1 E = n_1 E^0_1 + 0,0592 \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

$$E = \frac{n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2}{(n_1 + n_2)} - \frac{0,0592}{(n_1 + n_2)} \log \frac{1}{[H^+]^n}$$

3ª Etapa: Após o ponto de equivalência

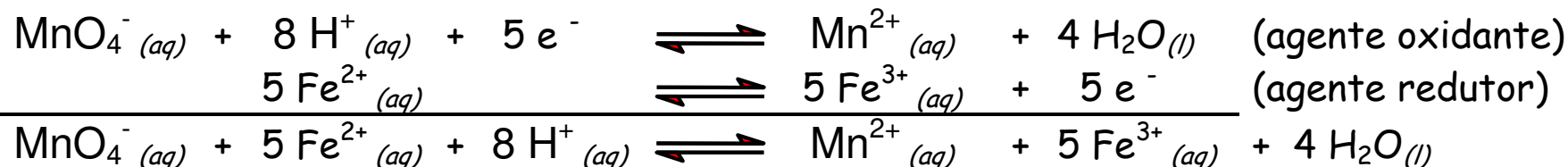
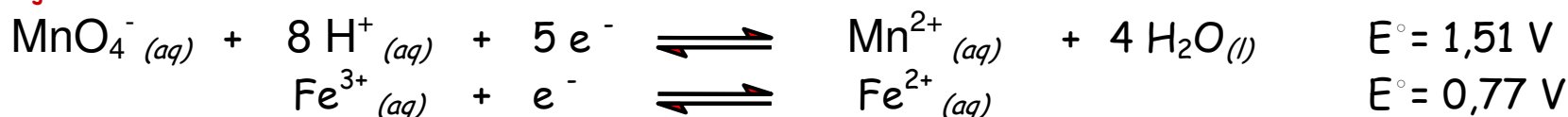
O potencial é calculado a partir da razão entre as concentrações dos componentes do par redox do titulante.



$$E = E^\circ_2 - \frac{0,0592}{n_2} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2][\text{H}^+]^n}$$

Exemplo: Titulação de 100,0 mL de uma solução 0,100 mol/L de Fe^{2+} com uma solução 0,0200 mol/L de KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico 1 mol/L. Considere a temperatura da titulação como sendo 25 °C.

Reação:



$$E = E_{\text{Aox}} - E_{\text{Ared}} = 1,44 - 0,77 = 0,67 \text{ V} > 0 \quad \text{Reação Espontânea}$$

Cálculo do volume no ponto de equivalência:

$$5 n_{\circ} \text{ de moles } \text{MnO}_4^- = n_{\circ} \text{ de moles } \text{Fe}^{+2}$$

$$5 C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{Fe}^{+2}} \cdot V_{\text{Fe}^{+2}}$$

$$5 \cdot 0,020 \cdot V_{\text{MnO}_4^-} = 0,100 \cdot 100$$

$$V_{\text{MnO}_4^-} = 100,00 \text{ mL}$$

Antes do Ponto de equivalência: $E (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = E^0 (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) - \frac{0,0592 \log}{n} \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$
 (E da amostra)

* Adição de 10,00 mL de KMnO_4

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{n \text{Fe}^{+2}_{\text{início}} - 5 n \text{MnO}_4}{V \text{ total}} = \frac{(0,100 \cdot 0,100) - (5 \cdot 0,0200 \cdot 0,0100)}{0,110} = 0,0818 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{n \text{Fe}^{+3}_{\text{formado}}}{V \text{ total}} = \frac{(5 \cdot 0,020 \cdot 0,0100)}{0,110} = 0,00909 \text{ mol/L}$$

$$E (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 0,77 - \frac{0,0592 \log}{1} \frac{0,0818}{0,00909} = 0,71 \text{ V}$$

No ponto de equivalência:
$$E = \frac{n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2}{(n_1 + n_2)} - \frac{0,0592}{(n_1 + n_2)} \log \frac{1}{[H^+]^n}$$

* Adição de 100,00 mL de KMnO_4

$$E = \frac{(1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51)}{(1 + 5)} + \frac{0,0592}{(1 + 5)} \log 1/[1]^8 = 1,31 \text{ V}$$

Após o ponto de equivalência:
$$E (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) = E^0 (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) - \frac{0,0592 \log}{5} \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

* Adição de 110 mL de KMnO_4

$$[\text{Mn}^{+2}] = \frac{\text{MnO}_4^- \text{ add PE}}{\text{V total}} = \frac{(0,0200 \cdot 0,100)}{0,210} = 9,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

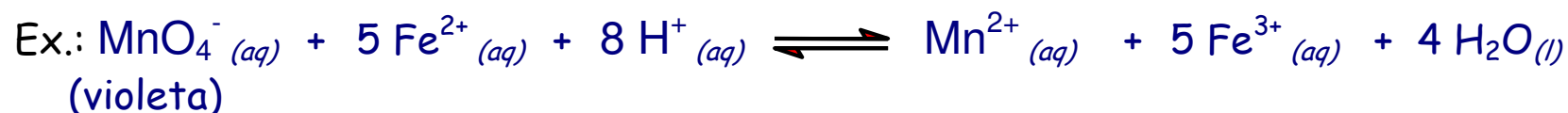
$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{n \text{ MnO}_4^- \text{ excesso}}{\text{V total}} = \frac{(0,020 \cdot 0,010)}{0,210} = 9,52 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$E (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) = 1,51 - \frac{0,0592 \log}{5} \frac{(9,52 \times 10^{-3})}{(9,52 \times 10^{-4}) (1)^8} = 1,49 \text{ V}$$

INDICAÇÃO DO PONTO FINAL

1º Método: Auto-indicação do ponto final

O reagente é fortemente corado podendo atuar como indicador. O ponto final é determinado pela mudança da coloração produzida pelo excesso de titulante no meio.



2º Método: Uso de indicadores específicos

Substâncias que reagem especificamente com uma das espécies participantes da reação.

Ex.: amido.



3º Método: Indicadores de oxi-redução

São substâncias que se deixam oxidar ou reduzir reversivelmente com mudança de coloração.

INDICADORES DE OXI-REDUÇÃO



$$E_{\text{Ind}} = E^0_{\text{Ind}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{red}}]}{[\text{Ind}_{\text{ox}}][\text{H}^+]^s}$$

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{red}}]}{[\text{Ind}_{\text{ox}}]} = 0,1$$

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{red}}]}{[\text{Ind}_{\text{ox}}]} = 10$$

Intervalo da zona de transição

$$E_{\text{Ind}} = E^0_{\text{Ind}} \pm \frac{0,0592}{n} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^m}$$