

Valores α

Os coeficientes α que utilizamos para os equilíbrios ácido-base e de complexação também são úteis em equilíbrios redox. Para calcular os valores α para sistemas redox, precisamos resolver a equação de Nernst para a razão entre as concentrações das espécies reduzidas e espécies oxidadas.

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[R]}{[O]}$$



$$\frac{[R]}{[O]} = 10^{\frac{nF(E-E^0)}{2,303RT}}$$

Valores α

Os coeficientes α que utilizamos para os equilíbrios ácido-base e de complexação também são úteis em equilíbrios redox. Para calcular os valores α para sistemas redox, precisamos resolver a equação de Nernst para a razão entre as concentrações das espécies reduzidas e espécies oxidadas.

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[R]}{[O]}$$



$$\frac{[R]}{[O]} = 10^{\frac{-nF(E-E^0)}{2,303RT}}$$

25°C



$$f = \frac{F}{2,303RT} = \frac{1}{0,0592}$$



$$\frac{[R]}{[O]} = 10^{-nf(E-E^0)}$$

$$\alpha_R = \frac{[R]}{[R] + [O]} = \frac{[R]/[O]}{[R]/[O] + 1} = \frac{10^{-nf(E-E^0)}}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$



$$\alpha_R = \frac{10^{-nfE} \times 10^{nfE^0}}{(10^{-nfE} \times 10^{nfE^0}) + 1} = \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

$$\alpha_R = \frac{[R]}{[R] + [O]} = \frac{[R]/[O]}{[R]/[O] + 1} = \frac{10^{-nf(E-E^0)}}{10^{-nf(E-E^0)} + 1}$$



$$\alpha_R = \frac{10^{-nfE} \times 10^{nfE^0}}{(10^{-nfE} \times 10^{nfE^0}) + 1} = \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

$$\alpha_O = 1 - \alpha_R = 1 - \frac{10^{-nfE}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}} = \frac{10^{-nfE^0}}{10^{-nfE} + 10^{-nfE^0}}$$

EXEMPLO

E^0 Fe³⁺/Fe²⁺ em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ = 0,68 V

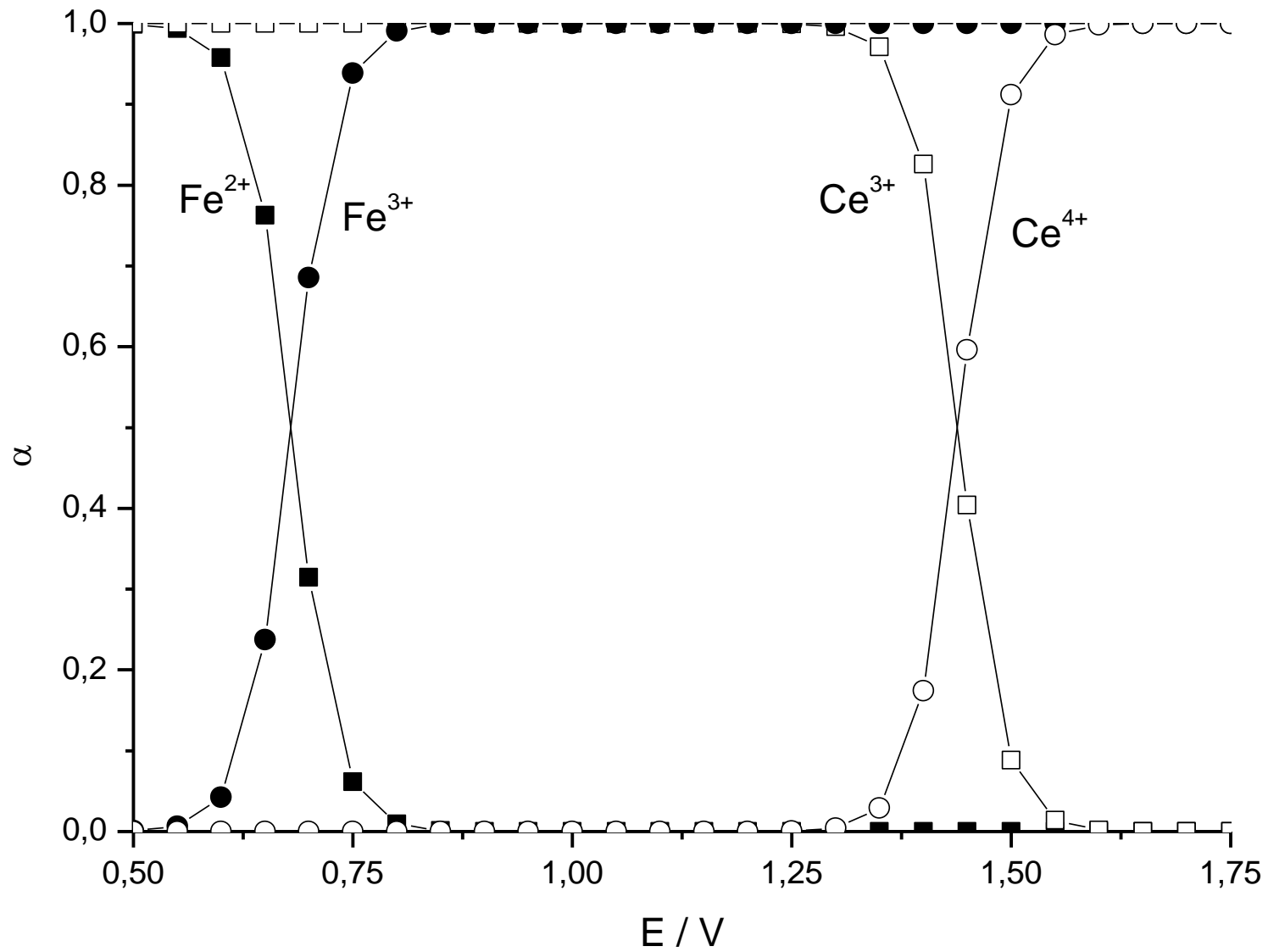
E^0 Ce⁴⁺/Ce³⁺ em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ = 1,44 V

$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Fe}^{0'}}}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{10^{-fE_{Fe}^{0'}}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Fe}^{0'}}}$$

$$\alpha_{Ce^{3+}} = \frac{10^{-fE}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Ce}^{0'}}}$$

$$\alpha_{Ce^{4+}} = \frac{10^{-fE_{Ce}^{0'}}}{10^{-fE} + 10^{-fE_{Ce}^{0'}}}$$



EFEITO DE VARIÁVEIS

Concentração do reagente:

Para uma titulação redox, geralmente o E_{sistema} é independente da diluição. Conseqüentemente, as curvas de titulação para as reações redox são em geral independentes das concentrações do analito e do reagente. Essa característica contrasta com o que é observado em outros tipos de curvas de titulação.

Extensão da reação:

A variação do potencial na região do P.E. de uma titulação redox torna-se maior à medida que a reação se torna mais completa. Nesse aspecto, então, as curvas de titulação redox são similares àquelas envolvendo outros tipos de reações.

INDICADORES REDOX

- São substâncias que mudam de cor quando oxidadas ou reduzidas.
- Em contraste com os indicadores específicos, as mudanças de cor de indicadores redox verdadeiros são amplamente independentes da natureza química do analito e do titulante e dependem, ao contrário, de variações do potencial de eletrodo do sistema que ocorrem durante a titulação.



$$E = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \leq \frac{1}{10} \xrightarrow{\text{Mudança de cor}} \frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \geq 10$$

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

TABLE 19-3 *

Selected Oxidation/Reduction Indicators*

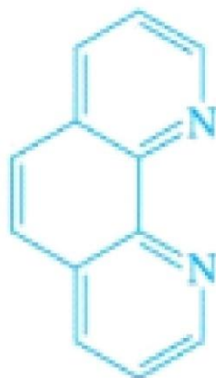
Indicator	Color		Transition Potential, V	Conditions
	Oxidized	Reduced		
5-Nitro-1,10-phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red-violet	+1.25	1 M H ₂ SO ₄
2,3'-Diphenylamine dicarboxylic acid	Blue-violet	Colorless	+1.12	7-10 M H ₂ SO ₄
1,10-Phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red	+1.11	1 M H ₂ SO ₄
5-Methyl 1,10-phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red	+1.02	1 M H ₂ SO ₄
Erioglaucin A	Blue-red	Yellow-green	+0.98	0.5 M H ₂ SO ₄
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	+0.85	Dilute acid
Diphenylamine	Violet	Colorless	+0.76	Dilute acid
<i>p</i> -Ethoxychrysoidine	Yellow	Red	+0.76	Dilute acid
Methylene blue	Blue	Colorless	+0.53	1 M acid
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	+0.36	1 M acid
Phenosafranine	Red	Colorless	+0.28	1 M acid

*Data in part from I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2nd ed., Vol. 1, p. 140. New York: Interscience, 1942.

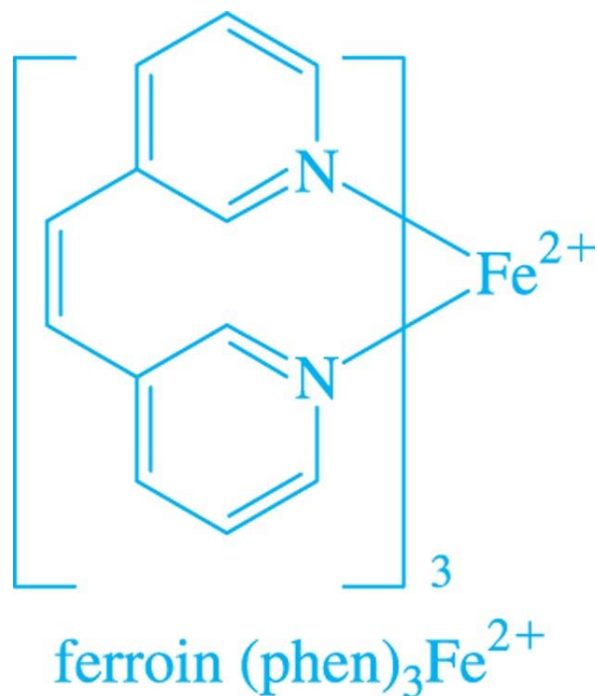
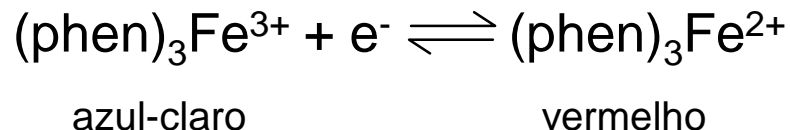
ORTOFENANTROLINA

Forma complexos com Fe(II) e alguns outros íons.

The compound 1,10-phenanthroline is an excellent complexing agent for Fe(II).



De todos os indicadores redox, a ferroína é aquela que mais se aproxima da substância ideal. Ela reage rápida e reversivelmente, sua mudança de cor é pronunciada, e suas soluções são estáveis e facilmente preparadas.



AMIDO

- Forma complexo azul com o íon triiodeto.
- É um indicador específico amplamente utilizado em reações redox envolvendo o iodo com agente oxidante ou iodeto como redutor.
- Na presença de um **excesso de agente oxidante**, a razão das concentrações de iodo e iodeto é elevada, fornecendo uma **cor azul** para a solução.
- Com **excesso de redutor**, por outro lado, o íon iodeto predomina e a **cor azul se faz ausente**.

INDICADORES ESPECÍFICOS

- O mais bem conhecido é o amido, que forma um complexo azul-escuro com o íon triiodeto.
- Esse complexo sinaliza o ponto final em titulações nas quais o iodo é produzido ou consumido.
- Outro indicador específico é o KSCN. O ponto final envolve o desaparecimento da cor vermelha do complexo ferro(III)-tiocianato como um resultado da elevada diminuição na concentração de ferro(III) no ponto de equivalência.

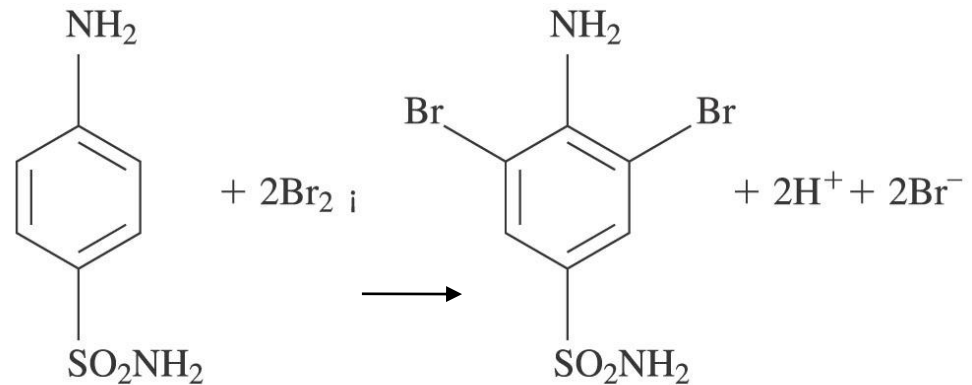
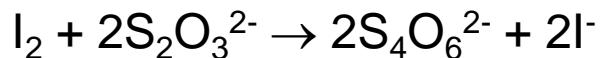
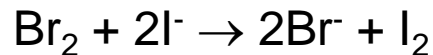
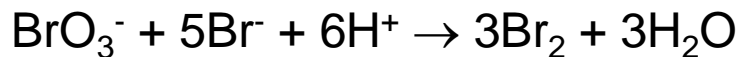
TABLE 19-3 ***Selected Oxidation/Reduction Indicators ***

Indicator	Color		Transition Potential, V	Conditions
	Oxidized	Reduced		
5-Nitro-1,10-phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red-violet	+1.25	1 M H ₂ SO ₄
2,3'-Diphenylamine dicarboxylic acid	Blue-violet	Colorless	+1.12	7–10 M H ₂ SO ₄
1,10-Phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red	+1.11	1 M H ₂ SO ₄
5-Methyl I,10-phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red	+1.02	1 M H ₂ SO ₄
Erioglaucin A	Blue-red	Yellow-green	+0.98	0.5 M H ₂ SO ₄
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	+0.85	Dilute acid
Diphenylamine	Violet	Colorless	+0.76	Dilute acid
<i>p</i> -Ethoxychrysoidine	Yellow	Red	+0.76	Dilute acid
Methylene blue	Blue	Colorless	+0.53	1 M acid
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	+0.36	1 M acid
Phenosafranine	Red	Colorless	+0.28	1 M acid

*Data in part from I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2nd ed., Vol. 1, p. 140. New York: Interscience, 1942.

EXERCÍCIO

Uma amostra de 0,2981 g de um antibiótico em pó foi dissolvida em HCl e a solução foi diluída a 100,0 mL. Uma alíquota de 20,00 mL foi transferida para um frasco, seguida pela adição de 25,00 mL de KBrO_3 $0,01767 \text{ mol L}^{-1}$. Um excesso de KBr foi adicionado para formar Br_2 e o frasco foi fechado. Após dez minutos, durante os quais o Br_2 reagiu com a sulfanilamida, um excesso de KI foi acrescentado. O iodo liberado foi titulado com 12,92 mL de tiosulfato de sódio $0,1215 \text{ mol L}^{-1}$. As reações são:



sulfanilamide

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Calcule a % de sulfanilamida
presente no pó.

$172,21 \text{ g mol}^{-1}$

EXERCÍCIO

As soluções aquosas contendo aproximadamente 3% (m/m) de H_2O_2 são vendidas em farmácias como desinfetantes. Proponha um método para a determinação da quantidade de peróxido dessas preparações empregando a solução padrão $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$. Considere que você deseja utilizar entre 30 e 45 mL do reagente na titulação.

APLICAÇÃO

Determinação de água com o reagente de Karl Fischer

Um dos métodos analíticos mais amplamente utilizados na indústria e no comércio é o procedimento de titulação de Karl Fischer, empregado na determinação de água em inúmeros sólidos e líquidos orgânicos. Esse importante método titulométrico baseia-se em uma oxidação-redução que é relativamente específica para a água.

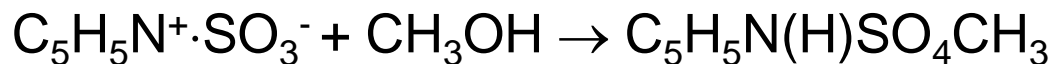
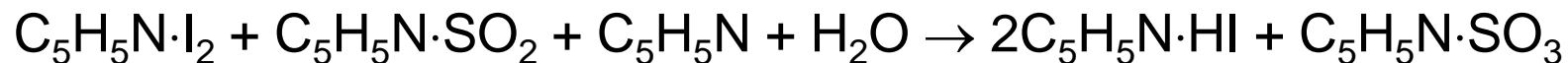
A reação de Karl Fischer baseia-se na oxidação do SO_2 pelo I_2 . Em um solvente que não é nem ácido nem básico – um solvente aprótico – a reação pode ser resumida por



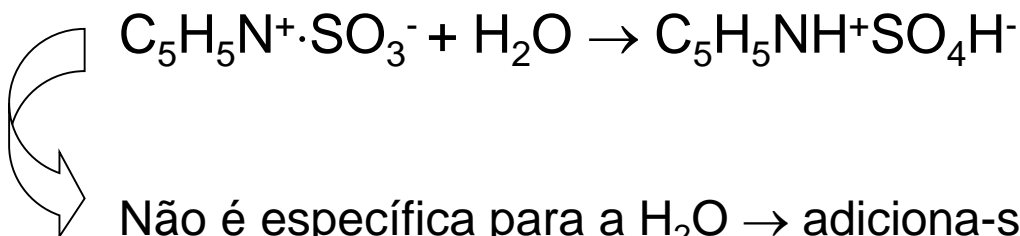
KARL FISCHER

Para estabilizar a estequiometria e deslocar o equilíbrio para a direita, Fischer adicionou piridina e empregou metanol anidro como solvente.

Um grande excesso de piridina foi utilizado para complexar I_2 e SO_2 .



Indesejável:



Não é específica para a H_2O → adiciona-se excesso de MeOH

KARL FISCHER

O reagente de Karl Fischer clássico consiste em I_2 , SO_2 , piridina e metanol anidro ou outro solvente adequado.

O reagente se decompõe com o tempo e deve ser padronizado frequentemente.

Detecção do ponto final: baseado na cor marrom do reagente em excesso.