

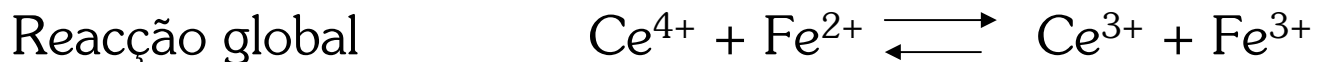


Capítulo VI

REACÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler.
Fundamentals of Analytical Chemistry (7th edition).
Saunders College Publishing

Reacção oxidação-redução – reacção que envolve troca de electrões.



Ce^{4+} - **agente oxidante** (elemento que se reduz)

Fe^{2+} - **agente redutor** (elemento que se oxida)

Potencial normal – E^0 – é sempre definido em termos de **potencial de redução**.

Par redox	E^0 (volts)
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.35
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.81
$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.50

Redutores mais fortes que H^+

Oxidantes mais fortes que H^+

Potencial Formal - E^0'

A maioria das reacções de oxidação/redução são efectuadas em soluções que possuem uma elevada força iónica. Como consequência, o uso de concentrações em vez de actividades, resulta em erros significativos.

Exemplos:



Quando $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{HClO}_4] = 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow E^0 = 0.771\text{V}$,

Se $[\text{HClO}_4] = 1\text{M} \Rightarrow E^0 = 0.73\text{V}$.

A razão desta diferença é atribuída ao aumento da força iónica o que faz com a actividade dos iões seja diferente das concentrações.

Potencial formal - E^0' – potencial de redução do electrodo sob condições não padrão (incluindo pH, força iónica, concentração de agentes complexantes, etc..).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(ox)}{(red)}$$

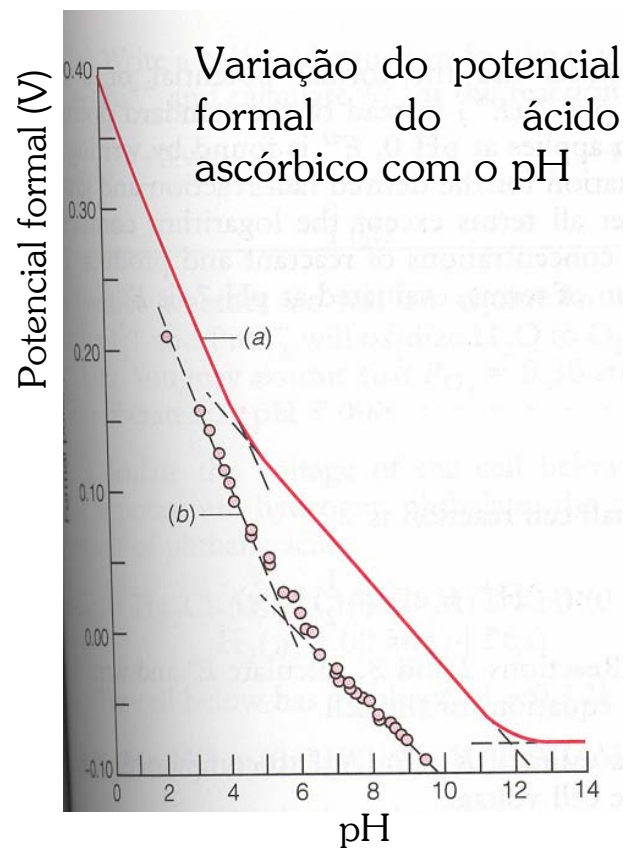
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox} [ox]}{f_{red} [red]}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

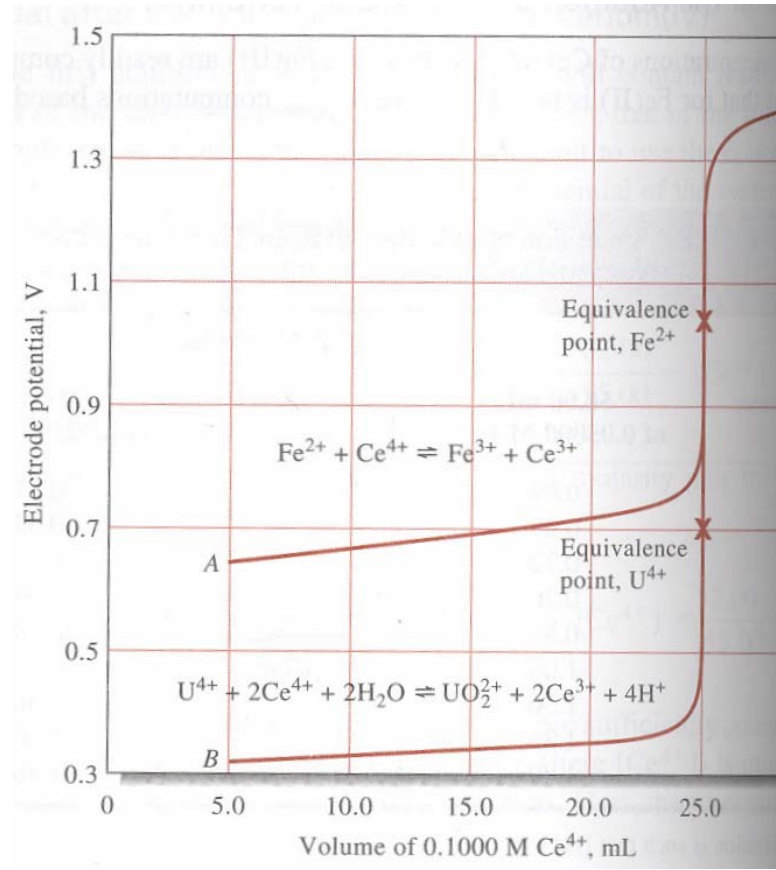
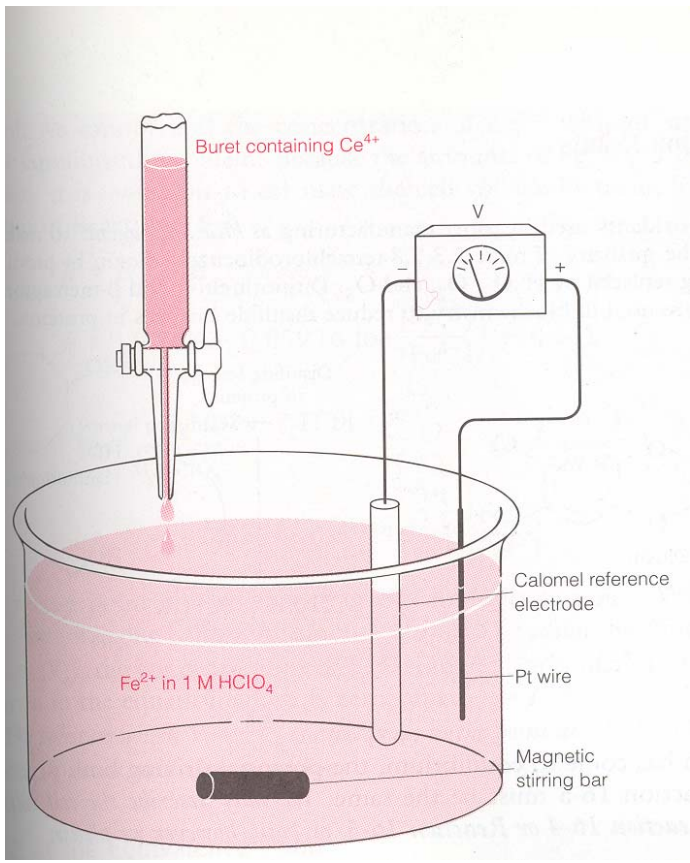
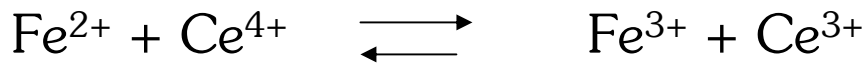
E^0' potencial formal

$$E = E^0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

Para os bioquímicos, o potencial formal, E^0' , é o potencial normal a $\text{pH}=7.0$ (valor de pH fisiológico). O potencial normal, E^0 é definido a $\text{pH}=1.0$.



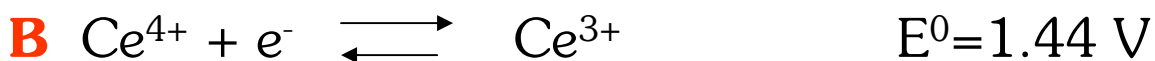
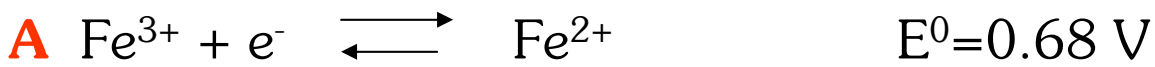
TITULAÇÃO REDOX



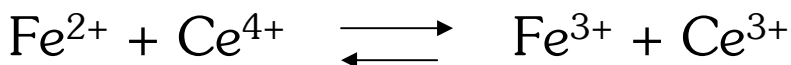
Cálculo do potencial redox ao longo de uma titulação

5.0 mmol de Fe^{2+} em 100 ml de H_2SO_4

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0.1 M



Ao longo da titulação, temos sempre os sistemas **A** e **B**, resultando o seguinte equilíbrio:



Isto significa que os sistemas redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ tem o mesmo potencial de redução ao longo da titulação. Em qualquer ponto da titulação o valor do potencial pode ser dado por:

$$\mathbf{A} \quad E = E_{Fe}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\mathbf{B} \quad E = E_{Ce}^0 + 0.059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

Escolhemos a equação **A** ou **B** consoante nos encontramos antes do ponto de equivalência, no ponto de equivalência ou depois do ponto de equivalência.

Ponto inicial

O potencial é determinado pela razão: $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E = 0.68 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$[\text{Fe}^{3+}]$ é desconhecido; depende:

- como o sal de Fe^{2+} foi preparado
- quanto Fe^{2+} foi oxidado pelo ar

Podemos assumir que apenas 0.1% do Fe se encontra no estado Fe^{3+} :

$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1 / 1000$$

$$E = 0.68 + 0.059 \log \frac{1}{1000}$$

$$E = 0.50 \text{ V}$$

Na realidade não temos informação suficiente para calcular o potencial inicial.

Antes do ponto de equivalência

Adição de 10 ml de Ce^{4+} ($10 \text{ ml} \times 0.1 \text{ mmol/ml} = 1.0 \text{ mmol}$)

	$Fe^{2+} + Ce^{4+}$	\rightleftharpoons	$Fe^{3+} + Ce^{3+}$
Início	5.0	1.0	- -
Adição de 10 ml	5.0-1.0	1.0-1.0	1.0 1.0
Após equilíbrio	4.0	-	1.0 1.0

O potencial pode ser calculado a partir de:

$$E = 0.68 + 0.059 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \quad \text{ou} \quad E = 1.44 + 0.059 \log \left[\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right]$$

Antes do ponto de equivalência, é mais conveniente calcular o potencial através do sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} pois o cálculo de $[Ce^{4+}]$ envolve um maior erro.

$$[\text{Fe}^{2+}] = (4.0/110 + x)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = (1.0/110 - x)$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = (1.0/110 - x)$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = x$$

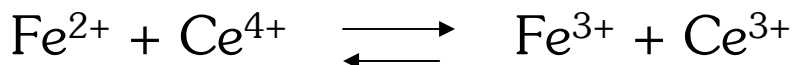
x é muito pequeno (resulta do facto de as reacções estarem sempre em equilíbrio) podendo ser desprezado. Sendo assim, o potencial de redução pode ser calculado através da equação de Nernst para o sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = 0.68 + 0.059 \log \frac{1.0/110}{4.0/110}$$

$$\mathbf{E = 0.64 V}$$

Calculo do valor de x

Se quisermos calcular o potencial de redução através da equação de Nernst so sistema $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ temos que calcular x . Para isso temos que recorrer à constante de equilíbrio da reacção global



No equilíbrio $\Delta E = 0$

$$E_1 = E_{Fe}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad E_2 = E_{Ce}^0 + 0.059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 1.44 + 0.059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} - 0.68 - 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\Delta E = 0.76 + 0.059 \log \frac{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]} = 0.76 + 0.059 \log \frac{1}{K_{eq}}$$

$$K_{eq} = 7.61 \times 10^{12} \text{ (valor tabelado)}$$

$$[Fe^{2+}] = 4.0 \text{ mmol}$$

$$[Fe^{3+}] = 1.0 \text{ mmol}$$

$$[Ce^{3+}] = 1.0 \text{ mmol}$$

$$[Ce^{4+}] = x$$

$$K_{eq} = \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = \frac{1.0 \times 1.0}{4.0 \times [Ce^{4+}]} = 7.61 \times 10^{12}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = 3.28 \times 10^{-14} \text{ mmol}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = 3.28 \times 10^{-14} / 110 = 2.99 \times 10^{-16} \text{ M};$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = (1.0/110 - 3.28 \times 10^{-14}) = 9.091 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$E = E_{\text{Ce}}^0 + 0.059 \log \left[\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right] = 1.44 + 0.059 \log \frac{2.99 \times 10^{-16}}{9.091 \times 10^{-3}}$$

$$E = 0.644 \text{ V} \quad (\text{o mesmo valor, como seria de esperar})$$

No ponto de $1/2$ titulação, **$X=0.5 \Rightarrow E = E^0_{\text{titulado}}$**

Ponto de equivalência

Adição de 50 ml de Ce^{4+}

	Fe^{2+}	$+$	Ce^{4+}	\rightleftharpoons	Fe^{3+}	$+$	Ce^{3+}
Início	5.0		5.0		-		-
Adição de 10 ml	5.0-5.0		5.0-5.0		5.0		5.0
Após equilíbrio	-		-		5.0		5.0

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

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = (5.0/150) - x$$

O cálculo de x , só será possível através da constante de equilíbrio, como demonstrado anteriormente. Mas o potencial de redução no ponto de equivalência poderá ser calculado, sem a determinação do valor de x .

$$\mathbf{A + B} \Rightarrow 2E = E_{Fe}^0 + E_{Ce}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}$$

como no ponto de equivalência, temos:

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

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

$$2E = 0.68 + 1.44 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}$$

$$2E = 2.12 \text{ V}$$

$$\mathbf{E = 1.06 \text{ V}}$$

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

Depois do ponto de equivalência

Adição de 60 ml de Ce^{4+}

	$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$
Início	5.0 6.0		- -
Adição de 60 ml	5.0-5.0 6.0-5.0		5.0 5.0
Após equilíbrio	- 1.0		5.0 5.0

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

$$[\text{Fe}^{3+}] = (5.0/160) - x$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = (1.0/160) - x$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = (5.0/160) - x$$

Podemos desprezar o valor de x e calculamos o potencial de redução através da equação de Nernst do sistema $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

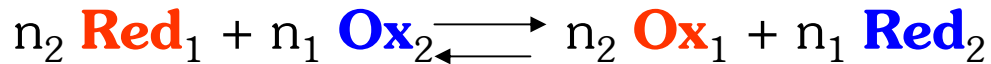
$$E = E_{Ce}^0 + 0.059 \log \left[\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} \right]$$

$$E = E_{Ce}^0 + 0.059 \log \left(\frac{1.0/160}{5.0/160} \right)$$

$$E = 1.40 \text{ V}$$

Quando $X = 2 \Rightarrow E = E^0_{\text{titulante}}$

Quando a estequiometria não é 1:1



Adicionam-se n_1 moles de Ox_2 a n_2 moles de Red_1 ; por cada n_2 moles de Ox_1 formado, formaram-se n_1 moles de Red_2 .

A relação entre as concentrações, no ponto de equivalência será:

$$\frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_2]} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_2]}$$

Aplicando a equação de Nernst ao titulado e ao titulante:

$$E_{p.eq.} = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

$$E_{p.eq.} = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

$$(n_1 + n_2)E = n_1E_1^0 + n_2E_2^0 + 0.059 \log \frac{[ox_1][ox_2]}{[red_1][red_2]}$$

$$E_{p.eq.} = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2}$$

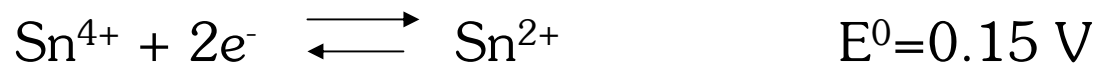
O potencial no ponto de equivalência é a média aritmética ponderada dos potenciais normais dos sistemas redox envolvidos.

Quando $n_1 = n_2$, temos o caso especial:

$$E_{p.eq.} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

Exemplo:

Titulação do Sn^{2+} com Ce^{4+}



$$E = E_{\text{Ce}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E = E_{\text{Sn}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Ponto de equivalência

$$(2+1)E = 2E_{Sn}^0 + E_{Ce}^0 + 0.059 \log \frac{[Sn^{4+}][Ce^{4+}]}{[Sn^{2+}][Ce^{3+}]}$$

No ponto de equivalência : $[Ce^{4+}] = 2[Sn^{2+}]$
 $[Ce^{3+}] = 2[Sn^{4+}]$

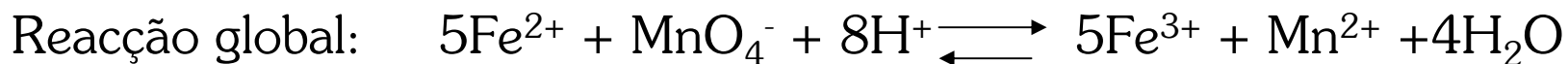
$$3E = 2 \times 0.15 + 1.44 + 0.059 \log \frac{[Sn^{4+}] \times 2 [Sn^{2+}]}{[Sn^{2+}] \times 2 [Sn^{4+}]}$$

$$3E = 1.74$$

$$E = 0.58 \text{ V}$$

Exemplo:

Titulação redox de 50 ml de Fe(II) 0.05N com KMnO_4 0.02M . A titulação é efectuada num meio de H_2SO_4 1M.



Antes do ponto de equivalência

$$V_{ad} = 10 \text{ ml}$$

Antes do ponto de equivalência, o potencial de redução é calculado através da equação de Nernst do titulado.

$$0.10 = 5 \text{ electrões} \times 0.02M$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{50 \times 0.05 - 10 \times 0.10}{50 + 10} = 2.5 \times 10^{-2} M$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{10 \times 0.10}{50 + 10} = 1.67 \times 10^{-2} M$$

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0.68 + 0.059 \log \frac{1.67 \times 10^{-2}}{2.5 \times 10^{-2}}$$

$$E = 0.67 V$$

Ponto de equivalência

Vad = 25 ml

atenção a reacção
depende da $[H^+]$

O potencial é dado pela equação:

$$E = E_{Fe}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{ou} \quad E = E_{Mn}^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$5E = 5E_{Mn}^0 + 0.059 \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$(5+1)E_{eq} = E_{Fe}^0 + 5E_{Mn}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-][H^+]^8}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]}$$

No ponto de equivalência temos: $[\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}]$
 $[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-]$

$$6E_{eq} = E_{Fe}^0 + 5E_{Mn}^0 + 0.059 \log \frac{5x \cancel{[\text{Fe}^{3+}]} \cancel{[\text{MnO}_4^-]} [\text{H}^+]^8}{5x \cancel{[\text{Fe}^{2+}]} \cancel{[\text{Mn}^{2+}]}}$$

$$6E_{eq} = 0.68 + 5 \times 1.51 + 0.059 \log [\text{H}^+]^8$$

$$[\text{H}^+] = 1\text{M} \Rightarrow E_{eq} = 8.22 / 6$$

$$E_{eq} = 1.37 \text{ V}$$

Depois do ponto de equivalência

$$V_{ad} = 25.10 \text{ ml}$$

Depois do ponto de equivalência, o potencial de redução é calculado através da equação de Nernst do titulante.

$$E = E_{Mn}^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5} \left(\frac{50 \times 0.050}{75.10} \right) \Rightarrow \frac{0.50}{75.10} = 6.66 \times 10^{-3} M$$

$$[MnO_4^-] = \frac{1}{5} \left(\frac{25.10 \times 0.10 - 50 \times 0.050}{75.10} \right) \Rightarrow \frac{2.0 \times 10^{-3}}{75.10} = 2.66 \times 10^{-5} M$$

$$E = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{2.66 \times 10^{-5} \times 1.0^8}{6.66 \times 10^{-3}}$$

$$E = 1.48 \text{ V}$$

TITULAÇÃO REDOX DE MISTURAS

Soluções que contêm 2 agentes oxidantes ou 2 agentes redutores, originam curvas de titulação com 2 pontos de equivalência distintos, desde que os respectivos E^0 sejam suficientemente diferentes.

Solução que contem M^{n+} e X^{m+} , origina uma curva de titulação redox com 2 pontos de equivalência se:

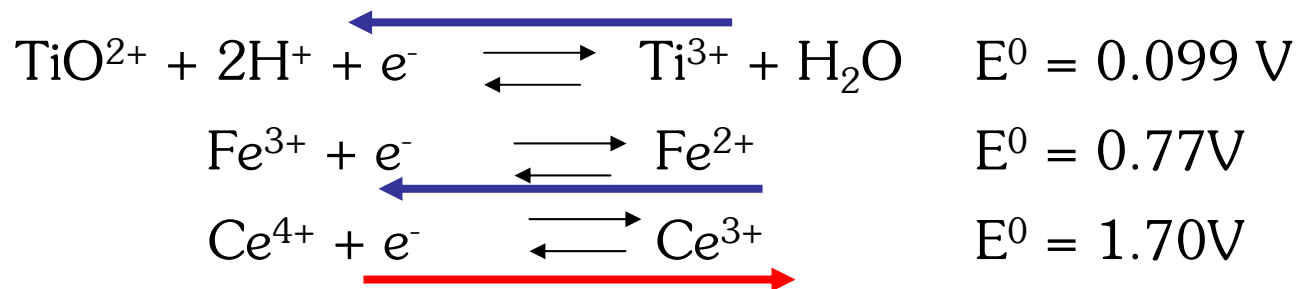
□

□

$$\Delta E^0 = E^0_{M^{n+}} - E^0_{X^{m+}} \geq 0.2 \text{ V}$$

Calculo do potencial redox ao longo de uma titulação de uma mistura

50ml de uma solução que contém $[\text{Fe}^{2+}] = 0.10 \text{ N}$ e $[\text{Ti}^{3+}] = 0.20 \text{ N}$, é titulada com $[\text{Ce}^{4+}] = 0.10 \text{ N}$.



Pelos valores dos potenciais de redução podemos concluir que o Ce se reduz, oxidando o Ti^{3+} e o Fe^{2+} . O primeiro ião a ser titulado (o 1º a ser oxidado) é o que possui menor potencial de redução: Ti^{3+} .

Nesta titulação irão observar-se 2 pontos de equivalência distintos, pois

$$E^0_{\text{Fe}} - E^0_{\text{Ti}} = 0.77 - 0.099 = 0.671 \text{ V} > 0.20 \text{ V}$$

Antes do 1º ponto de equivalência

Antes do 1º ponto de equivalência, dá-se a oxidação do Ti^{3+} . O potencial redox é calculado através da equação de Nernst do $Ti^{3+/4+}$, calculando previamente as concentrações de $[Ti^{3+}]$ e $[TiO_4^+]$.

$$E = 0.099 + 0.059 \log \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]}$$

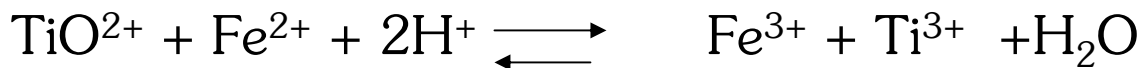
1º ponto de equivalência

No 1º ponto de equivalência, tenho em solução as espécies Ti^{3+} e Fe^{2+} , logo o potencial poderá ser dado pela soma das 2 equações de Nernst relativas:

$$2E_{1^\circ p.eq.} = E_{Fe^{2+/3+}}^0 + E_{Ti^{3+/4+}}^0 + 0.059 \log \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2 [Fe^{3+}]}{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}$$

$$E_{1^\circ p.eq.} = \frac{0.771 + 0.099}{2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2 [Fe^{3+}]}{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}$$

No 1º ponto de equivalência as $[Fe^{3+}]$ e $[Ti^{3+}]$ são desprezáveis e iguais resultando do seguinte equilíbrio:



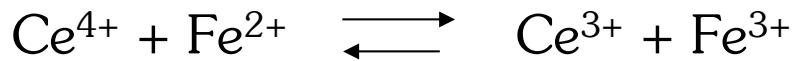
$$[Fe^{3+}] = [Ti^{3+}] \quad E_{1^\circ p.eq.} = \frac{0.87}{2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2 [Fe^{3+}]}{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}$$

$$E_{1^\circ p.eq.} = 0.435 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2}{[Fe^{2+}]}$$

Antes do 2º ponto de equivalência

$$E = 0.771 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

2º ponto de equivalência

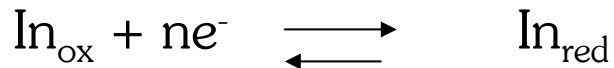


$$2E_{2^\circ p.eq.} = E_{\text{Fe}^{2+/3+}}^0 + E_{\text{Ce}^{3+/4+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{2^\circ p.eq.} = \frac{0.77 + 1.70}{2}$$

Indicadores redox

Indicadores redox são substâncias que possuem cores diferentes consoante o estado de oxidação.



$$E = E_{\text{ind}}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]}$$

Como anteriormente, estabelece-se que a mudança de cor se dá quando:

$$[\text{In}_{\text{ox}}] / [\text{In}_{\text{red}}] = 1/10 \quad \text{muda para} \quad [\text{In}_{\text{ox}}] / [\text{In}_{\text{red}}] = 10/1$$

A variação de potencial necessária para produzir uma variação de cor de um indicador será:

$$E = E_{\text{ind}}^0 \pm \frac{0.059}{n}$$

O indicador deve variar dentro das seguintes fracções tituladas:

$$x=0.999 \quad E = E_{\text{titulado}}^0 + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{x}{1-x}$$

$$E = E_{\text{titulado}}^0 + \frac{0.059}{n_1} x3$$

A

$$x= 1.001 \quad E = E_{\text{titulante}}^0 + \frac{0.059}{n_2} \log (x-1)$$

$$E = E_{\text{titulante}}^0 + \frac{0.059}{n_2} x(-3)$$

B

$$\mathbf{A} < \Delta E_{\text{In}} < \mathbf{B}$$

Exemplo

Na titulação de Fe^{2+} com Ce^{4+} , qual o indicador que deve ser utilizado, a orto-fenantrolina de Fe ou a difenilamina, de modo a que o erro cometido seja de 0.1%?

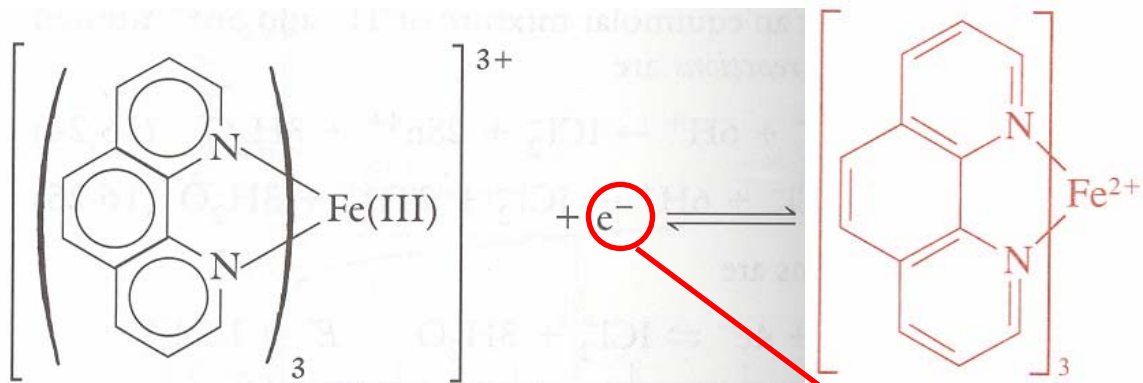
Dados:

$$E^0 (\text{Fe}^{3+/2+}) = 0.68\text{V}$$

$$E^0 (\text{Ce}^{4+/3+}) = 1.44\text{V}$$

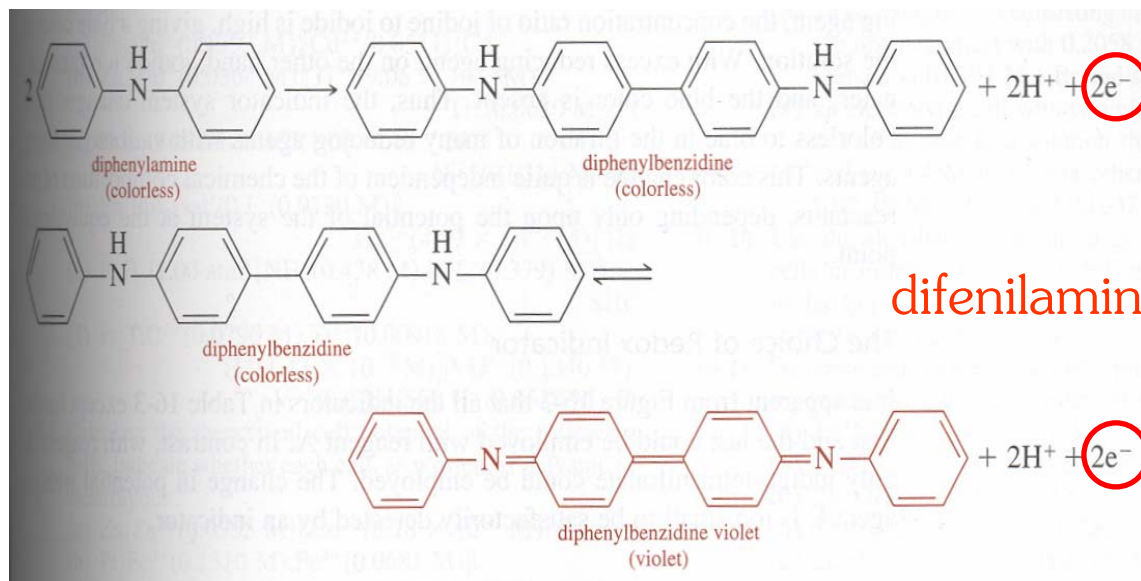
$$E^0 (\text{o-fen-Fe}) = 1.22\text{V}$$

$$E^0 (\text{difenil}) = 0.74\text{V}$$



Orto-fenantrolina
de Fe

1 electrão



difenilamina

4 electrões

Para que o erro seja de 0.1%, o indicador deve virar dentro das seguintes fracções tituladas: $x=0.999$ e $x=1.001$

$$x=0.999 \quad E = E_{Fe^{2+/3+}}^0 + 0.059 \log \frac{0.999}{1-0.999} \quad E = 0.86V$$

$$x= 1.001 \quad E = E_{Ce^{3+/4+}}^0 + 0.059 \log(1.001-1) \quad E=1.26V$$

Orto-fenantrolina de Fe $\Delta E = 1.22 \pm 0.059/1 = 1.06V$ a $1.08V$

Di-fenilamina $\Delta E = 0.74 \pm 0.059/4 = 0.72V$ a $0.76V$

$$0.86 < \Delta E_{In} < 1.26$$

O indicador adequado neste caso é a orto-fenantrolina de Fe.

FACTORES QUE AFECTAM O POTENCIAL REDOX

Formação de complexos

$$E = E_M^0 + \frac{0.059}{n} \log [M^{n+}]$$

Na presença de um ligando L, o metal forma complexos do tipo ML_i

$$C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_i]$$

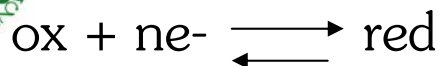
$$[M] \underbrace{\{1 + \sum \beta_i [L]^i\}}_{\alpha_M} \Rightarrow [M] = C_M / \alpha_M$$

$$E = E_M^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_M}{\alpha_M} \Rightarrow E = \underbrace{E_M^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{\alpha_M}}_{E^{0*}} + \frac{0.059}{n} \log C_M$$

E^{0*} - potencial condicional

Nos casos em que se forma complexos com o metal no estado oxidado

$$E^{0*} < E^0$$



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Existe formação de complexos, com a espécie oxidada e com a espécie reduzida:

$$C_{\text{ox}} = [\text{ox}] + [\text{L-ox}] = [\text{ox}] \{1 + K^{\text{ox}}[\text{L}]\}$$

$$[\text{ox}] = C_{\text{ox}} / \alpha_{\text{ox}}$$

$$C_{\text{red}} = [\text{red}] + [\text{L-red}] = [\text{red}] \{1 + K^{\text{red}}[\text{L}]\}$$

$$[\text{red}] = C_{\text{red}} / \alpha_{\text{red}}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{\text{ox}} / \alpha_{\text{ox}}}{C_{\text{red}} / \alpha_{\text{red}}}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{\alpha_{\text{red}}}{\alpha_{\text{ox}}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

$$K^{\text{ox}} > K^{\text{red}} \Rightarrow \alpha_{\text{ox}} > \alpha_{\text{red}} \Rightarrow E^{0*} < E^0$$

Complexos mais estáveis com a forma oxidada



sistemas mais redutores

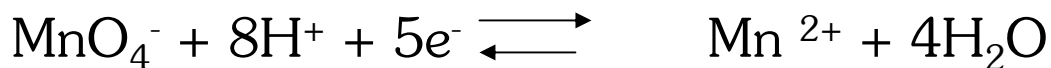
Complexos mais estáveis com a forma reduzida



sistemas mais oxidantes

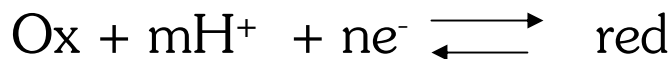
Influência do pH

Quando uma das espécies no sistema redox é oxigenada a reacção do eléctrodo depende do pH, exemplo:



$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Num caso geral teremos:



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{red}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} - \frac{m}{n} 0.059 \text{pH}$$

DIAGRAMAS DE POTENCIAL REDOX / pH

A relação entre o potencial redox e o pH é frequentemente representada graficamente. Estes diagramas potencial / pH são extremamente úteis na previsão de uma dada reacção.

Exemplo:

Diagrama potencial / pH para o Ferro.

Na construção destes diagramas considera-se as concentrações das várias espécies unitárias.

Em solução, as espécies possíveis do ião Fe são:

Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₃ e Fe(OH)₂.

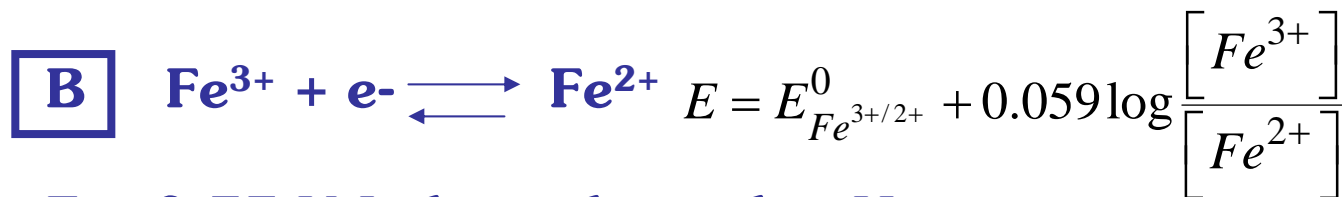
Os vários equilíbrios possíveis:



$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/0}^0 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

E = - 0.44V

Independente do pH



E = 0.77 V Independente do pH



$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-7.4} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6.6}$

pH = 6.6 Independente do potencial



$[\text{Fe}^{3+}] = 1 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-12.5} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-1.5}$

pH = 1.5 Independente do potencial



Em termos redox esta equação é equivalente $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

Logo, temos:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$[\text{Fe}^{2+}] = 1$ mas $[\text{Fe}^{3+}]$ depende de $K_s = 10^{-37.5}$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = 0.77 + 0.059 \log K_s \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_w} \right)^3$$

E = 1.04 - 0.18 pH



Em termos redox esta equação é equivalente $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$

Logo, temos:

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/0}^0 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$[\text{Fe}^{2+}]$ depende de $K_s = 10^{-14.8}$

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/0}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log K_s \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_w} \right)^2$$

$E = -0.04 - 0.059\text{pH}$



Em termos redox esta equação é equivalente $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

Logo, temos:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$[\text{Fe}^{3+}]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ dependem dos respectivos K_s

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{K_s^{\text{Fe}^{3+}} [\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^3 K_s^{\text{Fe}^{2+}}} = 0.77 + 0.059 \log \frac{K_s^{\text{Fe}^{3+}} [\text{H}^+]}{K_s^{\text{Fe}^{2+}} K_w}$$

$E = 0.26 - 0.059\text{pH}$

DIAGRAMA REDOX / pH PARA O FERRO

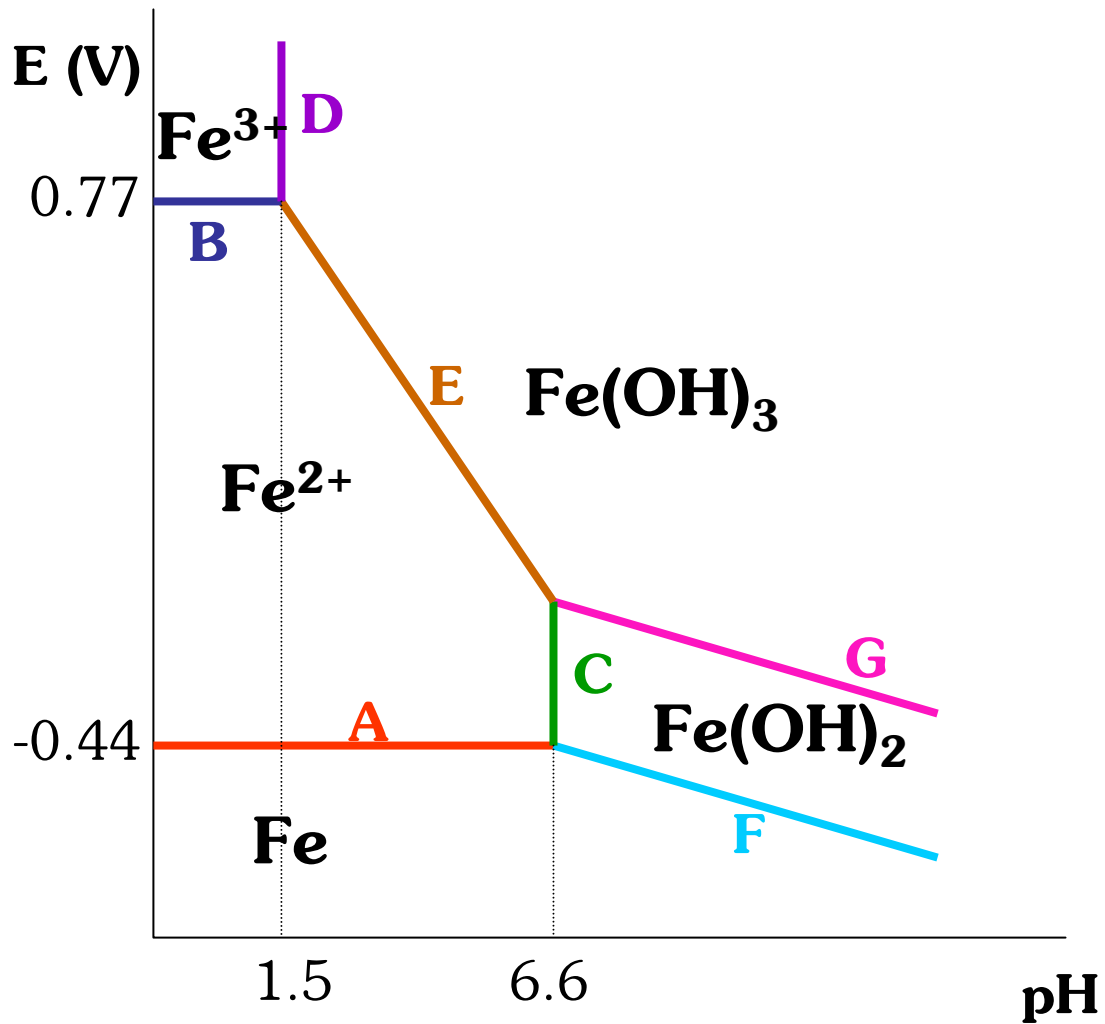
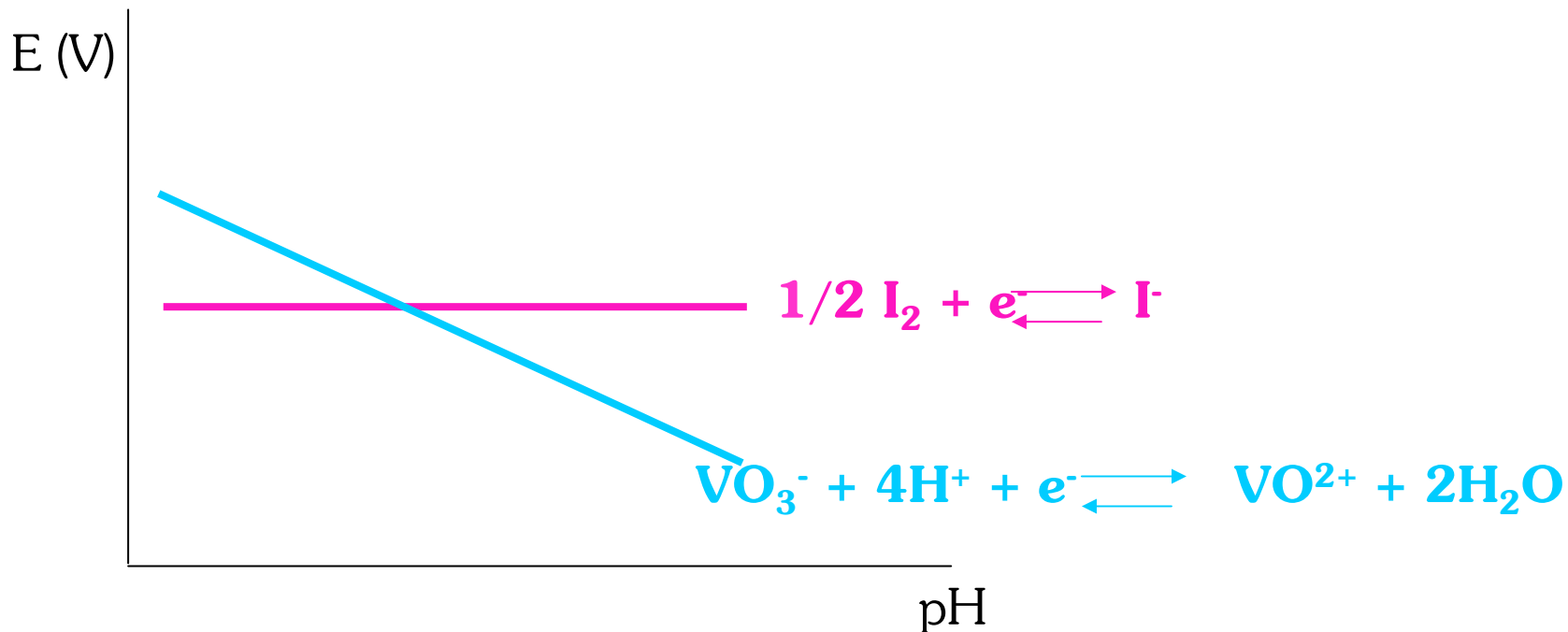


DIAGRAMA POTENCIAL / pH PARA O VANÁDIO E O IODO



Este diagrama permite prever que para valores baixos de pH, o ião vanadato poderá oxidar o iodeto a iodo, enquanto que para valores altos de pH esta reacção não se poderá dar e será em princípio possível a redução do iodo a iodeto pelo ião vanadilo VO^{2+} .

COMPORTAMENTO REDOX da H₂O

A H₂O pode também tomar parte em reacções redox, quer actuando como oxidante quer como redutor.

Oxidante



$$E = E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}_2][\text{OH}^-]^2} \quad [\text{H}_2] = 1; [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

$$E = -0.83 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_w} \right)^2$$

$$E = -0.83 + 0.059 \log \frac{1}{K_w} + 0.059 \log [\text{H}^+]$$

$$E = -0.059 \text{ pH}$$



Redutor



$$E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1.23 \text{ V}$$

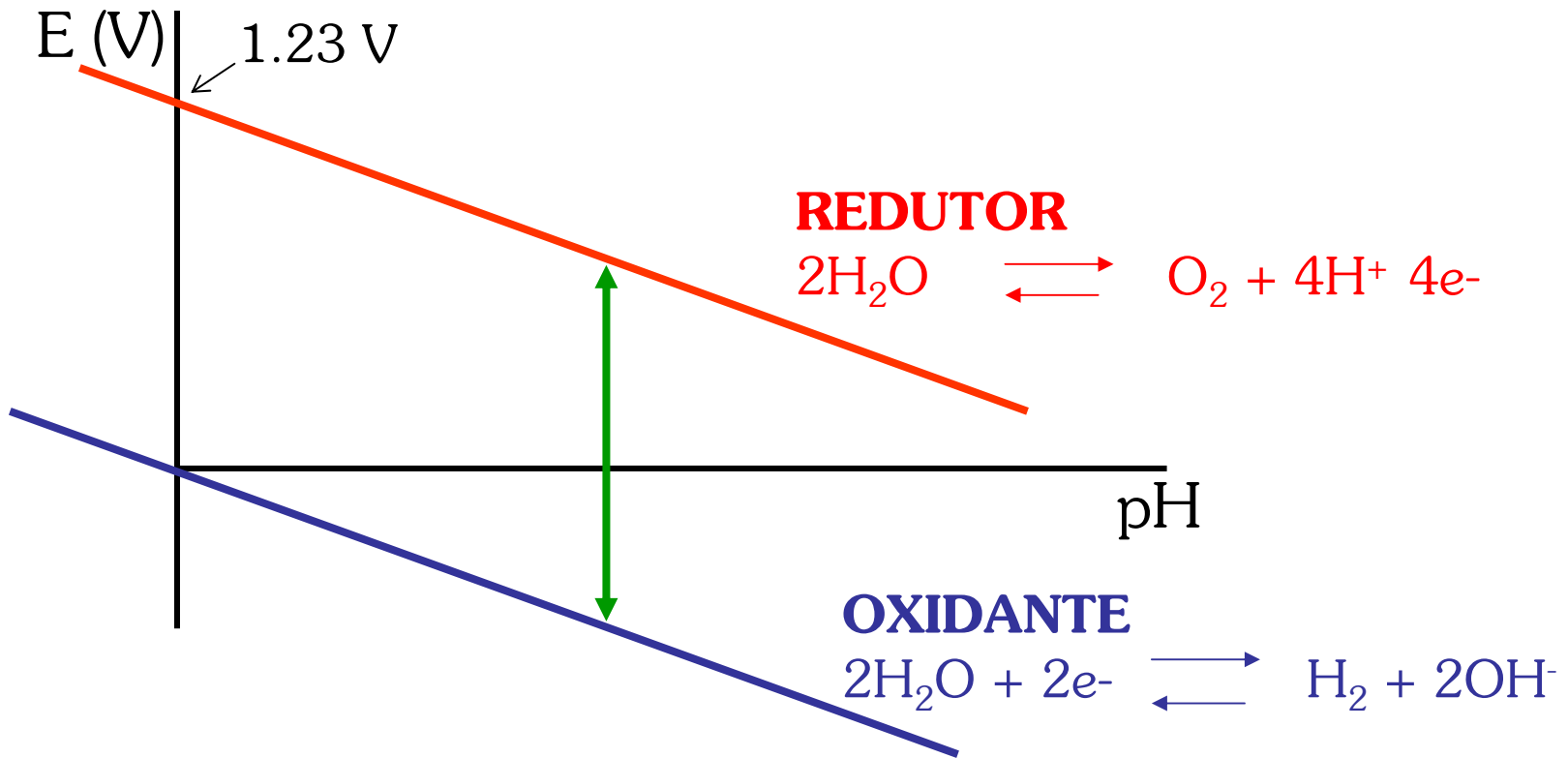
$$E = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0.059}{4} \log [\text{O}_2] [\text{H}^+]^4$$

$$[\text{O}_2] = 1$$

$$E = 1.23 + \frac{0.059}{4} \log [\text{H}^+]^4$$

$$E = 1.23 - 0.059\text{pH}$$

DIAGRAMA POTENCIAL REDOX – pH PARA A H₂O



Só poderão existir em solução aquosa, os sistemas cujos valores de potencial redox estejam compreendidos entre as rectas relativas às reacções da água. Os sistemas com potencial redox superior oxidarão a água e os com potencial redox inferior reduzirão a água.