

1 – Titulação Redox (Volumetria de Oxirredução)

Considere a titulação de 100,0 mL de Fe^{2+} 0,100 M com Ce^{4+} 0,100 M; em uma solução com H_2SO_4 0,5 M.

DADOS: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,700 \text{ V}$; $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ $E^\circ = 1,46 \text{ V}$

Calcule o potencial após adição dos seguintes volumes de titulante:

- a) 0,0 mL
- b) 20,0 mL
- c) 100 mL
- d) 101 mL

Resolução:

A primeira coisa que deve ser feita é encontrar a Equação de Nernst para cada semi-reação. Assim:

Reação: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $E^\circ = -0,700 \text{ V}$ (Anodo)

$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	$E^\circ = 1,46 \text{ V}$ (Catodo)
$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	$\Delta E^\circ = 0,76$

$$E_{\text{catodo}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \rightarrow E_{\text{catodo}} = 1,46 - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E_{\text{anodo}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \rightarrow E_{\text{anodo}} = 0,70 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Em seguida, deve-se calcular o volume de equivalência (V_E), bem como a quantidade de matéria no titulado ($n_{\text{Fe}^{3+}}$):

$$V_E = \frac{100 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol L}^{-1}}{0,1 \text{ mol L}^{-1}} = 100 \text{ mL} ; n_{\text{Fe}^{3+}} = 100 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1 \text{ mol L}^{-1} = 0,01 \text{ mol}$$

a) $V = 0,0 \text{ mL}$.

Este volume indica o início da titulação, onde há somente Fe^{3+} . Assim, o potencial é indeterminado.

b) $V = 20,0 \text{ mL}$.

Este volume indica um volume adicionado antes do Ponto de Equivalência (PE). Neste ponto, há um excesso da espécie Fe^{2+} .

Uma vez que o volume adicionado de Ce^{4+} foi de 20 mL , a quantidade de matéria adicionada foi: $n_{\text{Ce}^{4+}} = 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1 \text{ mol L}^{-1} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Esta quantidade de titulante é completamente consumida, conforme a reação abaixo:

Assim, tem-se a seguinte situação.

	Fe^{2+}	+	Ce^{4+}	$\rightleftharpoons$	Fe^{3+}	+	Ce^{3+}
Início	0,01 mol		-----		-----		-----
Reação	0,01	-	$(2 \times 10^{-3} \text{ mol})$		-----		-----
Equilíbrio	$8 \times 10^{-3} \text{ mol}$		-----		$2 \times 10^{-3} \text{ mol}$		$2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Observem que da reação nós conhecemos as quantidades das espécies Fe^{2+} ($8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ que não reagiu) e Fe^{3+} ($2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ que foram formados). Além destas, conhecemos também a quantidade da espécie Ce^{3+} , contudo, não conhecemos a quantidade de Ce^{4+} . Assim o potencial da reação neste ponto é calculado em função da semi-reação envolvendo as espécies Fe^{3+} e Fe^{2+} , conforme a equação:

$$E_{\text{anodo}} = 0,70 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Como houve uma diluição com a adição dos 20 mL de Ce^{4+} , a quantidade de Fe^{3+} e Fe^{2+} estão presentes em 120 mL de solução. Assim:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{8,0 \times 10^{-3} \text{ Mol}}{0,120 \text{ L}} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ e}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2,0 \times 10^{-3} \text{ Mol}}{0,120 \text{ L}} = 1,66 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

$$\text{Assim, } E_{\text{anodo}} = 0,70 - 0,0592 \log \frac{6,67 \times 10^{-2} \text{ M}}{1,66 \times 10^{-2} \text{ M}} = \mathbf{0,664 \text{ V.}}$$

$$\text{Ou ainda: } E_{\text{anodo}} = 0,70 - 0,0592 \log \frac{\frac{8 \times 10^{-3} \text{ Mol}}{0,120 \text{ L}}}{\frac{2 \times 10^{-3} \text{ Mol}}{0,120 \text{ L}}}$$

$$E_{\text{anodo}} = 0,70 - 0,0592 \log \frac{8 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} = \mathbf{0,664 \text{ V.}}$$

c) **V= 100 mL.**

Este volume indica que o PE foi atingido. Em outras palavras, a quantidade de matéria de titulante adicionada ($n_{\text{Ce}^{4+}} = 100 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,1 \text{ mol L}^{-1} = 0,01 \text{ mol}$) é igual à quantidade de matéria do titulado. Ou seja, todo Fe^{3+} presente em solução foi consumido.

	Fe^{3+}	+	Ce^{4+}	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}	+	Ce^{3+}
Início	0,01 mol		-----		-----		-----
Reação	0,01	-	0,01 mol		-----		-----
Equilíbrio	-----		-----		0,01		0,01 mol

Observem que a $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ enquanto a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$. Assim, considerando as equações abaixo:

$$E = 0,70 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 1,46 - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

E somando-as, temos:

$$2E = 0,70 + 1,46 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]};$$

$$\text{Então, } 2E = 0,70 + 1,46 - 0,0592 \log 1. \text{ Assim, } E = \frac{(0,70 + 1,46)}{2} = \mathbf{1,08 \text{ V.}}$$

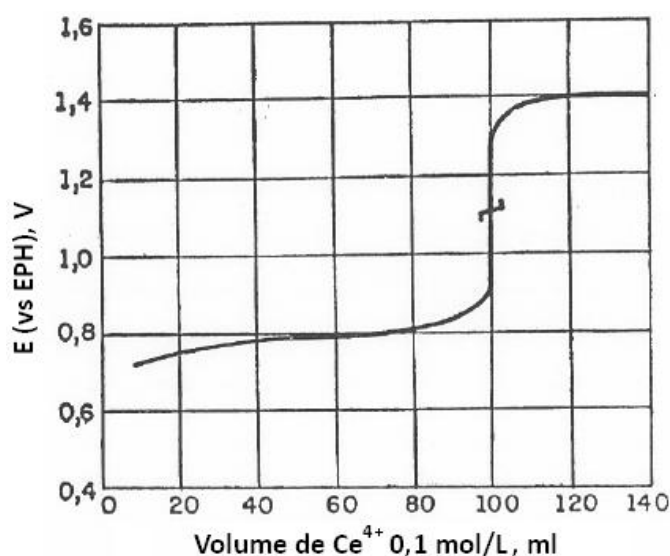
d) $V = 101 \text{ mL} \rightarrow$ após PE $\rightarrow$ excesso de Ce^{4+}

Este volume indica uma quantidade de Ce^{4+} adicionada após o PE. Ou seja, há um excesso de 1,0 mL de Ce^{4+} . Assim, deve-se calcular a concentração de Ce^{4+} presente em excesso, lembrando que após a diluição o volume final é 201 mL. Neste sentido, tem-se $[\text{Ce}^{4+}] = \frac{1 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{201 \text{ mL}} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Além disso, ocorre também a diluição da espécie Ce^{3+} . Assim $[\text{Ce}^{3+}] = \frac{0,01 \text{ mol/L}}{201 \text{ mL}} = 4,8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Observem ainda que nós já conhecemos as quantidades das espécies Ce^{4+} ($4,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) e Ce^{3+} ($4,8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$). Além destas, conhecemos também a quantidade da espécie Fe^{2+} que foi formado, contudo, não conhecemos a quantidade de Fe^{3+} . Assim o potencial da reação neste ponto é calculado em função da semi-reação envolvendo as espécies Ce^{4+} e Ce^{3+} , conforme a equação: $E_{\text{catodo}} = 1,46 - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$.

Assim, $E_{\text{catodo}} = 1,46 - 0,0592 \log \frac{4,98 \times 10^{-2}}{4,98 \times 10^{-4}} = 1,34 \text{ V}$.

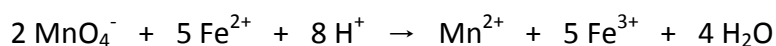
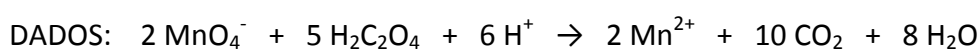
A curva dessa titulação é mostrada na figura abaixo. Deve-se ter em mente que, de acordo com os cálculos efetuados acima, os valores do potencial independem da diluição, ou seja, a curva para uma titulação com os reagentes em concentração 0,01 mol/L seria praticamente idêntica a curva abaixo, cujos reagentes são 0,1 mol/L.



2 – Técnicas de Titulação Redox

2.1) Permanganimetria

Um técnico preparou uma solução de KMnO_4 e a padronizou com 0,1550 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (MM = 134 g/mol). Na padronização foram gastos 26,5 mL do titulante. Em seguida, o técnico dissolveu 0,179 g de um medicamento para anemia, contendo Fe(II) e o titulou com uma solução padronizada, gastando 17,82 mL. Calcule a % de Fe (MM = 56 g/mol) no medicamento.



Resolução:

Para calcular o teor de Fe no medicamento, precisamos inicialmente da concentração da solução de KMnO_4 . Do enunciado, temos que a quantidade de padrão primário ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – MM = 134 g/mol) presente no erlenmeyer é 0,1550 g. Uma vez que 1,0 mol de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é igual a 134 g, então 0,1550 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é igual a **$1,157 \times 10^{-3}$ mol**, obtido por uma regra de três simples. Da reação $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, observa-se que 2 mols de MnO_4^- reage com 5 mols de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Assim, $1,157 \times 10^{-3}$ mol de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ equivale a **$4,627 \times 10^{-4}$ mol de MnO_4^-** , obtido também por uma regra de três simples. Assim, a concentração da solução de MnO_4^- é:

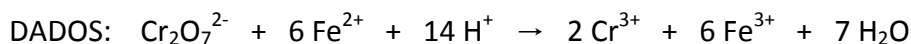
$$C_{\text{MnO}_4^-} = \frac{4,627 \times 10^{-4} \text{ mol}}{26,5 \times 10^{-3} \text{ L}} = \mathbf{0,0175 \text{ mol/L.}}$$

Uma vez que o volume gasto na titulação do medicamento foi de 17,82 mL da solução de KMnO_4 , cuja concentração é 0,0175 mol/L, conforme calculada anteriormente, temos que a quantidade de matéria de MnO_4^- ($n_{\text{MnO}_4^-}$) gasta na titulação foi: **$n_{\text{MnO}_4^-} = 17,82 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,0175 \text{ mol L}^{-1} = 3,12 \times 10^{-4} \text{ mol}$** . Considerando a reação $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$, podemos observar que 1

mol de MnO_4^- reage com 5 mols de Fe^{2+} . Assim, $3,12 \times 10^{-4}$ mol de MnO_4^{2-} equivale a **$1,56 \times 10^{-3}$ mol de Fe^{2+}** , novamente obtido por uma regra de três simples. Uma vez que 1 mol de Fe é igual a 56 g, então $1,56 \times 10^{-3}$ mols de Fe equivalem a **0,0873 g**. Esta quantidade de ferro equivale a uma percentagem da amostra (0,179 g do medicamento). Assim, se todo o medicamento fosse somente ferro, teríamos que 0,179 g seria 100%. Logo, 0,0873 g equivalem a **48,8% de Fe**.

2.2) Dicromatometria

Um estudante transferiu 0,200 g de uma amostra contendo Fe^{3+} para um recipiente adequado e, após devido tratamento, todo íon foi reduzido à Fe^{2+} . Em seguida, a solução foi titulada por 20 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0167 mol/L. Determine a % de Fe (MM = 56 g/mol) e de Fe_2O_3 (MM = 160 g/mol) na amostra.



Resolução:

Do enunciado, temos que o volume gasto na titulação da amostra foi de 20 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0167 mol/L. Então, temos que a quantidade de matéria de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$) gasta na titulação foi: $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 20 \times 10^{-3} \text{L} \times 0,0167 \text{mol L}^{-1} = 3,34 \times 10^{-4} \text{mol}$. Considerando a reação $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$, podemos observar que 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reage com 6 mols de Fe^{2+} . Assim, $3,34 \times 10^{-4}$ mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ equivale a **$2,004 \times 10^{-3}$ mol de Fe^{2+}** . Uma vez que 1 mol de Fe é igual a 56 g, então $2,004 \times 10^{-3}$ mol de Fe^{2+} mols de Fe equivalem a **0,112 g**. Como a quantidade de amostra utilizada foi de 0,200 g, se toda esta quantidade fosse somente ferro, ela representaria 100%. Logo, 0,112 g equivalem a **56,1% de Fe**.

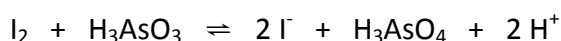
Outra maneira de expressar o resultado é por meio da representação do seu óxido, que no caso seria o Fe_2O_3 . Observem que 1 mol de Fe_2O_3 equivale a dois mols de Fe.

Assim, $2,004 \times 10^{-3}$ mol de Fe (calculado anteriormente) equivalem a **$1,002 \times 10^{-3}$ mol de Fe_2O_3** . Uma vez que 1 mol de Fe_2O_3 é igual a 160 g, então $1,002 \times 10^{-3}$ mol de Fe^{2+} mols de Fe equivalem a **0,160 g**. Finalmente, se os 0,200 g de amostra fosse constituído somente de Fe_2O_3 , teríamos 100%. Logo, 0,160 g equivalem a **80,16% de Fe_2O_3** .

2.3) Iodometria e Iodimetria

188,1 mg de As_2O_3 (MM = 198 g/mol) foram convenientemente solubilizados e titulados por 37,6 mL solução de I_2 , em presença de NaHCO_3 . Calcule a molaridade e a normalidade da solução de iodo (MM = 127 g/mol).

DADOS: $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$; $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH} \rightleftharpoons 2 \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$



Resolução:

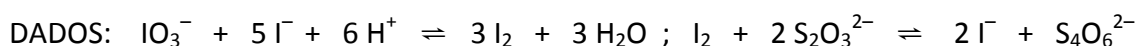
Do enunciado, temos que a quantidade de padrão primário (As_2O_3 – MM = 198 g/mol) presente no erlenmeyer é 188,1 mg que é igual a 0,1881 g. Uma vez que 1,0 mol de As_2O_3 é igual a 198 g, então 0,1881 g de As_2O_3 é igual a **$9,5 \times 10^{-4}$ mol**. Da reação $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH} \rightleftharpoons 2 \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, observa-se que, a partir de 1 mol de As_2O_3 são formados 2 mols de AsO_3^{3-} . Assim, $9,5 \times 10^{-4}$ mol de As_2O_3 equivale a **$1,9 \times 10^{-3}$ mol de AsO_3^{3-}** . É possível observar também que esta quantidade de matéria de As_2O_3 ($1,9 \times 10^{-3}$ mol) equivale à mesma quantidade de I_2 , devido à reação $\text{I}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+$. Assim, a concentração da solução de I_2 é: $C_{\text{I}_2} = \frac{1,9 \times 10^{-3} \text{ mol}}{37,6 \times 10^{-3} \text{ L}} = \mathbf{0,0505 \text{ mol/L}}$.

Para calcular a normalidade da solução, podemos fazer isto a partir da concentração molar obtida anteriormente, que foi de 0,0505 mol/L. Da reação $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$, temos

que o peso equivalente do iodo é $MM \div 2$, ou seja, é o mesmo que dizer que o peso equivalente vale $1,0 \text{ mol} \div 2 = 0,5 \text{ mol}$. Assim, $0,0505 \text{ mol}$ equivale a **0,101 equivalentes**. Notem que esta quantidade é para um litro. Temos então $0,101 \text{ eq/L}$ que é igual a normalidade. Assim, a concentração normal da solução é **0,101 N**.

2.4) Iodometria

Um estudante dissolveu $0,092 \text{ g}$ de KIO_3 ($MM = 214 \text{ g/mol}$) diretamente em um erlenmeyer com 50 mL de água. Em seguida, o estudante adicionou $1,0 \text{ g}$ de KI e 10 mL de H_2SO_4 1:8 e titulou a solução com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ recém preparada, utilizando suspensão de amido como indicador. Sabendo que foram gastos $25,5 \text{ mL}$ de titulante para obter a viragem, qual foi a concentração molar de tiosulfato encontrado pelo estudante?



Resolução:

Do enunciado, temos que a quantidade de padrão primário ($\text{KIO}_3 - MM = 214 \text{ g/mol}$) presente no erlenmeyer é $0,0921 \text{ g}$. Uma vez que $1,0 \text{ mol}$ de KIO_3 é igual a 214 g , então $0,0921 \text{ g}$ de KIO_3 é igual a **$4,30 \times 10^{-4} \text{ mol}$** . Da reação $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$, observa-se que, a partir de 1 mol de IO_3^- são formados 3 mols de I_2 . Assim, $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de KIO_3 equivale a **$1,29 \times 10^{-3} \text{ mol de I}_2$** . O tiosulfato reage com o I_2 que é gerado no decorrer da titulação, que, conforme foi calculado, equivale a $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Assim, da reação $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, observa-se que $1,0 \text{ mol}$ de I_2 reage com $2,0 \text{ mols}$ de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Temos então que $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de I_2 equivale a **$2,58 \times 10^{-3} \text{ mol de S}_2\text{O}_3^{2-}$** . Assim, a concentração da solução de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é: $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{2,58 \times 10^{-3} \text{ mol}}{25,5 \times 10^{-3} \text{ L}} = \textbf{0,101 mol/L}$.

Para calcular a normalidade da solução, podemos fazer isto a partir da concentração molar obtida anteriormente, que foi de 0,0505 mol/L. Da reação $I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-$, temos que o peso equivalente do iodo é $MM \div 2$, ou seja, é o mesmo que dizer que o peso equivalente vale $1,0 \text{ mol} \div 2 = 0,5 \text{ mol}$. Assim, 0,0505 mol equivale a **0,101 equivalentes**. Notem que esta quantidade é para um litro. Temos então 0,101 eq/L que é igual a normalidade. Assim, a concentração normal da solução é **0,101 N**.

2.5) Iodometria

Um estudante do curso de farmácia da UFSJ/CCO pesou 1,350 g de uma amostra contendo trióxido de arsênio em uma pequena quantidade de solução quente de NaOH 10% e diluiu em um balão de 250 mL. Em uma alíquota de 25 mL, o estudante adicionou 25 mL de HCl P.A. e titulou a solução com 24,0 mL de iodato de potássio 0,025 mol/L, utilizando negro azulado de naftol como indicador. Determine a % de arsênio ($MM = 75 \text{ g/mol}$) na amostra.



Resolução:

Do enunciado, temos que o volume gasto na titulação da amostra foi de 24,0 mL da solução de KIO_3 0,025 mol/L. Temos então que a quantidade de matéria de iodato ($n_{IO_3^-}$) gasta na titulação foi: $n_{IO_3^-} = 24 \times 10^{-3} L \times 0,025 \text{ mol } L^{-1} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$, que é igual à quantidade de As_2O_3 , de acordo com a reação $As_2O_3 + KIO_3 + HCl \rightarrow As_2O_5 + ICl + H_2O$. Observem que 1 mol de As_2O_3 gera 2 mols de As. Assim, $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de As_2O_3 irá gerar $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de As (obtido por uma regra de três simples). Uma vez que 1 mol de As é igual a 75 g, então $1,2 \times 10^{-3} \text{ mols}$ de As equivalem a **0,090 g**. Observem que esta quantidade é referente à alíquota de 25,0 mL. Como o interesse é na amostra original que se encontra no balão de 250 mL, temos que 0,090 g de As está para 25 mL, então, em 250 mL temos **0,90 g de As** (também

obtido por uma regra de três simples). Esta quantidade de arsênio equivale a uma percentagem da amostra (1,350 g). Assim, se toda a amostra fosse somente As, teríamos que 1,350 g seria 100%. Logo, 0,90 g equivalem a **66,7% de As**.