

## ELETROQUÍMICA

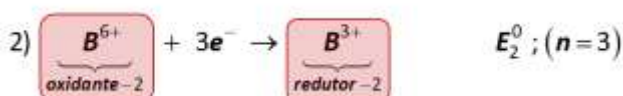
- 1) Determinação do potencial no ponto de equivalência
- 2) Titulação de uma reação de oxi-red

PROFESSOR: THÉ

LIÇÃO: 138

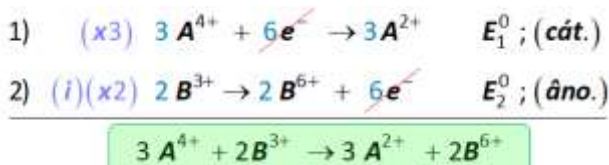
### Determinação do potencial no ponto de equivalência

- 1) Considere as seguintes semirreações, em ordem decrescente do potencial

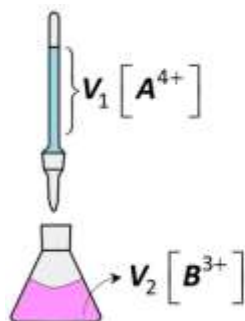


- 2) Modificando as semirreações para se obter a equação global.

- Multiplicar a equação (1) por 3.
- Multiplicar a equação (2) por 2.
- Inverter a equação (2)
- Somar as semirreações modificadas, para se obter a equação global



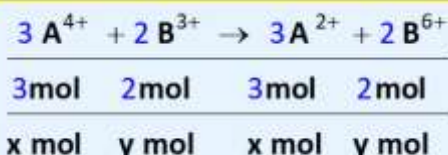
### Titulação:



#### No ponto de equivalência

- Foi consumido o volume ( $V_1$ ) do titulante de concentração  $[A^{4+}]$
- Foi usado o volume ( $V_2$ ) do titulado de concentração  $[B^{3+}]$

- 3) Estequiometria



- 4) Proporção estequiométrica

$$\frac{3}{x} = \frac{2}{y} \rightarrow 2x = 3y$$

Cálculo do n° de mols numa solução

$$n = m \cdot V$$



$x = \text{n° de mols da substância titulante } (A^{4+})$

$$x = m_1 \cdot V_1$$

$$x = [A^{4+}] \cdot V_1$$

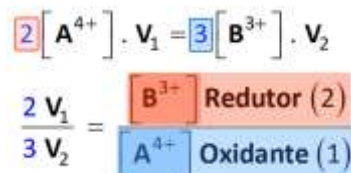
$y = \text{n° de mols da substância a ser titulada}$

$$y = m_2 \cdot V_2$$

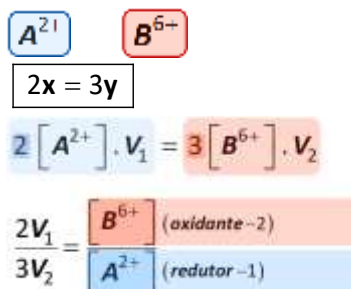
$$y = [B^{3+}] \cdot V_2$$

- 5) Proporção estequiométrica incluindo as concentrações

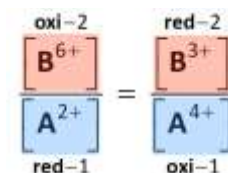
Reagentes:  $2x = 3y$



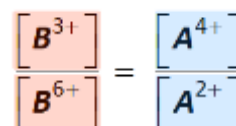
Produtos:  $2x = 3y$



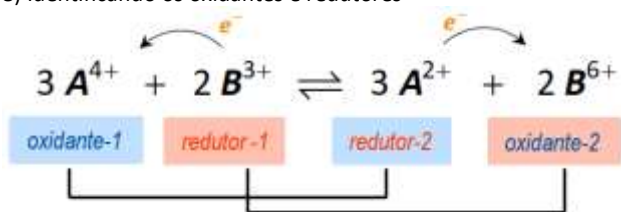
- 6) Observando a relação  $\frac{2V_1}{3V_2}$ , concluiu-se que:



- 7) Reorganizando



8) Identificando os oxidantes e redutores



9) Aplicando a equação de Nernst (Potencial no ponto de equivalência (E))

Para o par  $A^{4+} / A^{2+}$   $\{A^{4+} + 2e^- \rightarrow A^{2+} \quad E_1^0 \quad (n=2)\}$

$$E = E_1^0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[A^{2+}]}{[A^{4+}]}$$

Multiplicando por 2 ( $n=2$ )

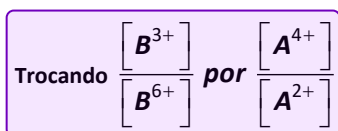
$$2E = 2E_1^0 - (2) \left( \frac{0,06}{2} \right) \log \frac{[A^{2+}]}{[A^{4+}]} \quad (I)$$

Para o par  $B^{6+} / B^{3+}$   $\{B^{6+} + 3e^- \rightarrow B^{3+} \quad E_2^0 \quad (n=3)\}$

$$E = E_2^0 - \frac{0,06}{3} \log \frac{[B^{3+}]}{[B^{6+}]}$$

Multiplicando por 3 ( $n=3$ )

$$3E = 3E_2^0 - (3) \left( \frac{0,06}{3} \right) \log \frac{[B^{3+}]}{[B^{6+}]}$$



$$3E = 3E_2^0 - 0,06 \log \frac{[A^{4+}]}{[A^{2+}]} \quad (II)$$

10) Somando as equações (I) e (II)

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} 2E = 2E_1^0 - 0,06 \log \frac{[A^{2+}]}{[A^{4+}]} \\ 3E = 3E_2^0 - 0,06 \log \frac{[A^{4+}]}{[A^{2+}]} \end{array} \right. \\ & (2+3)E = 2E_1^0 + 3E_2^0 - 0,06 \log \frac{[A^{2+}]}{[A^{4+}]} - 0,06 \log \frac{[A^{4+}]}{[A^{2+}]} \\ & (2+3)E = 2E_1^0 + 3E_2^0 + (-0,06) \left( \log \frac{[A^{2+}]}{[A^{4+}]} + \log \frac{[A^{4+}]}{[A^{2+}]} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & = 2E_1^0 + 3E_2^0 + (-0,06) \log \frac{(\cancel{A^{2+}})(\cancel{A^{4+}})}{(\cancel{A^{4+}})(\cancel{A^{2+}})} \\ & = 2E_1^0 + 3E_2^0 + \underbrace{(-0,06) \log 1}_0 \quad (\log 1 = 0) \end{aligned}$$

$$= 2E_1^0 + 3E_2^0 + 0$$

$$(2+3)E = 2E_1^0 + 3E_2^0$$

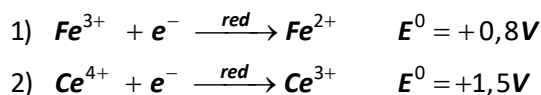
$$E = \frac{2E_1^0 + 3E_2^0}{(2+3)}$$

11) Substituindo o número de elétrons 2 e 3 por  $n_1$  e  $n_2$

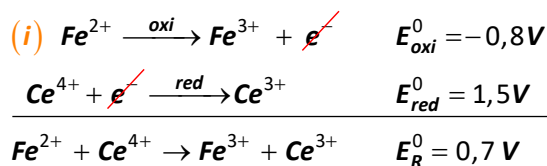
$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)} \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \text{potencial do sistema no P.E.} \\ n_1 \text{ e } n_2 = n^\circ \text{ de } e^- \text{ em cada semirreação} \\ (\text{P.E.} = \text{ponto de equivalência}) \end{array} \right.$$

### Titulação de uma reação de oxi-red.

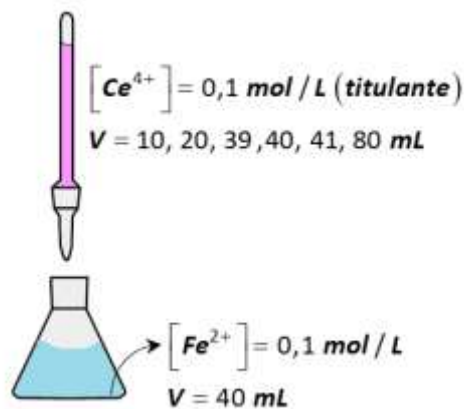
Considere os seguintes pares eletroquímicos.



1) Invertendo a equação 1 e em seguida somando as semirreações (de oxidação e redução) obtém-se a equação global.



2) Titulação de 40 mL do sulfato de ferro II (0,1 M) com sulfato de cério -IV.



2.1) Cálculo do número de mols inicial de  $Fe^{2+}$

$$n = m \cdot v$$

$$n = (0,1)(40) = 4 \text{ mmol}$$

2.2) Cálculo de número de mols de cada volume adicionado de  $[Ce^{4+}]$

Experimento	Volume de $Ce^{4+}$	Nº de mols de $Ce^{4+}$ ( $n = m \cdot V$ )
1	10 mL	$n = (0,1)(10) = 1,0 \text{ mmol}$
2	20 mL	$n = (0,1)(20) = 2,0 \text{ mmol}$
3	39 mL	$n = (0,1)(39) = 3,9 \text{ mmol}$
4	40 mL	$n = (0,1)(40) = 4,0 \text{ mmol}$
5	41 mL	$n = (0,1)(41) = 4,1 \text{ mmol}$
6	60 mL	$n = (0,1)(60) = 6,0 \text{ mmol}$

2.3) Reação química após cada adição de  $Ce^{4+}$   
EXP. 1) Após a adição de 10 mL de  $Ce^{4+}$  (em mmol)

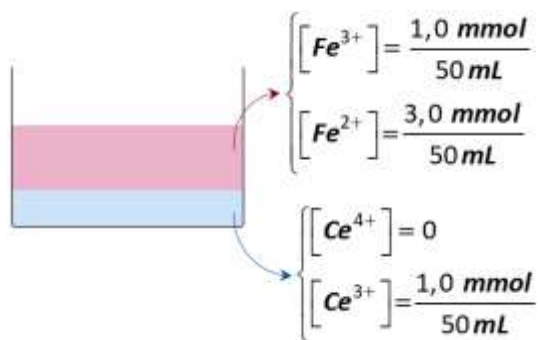
$$1 Ce^{4+} + 1 Fe^{2+} \rightarrow 1 Fe^{3+} + 1 Ce^{3+}$$

I	1,0	4,0	0,0	0,0
R	- 1,0	- 1,0	+ 1,0	+ 1,0
E	0	3,0	1,0	1,0

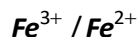
Volume final da solução

$$V = 40 \text{ mL} + 10 \text{ mL} = 50 \text{ mL}$$

Concentração das espécies em solução



Agora é possível determinar o potencial do par



Não é possível calcular o potencial do par

$Ce^{4+} / Ce^{3+}$  porque **TODO**  $Ce^{4+}$  se transformou em

$Ce^{3+}$ . **NÃO HÁ  $Ce^{4+}$**

2) Equação de Nernst aplicada experiência, usando a semirreação de redução (Potencial do eletrodo)

$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

1º Experiência)

$$E = 0,8 - \frac{0,06}{1} \log \frac{3,0}{1,0}$$

Note que o volume da solução é sempre igual para os dois íons, logo ele será omitido nos próximos cálculos.

$$E = 0,8 - (0,06)(0,48) = 0,77 \text{ V}$$

EXP-2) Após a adição de 20 mL de  $Ce^{4+}$

$$1 Ce^{4+} + 1 Fe^{2+} \rightarrow 1 Fe^{3+} + 1 Ce^{3+}$$

I	2,0	4,0	0	0
R	-2,0	-2,0	+2,0	+2,0
E	0	2,0	2,0	2,0

Volume final da solução

$$V = 40 \text{ mL} + 20 \text{ mL} = 60 \text{ mL}$$

Concentração das espécies em solução

$$\begin{cases} [Fe^{3+}] = \frac{2,0 \text{ mmol}}{60 \text{ mL}} \\ [Fe^{2+}] = \frac{2,0 \text{ mmol}}{60 \text{ mL}} \\ [Ce^{4+}] = 0 \\ [Ce^{3+}] = \frac{2,0 \text{ mmol}}{60 \text{ mL}} \end{cases}$$

2º Experiência)

$$E = 0,8 - \frac{0,06}{1} \log \frac{(2)}{(2)} = 0,80 \text{ V}$$

EXP-3) Após a adição de 30 mL de  $Ce^{4+}$

$$1 Ce^{4+} + 1 Fe^{2+} \rightarrow 1 Fe^{3+} + 1 Ce^{3+}$$

I	3,9	4,0	0	0
R	-3,9	-3,9	+3,9	+3,9
E	0	0,1	3,9	3,9

Volume final da solução

$$V = 40 + 39 = 79 \text{ mL}$$

Concentração das espécies em solução

$$[Fe^{3+}] = \frac{3,9 \text{ mmol}}{79 \text{ mL}}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{0,1 \text{ mmol}}{79 \text{ mL}}$$

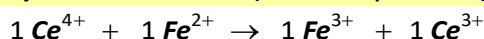
$$[Ce^{4+}] = 0$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{3,9 \text{ mmol}}{79 \text{ mL}}$$

### 3ª Experiência)

$$E = 0,8 - \frac{0,06}{1} \log \frac{(0,1)}{(3,9)} = \boxed{0,89 \text{ V}}$$

### EXP-4) Após a adição de 40 mL de $Ce^{4+}$ (Ponto de equivalência)



I	4,0	4,0	0	0
R	-4,0	-4,0	+4,0	+4,0
E	0	0	+4,0	+4,0

Volume final da solução

$$V = 40 + 40 = \boxed{80 \text{ mL}}$$

Concentração das espécies em solução

$$[Fe^{3+}] = \frac{40 \text{ mmol}}{80 \text{ mL}}$$

$$[Fe^{2+}] = 0$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{4,0 \text{ mmol}}{80 \text{ mL}}$$

$$[Ce^{4+}] = 0$$

### 4ª Experiência) No ponto de equivalência

Nesse experimento, a quantidade de  $Ce^{4+}$  adicionada reage estequiometricamente com todo  $Fe^{2+}$

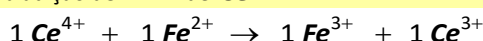
A reação encontra-se no ponto de equivalência.

O potencial no ponto de equivalência, quando os reagentes estão na proporção estequiométrica de 1:1, basta fazer uma média aritmética dos potenciais de cada par eletroquímico.

$$E = \frac{(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0) + (E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0)}{2}$$

$$E = \frac{(0,8) + (1,5)}{2} = \boxed{1,15 \text{ V}}$$

### EXP-5) Após a adição de 41 mL de $Ce^{4+}$



I	4,1	4,0	0	0
R	-4,0	-4,0	+4,0	+4,0
E	0,1	0	+4,0	+4,0

Volume final da solução

$$V = 40 + 41 = \boxed{81 \text{ mL}}$$

Concentração das espécies

$$[Fe^{3+}] = \frac{4,0 \text{ mmol}}{81 \text{ mL}}$$

$$[Fe^{2+}] = 0$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{0,1 \text{ mmol}}{81 \text{ mL}}$$

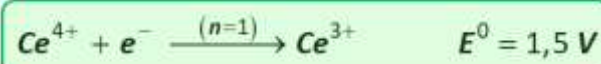
$$[Ce^{3+}] = \frac{4,0 \text{ mmol}}{81 \text{ mL}}$$

Agora já é possível calcular o potencial do par  $Ce^{4+} / Ce^{3+}$ .

Não é mais possível calcular o potencial do par  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ .

**Não há  $Fe^{2+}$**

### 5ª Experiência) O par eletroquímico agora presente é o seguinte:



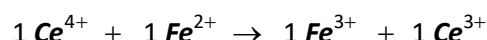
Usando a equação de Nernst para a semirreação de redução do  $Ce^{4+}$

$$E = E^0 - \frac{0,06}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = 1,5 - \frac{0,06}{1} \log \frac{(4)}{(0,1)}$$

$$E = 1,5 - (0,06)(1,6) = \boxed{1,40 \text{ V}}$$

### EXP-6) Após a adição de 60 mL de $Ce^{4+}$



I	6,0	4,0	0	0
R	-4,0	-4,0	+4,0	+4,0
E	2,0	0	+4,0	+4,0

Volume final da solução

$$V = 40 + 60 = \boxed{100 \text{ mL}}$$

Concentração das espécies

$$[Fe^{3+}] = \frac{4,0 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}}$$

$$[Fe^{2+}] = 0$$

$$[Ce^{2+}] = \frac{2,0 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}}$$

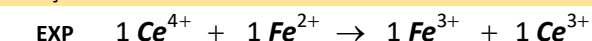
$$[Ce^{3+}] = \frac{4,0 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}}$$

### 6ª Experiência)

$$E = 1,5 - \left( \frac{0,06}{1} \right) \log \frac{(4)}{(2)} = \boxed{1,48 \text{ V}}$$

## RESUMO

1) Quantidades das espécies (em mmol) após cada adição de solução de  $Ce^{4+}$ .



1ª	0,0	3,0	1,0	1,0
2ª	0,0	2,0	2,0	2,0
3ª	0,0	0,1	3,9	3,9
4ª	0,0	0,0	4,0	4,0
5ª	0,1	0,0	4,0	4,0
6ª	2,0	0,0	4,0	4,0

Observe que nas três primeiras experiências é possível determinar o potencial do  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$

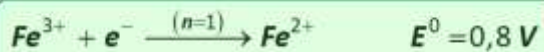


Gráfico da titulação

Potencial  $\times$  Volume adicionado

EXP	Volume de $Ce^{4+}$ adicionado (mL)	Potencial E (Volts)
1	10 mL	0,77
2	20 mL	0,80
3	39 mL	0,89
4	40 mL	1,15
5	41 mL	1,40
6	60 mL	1,48

Curva de titulação de oxidação-redução de  $FeSO_4$  0,1 M (40 mL) com  $Ce(SO_4)_2$  0,1 M

