

Química Analítica Básica: As Curvas de Titulação Redox

João Carlos de Andrade ‡

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 10 de junho de 2021

Aceito em 22 de julho de 2021

Palavras-chave:

titulação redox
curvas de titulação
reações simétricas
reações assimétricas
condição limite
equação geral
aproximações

Resumo

As titulações redox são procedimentos analíticos relativamente simples, rápidos e de baixo custo, empregados na determinação de espécies redox ativas. Analogamente aos casos envolvendo sistemas ácido-base, onde o curso de uma titulação pode ser seguido por meio de uma curva pH *versus* o volume do titulante (V), uma titulação envolvendo uma reação redox pode ser monitorada observando-se a curva Potencial (ϵ)^(*) *versus* o volume do titulante (V), desde que o sistema redox a ser empregado preencha todos os requisitos necessários para que uma reação química possa ser considerada como adequada para uso em uma titulação. Uma vez atendidos esses requisitos e a partir das suas semirreações, é possível descrever uma titulação redox com equações matemáticas e construir sua curva de titulação teórica, tal qual foi feito anteriormente para sistemas não-redox. Entretanto, apesar da sua importância, *relativamente*, têm recebido menos atenção que a volumetria envolvendo reações não-redox. Não há uma razão específica que possa ser atribuída à essa observação, mas se pode especular se isso não se deve fato de que o uso de procedimentos analíticos envolvendo processos de óxido-redução exigem conhecimentos teóricos e cuidados experimentais adicionais. Esse artigo busca dar uma visão geral ao leitor sobre a volumetria de óxido-redução e suas curvas de titulação, chamando a atenção para a necessidade de maior cuidado ao trabalhar com esta técnica.



Introdução

Os métodos volumétricos de óxido-redução dependem dos potenciais das semirreações envolvidas no processo e, para serem utilizados, devem ser termodinamicamente favoráveis ($\epsilon > 0$) [1]. Para se descrever corretamente um processo redox termodinamicamente espontâneo, é necessário conhecer a tendência das substâncias em ganhar ou perder elétrons. Isso é feito utilizando os potenciais padrão de eletrodo das *semirreações* envolvidas no processo redox, conforme as normas descritas pela IUPAC [2-3].

Mas a simples existência de potenciais favoráveis não é a única condição para se ter uma titulação redox adequada, pois as reações envolvidas em tais processos podem ser lentas, o que não é desejável. Além dos potenciais favoráveis, os agentes oxidantes e redutores devem ser estáveis em solução e a substância a ser determinada deve ser colocada sob um estado de oxida-

ção, definido e estável, antes da titulação ser iniciada. Isso requer um tratamento prévio da amostra com substâncias oxidantes e/ou redutoras, em que os reagentes utilizados para este fim devem possuir a propriedade de reduzir ou oxidar convenientemente a substância a ser determinada, sem interferir no resultado da análise. Além disso, o excesso desses reagentes deve ser destruído antes de se iniciar a titulação. Muitos outros fatores e detalhes operacionais podem influenciar os resultados e devem ser considerados no estabelecimento de procedimentos analíticos envolvendo reações desse tipo. Além disso, lembrar que a propriedade que varia rápida e significativamente ao redor do ponto de equivalência destas titulações é o Potencial (ϵ) do sistema e que o uso dessa técnica analítica requer a existência um meio adequado de se detectar o ponto final do processo.

Há diferentes graus de complexidade dos sistemas redox utilizados em titulações. As reações redox podem ser *simétricas*, quando os números de elétrons trocados entre as semirreações são iguais ($n_1 = n_2$) ou *assimétricas*, quando esses números são diferentes ($n_1 \neq n_2$). Além

(*) Neste artigo e nos demais que vierem a seguir, o símbolo ϵ será utilizado para designar POTENCIAL, no lugar da letra E, empregada no artigo anterior. A letra E será reservada para designar ENERGIA.

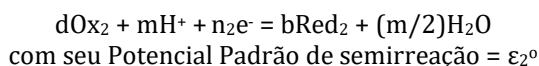
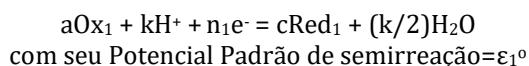
‡ Autor para contato

disso, nos casos mais simples, os pares redox apenas transferem elétrons entre elas. Por outro lado, nos casos mais complexos, a troca de elétrons pode vir acompanhada de trocas de “prótons” (íons hidrônio) ou de outras partículas [4].

Buscando um melhor entendimento do texto e dos conceitos, neste artigo serão apresentados apenas os casos mais “simples”. Para mais detalhes, sugere-se a leitura dos trabalhos [4-14] citados neste artigo.

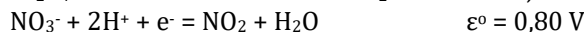
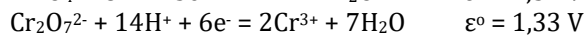
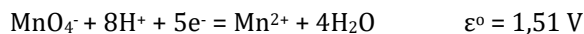
As curvas de titulação redox

Considere uma situação mais geral em que as duas semirreações envolvidas em um processo analítico redox, além da transferência de elétrons, dependem também da acidez do meio.



onde Ox_1 e Ox_2 são espécies oxidantes (iônicas ou molecu-

lares) que contêm átomos de oxigênio e Red_1 e Red_2 são seus respectivos pares redox. Exemplos:



Os potenciais de redução destas semirreações genéricas são calculados usando a equação de Nernst:

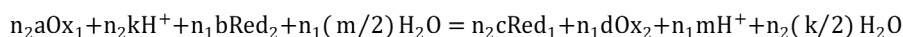
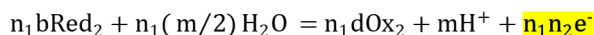
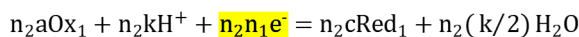
$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{(aRed_1)^c (aH_2O)^{k/2}}{(aOx_1)^a (aH^+)^k} \cong \varepsilon_1^0 - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{[Red_1]^c}{[Ox_1]^a [H^+]^k}$$

e

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{(aRed_2)^b (aH_2O)^{m/2}}{(aOx_2)^d (aH^+)^m} \cong \varepsilon_2^0 - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{[Red_2]^b}{[Ox_2]^d [H^+]^m}$$

em que ε_1^0 e ε_2^0 são seus potenciais padrão de redução em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (ou outro que o substitua) e a função log é o logaritmo na base 10. Note que a atividade do solvente é unitária ($aH_2O = 1 \text{ mol L}^{-1}$) e que as atividades das demais espécies são aceitas como aproximadamente iguais às suas concentrações em mol L^{-1} . O valor 2,303 refere-se ao fator de conversão do logaritmo neperiano (base e) para o logaritmo na base 10.

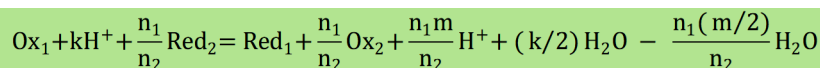
Se as duas semirreações hipotéticas mencionadas acima forem utilizáveis em uma titulação redox, então a *equação balanceada da reação de titulação* será obtida multiplicando a primeira semirreação por n_2 , a segunda por n_1 e invertendo a segunda antes somá-las “algebricamente”:



Esta é a reação redox hipotética. Dividindo tudo por $n_2 a$:

$$Ox_1 + \frac{n_2 k}{n_2 a} H^+ + \frac{n_1 b}{n_2 a} Red_2 + \frac{n_1 (m/2)}{n_2 a} H_2O = \frac{n_2 c}{n_2 a} Red_1 + \frac{n_1 d}{n_2 a} Ox_2 + \frac{n_1 m}{n_2 a} H^+ + \frac{n_2 (k/2)}{n_2 a} H_2O$$

e, para simplificar, fazendo os coeficientes $a=b=c=d=1$ obtém-se:



Mas, o potencial dessa reação é calculado a partir a diferença dos potenciais das duas semirreações, usando as equações de Nernst já mencionadas:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{[Red_1]^c}{[Ox_1]^a [H^+]^k} \quad \varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{[Red_2]^b}{[Ox_2]^d [H^+]^m}$$

Considerando que as atividades espécies reagentes sejam aproximadamente iguais às suas concentrações em mol L^{-1} , e levando em conta que a atividade do solvente é $(aH_2O) = 1 \text{ mol L}^{-1}$, a equação geral do potencial da reação acima pode ser descrita como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1][H^+]^k} - \left(\varepsilon_2^0 - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{[Red_2]}{[Ox_2][H^+]^m} \right)$$

ou

$$\varepsilon = (\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1][H^+]^k} - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{[Ox_2][H^+]^m}{[Red_2]}$$

$$\varepsilon = (\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) - \frac{2,303 RT}{n_1 n_2 F} \left(n_2 \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1][H^+]^k} + n_1 \log \frac{[Ox_2][H^+]^m}{[Red_2]} \right)$$

Considerações cinéticas e termodinâmicas

Do ponto de vista prático, como em todos os demais casos, uma reação redox somente será útil em uma titulação se ela for rápida e completa, mas nem sempre isso ocorre. A velocidade desse tipo de reação é mais difícil de ser prevista porque a composição da mistura pode afetar diretamente o seu mecanismo. O fato é que, muitas vezes, é necessário usar catalizadores para viabilizar o processo analítico. Como visto anteriormente [1,15], do ponto de vista termodinâmico, a equação:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_e$$

é válida para qualquer reação química no equilíbrio. Para o caso específico de reações redox se tem que,

$$\Delta G = -nF\varepsilon$$

em que, no estado padrão:

$$\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ$$

Considere, então, a equação química hipotética mostrada acima no seu estado de equilíbrio em que, necessariamente, a condição $\Delta G = 0$ tem que ser verdadeira e lembre que os potenciais ε_1 e ε_2 têm sempre como referência um Eletrodo Padrão, como o Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), cujo Potencial Padrão de redução é definido como ZERO. Assim, a relação entre a constante de equilíbrio desta reação redox e os potenciais das suas semirreações deve ser escrita como:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = \left(\varepsilon_1^\circ - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][\text{H}^+]^k} - \varepsilon_{\text{EPH}} \right) - \left(\varepsilon_2^\circ - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2][\text{H}^+]^m} - \varepsilon_{\text{EPH}} \right)$$

resultando em:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^\circ - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][\text{H}^+]^k} - \left(\varepsilon_2^\circ - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2][\text{H}^+]^m} \right)$$

onde ε_1° e ε_2° são os potenciais padrão de redução tabelados das semirreações do sistema redox. Entretanto, em virtude das características operacionais desfavoráveis do EPH, outros Eletrodos de Referência vêm sendo empregados em seu lugar, notadamente o Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (veja a Tabela 1). Neste artigo, todos os potenciais estarão referenciados ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio, EPH [1-3], mas como todas as medidas experimentais do potencial (ε) são relativas, esse fator não influi na forma da curva de titulação.

Para reações simétricas ($n_1 = n_2 = n$) em um meio reacional onde a concentração hidrogeniônica é mantida constante em $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, a equação do potencial da reação se reduz a:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} - \left(\varepsilon_2^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} \right)$$

ou seja:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1^\circ - \varepsilon_2^\circ) - \frac{2,0303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2][\text{Ox}_1]} = (\varepsilon_1^\circ - \varepsilon_2^\circ) - \frac{2,0303 RT}{nF} \log K_e$$

Tabela 1. Os eletrodos de Calomelano e de Prata/Cloreto de Prata, suas composições e seus potenciais padrão em relação ao EPH [2-16]. O eletrodo de calomelano está em desuso por causa do mercúrio.

Eletrodo / Semirreação	ε° /volts
<i>Eletrodo de Calomelano:</i> Mistura (pasta) de Hg + HgCl ₂ + KCl (contida em um tubo), em contato com solução saturada de KCl Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ = 2Hg + 2Cl ⁻	0,26808
<i>Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata:</i> Prata em solução saturada com AgCl e KCl AgCl + e ⁻ = Ag ⁰ + Cl ⁻	0,2222
(EPH): 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂	0

Lembrando que a condição $\Delta G = 0$ só é atingida quando $\varepsilon = 0$ [1] e que nas titulações redox, em que os meios reacionais são mais complexos, são utilizadas suas constantes formais de equilíbrio em lugar das respectivas constantes termodinâmicas de equilíbrio, a equação deve ser reescrita como:

$$\Delta \varepsilon^\circ = (\varepsilon_1^\circ - \varepsilon_2^\circ) = \frac{2,0303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2][\text{Ox}_1]} = \frac{2,0303 RT}{nF} \log K_f$$

Fazendo

$$\beta = \frac{F}{2,0303 \cdot R \cdot T} = \frac{96.485}{2,203 \cdot 8,314 \cdot T}$$

os valores de β são, respectivamente, $\beta = 16,9098$ para $T = 298 \text{ K}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e $\beta = 16,6308$ para $T = 303 \text{ K}$ ($t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). Assim obtém-se:

$$\log K_f = 16,9098 \cdot n \cdot \Delta \varepsilon^\circ \quad \text{para } t = 25 \text{ }^\circ\text{C} (T = 298 \text{ K})$$

Segundo Burgot [4], a condição limite para que uma reação redox possa ser considerada como apropriada para uma titulação é $|\Delta \varepsilon^\circ| \geq 240 \text{ mV}$. Para esta condição o valor da constante (formal) de equilíbrio será $K_f \cong 10^4$ e o erro de titulação estará na ordem de 1%. Valores maiores de $|\Delta \varepsilon^\circ|$ estarão associados a valores de maiores de K_f , que por sua vez induzirão menores erros de titulação. Este valor limite de $|\Delta \varepsilon^\circ|$ é válido apenas para as titulações simétricas, mas como uma primeira aproximação, esta regra pode ser ampliada e aplicada como um critério seguro para os demais tipos de titulação redox. Mas, o fato é que a volumetria redox emprega reações com elevados valores de K (comumente, constantes formais de equilíbrio maiores ou iguais a 10^{10}), de modo que é possível considerá-las como significativamente deslocadas no sentido da formação dos produtos (para a direita), caracterizando uma reação quase totalmente completa.

As curvas de titulação redox

De um modo geral, os textos didáticos descrevem as curvas de titulação redox considerando separadamente três regiões distintas [13,17-18]:

1. a região antes do Ponto de Equivalência, PE, onde apenas a par redox do titulado é considerado,

- a região do PE, uma situação especial onde a estequiometria da reação fica evidenciada, e
- a região após o PE, onde apenas o para redox do titulante é considerado.

Estas descrições são muito convenientes porque são de fácil entendimento, principalmente para os casos mais corriqueiros. Mas, qual a base para tais afirmações? Existe uma equação geral que sirva para construir uma curva de titulação teórica em volumetria redox? Como proceder para construí-las?

Fundamentalmente, os conceitos a serem empregados na construção dessa curva teórica não diferem daqueles já vistos para as titulações do tipo não-redox, como as ácido-base [19], mas as peculiaridades das reações redox precisam ser consideradas. Logo de início é preciso notar que, diferentemente das demais titulações, aquelas nas quais são empregadas reações redox devem envolver necessariamente suas semirreações e seus respectivos potenciais padrão de redução [1], uma para o titulante e outra para o titulado (amostra). A partir daí é possível estabelecer um sistema de equações matemáticas para descrever os fenômenos envolvidos em tais processos analíticos.

Considere então que o par redox do titulante (Ox_1/Red_1) esteja contido na bureta e que o outro (Ox_2/Red_2) seja a amostra e que esteja contido no Erlenmeyer (titulado).

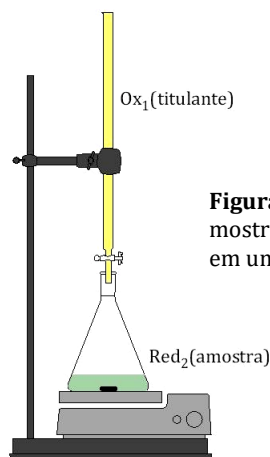


Figura 1. Montagem experimental mostrando os equipamentos utilizados em uma titulação (redox) convencional.

Novamente, em favor da simplicidade e clareza no desenvolvimento das equações matemáticas, considere que se trata de uma reação homogênea e que as atividades das espécies envolvidas aproximadamente iguais às suas concentrações em mol L⁻¹. Os parâmetros básicos envolvidos na titulação são, respectivamente:

C_1^o = concentração inicial (em mol L⁻¹) do titulante, Ox_1
 C_2^o = concentração analítica inicial (em mol L⁻¹) da amostra (titulado), Red_2

V^o = volume inicial (original) da amostra, Red_2 (titulado)

V = volume adicionado do titulante, Ox_1

Considere ainda que, *antes do início da titulação* (em $t=0$ s), a solução da amostra a ser titulada no Erlenmeyer tem a concentração inicial C_2^o , e que a solução do titulante (na bureta), a concentração C_1^o .

Nesta situação, além das condições de equilíbrio descritas pelas equações de Nernst, é preciso ainda considerar os Balanceamentos de Massa do sistema químico. Em qualquer tempo, durante toda a titulação, pode-se escrever que

$$\frac{C_1^o V}{(V^o + V)} = [Ox_1] + [Red_1] = [Red_1] \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} + 1 \right)$$

e

$$\frac{C_2^o V^o}{(V^o + V)} = [Ox_2] + [Red_2] = [Ox_2] \left(1 + \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \right)$$

em que o termo $V/(V^o + V)$ corrige a variação de volume que ocorre após cada adição do titulante (V). Ao atingir o Ponto de Equivalência, os reagentes e produtos estarão presentes em solução *exatamente* como determina a estequiometria da reação, ou seja:

$$[Ox_1] = \frac{n_1}{n_2} [Red_2]$$

e

$$[Red_1] = \frac{n_1}{n_2} [Ox_2]$$

Essas duas últimas equações matemáticas, chamadas de *Balanceamento de Elétrons* (BE), expressam a neutralidade elétrica do meio reacional. De fato, a eletro-neutralidade dos sistemas redox fica melhor representada pelo *balanceamento de elétrons* (BE), uma vez que no curso das reações deste tipo as variações de carga elétrica ocorrem necessariamente por transferências simultâneas de elétrons entre os agentes *oxidante* e *reductor*, com a consequente modificação os seus estados de oxidação. Note que para os sistemas não-redox a neutralidade do meio é descrita pelo Balanceamento de Cargas –(BC) [19, 20]

Dividindo uma equação do balanceamento de massa pela outra se obtém:

$$\frac{C_1^o V}{C_2^o V^o} = \frac{[Red_1]}{[Ox_2]} \cdot \frac{\left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} + 1 \right)}{\left(1 + \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \right)}$$

Se nesta equação for levado em conta a definição de fração titulada [20]:

$$\phi = \frac{C_1^o V}{C_2^o V^o}$$

e o Balanceamento de Elétrons do sistema químico:

$$[Red_1] = \frac{n_1}{n_2} [Ox_2]$$

se obtém:

$$\phi = \frac{C_1^o V}{C_2^o V^o} = \frac{n_1}{n_2} \frac{\left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} + 1 \right)}{\left(1 + \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \right)}$$

Em resumo, as condições de equilíbrio juntamente com os balanceamentos de cargas e o balanceamento de elétrons se constituem em um conjunto de cinco equações e cinco

incógnitas que descrevem o sistema químico como um todo. Trabalhando algebricamente a equação do potencial da semirreação do titulante tem-se:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{2,303 RT}{n_1 F} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][\text{H}^+]^k}$$

$$\frac{n_1 F}{2,303 RT} (\varepsilon - \varepsilon_1^0) = -\log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][\text{H}^+]^k} = \log \frac{[\text{Ox}_1][\text{H}^+]^k}{[\text{Red}_1]}$$

Fazendo

$$\frac{n_1 F}{2,303 RT} = n_1 \beta$$

onde

$$\beta = \frac{F}{2,303 RT} = \frac{96.485}{2,303 \cdot 8,314 \cdot T}$$

se pode escrever que

$$n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) = -\log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1][\text{H}^+]^k} = \log \frac{[\text{Ox}_1][\text{H}^+]^k}{[\text{Red}_1]} = \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} + \log[\text{H}^+]^k$$

$$n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[\text{H}^+]^k = \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

ou, de outra forma:

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = 10^{n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[\text{H}^+]^k}$$

De modo análogo, para a equação do potencial da semirreação do titulado:

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{2,303 RT}{n_2 F} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2][\text{H}^+]^m}$$

$$\frac{n_2 F}{2,303 RT} (\varepsilon - \varepsilon_2^0) = -\log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2][\text{H}^+]^m} = -\log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} - \log[\text{H}^+]^m$$

$$-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m = \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]}$$

$$\frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} = 10^{-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m}$$

Substituindo estas razões na equação da fração titulada, se pode escrever que:

$$\phi = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V_0} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \left(\frac{10^{n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[\text{H}^+]^k} + 1}{1 + 10^{-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m}} \right)$$

Esta equação, que relaciona a fração titulada Φ (ou o volume de titulante adicionado, V) em função do potencial (ε), é a **EQUAÇÃO GERAL** da curva de titulação do sistema redox em questão e pode ser aplicada em qualquer estágio da titulação. *Observe que o Potencial de Equilíbrio (ε) é determinado pelas concentrações do titulante e do titulado, pelo pH do meio, pelas constantes n_1 e n_2 , e pelos potenciais padrões ε_1^0 e ε_2^0 , que são específicos para cada sistema redox e que o subscrito 1 está sempre associado ao TITULANTE e o subscrito 2 está sempre associado ao TITULADO. Mas, da forma que está representada, a*

equação geral tem o inconveniente de não explicitar a variável dependente, o potencial (ε), indicando que sua resolução requer a aplicação de métodos numéricos [14].

As aproximações

Lembrando que as reações empregadas em titulações redox podem ser consideradas como quase totalmente completas, isto é, significativamente deslocadas no sentido da formação dos produtos (para a direita), algumas aproximações podem ser feitas para facilitar a determinação dos valores de (ε) nos segmentos da curva de titulação. Aliás, como já destacado, são estas as aproximações utilizadas nos livros textos.

A primeira delas a ser considerada é a que se situa antes do ponto de equivalência. Para as condições $V \neq 0$ mL e $\Phi < 1$, a curva de titulação dependeria apenas do par redox do TITULADO (Red_2/Ox_2). Se esta hipótese for aceita, os valores dos potenciais de equilíbrio e a forma da curva de titulação dependerão, preponderantemente, do par do TITULADO (Red_2/Ox_2) e do pH do meio. Seria o equivalente a dizer que, da equação geral:

$$(10^{n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[\text{H}^+]^k} + 1) \cong 1$$

Nestas circunstâncias:

$$(10^{n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[\text{H}^+]^k}) \cong 0$$

Aplicando a função logaritmo na base 10:

$$(n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[\text{H}^+]^k) \log 10 \cong \log 0$$

Mas, $\log(0)$ é indefinido, indicando que, nesta situação, o par redox do TITULANTE não teria qualquer significado sobre o valor do potencial. Consequentemente:

$$\phi = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V_0} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \left(\frac{10^{n_1 \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[\text{H}^+]^k} + 1}{1 + 10^{-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m}} \right)$$

$$\phi = \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \left(\frac{1}{1 + 10^{-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m}} \right) = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V_0}$$

$$(1 + 10^{-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m}) = \frac{1}{\phi} = \frac{C_1^0 V}{C_2^0 V_0} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)$$

Usando a igualdade:

$$(1 + 10^{-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m}) = \frac{1}{\phi}$$

e trabalhando algebricamente se tem que:

$$10^{-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m} = \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right)$$

Aplicando a função logaritmo na base 10:

$$(-n_2 \beta (\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[\text{H}^+]^m) \log 10 = \log \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) = \log \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right)$$

Para facilitar, considere que a reação esteja sendo conduzida em pH=0 (a concentração hidrogeniônica é mantida constante em 1 mol L⁻¹) ou que a semirreação do titulado não seja dependente do pH do meio (m=0). Nestes termos:

$$\varepsilon = \varepsilon_2^0 - \frac{1}{n_2\beta} \log \left(\frac{1 - \Phi}{\Phi} \right)$$

Observe que *antes do ponto de equivalência*, considerando aceitável a hipótese de que a reação é completa, é possível estabelecer que:

1. Os valores dos potenciais de equilíbrio da reação estarão referenciados ao potencial padrão de redução do *titulado* (ε_2^0).
2. O formato da curva de titulação dependerá apenas da equação do potencial da semirreação do *titulado*.
3. O valor do potencial de equilíbrio da reação é igual ao potencial padrão de redução do titulado ($\varepsilon = \varepsilon_2^0$) quando se atinge o valor de $\Phi = 0,5$ (um quarto da titulação).
4. O valor do potencial de equilíbrio da reação é *indefinido* quando $\Phi = 0$, ou seja, ANTES do início da titulação (V=0 mL).

Por outro lado, *após o ponto de equivalência*, ($\Phi > 1$), a presença do par (Red₁/Ox₁) é preponderante, uma vez que a espécie Ox₁ foi adicionada em excesso e a presença da espécie Red₂ é muito pequena. Nesta região da curva de titulação se pode inferir que o potencial de equilíbrio do sistema deverá ser imposto pelo par redox do TITULANTE (Ox₁/Red₁). Seria o equivalente a dizer que, *da equação geral*, o denominador teria que obedecer a condição:

$$1 + 10^{-n_2\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[H^+]^m} = 1$$

o que resulta em:

$$\Phi = \left(\frac{10^{n_1\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[H^+]^k} + 1}{1} \right)$$

Usando o mesmo tratamento algébrico empregado no caso anterior, tem-se que:

$$10^{n_1\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[H^+]^k} = (\Phi - 1)$$

Aplicando a função logaritmo na base 10:

$$(n_1\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[H^+]^k) \log 10 = \log(\Phi - 1)$$

e, novamente, considerando que a reação esteja sendo conduzida em pH=0 (concentração hidrogeniônica mantida constante em 1 mol L⁻¹) ou que a semirreação do titulante não depende do pH do meio (k=0). Sob estas condições conclui-se que:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \frac{1}{n_1\beta} \log(\Phi - 1)$$

Esta equação mostra que *após o ponto de equivalência* e considerando aceitável a hipótese de que a reação é completa, é possível estabelecer que:

1. Os valores dos potenciais de equilíbrio da reação estarão referenciados ao potencial padrão de redução do titulante (ε_1^0).
2. O formato da curva de titulação dependerá apenas da equação do potencial da semirreação do titulante.
3. O valor do potencial de equilíbrio da reação tende ao potencial padrão de redução do titulante ($\varepsilon \rightarrow \varepsilon_1^0$) quando o valor da fração titulada tende a 2 ($\Phi \rightarrow 2$).

Mas, e no *ponto de equivalência*? Neste caso, onde $\Phi = 1$,

$$\Phi = \left(\frac{10^{n_1\beta(\varepsilon - \varepsilon_1^0) - \log[H^+]^k} + 1}{1 + 10^{-n_2\beta(\varepsilon - \varepsilon_2^0) + \log[H^+]^m}} \right) = 1$$

ou seja,

$$n_1\beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_1^0) - \log[H^+]^k = -n_2\beta(\varepsilon_{PE} - \varepsilon_2^0) + \log[H^+]^m$$

Trabalhando algebricamente, verifica-se que *no ponto de equivalência*, o potencial da reação é

$$\varepsilon_{PE} = \frac{n_1\varepsilon_1^0 + n_2\varepsilon_2^0}{(n_1 + n_2)} - \left(\frac{1/\beta}{(n_1 + n_2)} \right) (\log[H^+]^m \cdot \log[H^+]^k)$$

e considerando T=298 K (t=25 °C),

$$\varepsilon_{PE} = \frac{n_1\varepsilon_1^0 + n_2\varepsilon_2^0}{(n_1 + n_2)} + \left(\frac{0,05914}{n_1 + n_2} \right) \log \left(\frac{1}{[H^+]^m [H^+]^k} \right)$$

e, se $[H^+]$ for igual a 1 mol L⁻¹ e/ou se m=k=0, então:

$$\varepsilon = \frac{n_1\varepsilon_1^0 + n_2\varepsilon_2^0}{(n_2 + n_1)}$$

Ainda, se $n_1 = n_2 = 1$, que é um caso especial de uma reação simétrica:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0}{2}$$

Note que *apenas nestes casos* o potencial no ponto de equivalência será *independente* da concentração de qualquer das espécies e dependerá apenas dos potenciais das semirreações.

Mas estas aproximações, muito usadas na prática, não são plenamente satisfatórias. Elas descrevem uma curva de titulação que seria composta por três diferentes segmentos independentes, obtidos por meio de três equações diferentes. Ao serem aceitas, admite-se que os pares redox envolvidos no processo de titulação não estariam concorrendo simultaneamente na determinação dos potenciais de equilíbrio. Além disso, implicariam também em dizer que a curva de titulação é descontínua, uma vez que ela seria obtida por meio de duas equações diferentes e independentes e de um ponto singular, o ponto de equivalência. Isto resultaria em uma descontinuidade que torna impossível a determinação da derivada $d\varepsilon/d\Phi$, a tangente da curva ao redor do ponto de equivalência, que é um parâmetro associado ao conceito de "índice de

nitidez" ("sharpness index") da titulação [20], assunto não tratado neste artigo.

Mas, por outro lado, se aceita, levam à conclusão de que é possível obter a curva de titulação usando a *equação geral* em uma planilha, calculando valores de Φ a partir de valores atribuídos ao potencial do sistema (ϵ), *mas desconsiderando os valores de (ϵ) para os pontos onde $\Phi \leq 0$* . Trata-se de um modo pouco elegante sob o ponto de vista matemático, mas resolve o problema satisfatoriamente. Resumindo, em princípio, qualquer valor de (ϵ) pode ser considerado no cálculo e utilizado para melhorar a apa-

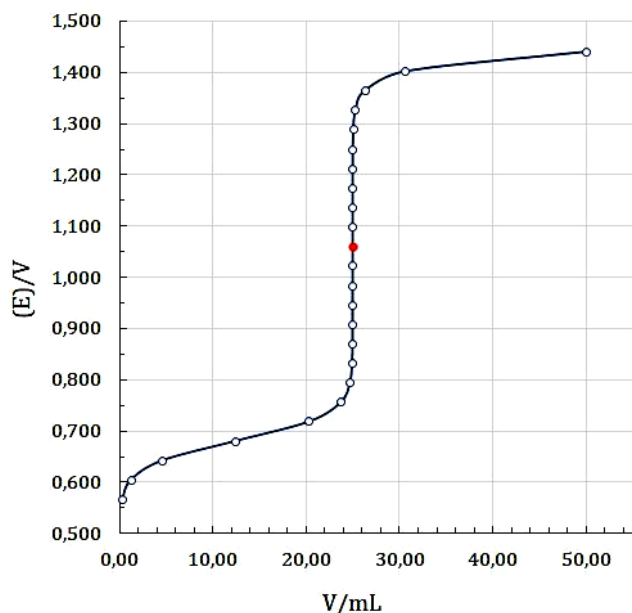


Figura 2: Exemplo de uma reação simétrica. Curva de titulação de 25,00 ml de uma solução de Fe (II) 0,1000 mol L⁻¹ (titulado) com uma solução 0,1000 mol L⁻¹ de Ce(SO₄) (titulante) em meio sulfúrico de concentração 1 mol L⁻¹. Temperatura: T = 303 K (30° C). O Ponto de Equivalência (PE) teórico está destacado em vermelho.

Comparando os gráficos contidos nas Figuras 2 e 3 nota-se que o PE teórico da titulação que envolve uma reação assimétrica (Figura 3) está deslocado para cima, em relação ao PE observado para a titulação que envolve uma reação simétrica (Figura 2). Isso mostra a importância em se conhecer previamente o comportamento das curvas teóricas das titulações redox, pois é por meio delas que, se necessário, é possível escolher o indicador visual mais apropriado para um procedimento volumétrico redox.

É fato que equipamentos automáticos estão sendo cada vez mais incorporados aos trabalhos de rotina, mas é também verdade que muitos laboratórios, por motivos diversos, ainda se utilizam de procedimentos convencionais com detecção visual do Ponto Final da titulação redox.

rência da curva de titulação, desde que os valores encontrados de Φ sejam *maiores que zero*. Apesar de não haver restrições, o limite superior deve ser $\Phi=2$, pois não há variações significativas do potencial (ϵ) acima desse valor.

A seguir são mostradas duas curvas de titulação, construídas a partir do desenvolvimento das equações que são descritas neste artigo. Os potenciais padrão de redução das semirreações envolvidas são os tabelados [1-3,16]. Os cálculos foram executados em uma planilha eletrônica, usando o procedimento descrito acima, tratado neste artigo.

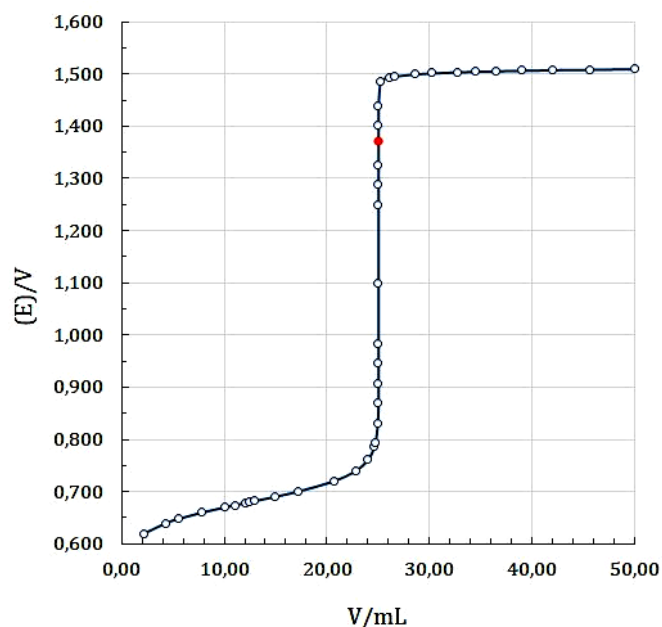


Figura 3: Exemplo de uma reação assimétrica. Curva de titulação de 25,00 ml de uma solução de Fe²⁺ 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de permanganato de potássio (padronizada) 0,0200 mol L⁻¹, em meio sulfúrico, de concentração 1 mol L⁻¹. Temperatura: T=298 K (25° C). O Ponto de Equivalência (PE) teórico está destacado em vermelho.

Referências

- [1]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: equilíbrios de óxido-redução. Rev. Chemkeys [Online]. v.2, e020004, 2020, 10pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/14771> doi: 10.20396/chemkeys.v2i..14771
- [2] - **International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC.** Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química - Green Book, 2018, p. 74-80. A tradução para o Português da 3ª edição em inglês, realizada pelas SBQ e SPQ, está disponível em: <http://www.s bq.org.br/livroverde/>
- [3] - **International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC.** Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules - Orange Book, 3rd ed., Blackwell

Science Ltd., Oxford, Cap. 8, 1997. Também disponível em: http://media.iupac.org/publications/analytical_compendium/

[4] - **Burgot J-L.** Ionic Equilibria in Analytical Chemistry, Capítulos 16 e 17, Springer, New York, 2012.

[5]- **Bishop E.** Some Theoretical Considerations in Analytical Chemistry - Part VI: The Precise Calculation of Data for Redox Titration Curves. Anal. Chim. Acta, 1962, 26: 397-405.

[6]- **Bishop E.** Some Theoretical Considerations in Analytical Chemistry-Part VII: The Influence of Absolute Concentration on the Parameters of Redox Titrimetry. Anal. Chim. Acta, 1962, 27: 253-261.

[7] - **Goldman JA.** A General Equation for the Description of Redox Titration Curves. J. Electroanal. Chem., 1966, 11: 255-261.

[8] - **Goldman JA.** Further Considerations on Redox Titrations Equations. J. Electroanal. Chem., 1966, 11: 416-424.

[9] - **Goldman JA.** The Locations of Inflection Points on Titration Curves for Symmetrical Redox Reactions. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1967, 14: 373-383.

[10] - **Goldman JA.** The Locations of Inflection Points on Titration Curves for Homogeneous Reactions. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1968, 18: 41-45.

[11] - **Goldman JA.** Redox Equilibria - Part IV: Titration Curve Equations for Homogeneous and Symmetrical Redox Reactions. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1968, 16: 47-59.

[12] - **Goldman JA.** Redox Equilibria - Part VI. A Completely General Titration Curve Equation for Homogeneous and Symmetrical Redox Reactions. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1968, 19: 205-214

[13]- **de Levie R.** A Simple Expression for the Redox Titration Curve. J. Electroanal. Chem., 1992, 323: 347-355.

[14]- **Martín J, Estévez LO, Asuero AG.** Redox - Principles and Advanced Applications, Cap6, INTEC, 2017. Também disponível em <https://www.intechopen.com/chapters/55292>

[15] - **Keszei E.** Chemical Thermodynamics - An Introduction, Cap.9, Springer-Verlag, Berlin, 2012.

[16] - **Standard Reduction Potentials at 25°C.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, 2004. Disponível em: https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-

[applications-v1.0/s33-appendix-e-standard-reduction.html](https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s33-appendix-e-standard-reduction.html)

[17] - **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5^a ed., Rio de Janeiro, 1992, p. 294-339.

[18] - **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, Cap. 5, 3^a ed. revisada, 5^a reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.

[19] - **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: Volumetria de Neutralização - Conceitos e Curvas de Titulação. Rev. Chemkeys, Campinas, SP, v.2, e020002, 2020, 14pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/13737/9023> 10.20396/chemkeys.v2i.13737

[20] - **Butler JN.** Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach, Cap. 11, Addison-Wesley Publishing Co., 1964.