

# REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO

Os elétrons são transferidos de um reagente para outro.

Por que estudar as reações de óxido-redução?

- desenvolvimento de novas baterias
- prevenção à corrosão
- produção industrial de  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $Al$ ,  $Cu$ ,  $NaOH$ , etc.
- reações redox de interesse biológico

Importância:

- econômica
- ambiental
- segurança

# CONCEITOS

**Oxidação:** é um processo que resulta na perda de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas). → seu estado de oxidação altera-se para valores mais positivos.

**Redução:** é um processo que resulta em ganho de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas). → seu estado de oxidação atinge valores mais negativos (ou menos positivos).

**Agente oxidante:** é aquele que aceita elétrons e é reduzido durante o processo.

**Agente redutor:** é aquele que perde elétrons e que se oxida no processo.

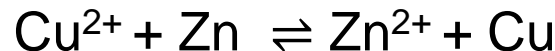
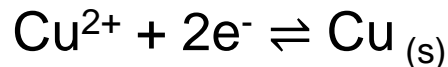
A redução e a oxidação sempre ocorrem simultaneamente.

# SEMI-CÉLULAS

As reações de óxido-redução podem ser divididas em 2 semi-reações:



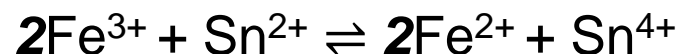
**Sistemas redox simples:** são aqueles nos quais somente elétrons são trocados entre as formas oxidadas e reduzidas da substância.



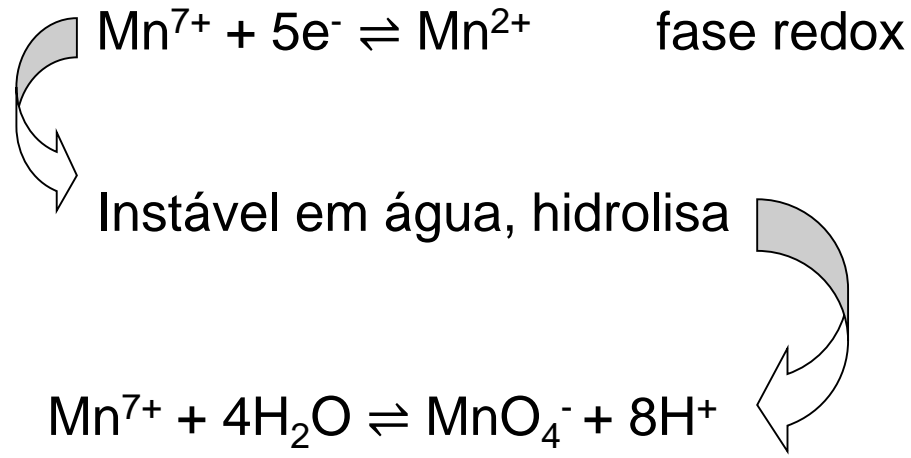
**Mesmo número de elétrons → não é difícil o BM e BC**

# SEMI-CÉLULAS

Estequiometria 2:1

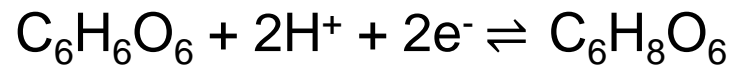


Sistemas combinados redox e ácido-base: envolvem não só a troca de elétrons, mas também prótons são transferidos, como em qualquer sistema ácido-base.



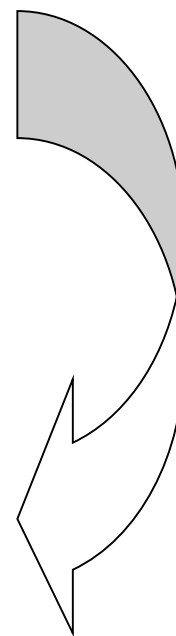
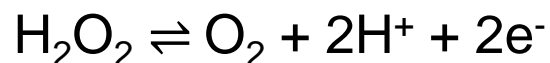
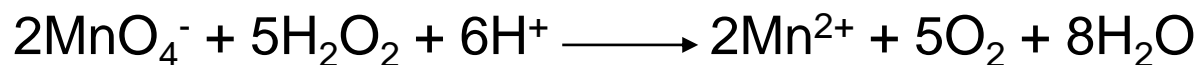
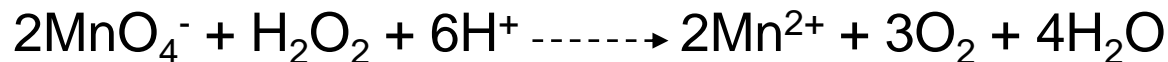
## Moléculas

Ácido dehidroascórbico



Ácido ascórbico

# BALANCEAMENTO



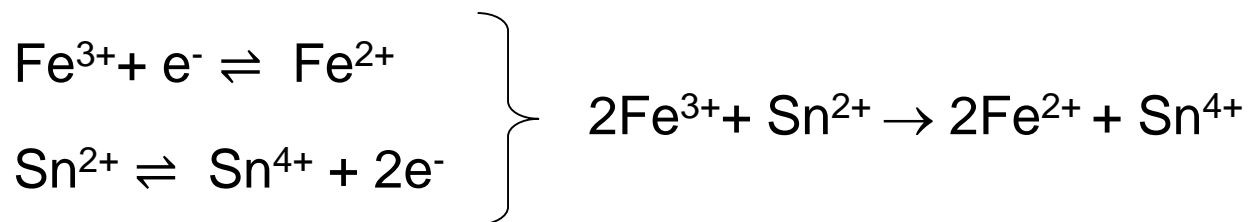
Quantidade de elétrons liberados pelo agente redutor

=

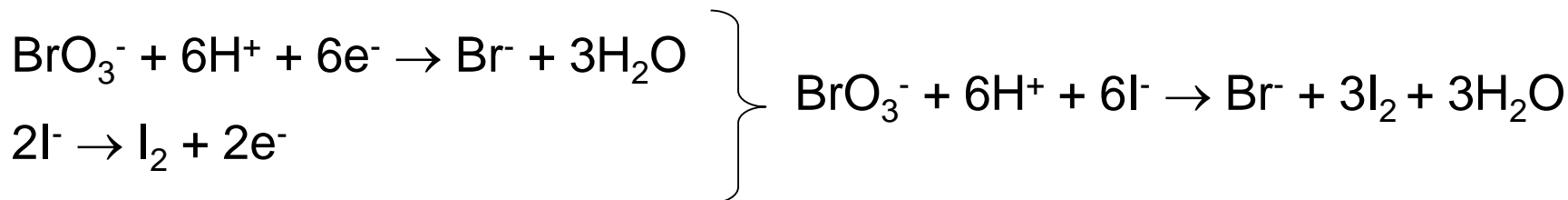
Quantidade de elétrons capturados pelo agente oxidante

# EXEMPLOS

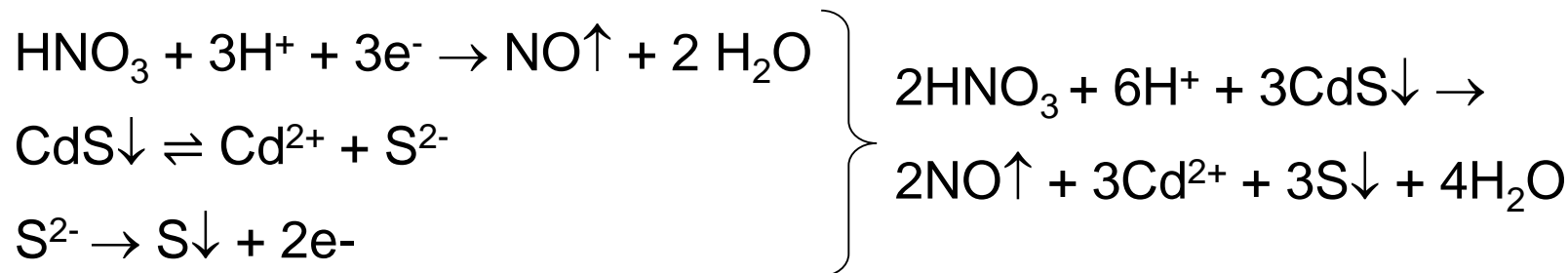
Fe<sup>3+</sup> e Sn<sup>2+</sup>



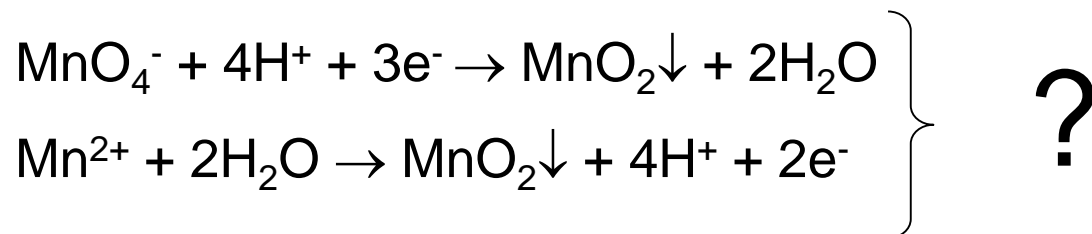
BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> e I<sup>-</sup>



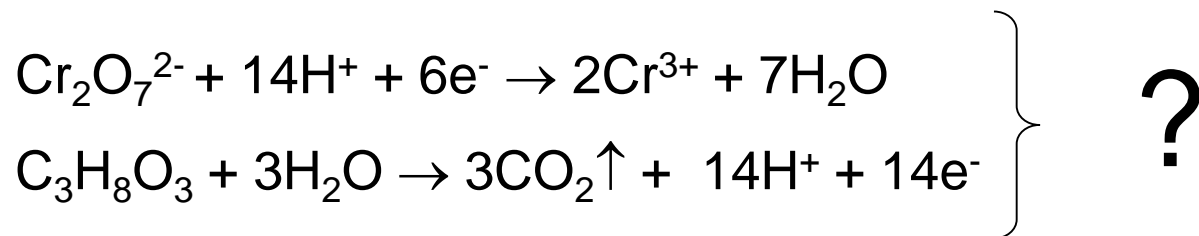
CdS dissolvido em HNO<sub>3</sub> a quente



$\text{MnO}_4^-$  e  $\text{Mn}^{2+}$



$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  (glicerina) e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



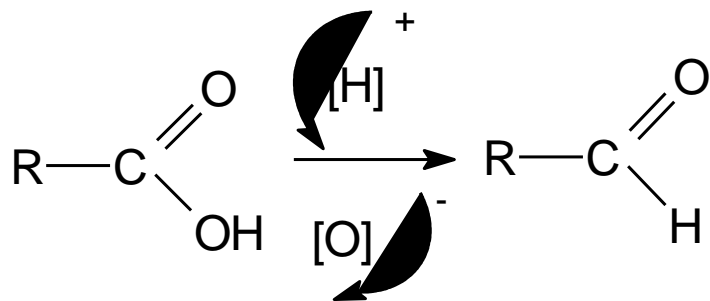


# REAÇÕES REDOX PARA COMPOSTOS ORGÂNICOS

Em todos os exemplos focalizados até agora, a ênfase foi dada a compostos inorgânicos, sendo que os princípios e os fundamentos estabelecidos, também são válidos para compostos orgânicos de um modo geral.

Quando se falam em processos orgânicos, porém, vale uma regra geral:

A **REDUÇÃO** de uma molécula orgânica corresponde, usualmente, ao **aumento de seu conteúdo de hidrogênio** e à **diminuição do seu conteúdo em oxigênio**.

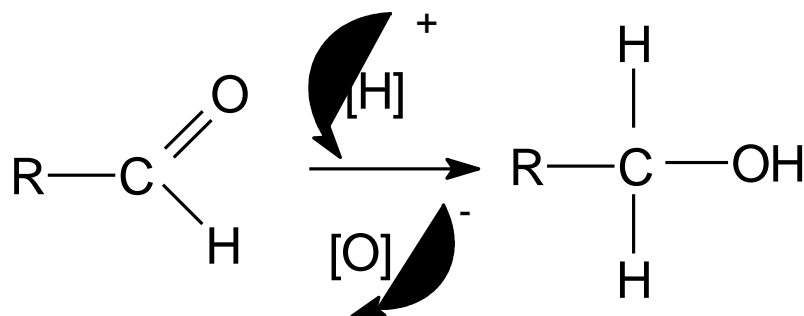


DIMINUIÇÃO DO  
CONTEÚDO  
EM OXIGÊNIO

O exemplo acima é genérico e mostra a transformação de ácido carboxílico em aldeído.

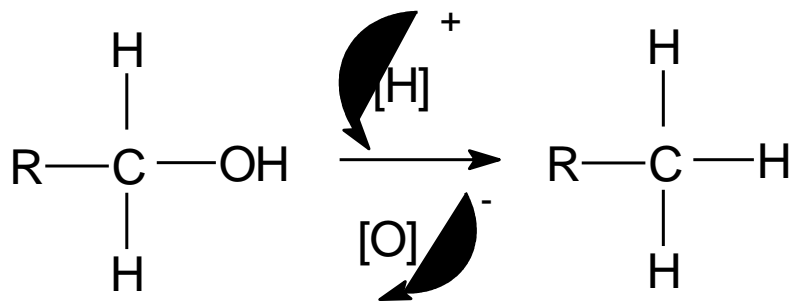
# REAÇÕES REDOX PARA COMPOSTOS ORGÂNICOS

Do mesmo modo, a conversão de aldeído em álcool, representa uma redução orgânica:



AUMENTO DO  
CONTEÚDO  
EM HIDROGÊNIO

Por sua vez, os alcoóis podem ser reduzidos ao correspondente alcano, em um processo típico de redução orgânica:

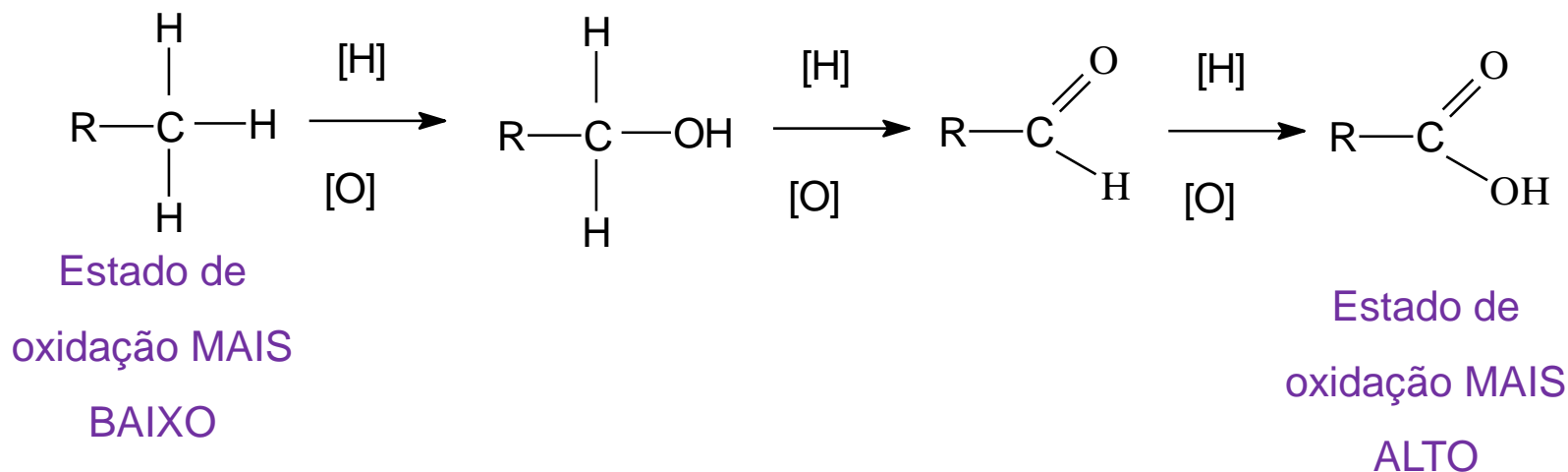


DIMINUIÇÃO DO  
CONTEÚDO  
EM OXIGÊNIO

# REAÇÕES REDOX PARA COMPOSTOS ORGÂNICOS

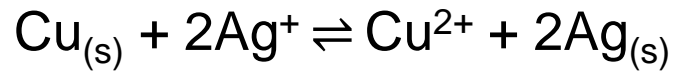
A **OXIDAÇÃO** de uma molécula orgânica corresponde, usualmente, ao **aumento de seu conteúdo de oxigênio** e à **diminuição do seu conteúdo em hidrogênio**.

De maneira mais geral, a oxidação de um composto orgânico é uma reação em que ocorre o aumento do conteúdo de qualquer elemento **mais eletronegativo** que o carbono:



Muitas reações de oxidação-redução podem ser realizadas de duas formas que são fisicamente muito diferentes.

1 – A reação é desenvolvida colocando-se o oxidante e o redutor em contato direto, um recipiente adequado. (Transferência direta de elétrons)



©2004 Thomson - Brooks/Cole

2 – A reação é realizada em uma célula eletroquímica na qual os reagentes não estão em contato direto uns com os outros. (Transferência indireta de elétrons)

# CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Uma célula eletroquímica consiste de dois condutores elétricos denominados ELETRODOS, mergulhados em uma solução de eletrólitos selecionados de forma adequada.

Para que uma corrente comece a fluir na célula é necessário:

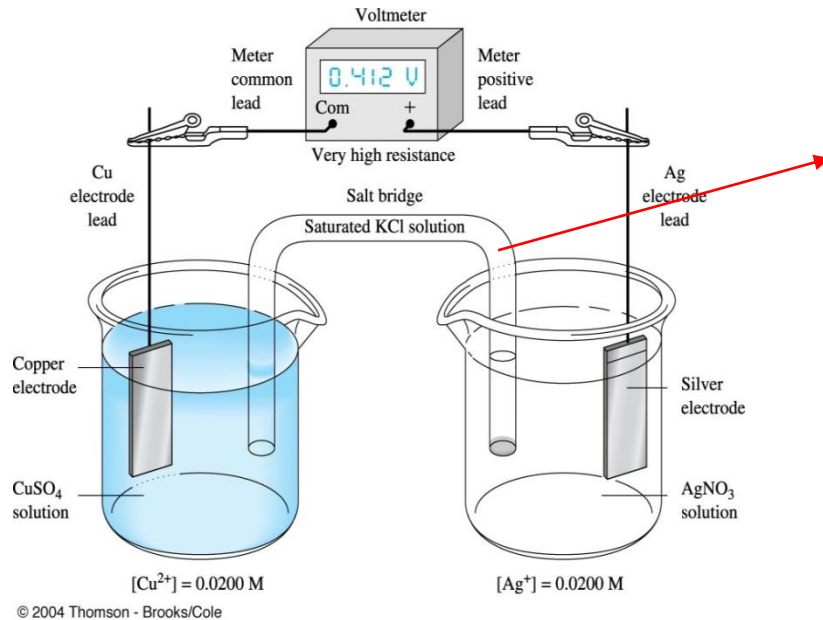
(1) que os eletrodos estejam conectados externamente, através de um condutor metálico

(2) que as duas soluções de eletrólitos estejam em contato, permitindo o movimento de íons entre elas

(3) que uma reação de transferência de elétrons possa ocorrer em cada um dos eletrodos

# CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Célula eletroquímica galvânica com circuito aberto



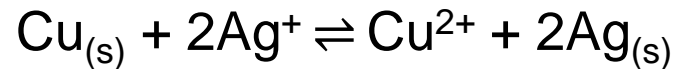
Isola os reagentes, mas mantém o contato elétrico entre as 2 metades da célula

As soluções precisam ser mantidas separadas para evitar a reação direta entre os reagentes → inserção de uma **ponta salina**

**Condução de eletricidade** → migração de íons potássio presentes na ponte salina para uma direção e os íons cloreto para outra

# TIPOS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

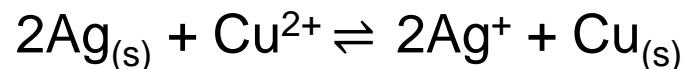
Células galvânicas ou voltaicas: Armazenam energia elétrica. Nessas células, as reações que ocorrem nos eletrodos tendem a prosseguir espontaneamente e produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através do condutor externo.



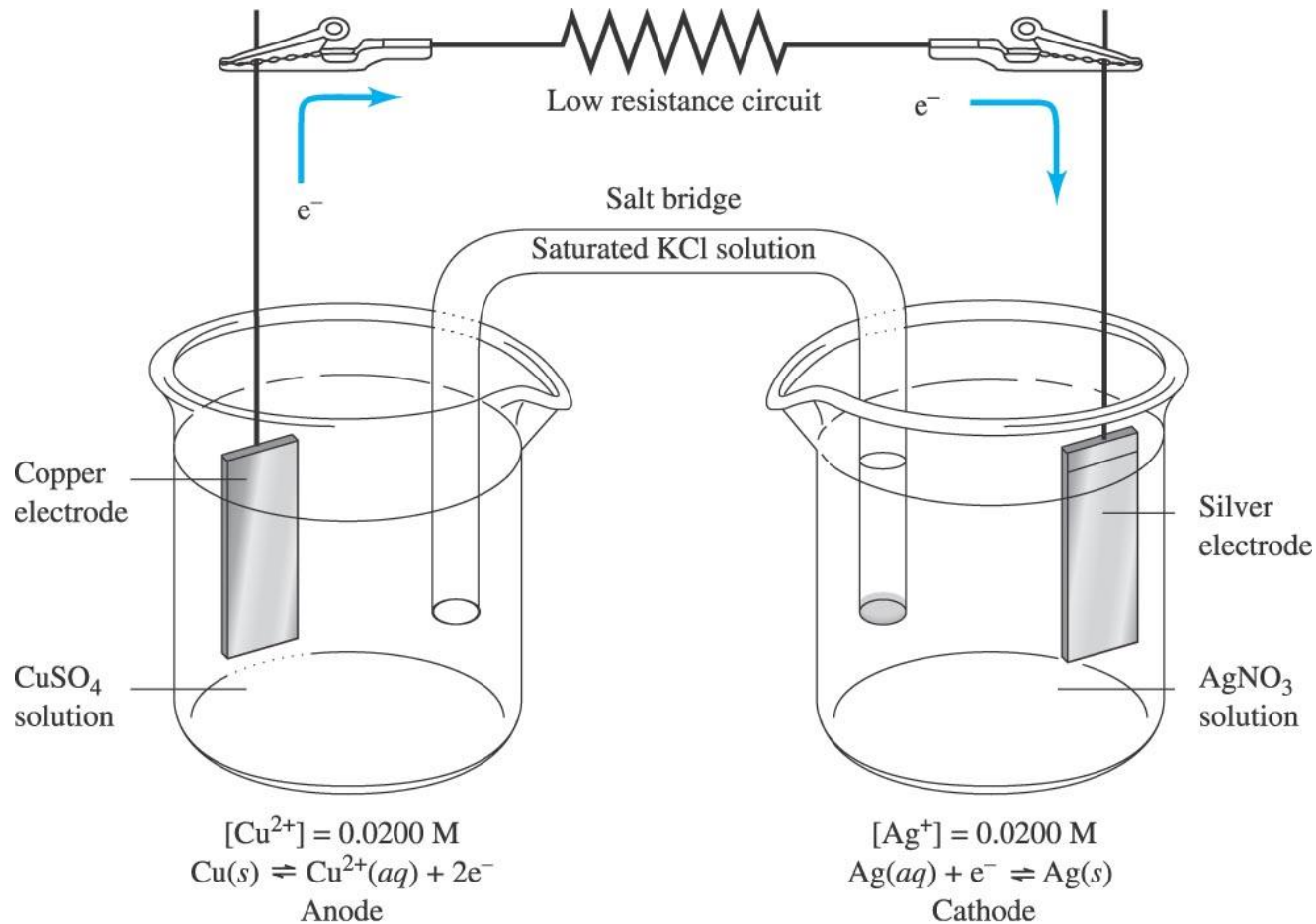
**Cátodo:** é o eletrodo no qual ocorre a redução.

**Ânodo:** é o eletrodo no qual ocorre a oxidação.

Célula eletrolítica: requer uma fonte externa de energia elétrica para sua operação.



# CÉLULAS GALVÂNICAS

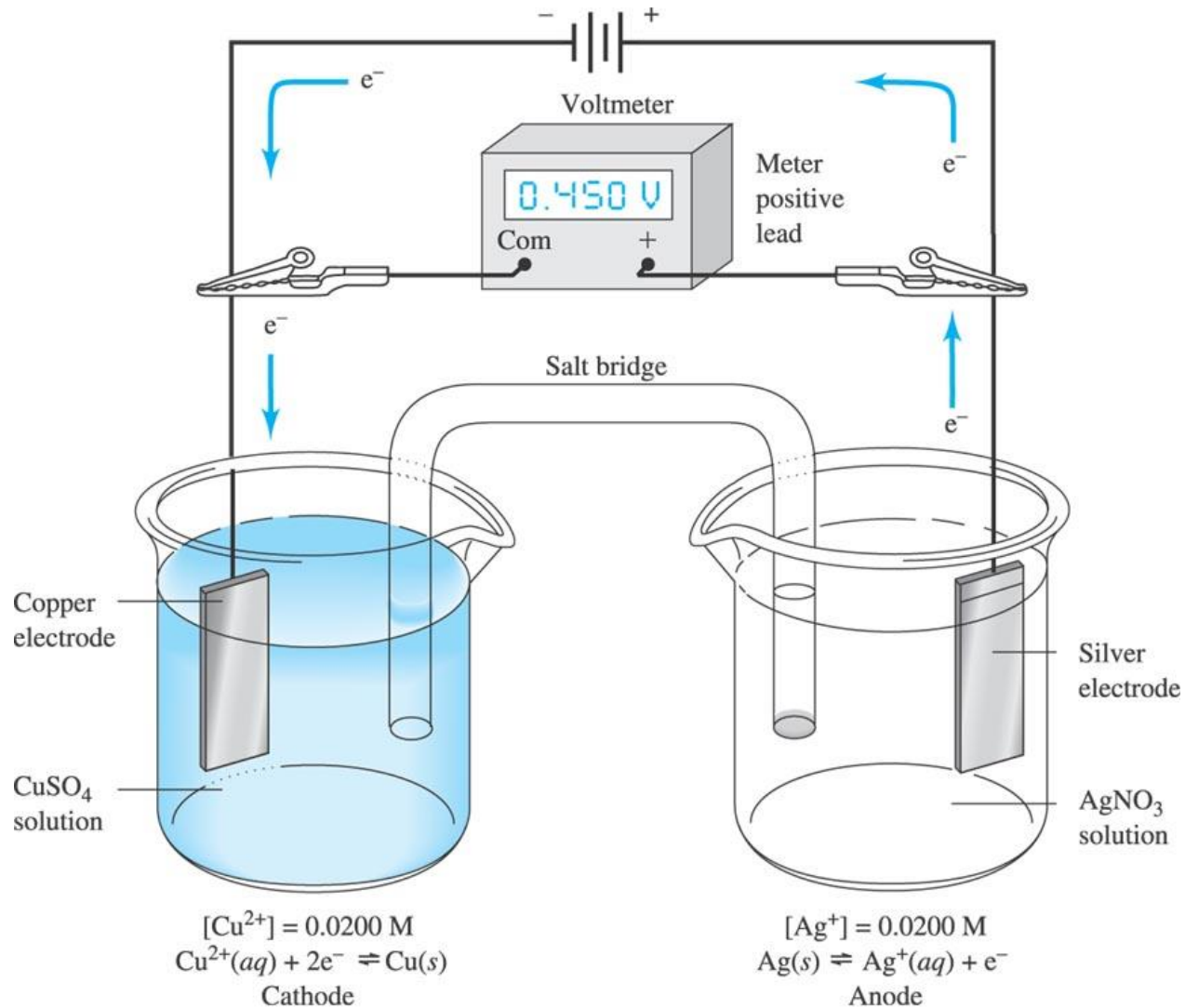


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Energia potencial da célula é convertida em energia elétrica

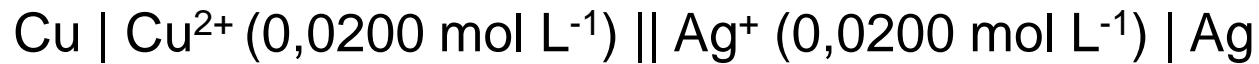


# CÉLULAS ELETROLÍTICAS



# REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA

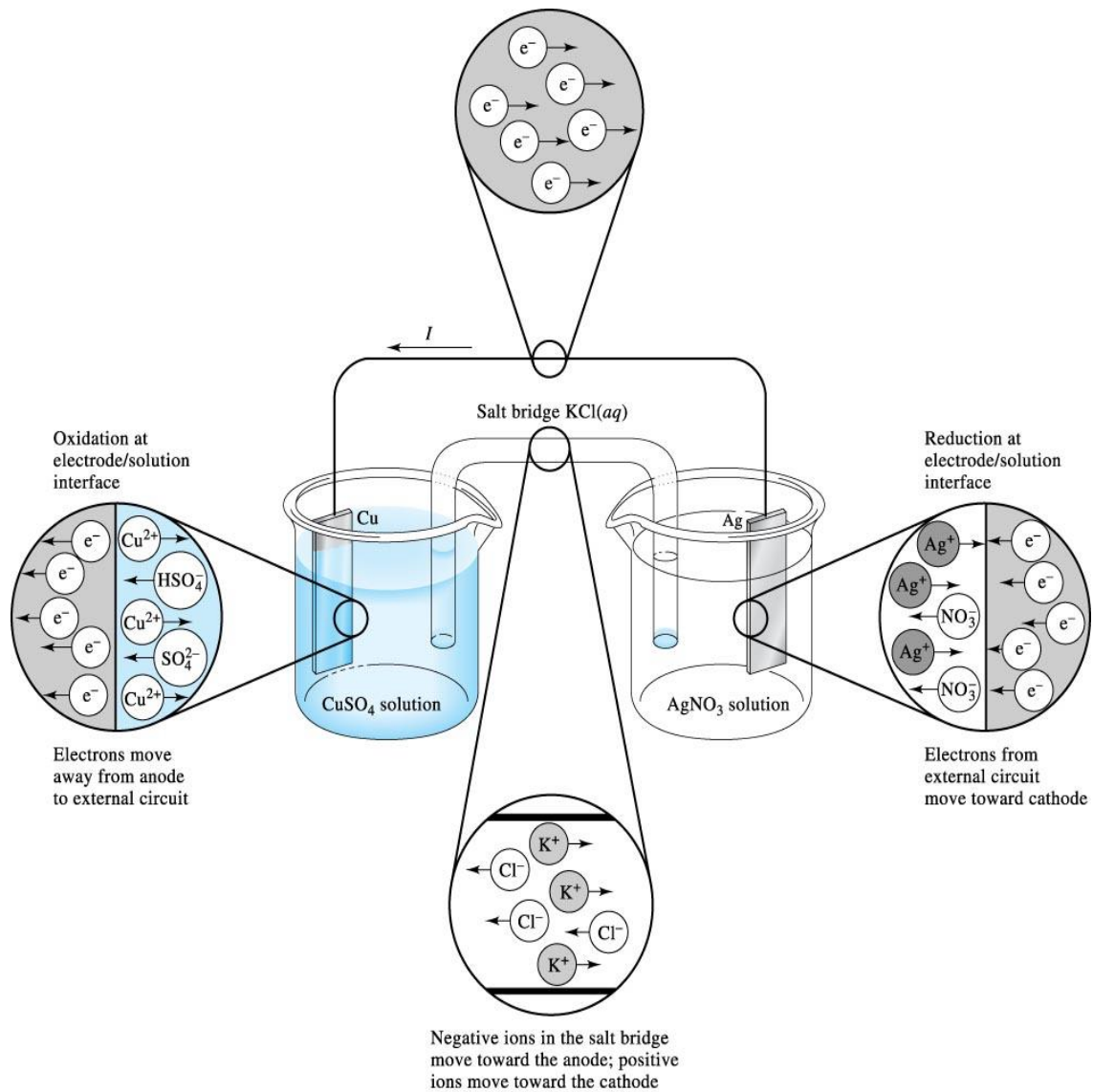
dois limites, um em cada extremidade da  
ponte salina



limite entre fases, ou interface, no qual o  
potencial se desenvolve

Por convenção, o ânodo é sempre colocado no lado esquerdo das representações

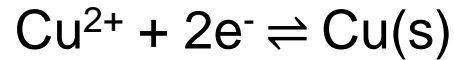
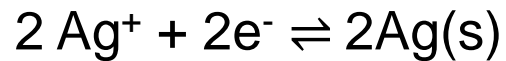
# MOVIMIENTO DE CARGAS



# POTENCIAIS DE ELETRODO

Célula eletroquímica é composta de 2 semi-reações

Cada semi-reação possui um potencial de eletrodo associado, medido em relação a um padrão de referência

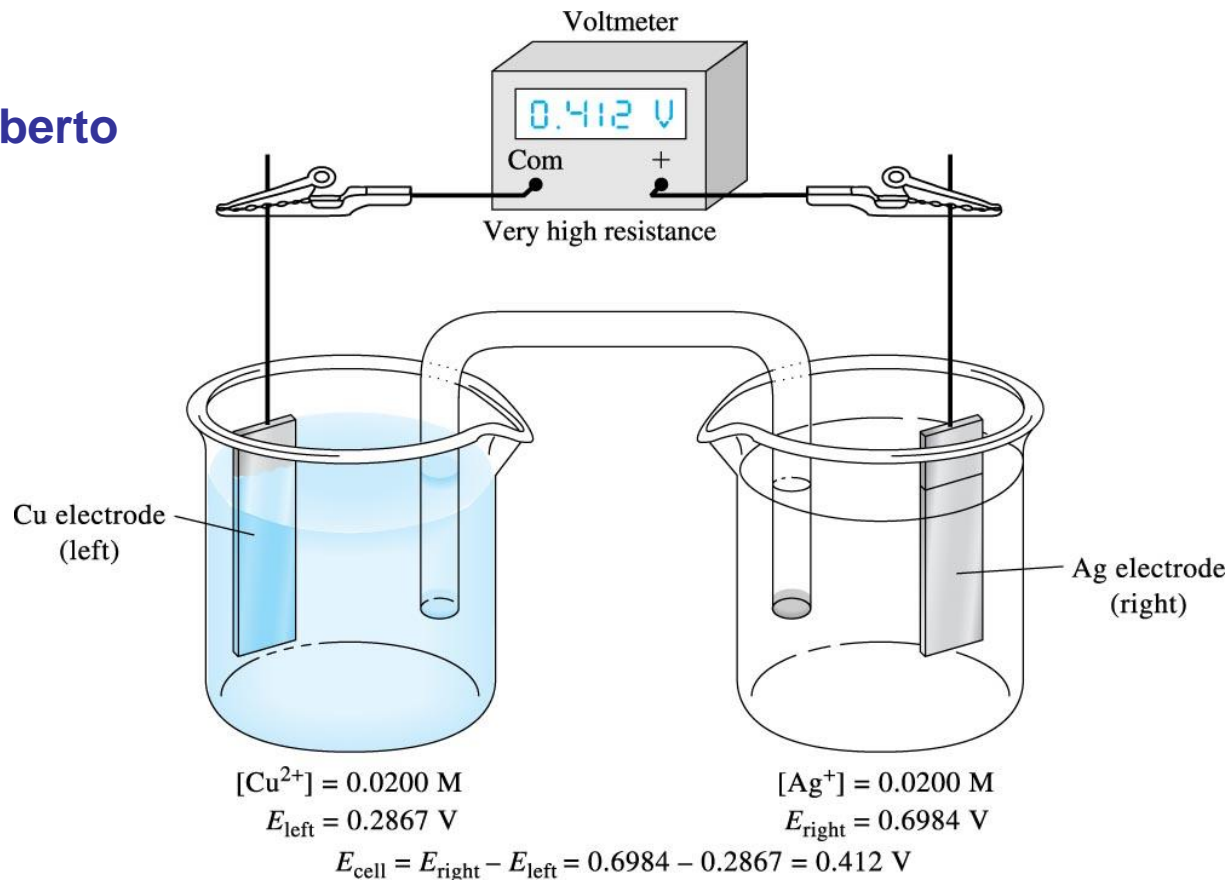


$$E_{\text{cela}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

Reação espontânea:  $E_{\text{cela}} > 0$

# POTENCIAIS DE ELETRODO

## Circuito aberto

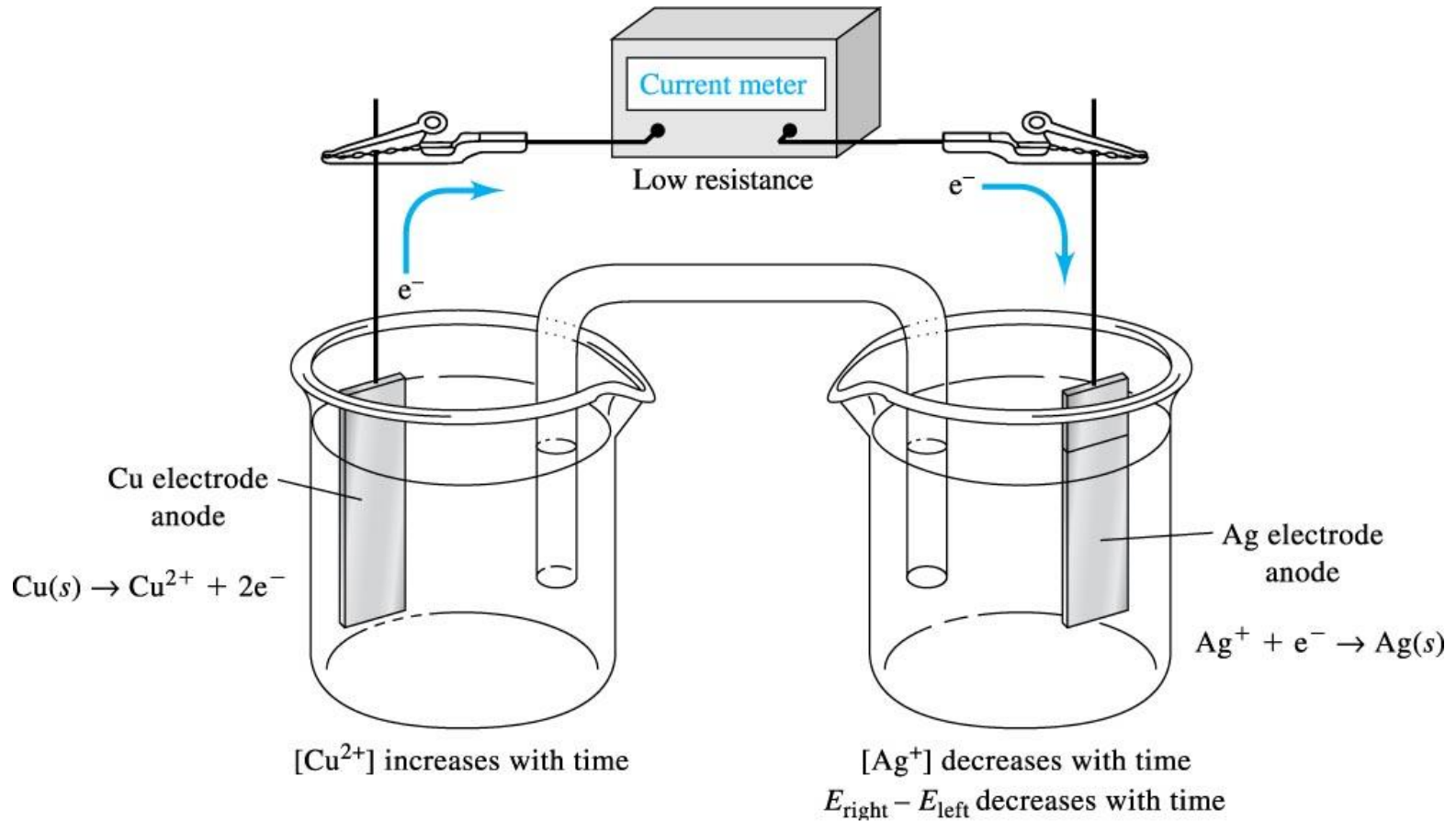


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

A diferença de potencial que se desenvolve entre os eletrodos da célula é uma medida da tendência da reação em prosseguir a partir de um estado de não-equilíbrio para a condição de equilíbrio.

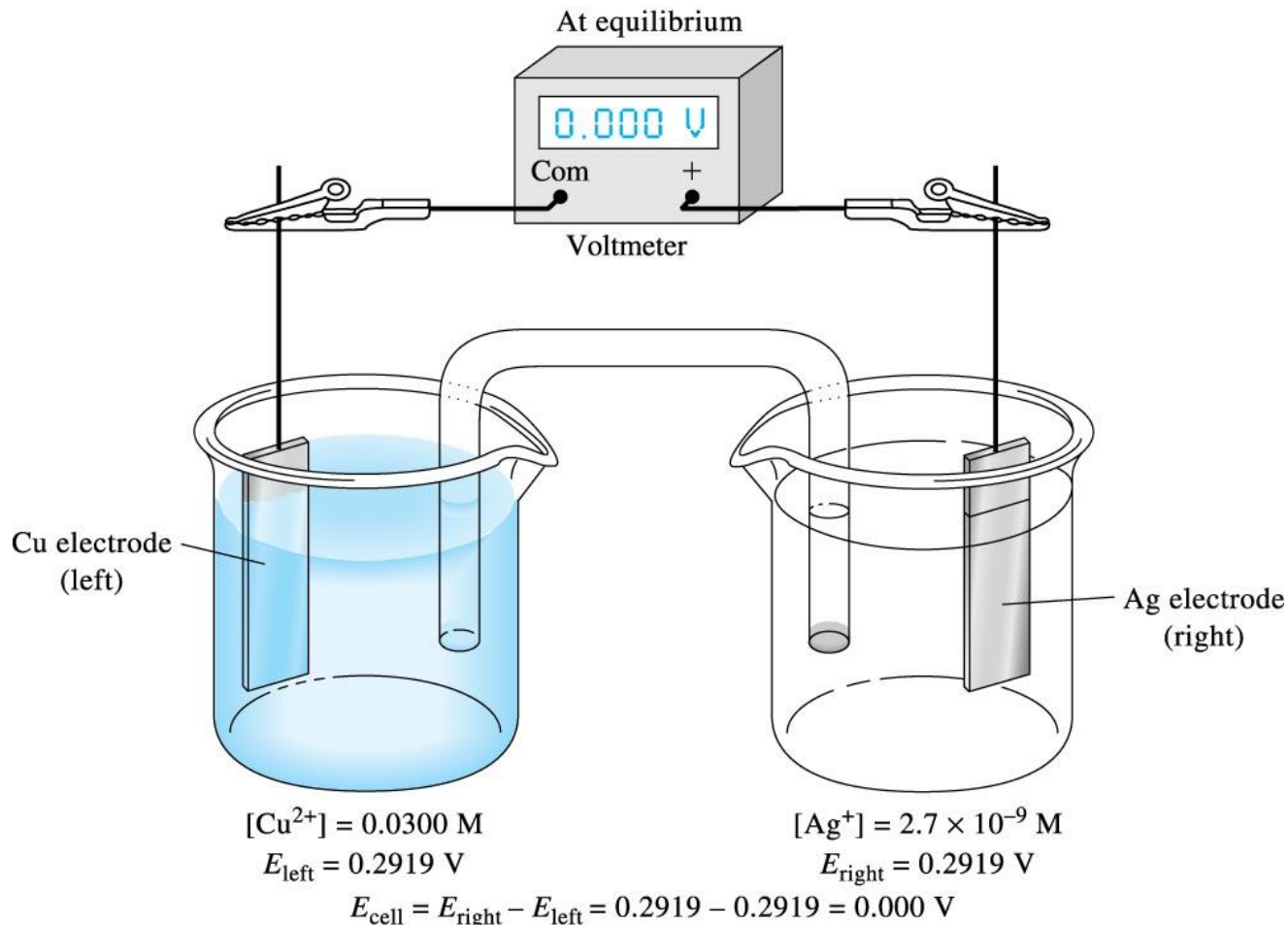
# POTENCIAIS DE ELETRODO

Célula descarregando com o tempo até atingir o equilíbrio

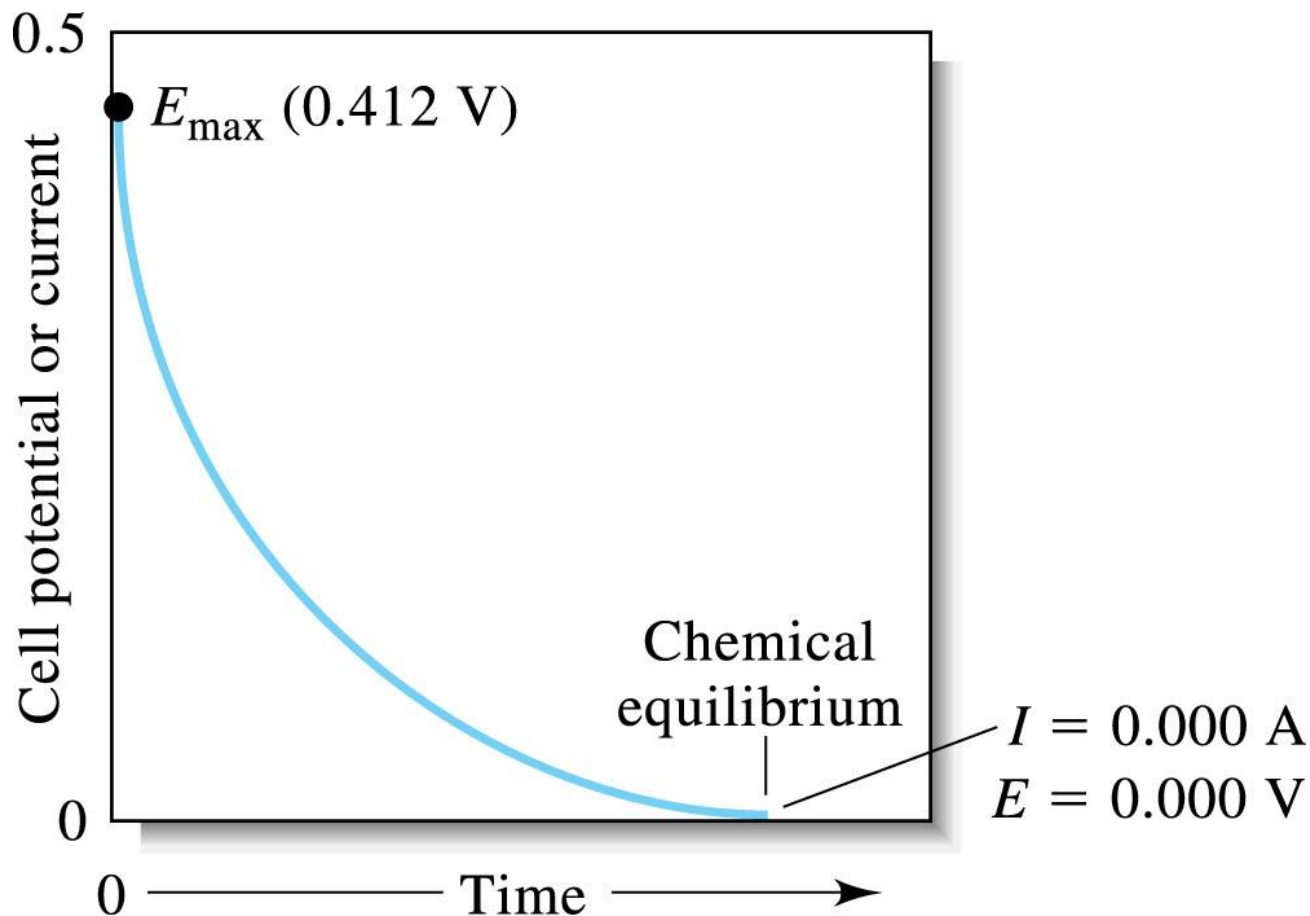


# POTENCIAIS DE ELETRODO

Após o equilíbrio ser atingido



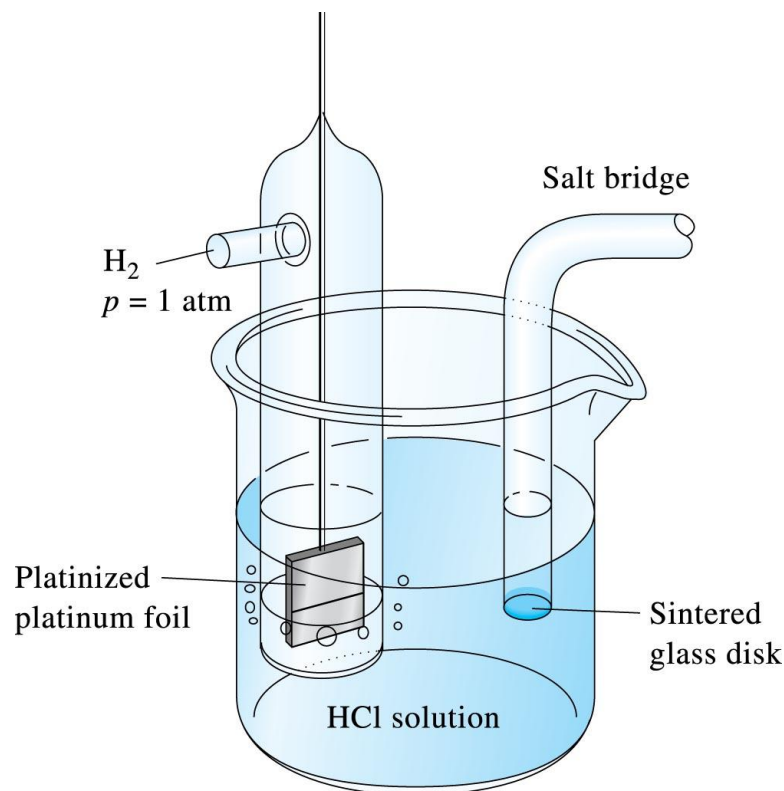
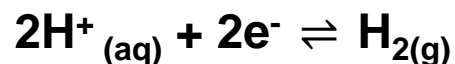
# VARIAÇÃO DO POTENCIAL DA CELA APÓS A PASSAGEM DE CORRENTE ATÉ O ALCANCE DE EQUILÍBRIO





# ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO

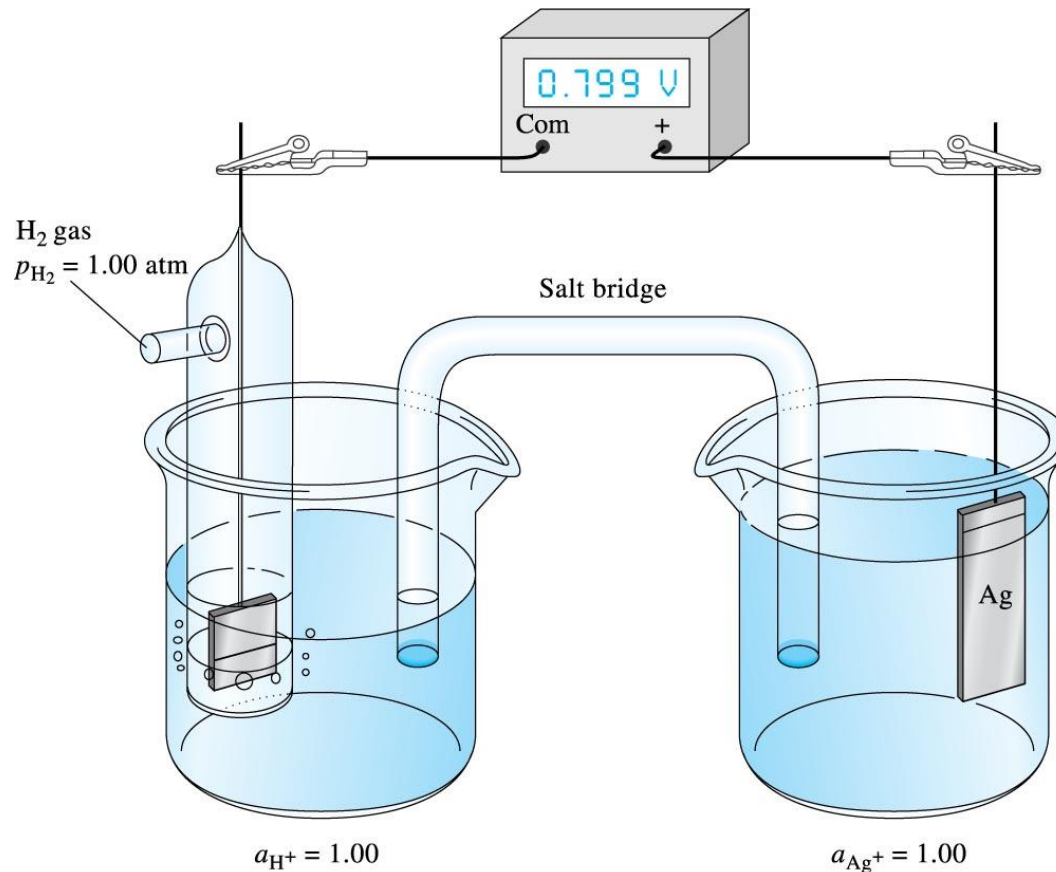
Potencial desse eletrodo foi associado a zero em todas as temperaturas por convenção.



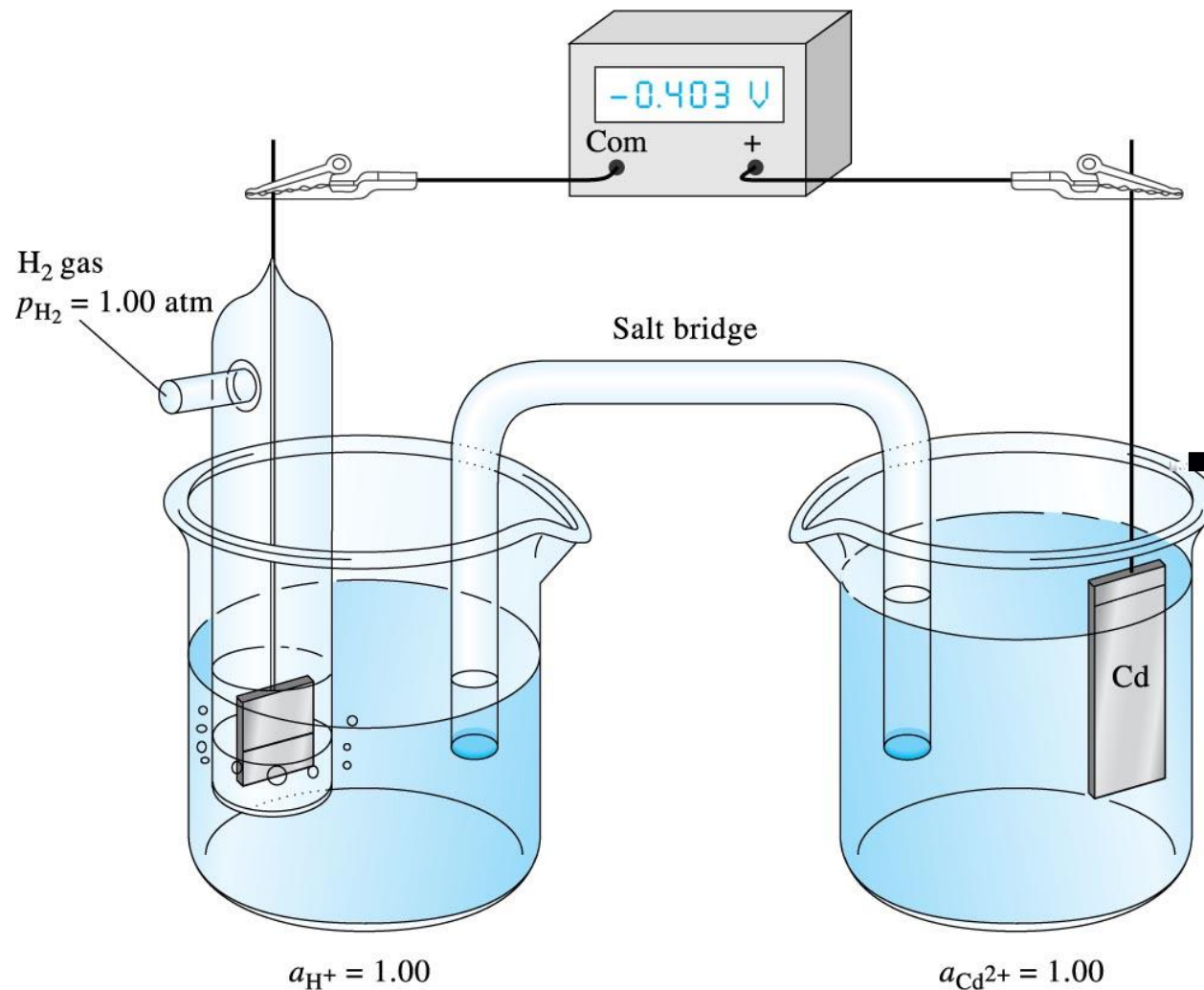
$[\text{H}^+] = x\text{M}$

# POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO ( $E^0$ )

O potencial padrão de eletrodo de uma semi-reação é definido como seu potencial de eletrodo quando as atividades dos reagentes e produtos são todas iguais a unidade.



# POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO ( $E^0$ )



# POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO ( $E^0$ )

TABLE 18-1

Standard Electrode Potentials*	
Reaction	$E^0$ at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.017
<b><math>2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)</math></b>	<b>0.000</b>
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.763

\*See Appendix 5 for a more extensive list.

# CONVENÇÕES DE SINAIS IUPAC (1953)

Potencial de eletrodo: exclusivamente para semi-reações representadas na forma de reduções.

Termo potencial de oxidação pode ser utilizado para representar o processo no sentido contrário, mas jamais pode ser denominado potencial de eletrodo.

Sinal do potencial de eletrodo (+ ou -) indica se a redução é espontânea ou não em relação ao EPH.

# EQUAÇÃO DE NERNST



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^{d\dots}}{[A]^a [B]^{b\dots}} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^{d\dots}}{[A]^a [B]^{b\dots}}$$

onde

$E^0$  = potencial padrão de eletrodo (característico de cada semi-reação)

R = constante do gás 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

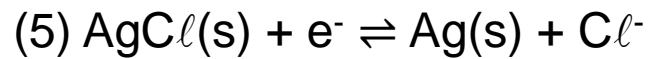
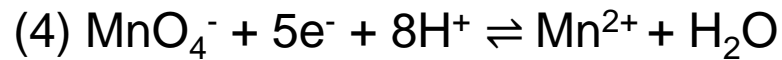
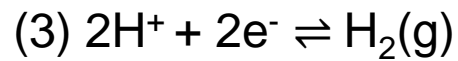
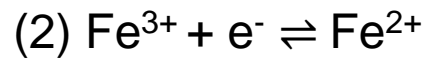
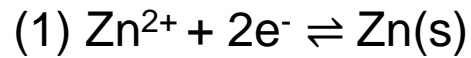
T = temperatura in kelvins

n = número de mols de elétrons envolvidos na semi-reação

F = Faraday = 96.485 C (coulombs)

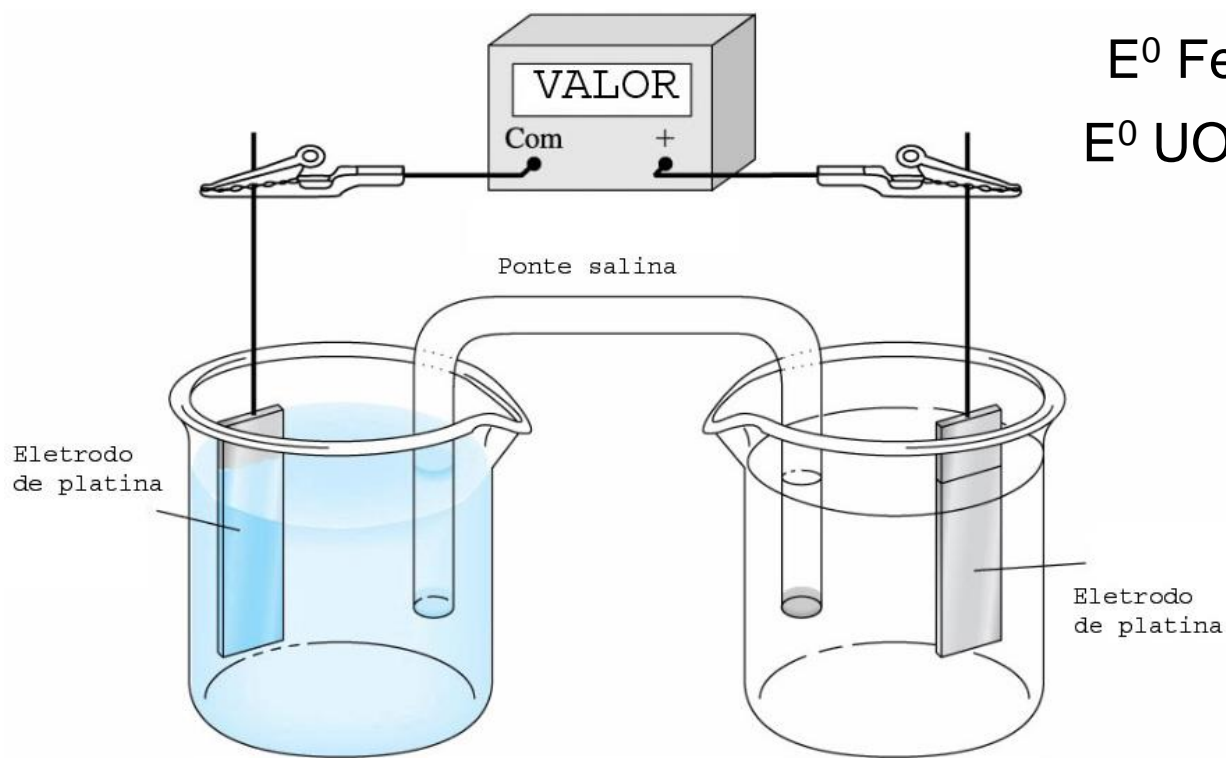
ln = logaritmo natural = 2,303 log

# PRATICANDO.....



# EXERCÍCIO

Faça a representação esquemática da seguinte célula, indicando a reação que ocorreria espontaneamente se a célula estivesse em curto circuito e calcule o potencial da mesma.



$$E^0 \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = +0,771 \text{ V}$$

$$E^0 \text{UO}_2^{2+}, \text{H}^+ / \text{U}^{4+} = +0,334 \text{ V}$$

$$[\text{UO}_2^{2+}] = 0,0150 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{U}^{4+}] = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$$

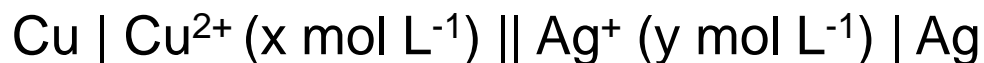
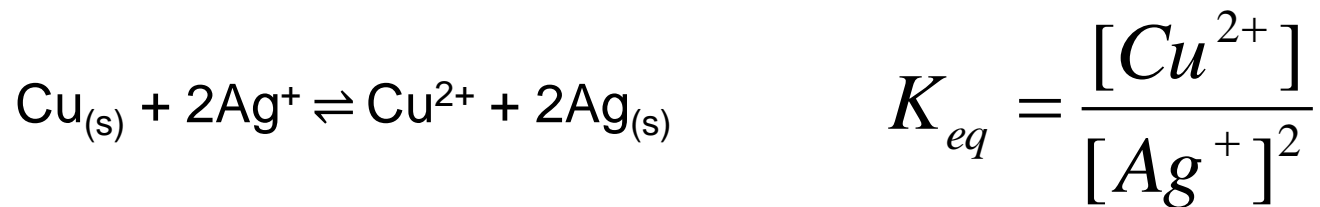
$$[\text{H}^+] = 0,0300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,0250 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$$

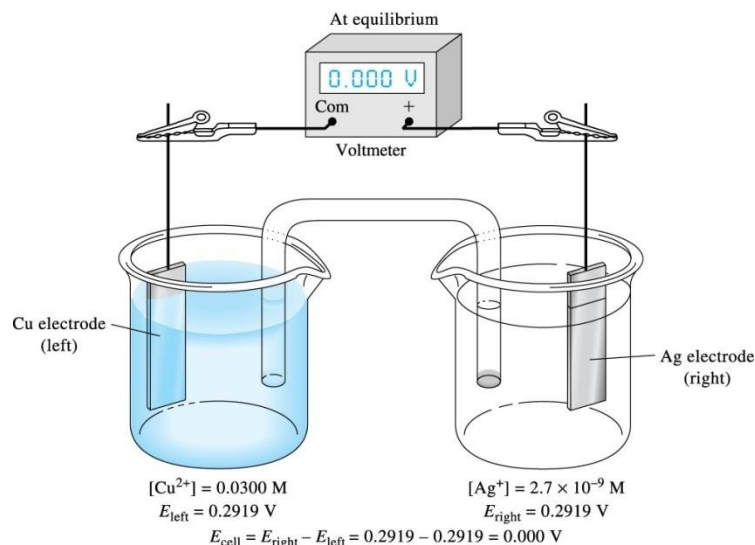


# CONSTANTES DE EQUILÍBRIO REDOX



$$E_{\text{cela}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

Após o equilíbrio ser atingido



$$E_{\text{cela}} = 0 = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

No equilíbrio os potenciais de eletrodo para todas as semi-reações em um sistema de oxidação-redução são iguais.

Exemplo:

Calcule a constante de equilíbrio para a reação:

