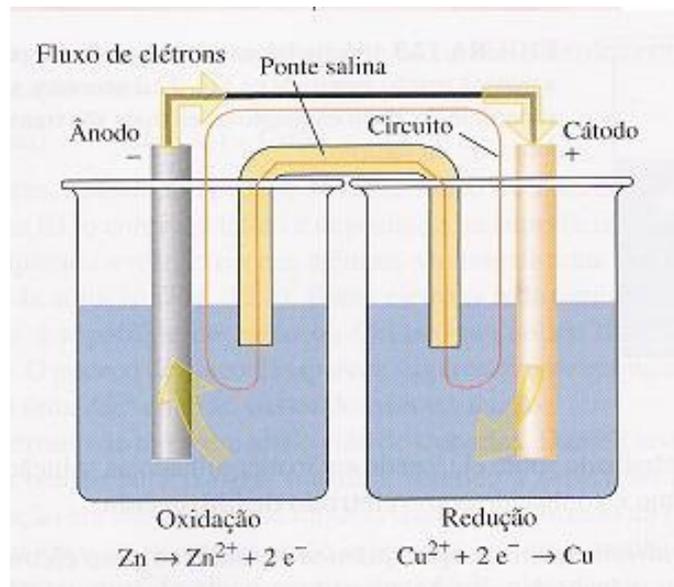
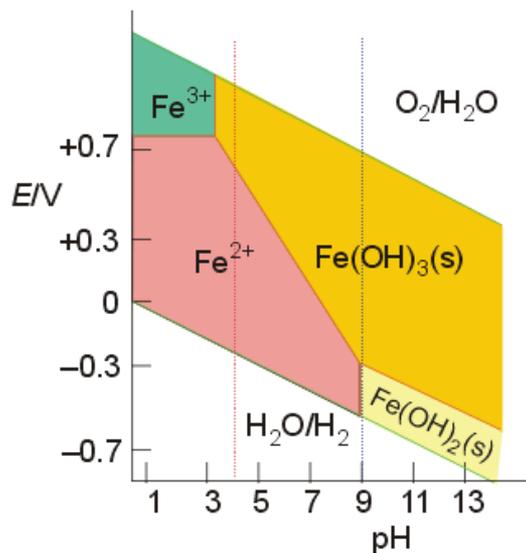
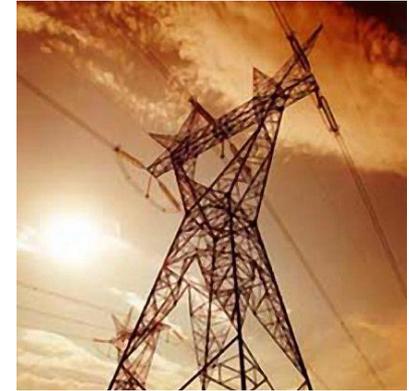


# Aula 8 – Processos redox. Transferência de elétrons.



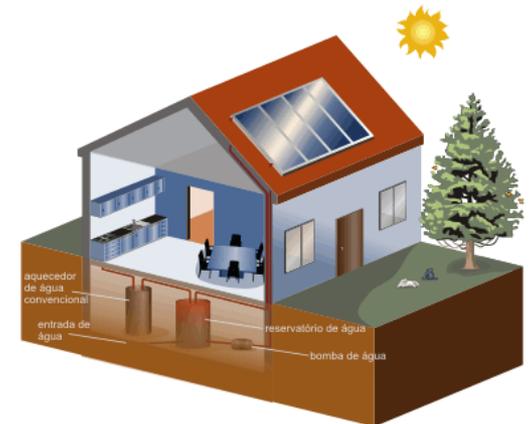
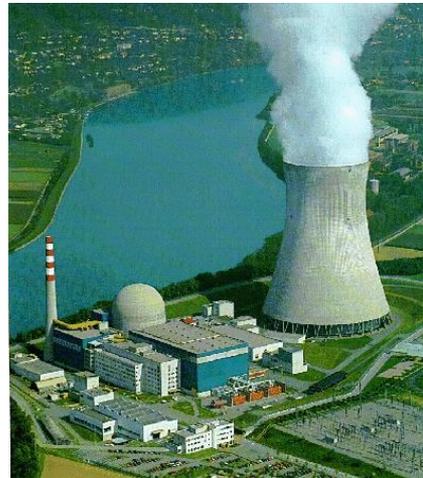
## Justificativas ou Motivação:



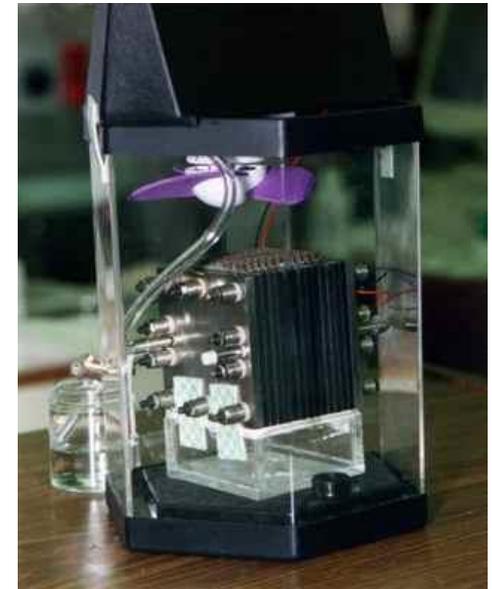
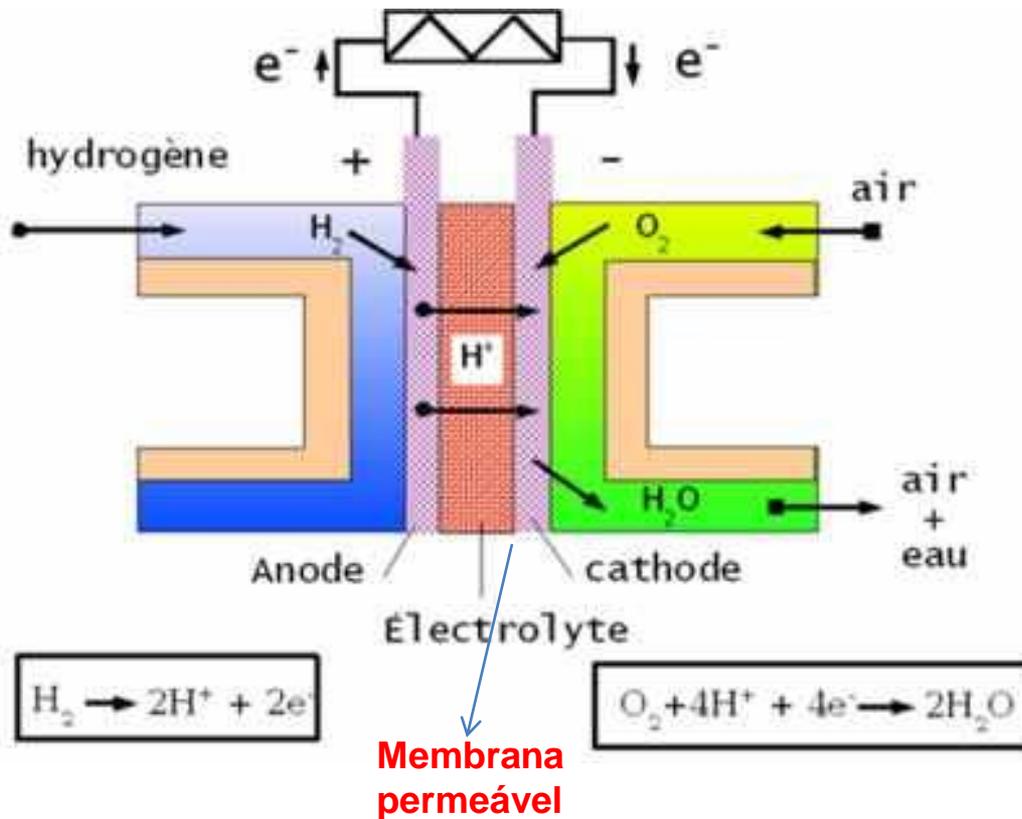
Primitivamente, o homem usava o fogo / combustão como fonte de energia.

Com o desenvolvimento e o progresso da humanidade, **novas formas de energia** foram sendo utilizadas: eólica, hidrelétrica, nuclear, solar, etc., que exigem **dispositivos** mais sofisticados.

Um dos maiores problemas no mundo atual é a **ENERGIA** (onde conseguir, fontes renováveis de energia, métodos que barateiem a energia, transformações de energia (ex.: energia solar em energia elétrica ou química), métodos que não gerem produtos poluidores (como compostos orgânicos voláteis, CO, No<sub>x</sub>), etc. Em muitos casos, os esforços concentraram-se não desenvolvimento de **veículos/dispositivos movidos a energia elétrica** (através de **baterias ou células de combustível**) ou **energia solar**.



## Esquema de uma célula de combustível



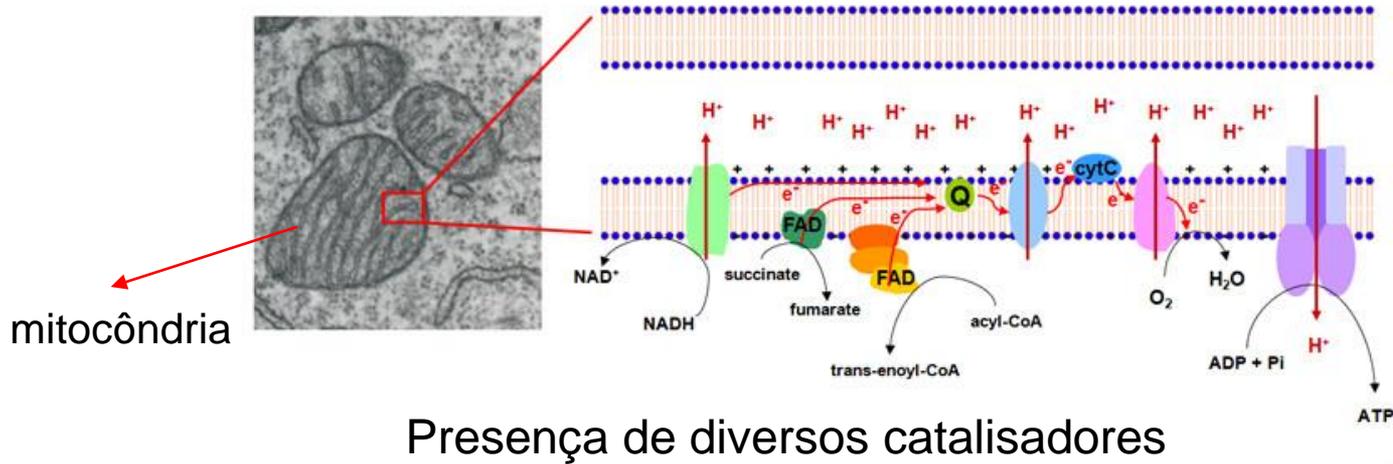
Célula de combustível utilizada na NASA

Problemas ainda não resolvidos:

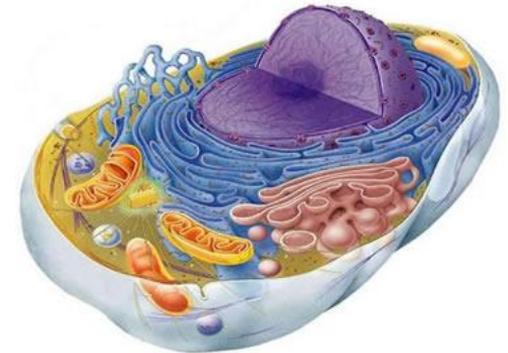
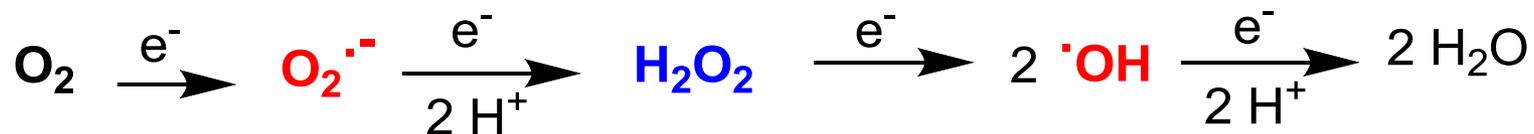
- baixa eficiência
- baixo rendimento

# Processos de Transferência de Elétron

No meio biológico:

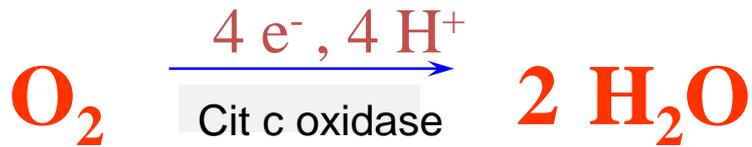


Redução do oxigênio até água

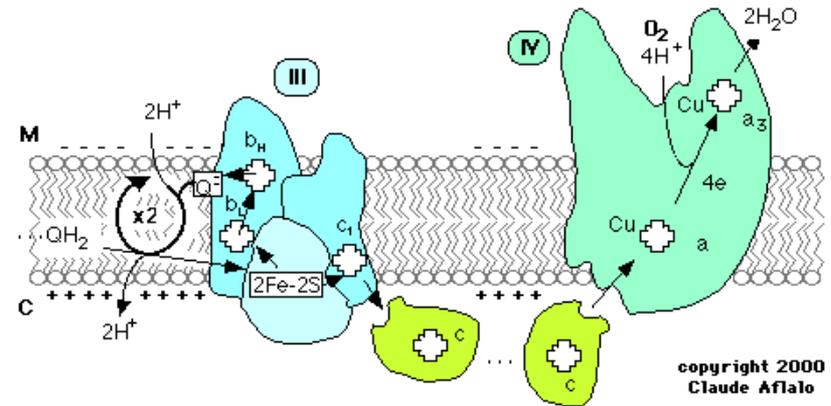
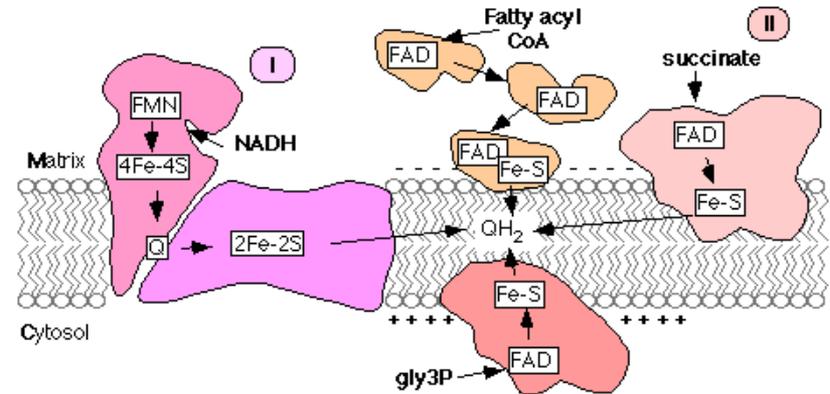
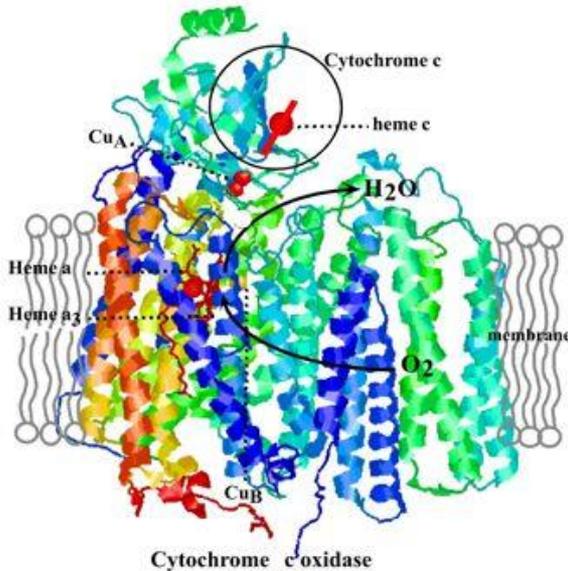


# No meio biológico: Cadeia respiratória

Permite a oxidação de compostos endógenos e exógenos e ainda promove o armazenamento de energia, na forma de ATP



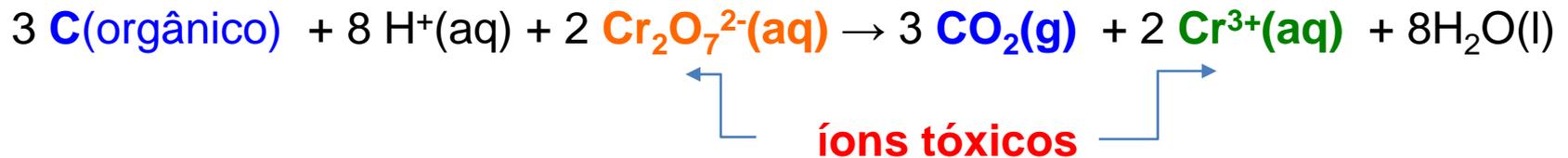
Em condições brandas, com alta eficiência



Acoplado à **síntese do ATP** (fonte de energia para o organismo vivo).

## Na área industrial:

Processos estequiométricos, como na Oxidação de carbono orgânico com dicromato



Geram efluentes poluentes, com a presença de íons metálicos “pesados” em grande quantidade.

Reações de combustão – a altas temperaturas

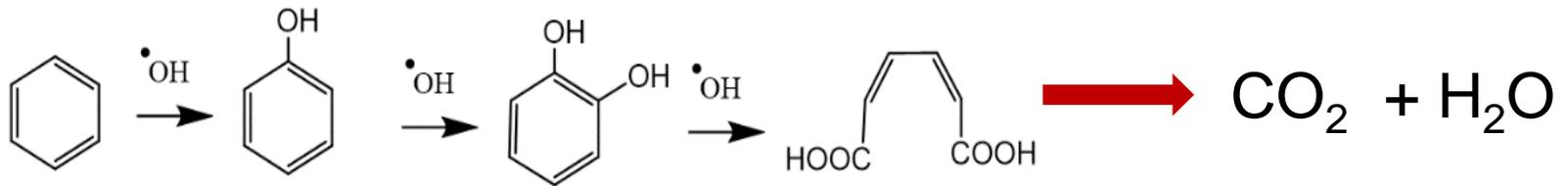


## **Tratamentos de efluentes industriais**

# Processos oxidativos avançados

baseiam-se na degradação oxidativa de poluentes, via química ou biológica, usando oxigênio ou seus derivados como reagente.

Aplicação na degradação de poluentes até a sua mineralização



## Reação de Fenton



## Processos oxidativos avançados

Uso do peróxido de hidrogênio para branqueamento e tratamento de efluentes

### Processos catalíticos

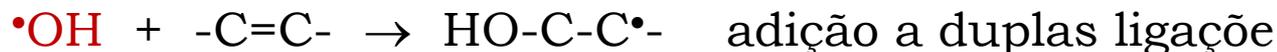
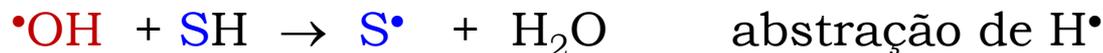


SISTEMAS TÍPICOS DE PROCESSOS AVANÇADOS

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	Com irradiação
	O <sub>3</sub> /UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
	US
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	Sem irradiação
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	Com irradiação
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Sem irradiação
Eletro-Fenton	

Fonte: Huang et alii, 1993

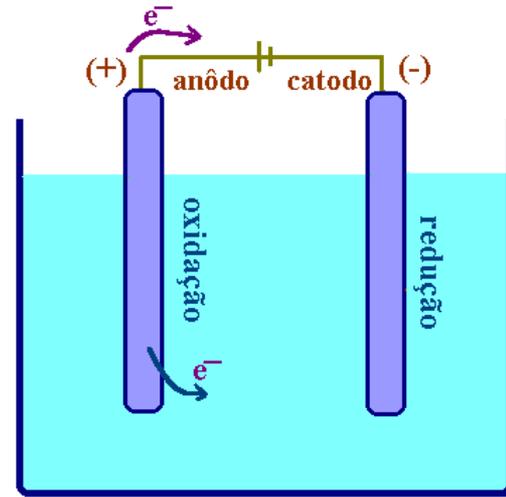
**Radicais hidroxil** são responsáveis pelas oxidações de substratos:



**Aplicações:** branqueamento de celulose, papel, degradação de poluentes, tratamento de influentes industriais, etc.

# Conteúdo

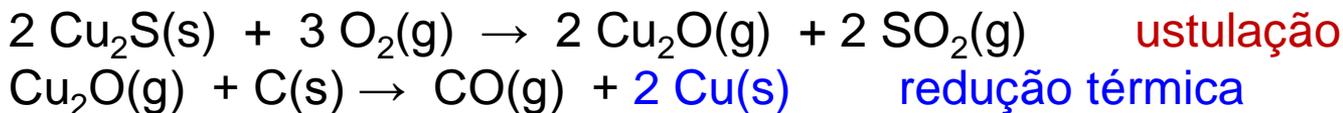
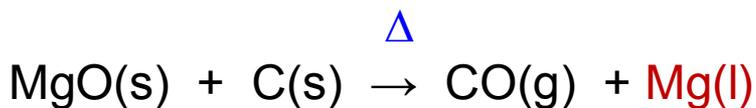
1. Reações de Oxidação e de Redução
2. Semi-reações e reação global
3. Diagramas de Latimer
4. Desproporcionamento e Comproporcionamento
5. Diagramas de Frost



Reações de óxido redução podem constituir alternativas convenientes para esta finalidade, isto é, **GERAR ENERGIA**.

As reações espontâneas em geral liberam grande quantidade de energia e pode-se escolher reações que formem como produtos compostos não-tóxicos ou agressores do meio ambiente.

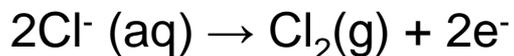
Inúmeros **metais** são extraídos ou obtidos através de **processos redox**:



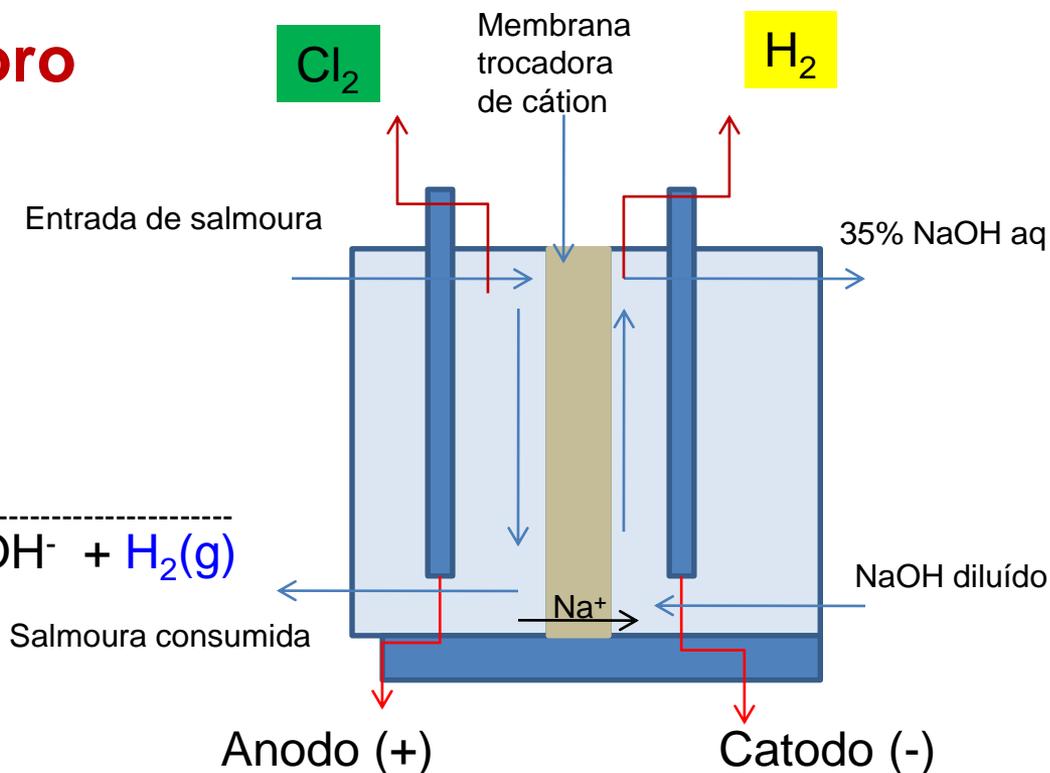
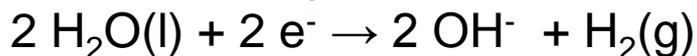
Compostos de não-metaís também são obtidos através de processos eletroquímicos (que envolvem reações redox):

## Obtenção de cloro

Anodo / oxidação:



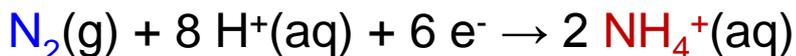
Catodo / redução:



Processos eletroquímicos podem demandar muita energia para ocorrerem. Por esta razão, muitas vezes, procura-se mimetizar processos naturais, que ocorrem em condições brandas.

## Na natureza:

Reações de transferência eletrônica são bastante comuns e ocorrem em condições muito mais brandas que as utilizadas na indústria.



Reação catalisada por bactérias fixadoras de nitrogênio, presentes nas raízes de certas plantas, como feijão ou sorgo.

Este processo ocorre à Temperatura e Pressão ambientes, enquanto industrialmente recorre-se ao Processo Haber:



$$\Delta H = - 92,22 \text{ KJ}$$

Temperatura: 400 a 600 °C

Pressão: 140 a 340 atm

Catalisador: FeO com pequenas impurezas de AlO, MgO, CaO e K<sub>2</sub>O

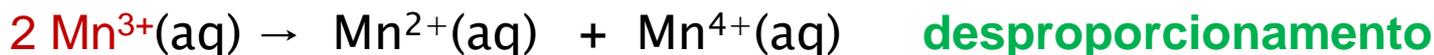
**Processos redox** são processos fundamentais em diferentes áreas: no meio biológico, na metalurgia, na química dos halogênios, em catálise, etc. Ocorrem através de duas semi-reações: uma de **redução** e uma de **oxidação**, que se complementam e ocorrem simultaneamente.

Muitos elementos químicos formam compostos onde aparecem em um ou mais **estados de oxidação** e, conseqüentemente, participam de reações nas quais **elétrons são transferidos** de uma espécie para outra.

Por exemplo:



**Entalpia de formação = -573,6 kJ/mol**





# Balanceamento de reações de óxido-redução

Processo redox = etapa de **oxidação** + etapa de **redução**

São duas semi-reações, que ocorrem simultaneamente.

$\text{H}_2\text{O}_2$  agente oxidante forte, agente redutor moderado

Par redox	$E^\circ$ , V	Par redox	$E^\circ$ , V
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0.77	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1.49
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1.66	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+0.59
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1.77	$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	+1.23
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	+0.69	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+1.33

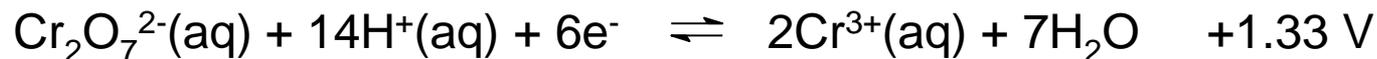
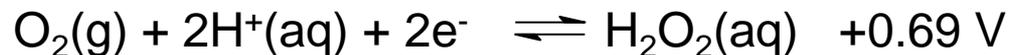
Deve-se considerar também o **meio em que a reação ocorre** (meio ácido ou meio alcalino)

Reações de óxido-redução ou **reações redox** ocorrem em solução.

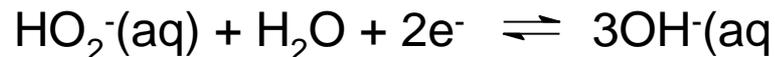
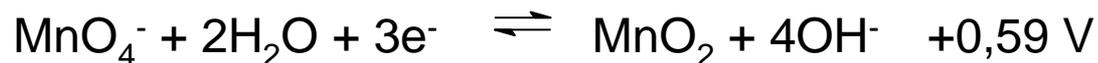
Assim, verificar sempre:

- a) em que **meio** essas reações ocorrem (meio ácido ou meio básico?)
- b) quais são as **espécies presentes**
- c) quais são os produtos possíveis
- d) identificar o **agente redutor** e o **agente oxidante**, equacionando cada semi-reação
- e) equacionar a reação global e, a partir dos potenciais de cada semi-reação, calcular o potencial da reação

## Alguns exemplos:



Íons **dicromato** são capazes de oxidar o peróxido de hidrogênio, em **meio ácido**?

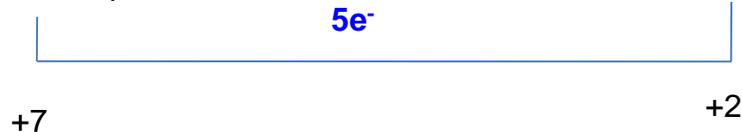
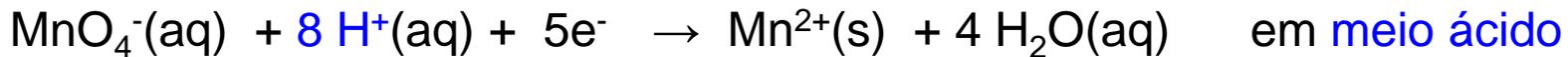


Íons **permanganato** são capazes de oxidar a água a peróxido de hidrogênio, em **meio alcalino**?

# Balanceamento de reações de óxido-redução

A maior parte da dificuldade em equacionar uma **reação de óxido-redução** (ou processo redox) reside no acerto de coeficientes de reagentes e produtos, no meio considerado (**meio ácido ou básico**).

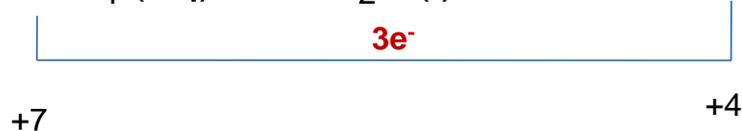
Exemplo:



Balanço de massa:  $1 \text{MnO}_4^- \rightarrow 1 \text{Mn}^{2+}$

Balanço de carga:  $-6 + 8 = +2$

meio ácido:  $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



Balanço de massa:  $1 \text{MnO}_4^- \rightarrow 1 \text{MnO}_2$

Balanço de carga:  $-4 = -4$

meio básico:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$

Para verificar a ocorrência de reações de óxido-redução espontâneas (reações termodinamicamente favoráveis), calcula-se a **energia livre de Gibbs** do processo global.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

A energia livre corresponde à somatória dos fatores entálpico e entrópico

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -RT \ln K$$

Por outro lado, essa energia também pode ser calculada através da **constante de equilíbrio** do processo global.

Ou ainda a partir dos potenciais de semi-reações:

$$\Delta_r G^{\circ} = -n F E^{\circ}$$

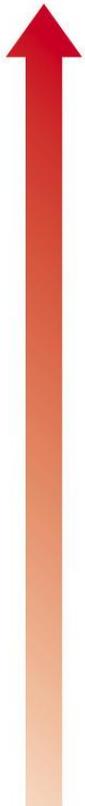
onde

**n** = coeficiente estequiométrico dos **elétrons transferidos** quando as semi-reações são combinadas

**F** = **constante de Faraday** = 96,48 kC/mol

**E<sup>o</sup>** é o potencial-padrão (ou **potencial padrão de redução**), em Volts

## Tabela de Potenciais padrão de redução, a 298K

	Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)	
 <p style="color: red; font-weight: bold;">Stronger oxidizing agent</p>	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F (aq)$	2.87	 <p style="color: blue; font-weight: bold;">Weaker reducing agent</p>
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26		
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40		
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45		
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76		
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66		
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37		
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71		
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04		
<p style="font-weight: bold;">Weaker oxidizing agent</p>			<p style="color: blue; font-weight: bold;">Stronger reducing agent</p>

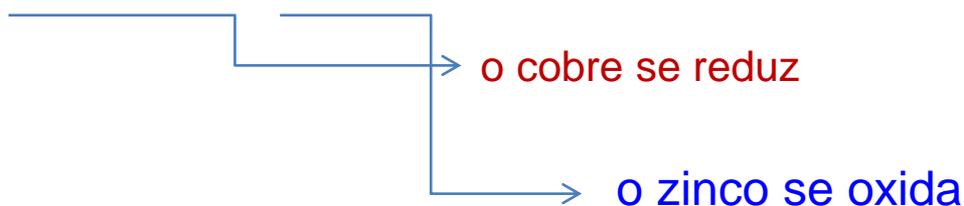
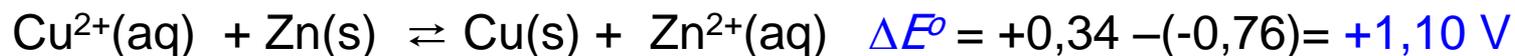
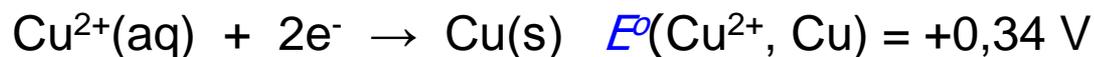
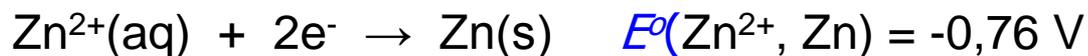
Através do uso apropriado desta **Tabela de Potenciais padrão de redução**, é possível combinar-se pares de semi-reações em que ocorrem **transferências de elétrons espontâneas**.

## Oxidantes vs. Redutores

Na parte superior da Tabela estão os **oxidantes** mais fortes, capazes de oxidar os compostos que aparecem mais abaixo. Tendo  **$E^\circ$  mais positivos**, tendem a se reduzir.

Na parte inferior, ao contrário, estão os compostos **redutores** mais eficientes, que apresentam  **$E^\circ$  mais negativos** e que tendem a se oxidar. Portanto, tendem a reduzir os compostos mais acima na Tabela.

Combinando-se as seguintes semi-reações:



Para cada semi-reação:  $\Delta_r G^{\circ} = -n F E^{\circ}$

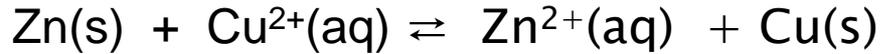
Para a reação global:  $\Delta G^{\circ} = -n F \Delta E^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$

$\Delta E^{\circ} > 0$ ,  $\Delta G^{\circ} < 0$  *reação espontânea, termodinamicamente possível*

Pode-se construir uma **pilha** com estas duas semi-reações, sendo  $\Delta E^{\circ}$  a chamada **força eletromotriz padrão** (*fem*) desta pilha galvânica construída.

## Aplicações: Pilhas

a partir de energia química, gera-se energia elétrica

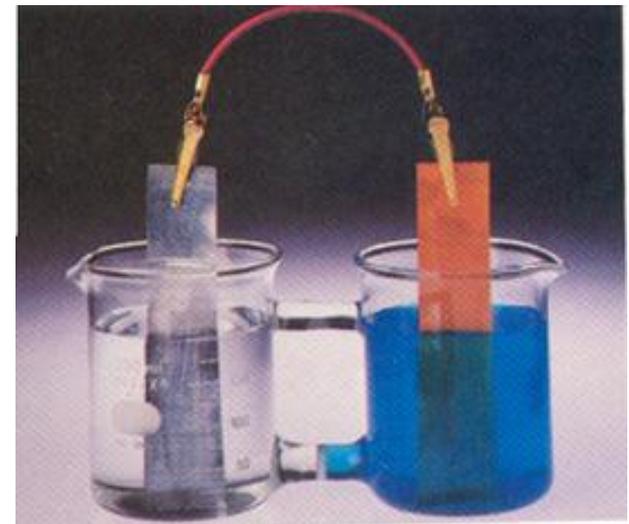
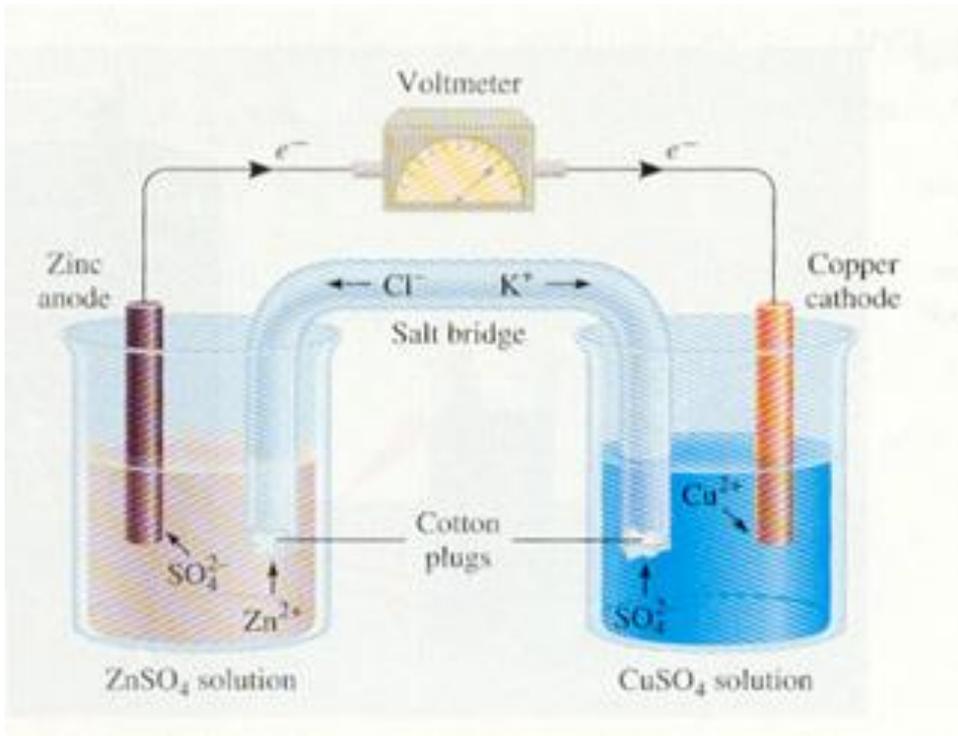


$$fem = \Delta E^{\circ} = +1,10 \text{ V}$$

O zinco é oxidado e o cobre é reduzido

no Anodo (Zn) ocorre a oxidação

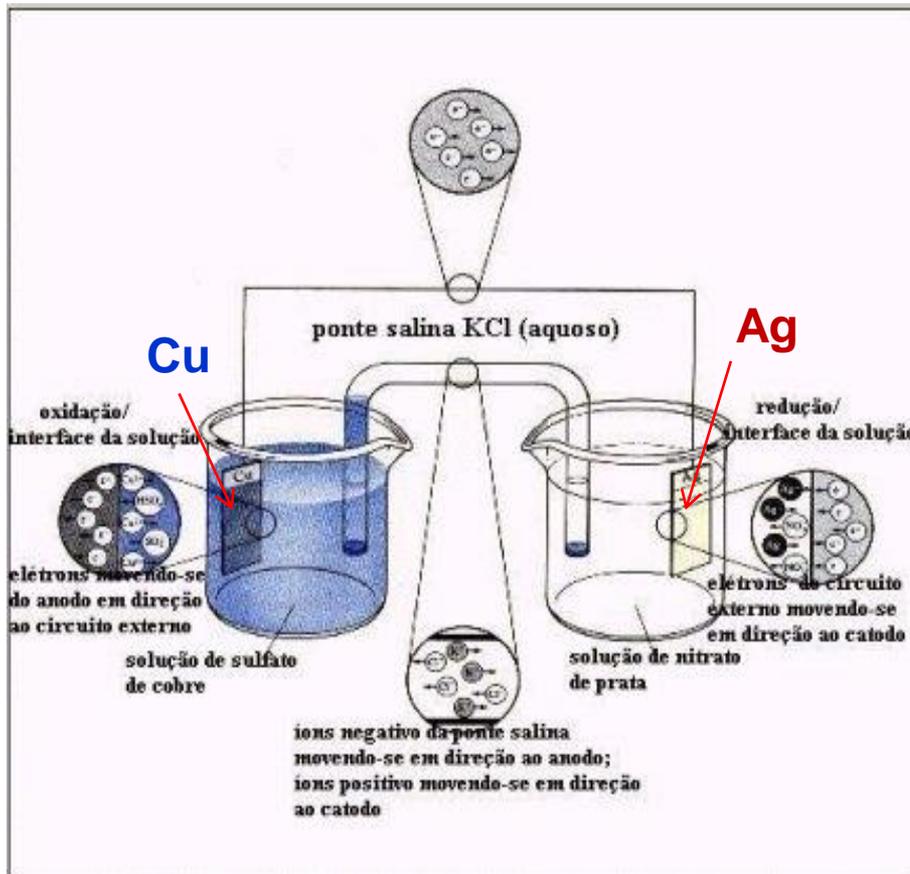
no Catodo (Cu) ocorre a redução



Outro exemplo:



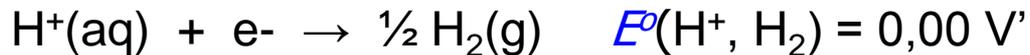
Neste caso, o cobre se **oxida** e a prata se **reduz**



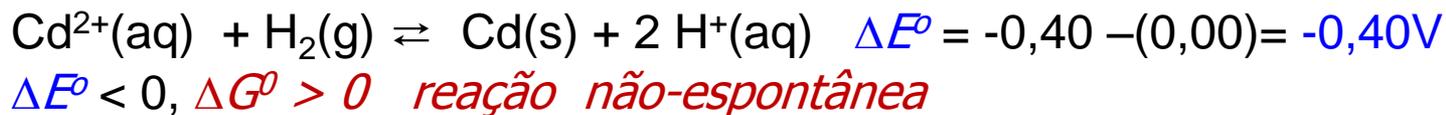
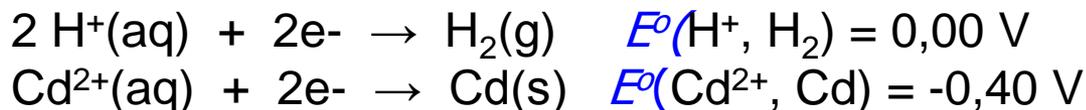
Neste caso, o **cobre** metálico funciona como **Anodo** e a **prata** metálica como **Catodo**

A **ponte salina** garante a fechamento do circuito elétrico: **cátions K<sup>+</sup>** migram para o recipiente do catodo onde **íons Ag<sup>+</sup>** estão sendo depositados (retirados da solução).

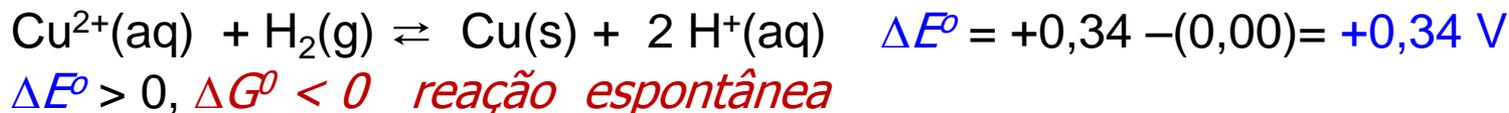
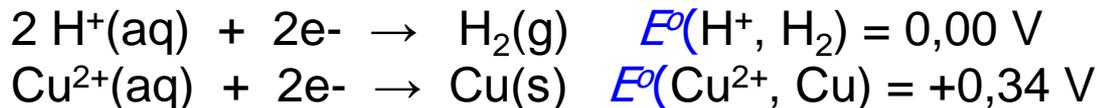
Pode-se utilizar o **hidrogênio** como agente redutor?



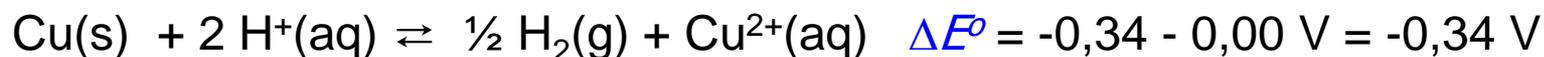
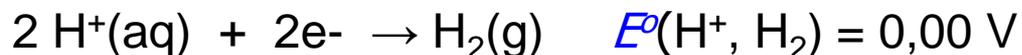
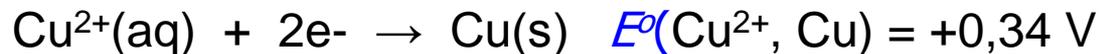
**É possível reduzir íons cádmio com hidrogênio?** Use a Tabela de potenciais de redução para calcular a *fem* da pilha correspondente.



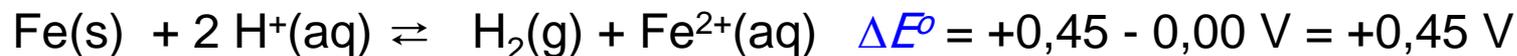
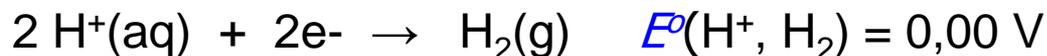
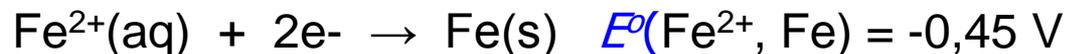
**É possível reduzir íons cobre com hidrogênio?**



Cobre metálico se dissolve em ácido clorídrico diluído? Em outras palavras, íons  $H^+$  oxidam o cobre?



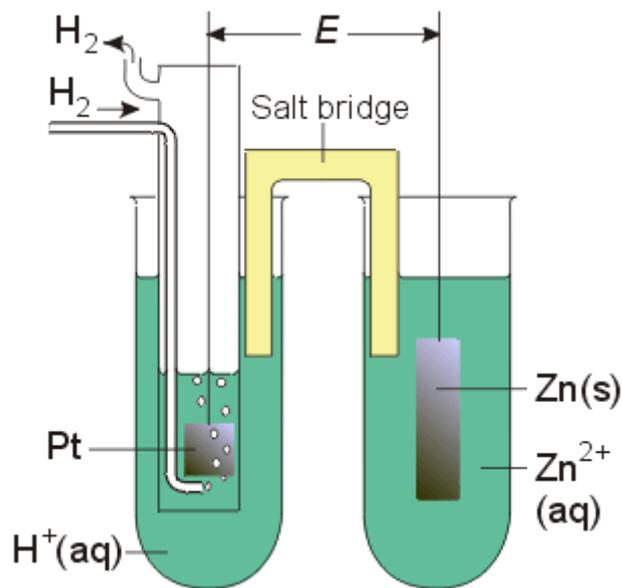
Ferro metálico se dissolve em ácido clorídrico diluído? Ou o hidrogênio gasoso reduz íons de ferro(II)?



**Resposta:** cobre não se dissolve, enquanto ferro se dissolve em ácido diluído.

Por esta razão para dissolver cobre usa-se  $HNO_3$  conc.

## Como construir uma pilha?



a partir de **energia química**  
gera-se **energia elétrica**

Pares redox envolvidos:



Reação global:



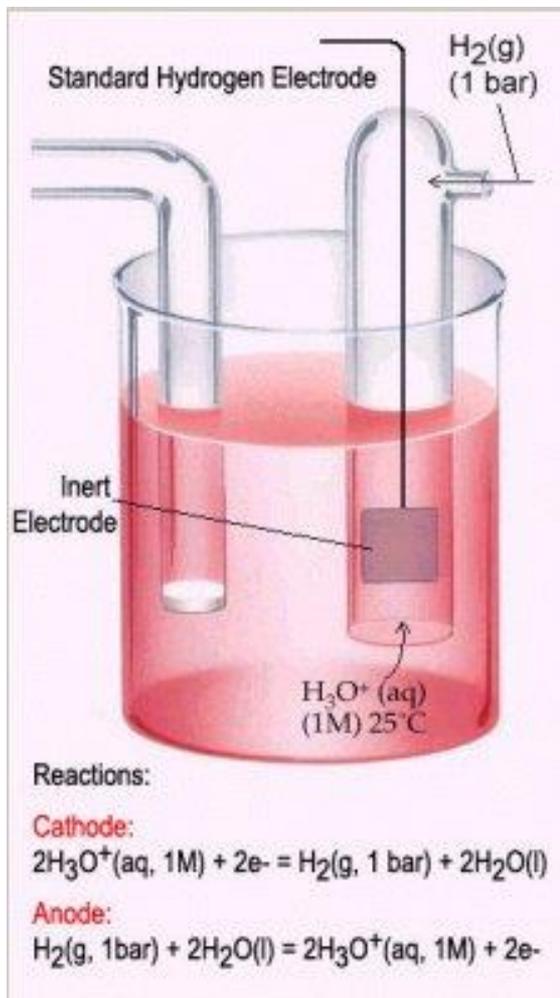
**Força eletromotriz**

Qual a *fem* desta pilha?

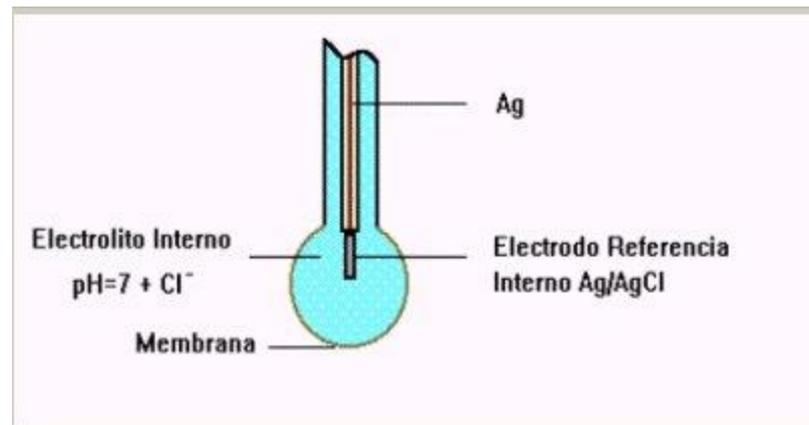
$$fem = \Delta E^\circ = 0,00 - (-0,76) = +0,76 \text{ V}$$

Processo espontâneo

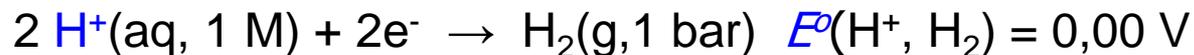
# Eletrodo padrão de hidrogênio



# Eletrodo de vidro



Compara a concentração de íons  $\text{H}^+$ , de cada lado da membrana, medindo então o **pH da solução** onde está mergulhado



## Baterias:

**Primárias** – as reações redox não podem ser revertidas

**Secundárias ou de armazenamento** – as reações podem ser revertidas, sendo a bateria recarregada;

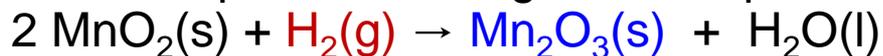


**Dry cell battery:** inventada por Georges Leclanché em 1866, é usada em lanternas, brinquedos, controles remotos de TV, etc.

**Anodo, oxidação:**  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

**Catodo, redução:**  $2 \text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

Como os produtos são gasosos e poderiam causar a explosão da bateria:



Comp. de coordenação

**Reação global:**



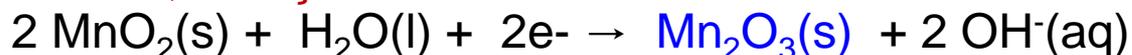
Numa pilha do tipo alcalino:



Anodo, oxidação:



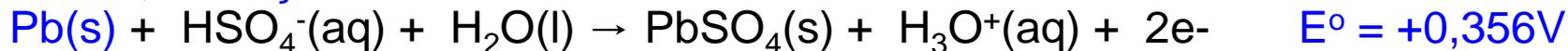
Catodo, redução:



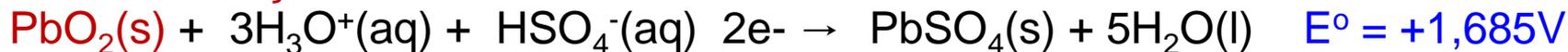
Não se formam produtos gasosos e não há declínio no potencial (fem).

Numa bateria automotiva (recarregável)

Anodo, oxidação:



Catodo, redução:



Reação global:

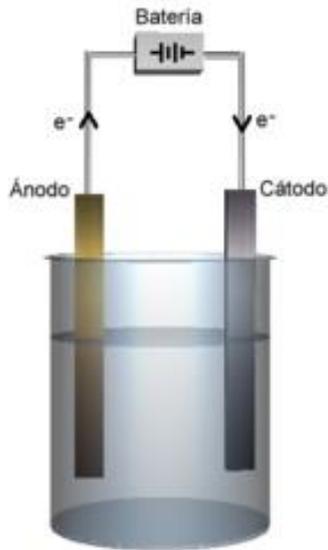
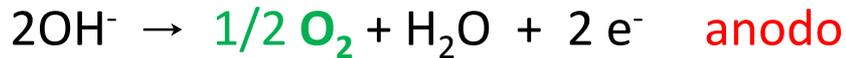
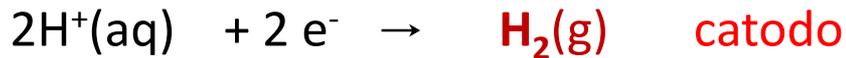


## Aplicações: **Eletrólise**

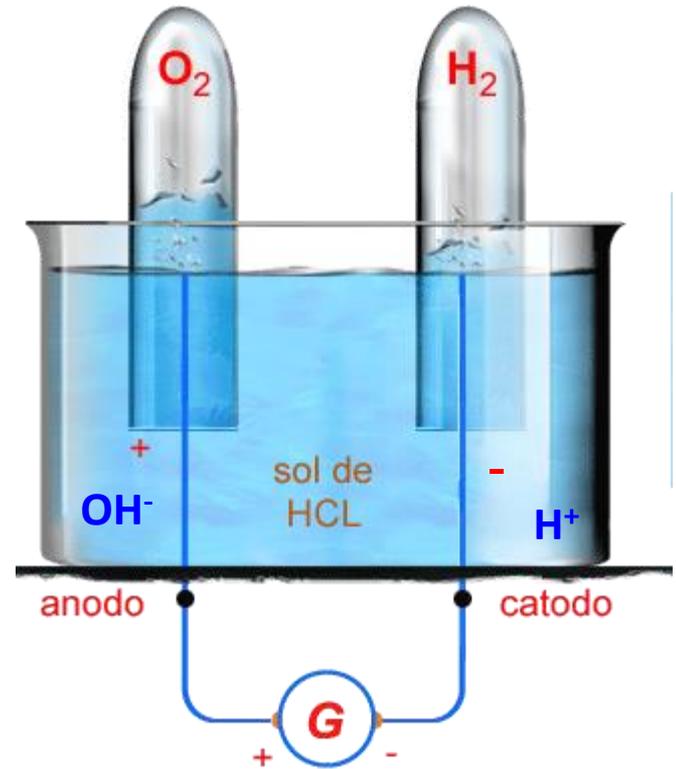
a partir de **energia elétrica**, gera-se **energia química**



Semi-reações:



Célula eletrolítica



Neste caso, também a **redução** ocorre no **Catodo** e a **oxidação** no **Anodo**

# Equação de Nerst

**Reações de óxido-redução**, na realidade, muito raramente ocorrem sob condições-padrão. Mesmo que a reação se inicie com os reagentes à concentração 1M, esta concentração diminui à medida que a reação prossegue. Além disso, produtos vão sendo formados e sua concentração aumenta **até se alcançar o equilíbrio**.

Para calcular o potencial de uma célula eletroquímica em condições diferentes do padrão, utiliza-se a chamada **Equação de Nerst**:

$$E = E^{\circ} - (RT / nF) \ln Q$$

sendo **Q** o quociente de reação, **F** a constante de Faraday (96,48 kJ/V.mol) e **R** a constante dos gases (8,314 J/K.mol).

Quando  $T = 298\text{K}$  ou  $25^{\circ}\text{C}$ ,

$$E \text{ (em Volts)} = E^{\circ} - (0,0257 / n) \ln Q = E^{\circ} - (0,0592 / n) \log Q$$

Para a reação :



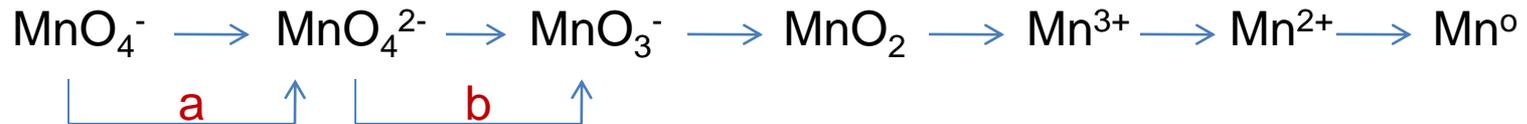
$$Q = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

Uma vez atingido o equilíbrio,  
 $Q = K$

A pilha para de funcionar

# Diagramas de Latimer

Em um **diagrama de Latimer** para um dado elemento, o valor numérico do potencial padrão (em Volts) é escrito sobre a linha horizontal que conecta duas espécies em diferentes estados de oxidação. A **forma mais oxidada** fica à esquerda e as espécies à direita estão em estados de oxidação sucessivamente mais baixos.



Para obter o potencial padrão de reação entre **espécies não-adjacentes**, usa-se a energia livre de Gibbs:

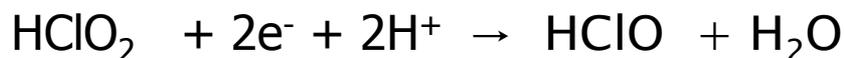
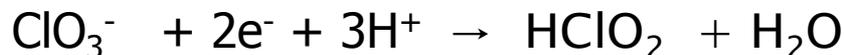
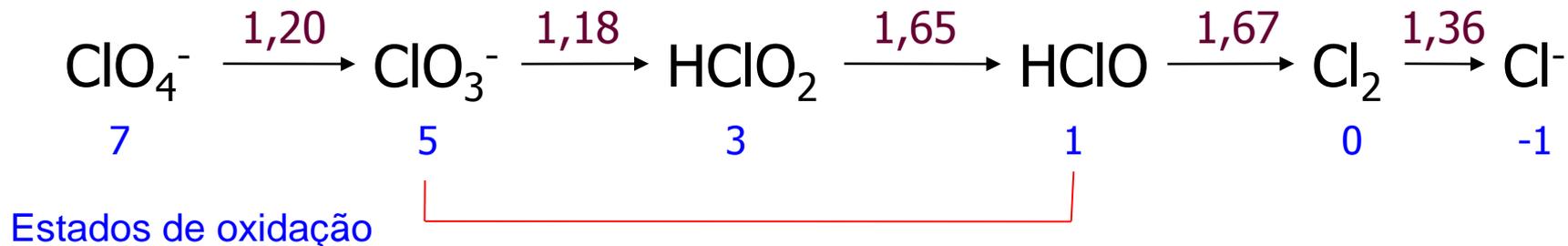
$$\Delta_r G^\circ(a+b) = \Delta_r G^\circ(a) + \Delta_r G^\circ(b) = -n F E^\circ(a+b)$$

$$-n F E^\circ(a+b) = -n F E^\circ(a) - n F E^\circ(b)$$

$$E^\circ(a+b) = \{n(a) E^\circ(a) + n(b) E^\circ(b)\} / n(a) + n(b)$$

## Como determinar o valor do potencial de redução para espécies não-adjacentes, usando o Diagrama de Latimer?

Qual o valor de  $E^\circ$  para a **redução** de clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) para HClO em solução ácida aquosa?



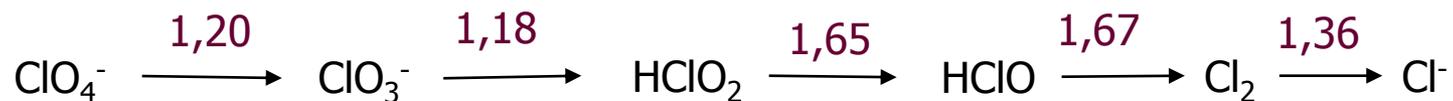
$$E^\circ(a+b) = \{n(a) E^\circ(a) + n(b) E^\circ(b)\} / n(a) + n(b)$$

$$E^\circ = \{(2 \times 1,18) + 2 \times 1,65\} / 4 = 1,41 \text{ V}$$

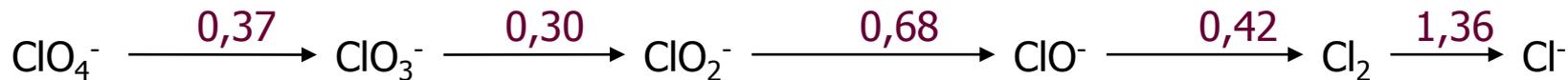
e não  $(1,18+1,65)= 2,83 \text{ V}$

Equacionar as reações em cada transformação no **diagrama de Latimer** abaixo:

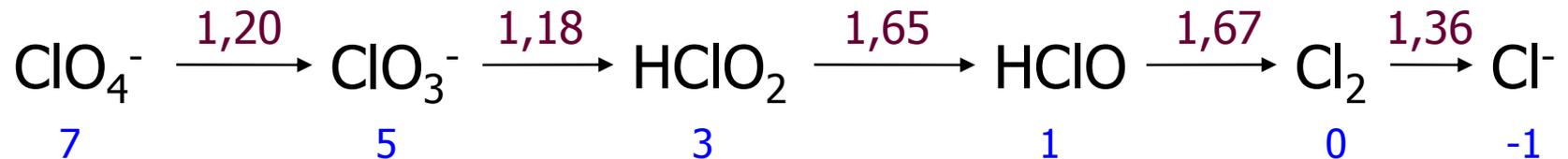
### Meio ácido



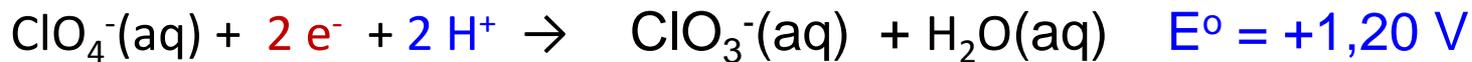
### Meio básico



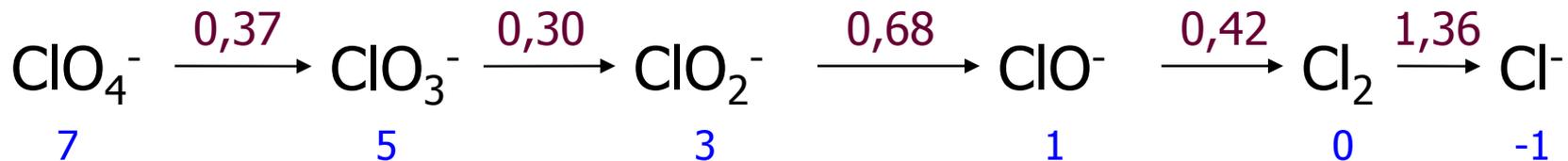
## Diagrama de Latimer para o cloro em **solução ácida**:



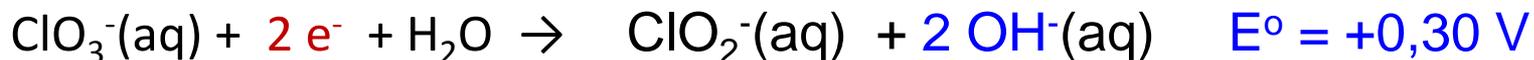
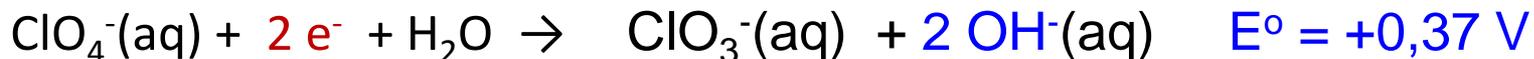
Estados de oxidação



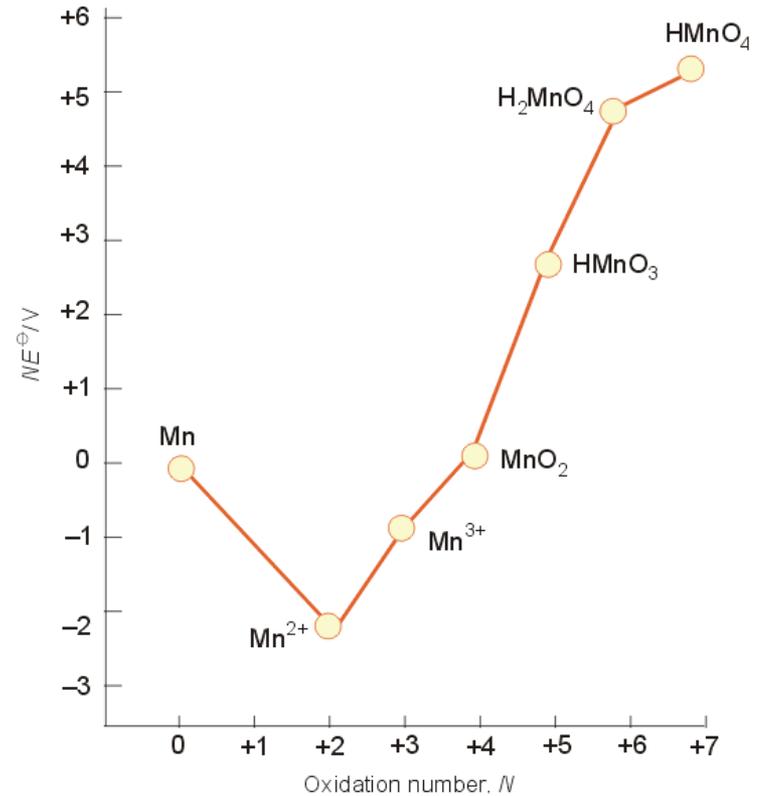
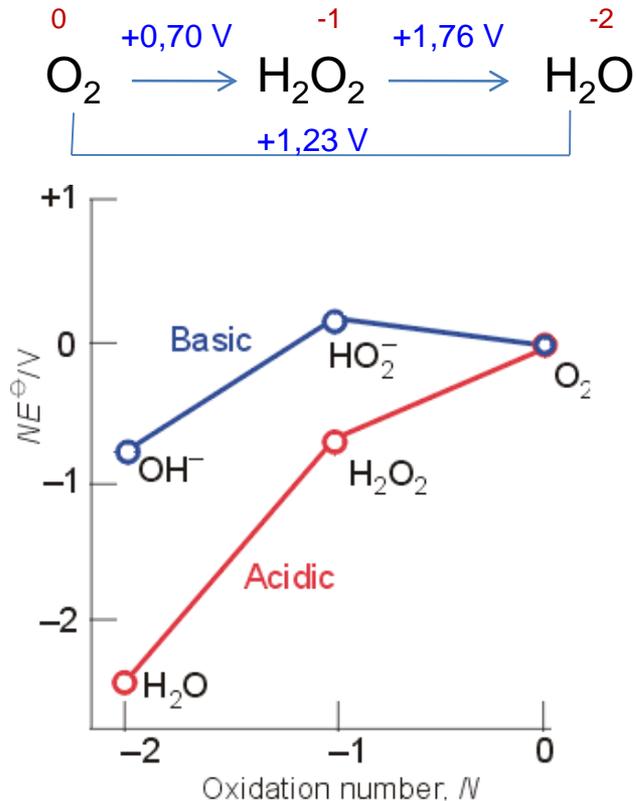
## Diagrama de Latimer para o cloro em solução básica:



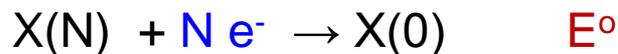
Estados de oxidação



# Diagramas de Frost

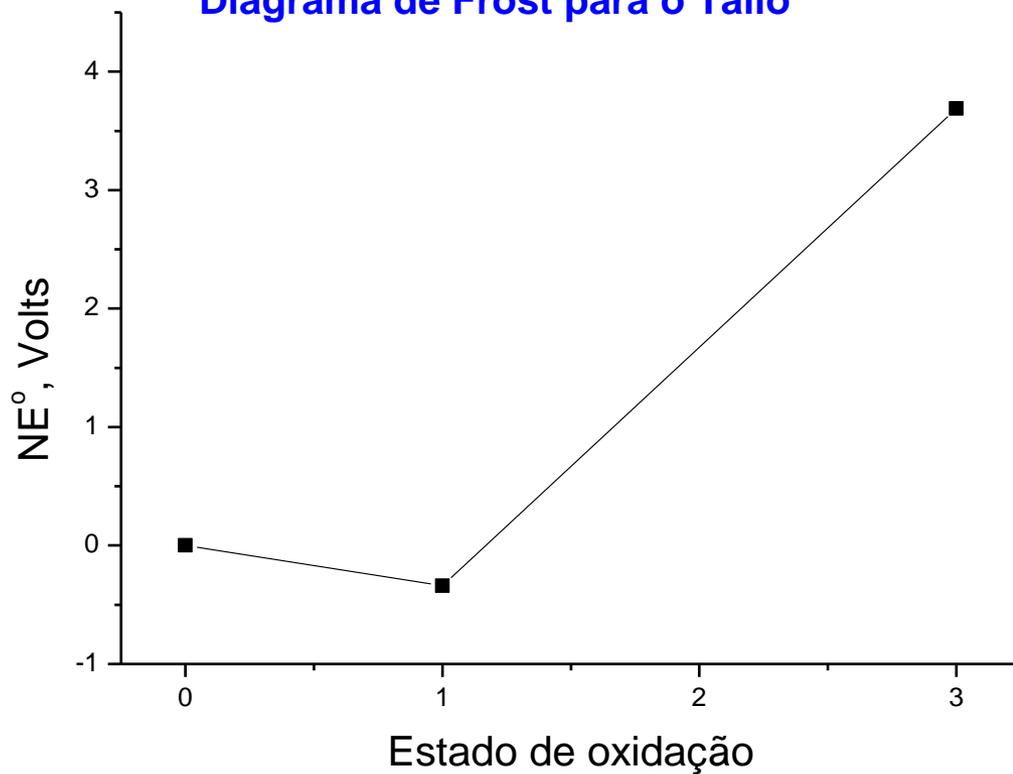


O diagrama de Frost para um elemento X, consiste num gráfico de  $NE^\ominus$  para o par  $X_{\text{ox}}/X_{\text{red}}$  em função do número de oxidação ( $N$ ) de X. O estado de oxidação mais estável para o elemento encontra-se mais baixo no diagrama.





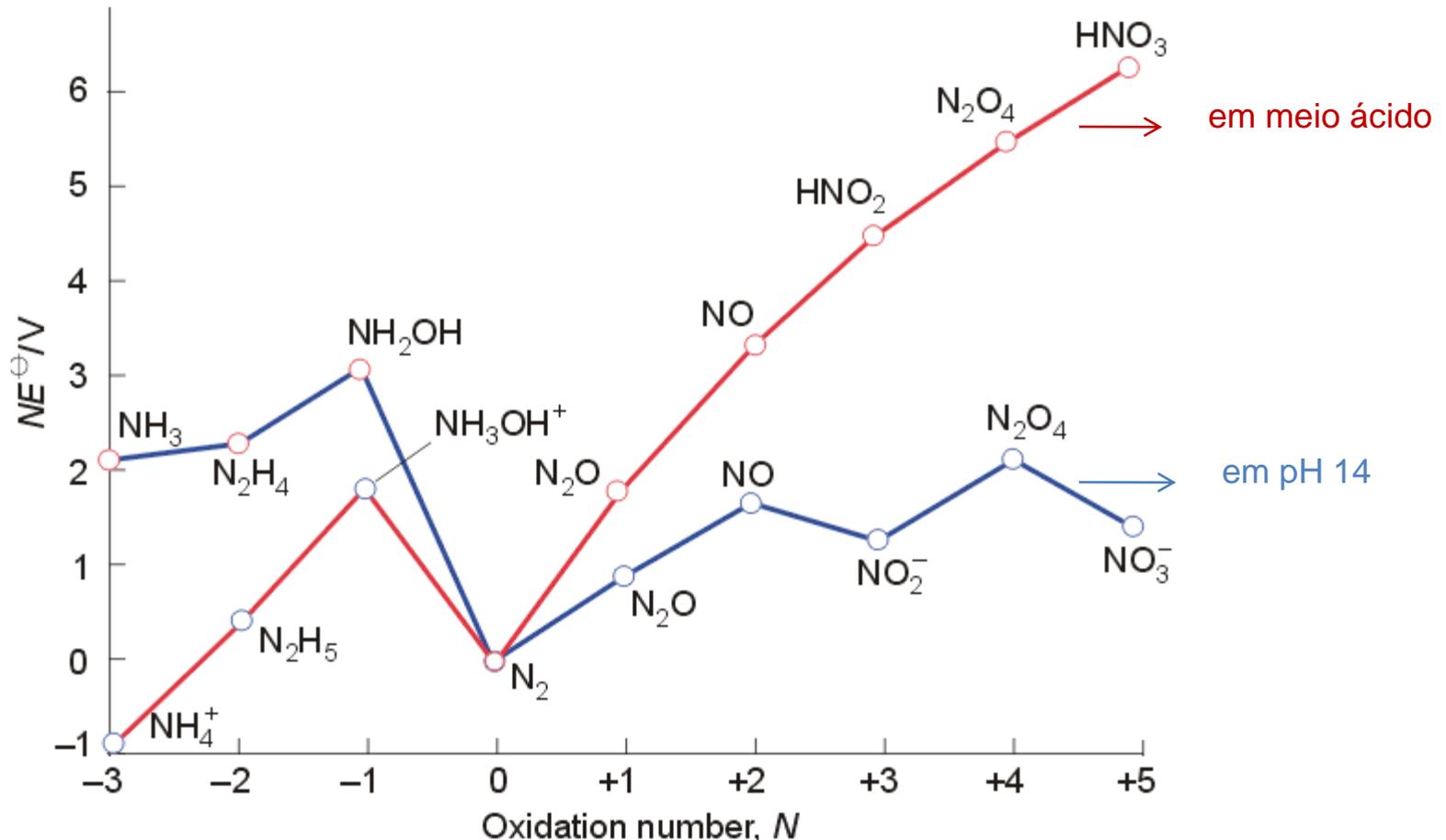
## Diagrama de Frost para o Tálcio



Qual é a espécie mais estável do tálcio?

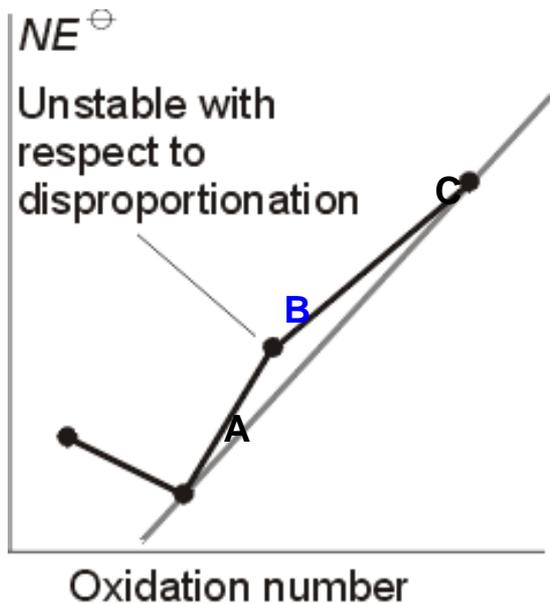
Resposta:  $Tl^{+}$

## Diagrama de Frost para o Nitrogênio

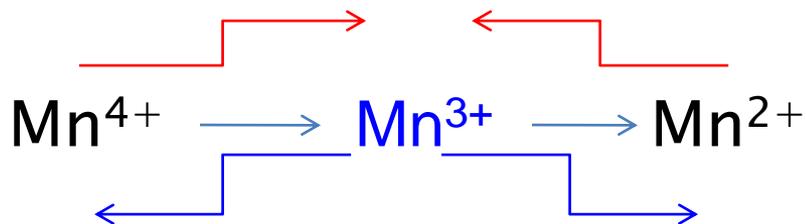


Elementos com vários estados de oxidação tendem a apresentar diagramas de Frost mais complexos.

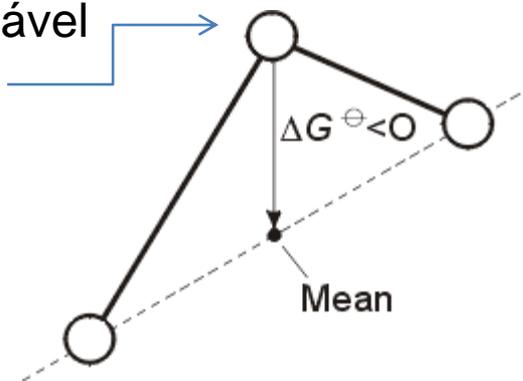
# Desproporcionamento



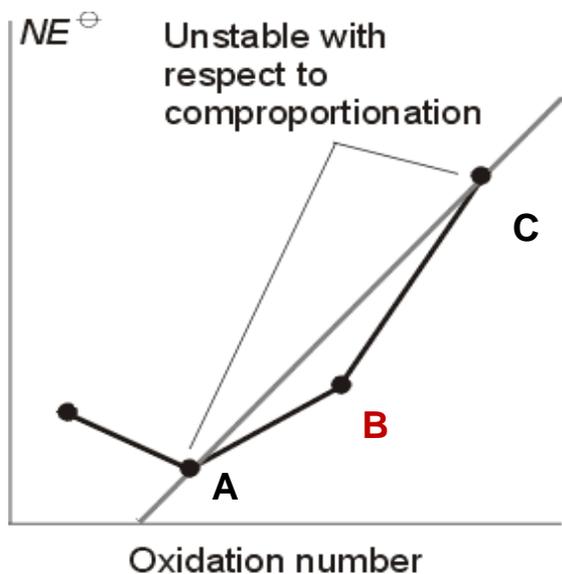
Uma espécie (**B**) tende a sofrer **desproporcionamento** quando seu potencial de redução for maior que seu potencial de oxidação (em espécies adjacentes) no diagrama.



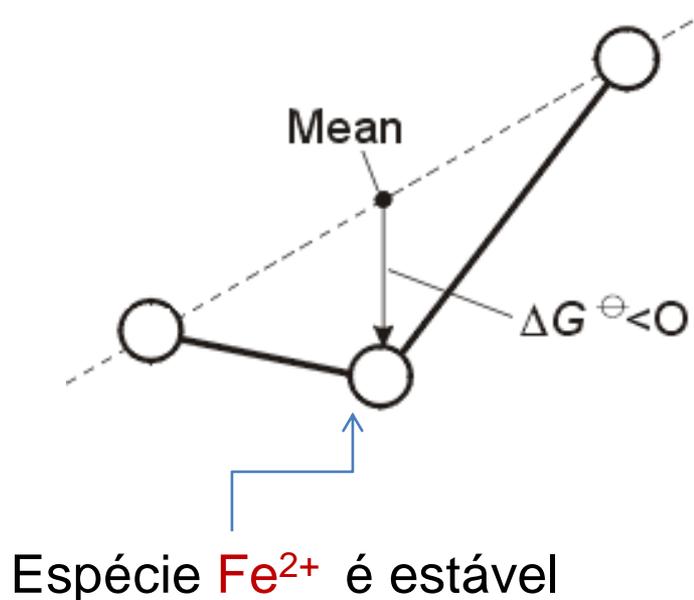
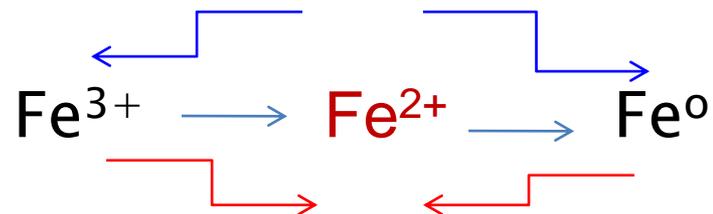
Espécie  $Mn^{3+}$  é instável



# Comproporcionamento



O **comproporcionamento** é espontâneo quando a espécie intermediária (**B**) encontra-se, no diagrama, abaixo da linha reta que une as duas espécies reagentes.



## Exercícios:

Metavanadato de amônio dissocia-se, em solução aquosa ácida, em íons amônio e íons dióxido de vanádio(V), de coloração amarela, segundo a equação abaixo:



A reação desses íons  $\text{VO}_2^+$  com zinco metálico, em meio ácido, leva à redução a vanádio(IV), na forma de íons  $\text{VO}^{2+}$ , de coloração violeta.



- Balanceie a reação, especificando as respectivas semi-reações;
- A partir dos potenciais-padrão para os pares redox correspondentes (vide Tabela em anexo), calcule a energia livre para essa reação.

Dados da Tabela:

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ (meio ácido)}$$



$$\text{ou } E^\circ = -1.216 \text{ (meio alcalino)}$$



Há várias **espécies de vanádio**, em diferentes estados de oxidação:

**Vanádio:**  $V^0$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $VO_2^+$



Semi-reações



Reação global:  $E^\circ = +1,00 - 0,76 = +0,24 \text{ V}$

## Referências:

1. J.C. Kotz e P. Treichel Jr., [Chemistry and Chemical Reactivity](#), Saunderws Gould, São Paulo, 1999, 4a. ed., cap. 21, p. 946 – Principles of Reactivity: Electron Transfer Reactions.
2. Shriver & Atkins – [Química Inorgânica](#), Bookman, 2008, 3a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), cap. 6, p. 203 – Oxidação e redução.