

Equilíbrios de oxirredução

Química Analítica Avançada

Profa. Márcia Veiga

DQ-FFCLRP-USP

Equilíbrio entre oxidante e redutor



Considerava-se uma reação de oxidação a fixação de oxigênio a um composto, mineral ou oxigênio!

A definição moderna de oxidação não é condicionada a participação do oxigênio



oso ico

Paralelo entre ácido/base e oxidação/redução

“próton” solvatado pode existir em solução, o elétron não existe isolado. Se uma substância cede elétrons e atua como redutora, tem que existir outra que recebe e atue como oxidante.

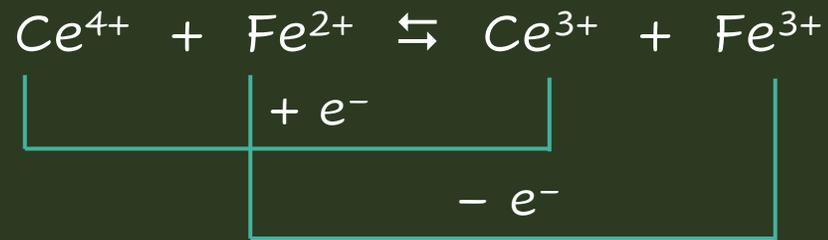


Mecanismo:

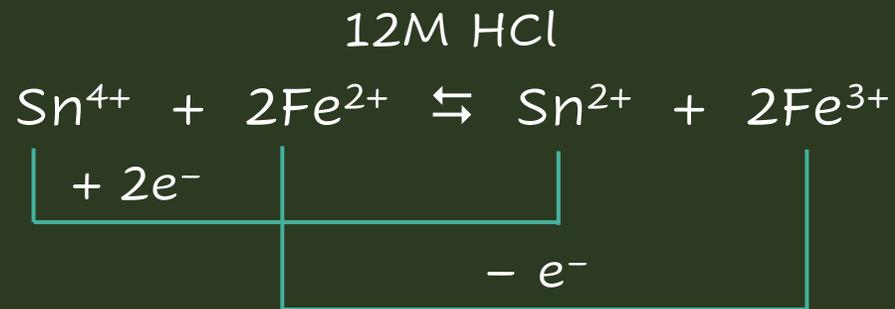
Simple troca

simétrica
assimétrica

Simple troca simétrica



Simple troca assimétrica



Combinado: passo de oxirredução e passo ácido-base

Rx auto-catalítica!

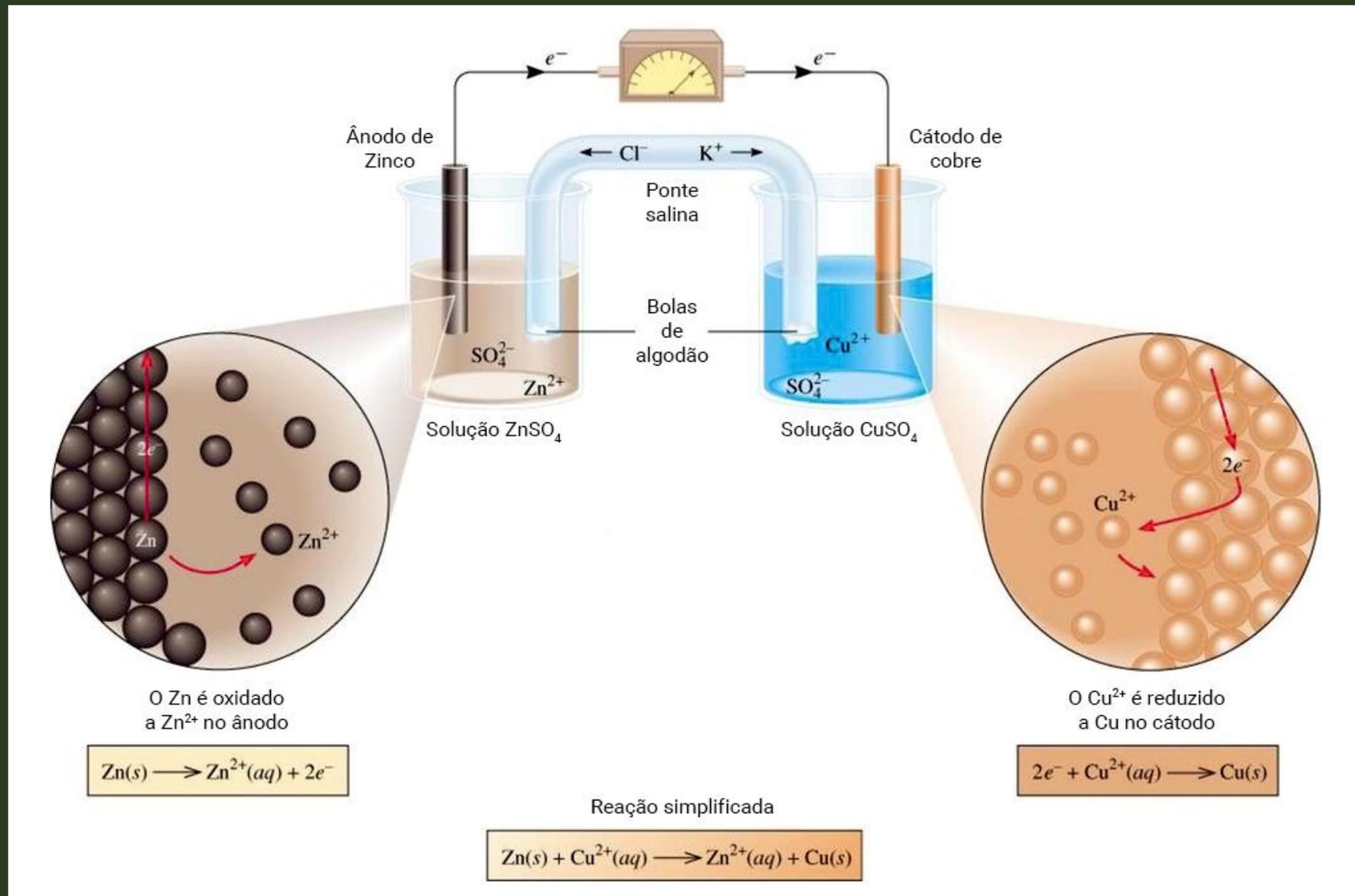


Mn^{2+} é o catalisador



Mn^{7+} é um ácido de Lewis

Célula Galvânica (espontânea)



oxidação



redução

Força eletromotriz (f.e.m.): variação da energia livre da reação da célula.

Para uma célula reversível

$$\Delta G = - nFE_{cel}$$

n = número de elétrons transferidos na reação

F = valor de Faraday (96487 coulombs, a carga de 1 mol de elétrons)

Quando E_{cel} é dado em volts e ΔG em kcal:

$$\Delta G = - 23060nE$$

Quando ΔG é +, a reação não é espontânea

$$E_{cel} = E_{cátodo} - E_{ânodo}$$

Nas células com junção líquida:

$$E_{cel} = E_{cátodo} - E_{ânodo} + E_{junção}$$

Equação de Nernst

A equação de Nernst estabelece uma relação quantitativa entre a f.e.m. de uma célula e as atividades das espécies envolvidas.



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

↓
Variação da energia livre padrão

Se a reação considerada estiver associada a uma célula cuja f.e.m. for E_{cel}

Em que $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

Quando o sistema estiver em equilíbrio, temos que $\Delta G = 0$ e $E_{cel} = 0$

$$E_{cel}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Constante de equilíbrio da reação

Aplicação da equação de Nernst

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

Permutando o ln por log ($\ln x = 2,303 \log x$)

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log K$$

Se R (8,314 J/mol °) e F (96487 coulombs)
a 25°C (T = 298,2 K) são substituídos:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log K$$

Influência dos sistemas de óxido-redução de água

A água pode atuar como oxidante:



E como redutor:



Exemplo: A água reduz o potencial do cobalto Co^{3+}



$$\log K = \frac{(0,611) \times 4}{0,0592} = 41,3$$

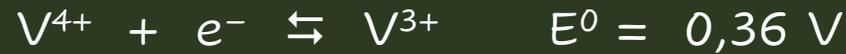
$$K = 2,0 \times 10^{41}$$

$$\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = 1,84 - 1,229 = 0,611 \text{ V}$$

Sais de Co^{3+} oxidam em água

Polioxidantes. Anfóteros. Dismutação.

Íons polivalentes: geram vários sistemas de oxirredução. São polioxidantes.



Anfótero: pode ser oxidante ou redutor; depende da outra espécie.

Menor que 0,36 V = vanádio atua como redutor.

Maior que 0,36 V = atua como oxidante.



$$\log K = \frac{0,36 + 0,25}{0,0592} = 10,3$$



Oxidante



Redutor

$$K = 2,0 \times 10^{10}$$

Sentido da reação: esquerda → direita

Se lida da direita para a esquerda:



$$\log K = \frac{0,15 - 0,52}{0,0592} = -6,25$$



A oxidação de Cu por Cu^{2+} não acontece, e sim a dismutação de Cu^+ :



Sempre que o potencial do sistema anfótero/forma reduzida for maior que o da forma oxidada/anfótero, a dismutação acontece.