UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

QUÍMICA ANALÍTICA II – QFL1212

Revisão das reações redox

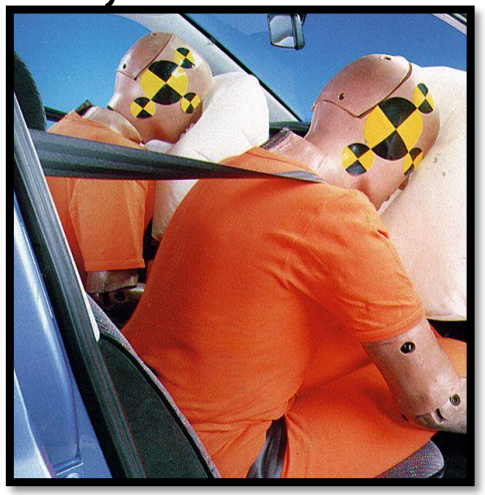
Professor: Juliano Carvalho Ramos

10/05/2022

REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

As reações de oxidação-redução, oxirredução ou simplesmente redox, são reações em que elétrons são transferidos de um reagente para outro.

Elas são extremamente versáteis e estão presentes em muitas reações comuns como a combustão, corrosão, fotossíntese, metabolismos dos alimentos, extração de metais em minérios, dentre muitos outros processos biológicos, geológicos e tecnológicos.

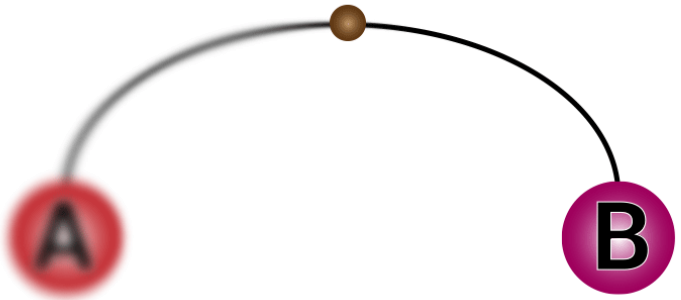


ESPÉCIE OXIDADA E REDUZIDA

Quando um átomo, íon ou molécula se torna **mais carregado positivamente** (isto é, quando perde elétrons), dizemos que foi **oxidado.** A perda de elétrons por essa substância é chamada de **oxidação**.

A perde elétrons.
Ele é oxidado.

Quando um átomo, íon ou molécula se torna **mais carregado negativamente** (isto é, quando ganha elétrons), dizemos que foi **reduzido**. O ganho de elétrons por essa substância é chamada de **redução**.



B ganha elétrons.
Ele é reduzido.

NÚMERO DE OXIDAÇÃO (N_{OX})

Antes de identificarmos uma reação de oxirredução, precisamos ter um sistema de contagem, isto é, uma maneira de manter controle dos elétrons ganhos pela substância reduzida e dos elétrons perdidos pela substância oxidada. O conceito de número de oxidação (também chamada de estado de oxidação) foi concebido com essa finalidade.

REGRA	Nox	Exemplo
Substância Simples	Zero	O_2, S_8
Família 1A / Ag	+ 1	Na^{+1}, Li^{+1}
Família 2A / Zn	+2	Ca^{+2}, Zn^{+2}
Al	+3	Al^{+3}
Hidrogênio (H)	+1	H^{+1}
Oxigênio (O)	(Geralmente) – 2	O^{-2}
Família 5A (compostos sem O)	– 3	N^{-3}, P^{-3}
Família 6A (compostos sem O)	– 2	S^{-2}, Se^{-2}
Família 7A (compostos sem O)	– 1	Cl^{-1}, Br^{-1}
∑ Nox do composto molecular ou iônico	Zero	$CaO \rightarrow Ca^{+2}O^{-2}$ ∑cargas = zero +2 – 2 = zero
∑ Nox do íon composto	Carga do íon	$(SO_4)^{-2} \rightarrow (S^{+x}O_4^{-2})^{-2}$ ∑cargas = – 2 +x – 8 = – 2 X = +6

A oxidação corresponde ao aumento do número de oxidação

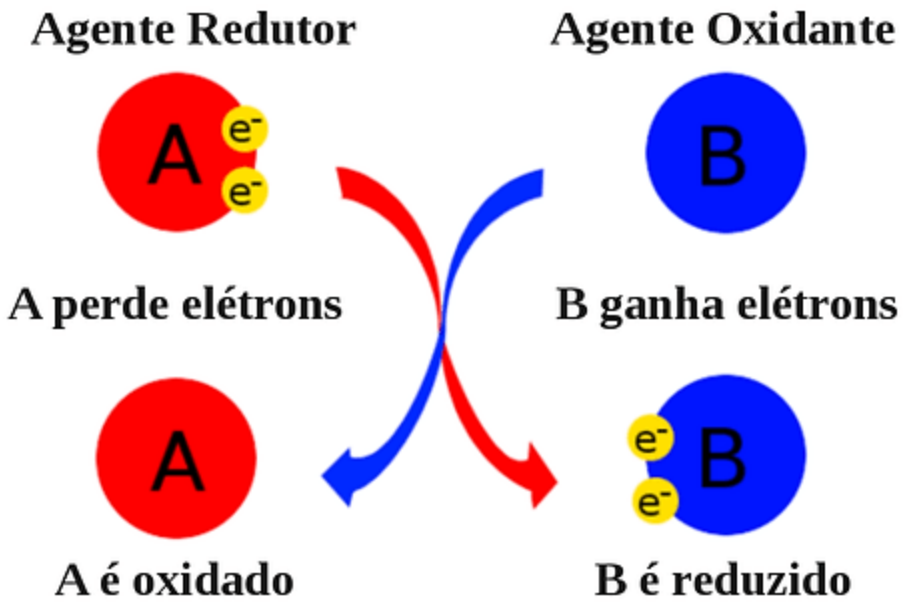
A redução corresponde à diminuição do número de oxidação

Uma reação redox, portanto, é qualquer reação na qual os números de oxidação se alteram.

AGENTE REDUTOR E AGENTE OXIDANTE

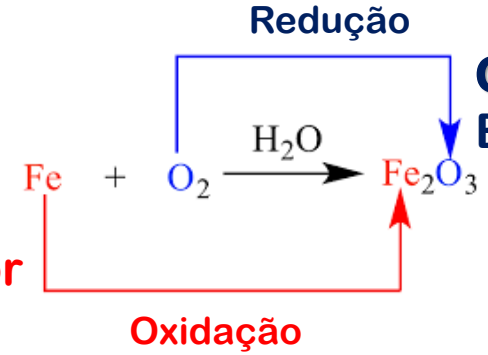
A espécie química que provoca oxidação em uma reação redox é chamada de agente oxidante (aceita elétrons da outra substância).

A espécie química que promove a redução em uma reação redox é chamada de agente redutor (perde elétrons para a outra substância).



Considere por exemplo a oxidação do ferro pelo oxigênio (ferrugem):

Fe é oxidado
Ele é o agente redutor



O_2 é reduzido.
Ele é o agente oxidante.

SEMIRREAÇÕES

Embora a oxidação e a redução devam ocorrer simultaneamente, muitas vezes é conveniente considera-las como processos separados.

Uma semirreação ou meia-reação é a reação de oxidação ou de redução considerada separadamente.

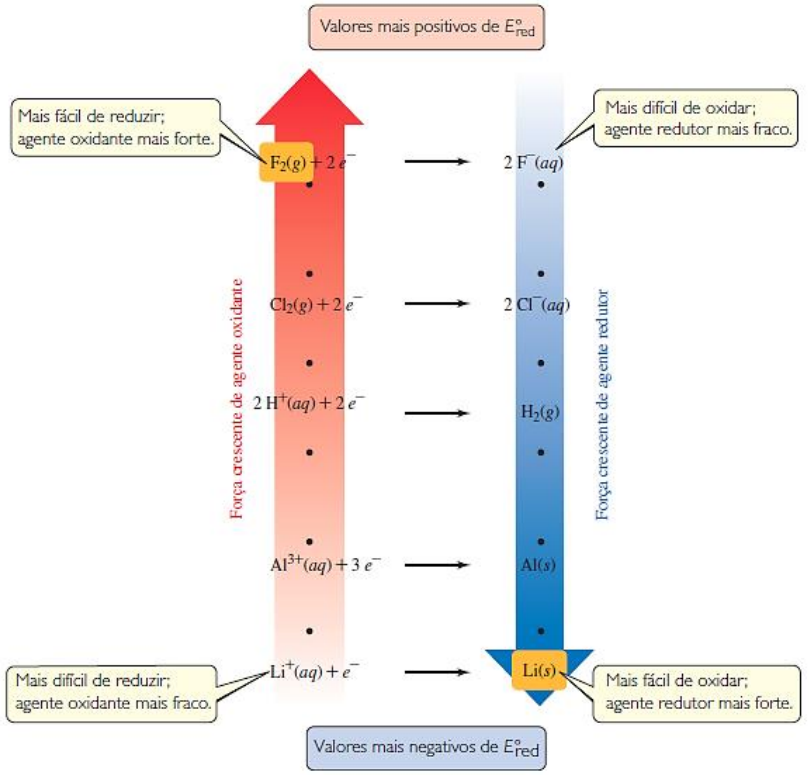


Figura 20.11 Forças relativas de agentes oxidantes e redutores.

Tabela 20.1 Potenciais padrão de redução em água a 25 °C.

$E°_{red}$ (V)	Semirreação de redução
+2,87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1,06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0 [definido]	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
−0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
−0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
−0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
−0,83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
−1,66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
−2,71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
−3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Quando combinamos as meias-reações de oxidação e redução, e igualamos a quantidade de elétrons nos reagentes e produtos (de modo que eles se anulem), iremos obter a reação global.

BALANCEAMENTO DE REAÇÕES REDOX

Algumas reações redox já se encontram balanceadas, não necessitando serem adicionadas coeficientes estequiométricos. Outras são simples e podem ser balanceadas pelo método de tentativa (ou inspeção), mas para muitas delas, o balanceamento não é trivial, necessitando assim serem empregados métodos de balanceamento ou ajuste dos coeficientes estequiométricos.

O princípio subjacente a estes métodos é que o número de elétrons perdidos na oxidação seja, necessariamente, igual ao número de elétrons ganhos na redução.

Método das semirreações

BALANCEAMENTO - MÉTODO DAS SEMIRREAÇÕES

$$H_2O_2 + I^- \leftrightharpoons H_2O + I_2$$ Meio ácido

Regras	Exemplo	
Etapa 1: Separar as duas semirreações (a de oxidação e a de redução);	$I^- \leftrightharpoons I_2$ $H_2O_2 \leftrightharpoons H_2O$	"Semirreação de oxidação" "Semirreação de redução"
Etapa 2: Balancear cada uma das semirreações separadamente nesta sequência:		
2a: Balancear todos os átomos, exceto H e O, por tentativa;	$2\ I^- \leftrightharpoons I_2$ $H_2O_2 \leftrightharpoons H_2O$	Balancear o I^- Não há átomos diferentes de H e O
2b: Balancear todos os átomos de O adicionando H_2O no lado apropriado;	$2\ I^- \leftrightharpoons I_2$ $H_2O_2 \leftrightharpoons H_2O + H_2O$	Não há átomos de O Adicionar H_2O nos produtos
2c: Balancear os átomos de H como segue. i) Se a solução for ácida, adicionar H^+ no lado deficiente	$2\ I^- \leftrightharpoons I_2$ $2\ H^+ + H_2O_2 \leftrightharpoons H_2O + H_2O$	Não há átomos de H Adicionar 2 H^+ nos reagentes

BALANCEAMENTO - MÉTODO DAS SEMIRREAÇÕES

$$H_2O_2 + I^- \leftrightharpoons H_2O + I_2$$ Meio ácido

Regras	Exemplo	
2c: Balancear os átomos de H como segue. ii) Se a solução for básica, adicionar H_2O no lado deficiente de H e mais OH^- no lado oposto	$2\ I^- \leftrightharpoons I_2$	Não aplicável
	$2\ H^+ + H_2O_2 \leftrightharpoons 2H_2O$	Não aplicável
2d: Adicionar elétrons no lado deficiente em carga negativa para balancear a carga elétrica	$2\ I^- \leftrightharpoons I_2 + 2\ e^-$	Adicionar 2 e^- nos produtos
	$2\ H^+ + H_2O_2 + 2\ e^- \leftrightharpoons 2\ H_2O$	Adicionar 2 e^- nos reagentes
Etapa 3: Multiplicar cada semirreação balanceada, objetivando balancear o número de elétrons	$2\ I^- \leftrightharpoons I_2 + 2\ e^-$	Elétrons já balanceados
	$2\ H^+ + H_2O_2 + 2\ e^- \leftrightharpoons 2\ H_2O$	Elétrons já balanceados
Etapa 4: Somar as duas semirreações e cancelar qualquer espécie em comum que aparece nos reagentes e produtos. Eliminar também os elétrons.	$2\ H^+ + H_2O_2 + 2\ e^- + 2\ I^- \leftrightharpoons 2\ H_2O + I_2 + 2\ e^-$	Somando
	$2\ H^+ + H_2O_2 + \cancel{2\ e^-} + 2\ I^- \leftrightharpoons 2\ H_2O + I_2 + \cancel{2\ e^-}$	Termos comuns
	$2\ H^+ + H_2O_2 + 2\ I^- \leftrightharpoons 2\ H_2O + I_2$	Reação global balanceada

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

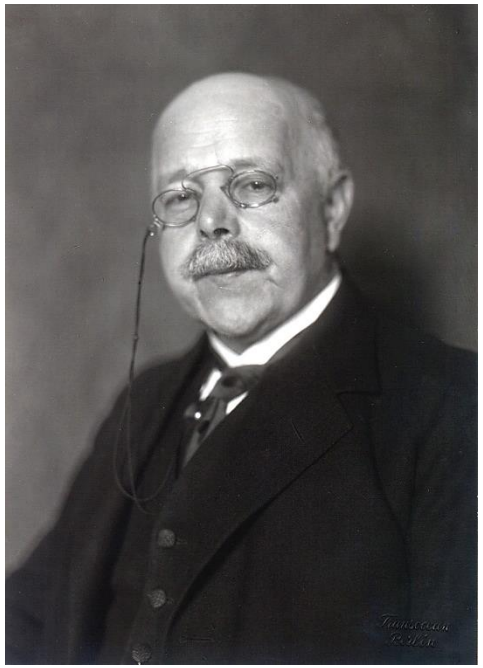
QUÍMICA ANALÍTICA II – QFL1212

Equação de NERNST

Professor: Juliano Carvalho Ramos

10/05/2022

EQUAÇÃO DE NERNST



A equação que relaciona o potencial real de uma semirreação com as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas (reagentes e produtos) é conhecida como equação de Nernst.

$$E = E^0 - \frac{0,05917}{n} \; x \; \log x \; \frac{[Produtos]}{[Reagentes]}$$

A equação de Nernst é uma expressão usada em uma semirreação reversível para estimar os potenciais de redução em condições diferentes do padrão. A equação de Nernst somente deve ser aplicada na semirreação de redução. Quando E = 0, a reação atingiu o equilíbrio.

EQUAÇÕES DE NERNST EM SEMIRREAÇÕES

Semirreação	Equação de Nernst
a) $Zn^{2+} + 2\ e^- \leftrightharpoons Zn\ (s)$	$E = E^0 - \frac{0,05917}{2}\ x\ \log\ x\ \frac{1}{[Zn^{2+}]}$
b) $Fe^{3+} + 1\ e^- \leftrightharpoons Fe^{2+}$	$E = E^0 - \frac{0,05917}{1}\ x\ \log\ x\ \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$
c) $2\ H^+ + 2\ e^- \leftrightharpoons H_2\ (g)$	$E = E^0 - \frac{0,05917}{2}\ x\ \log\ x\ \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$
d) $AgCl\ (s) + e^- \leftrightharpoons Ag\ (s) + Cl^-$	$E = E^0 - \frac{0,05917}{1}\ x\ \log\ x\ \frac{1\ x\ [Cl^-]}{1}$
e) $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \leftrightharpoons 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O\ (l)$	$E = E^0 - \frac{0,05917}{6}\ x\ \log\ x\ \frac{[Cr^{3+}]^2\ x\ 1^7}{[Cr_2O_7^{2-}]\ x\ [H^+]^{14}}$

CÁLCULO DO POTENCIAL DA SEMIRREAÇÃO

Calcular o potencial real de uma solução de permanganato de potássio, onde $[MnO_4^-]$ = 0,100 mol L^{-1}, $[Mn^{2+}]$ = 0,000100 mol L^{-1} e pH = 1,000. Considere o E^0 = 1,51 V.

$$MnO_4^- \leftrightharpoons Mn^{2+}$$

Regras

2b: Balancear todos os átomos de O adicionando H_2O no lado apropriado;

2c: Balancear os átomos de H como segue. i) Se a solução for ácida, adicionar H^+ no lado deficiente

2d: Adicionar elétrons no lado deficiente em carga negativa para balancear a carga elétrica

Aplicação

$$MnO_4^- \leftrightharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$$8\ H^+ + MnO_4^- \leftrightharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$$8\ H^+ + MnO_4^- + 5\ e^- \leftrightharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

CÁLCULO DO POTENCIAL DA SEMIRREAÇÃO

Calcular o potencial real de uma solução de permanganato de potássio, onde $[MnO_4^-]$ = 0,100 mol L^{-1}, $[Mn^{2+}]$ = 0,000100 mol L^{-1} e pH = 1,000. Considere o E^0 = 1,51 V.

$8\ H^+ + MnO_4^- + 5\ e^- \leftrightharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$

$$E = E^0 - \frac{0,05917}{n}\ x\ \log\ x\ \frac{[Produtos]}{[Reagentes]}$$

$$E = E^0 - \frac{0,05917}{5}\ x\ \log\ x\ \frac{[Mn^{2+}]\ x\ 1^4}{[H^+]^8\ x\ [MnO_4^-]} \qquad E = 1,51 - \frac{0,05917}{5}\ x\ \log\ x\ \frac{0,000100}{(0,100)^8\ x\ (0,100)}$$

$$E = 1,51 - 0,011834\ x\ \log\ x\ \frac{0,000100}{0,000000001} \qquad E = 1,51 - 0,011834\ x\ \log\ x\ 100000$$

$$E = 1,51 - 0,011834\ x\ 5 \qquad E = 1,51 - 0,05917 \qquad E = 1,45083$$

Arredondando ...

$$E = 1,45\ V$$