



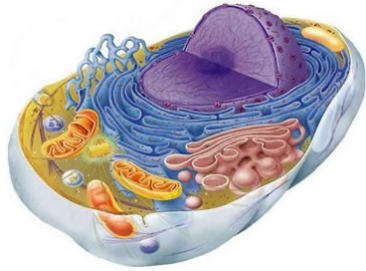
**Instituto de Química – USP**

**QFL 0450**

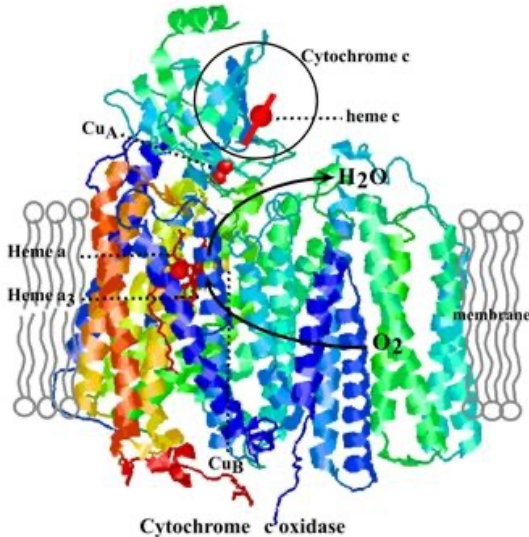
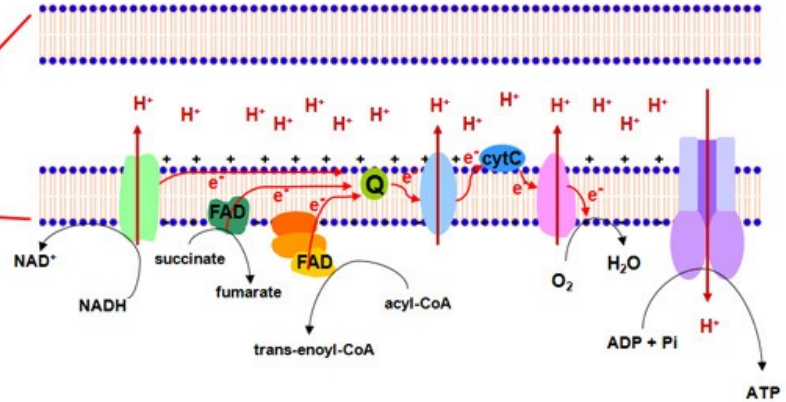
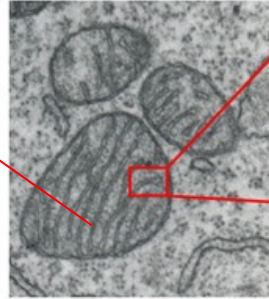
**Química Geral e Orgânica para Biomedicina**

**Reações Redox**

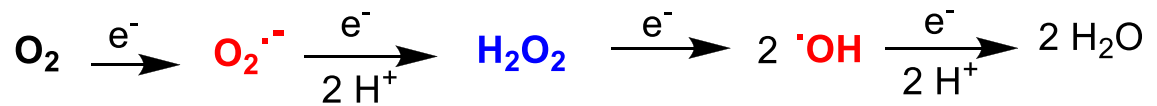
# Redox no meio biológico



mitocôndria



## Redução do oxigênio até água



Grupos prostéticos: Flavinas  
Heme  
Fe-S clusters



# Reações Redox

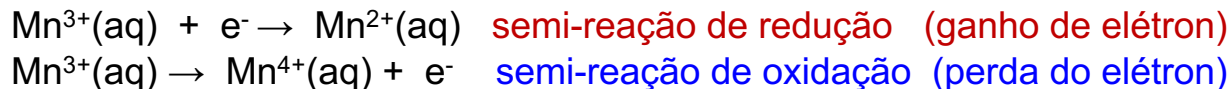
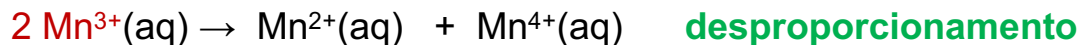
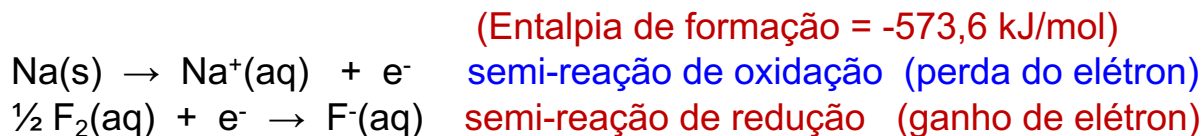
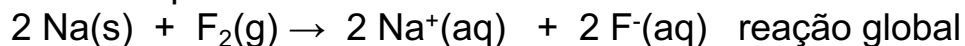
**Processos redox** são processos fundamentais em diferentes áreas: no meio biológico, na metalurgia, na química dos halogênios, em catálise, etc.

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:



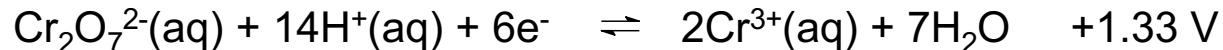
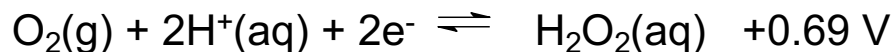
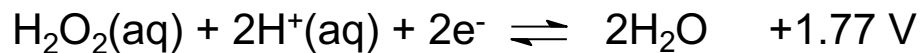


Reações de óxido-redução ou **reações redox** ocorrem em solução.

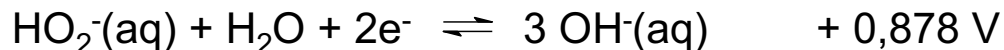
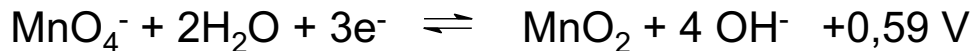
Assim, no estudo dessas reações verificar sempre:

- 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

## Exemplos



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

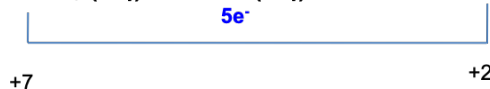
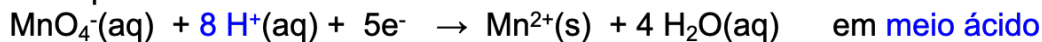


Íons **permanganato** são capazes de oxidar a água a peróxido de hidrogênio, em **meio alcalino**?

# Balanceamento de Reações Redox

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**).

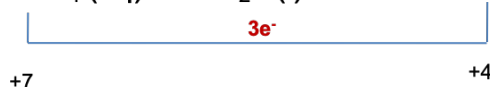
Exemplo:



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

Balanco de carga:  $-6 + 8 = +2$

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



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

Balanco de carga:  $-4 = -4$

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



# Termodinâmica

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

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





# Termodinâmica

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:

$$\Delta_r G^0 = - nF E^0$$



onde

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

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

**E<sup>0</sup>** é o potencial-padrão (ou **potencial padrão de redução**), em Volts

# Tabela de Potenciais padrão de redução, a 298K

	<b>Reduction Half-Reaction</b>	<b>E° (V)</b>	
 <p>Stronger oxidizing agent</p>	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F(aq)$	2.87	 <p>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	
	<b><math>2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)</math></b>	<b>0</b>	
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-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>Weaker oxidizing agent</p>			<p>Stronger reducing agent</p>



Através do uso apropriado desta

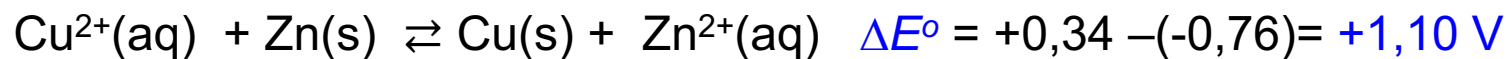
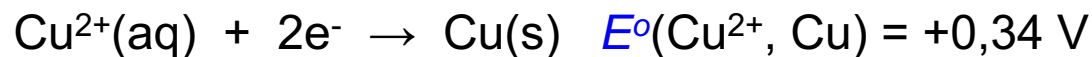
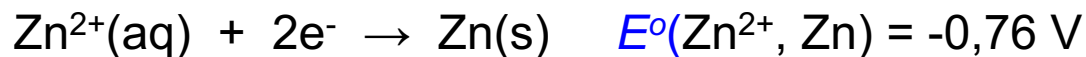
## **Tabela de Potenciais padrão de redução**

é possível combinar-se pares de semi-reações em que ocorrem  
**transferências de elétrons espontâneas.**

**Oxidantes vs. Redutores**

# Determinação de espontaneidade

Combinando-se as seguintes semi-reações:



o cobre se reduz

o zinco se oxida

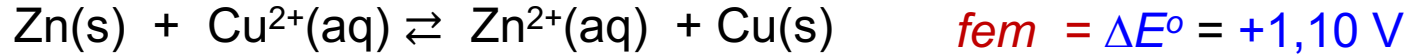
Para cada semi-reação:  $\Delta_r G^{\circ} = -n F E^{\circ}$

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

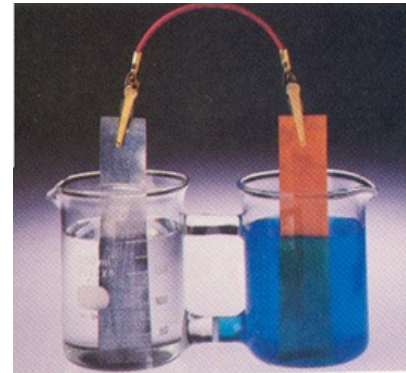
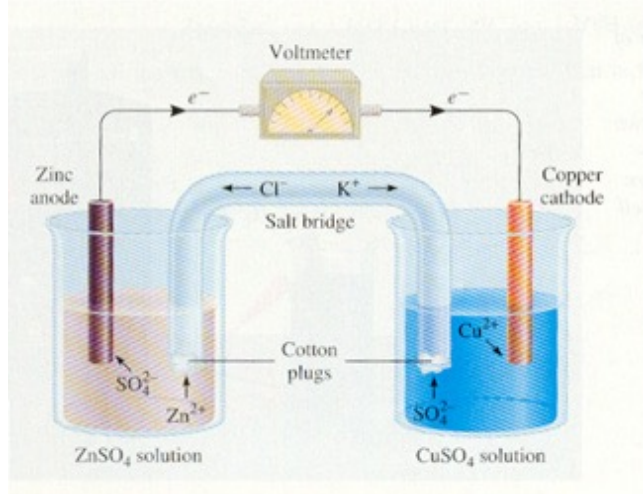
$\Delta E^{\circ} > 0$ ,  $\Delta G^{\circ} < 0$  reação espontânea, termodinamicamente possível

# Pilhas

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



O zinco é **oxidado** e o cobre é **reduzido** no **Anodo** (Zn) ocorre a **oxidação** no **Catodo** (Cu) ocorre a **redução**



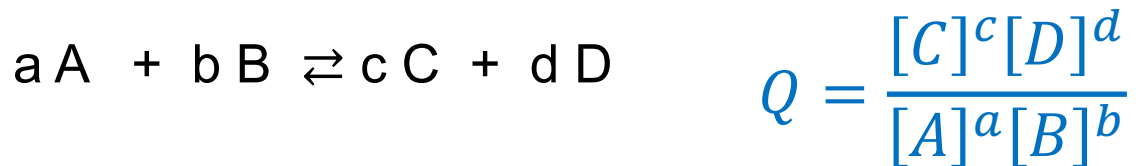


# Pilhas

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

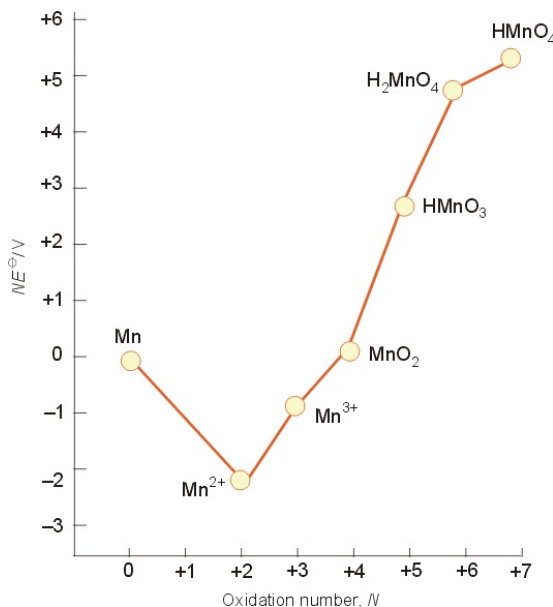
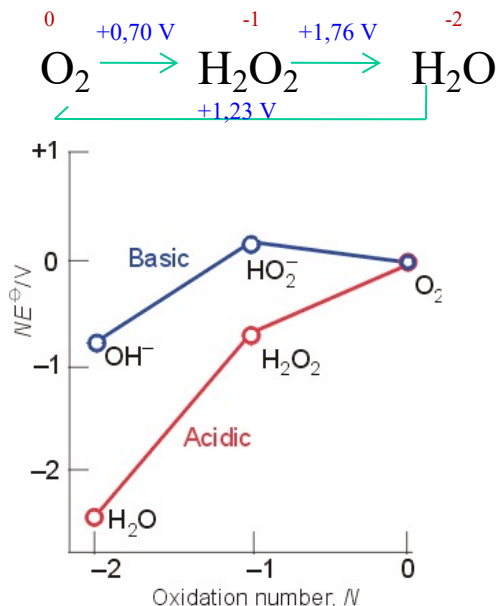
$$E = E^0 - \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln Q$$

Para a reação:



Uma vez atingido o equilíbrio,  $Q = K \rightarrow$  a pilha para de funcionar

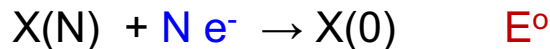
# Diagramas de Frost



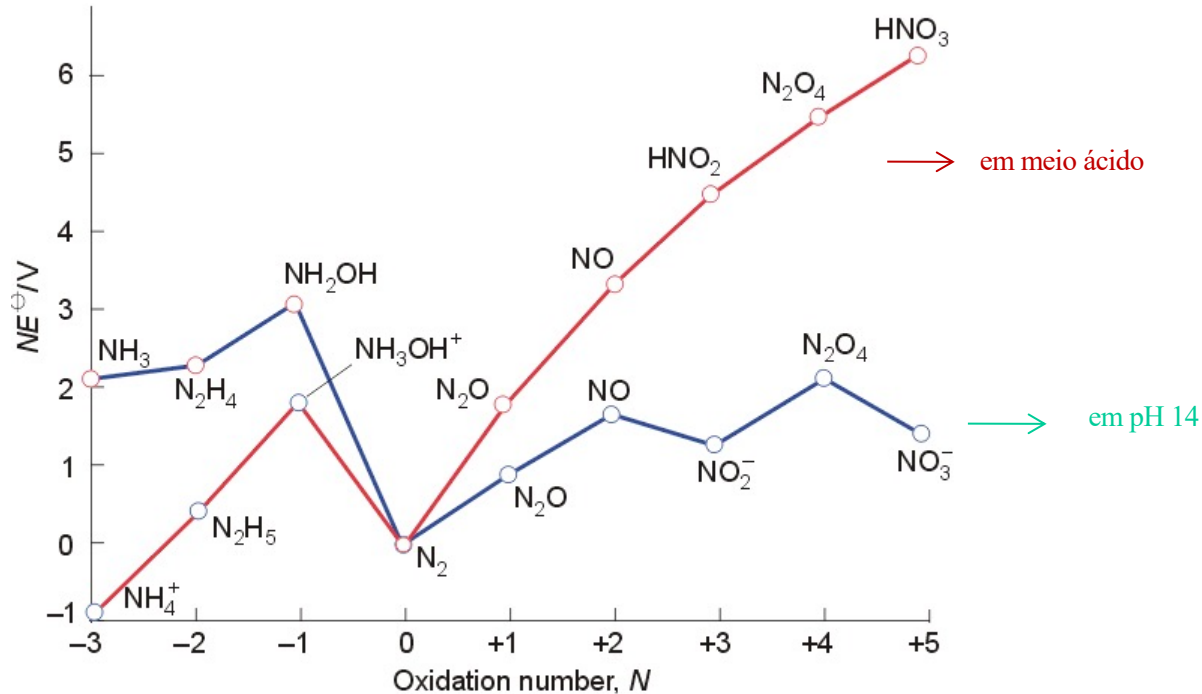
$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$nE^0 = -\frac{\Delta G^0}{F}$$

O diagrama de Frost para um elemento X, consiste num gráfico de  $NE^0$  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 Nitrogênio

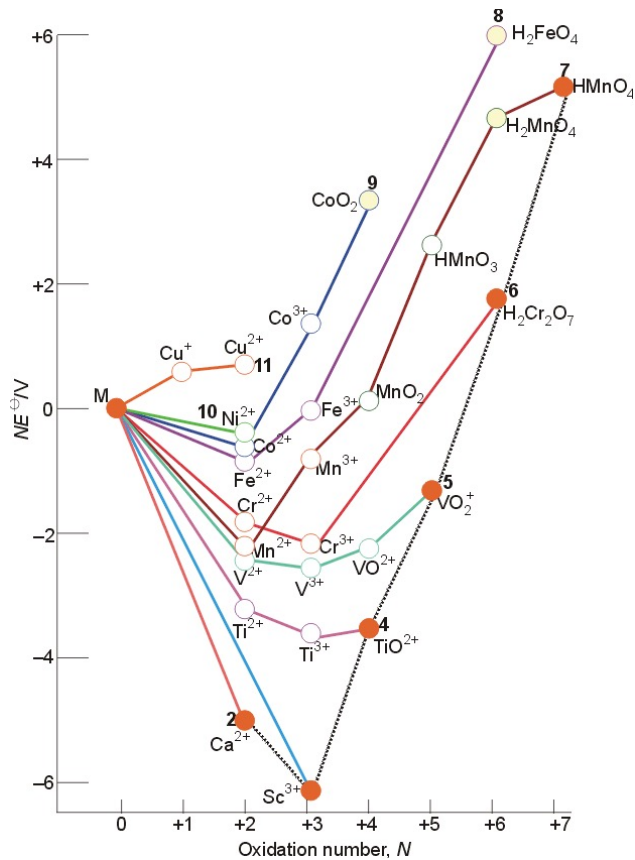


Elementos com vários estados de oxidação tendem a apresentar diagramas de Frost mais complexos.



# Estados de Oxidação

## Diagramas de Frost



A maioria dos metais apresenta mais de um estado de oxidação acessível, nas condições normais de P e T.

**Cobre:** Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>  
**Ferro:** Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>6+</sup>  
**Manganês:** Mn<sup>0</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, MnO<sub>2</sub>, HMnO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, HMnO<sub>4</sub>

↓ ↓ ↓  
Mn<sup>5+</sup> Mn<sup>6+</sup> Mn<sup>7+</sup>

**Vanádio:** V<sup>0</sup>, V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, VO<sup>2+</sup>, VO<sub>2</sub><sup>+</sup>

↓ ↓  
V<sup>4+</sup> V<sup>5+</sup>

$NE^\circ$  , em Volts  
 onde N = número de oxidação  
 $E^\circ$  é o potencial padrão de redução