

9. REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

As reações de oxirredução estão entre as reações químicas mais comuns e importantes. Estão envolvidas em uma grande variedade de processos importantes como a corrosão, a fabricação e ação de alvejantes e a respiração dos animais. Estas reações envolvem a transferência de elétrons de uma substância para outra. O termo *oxidação* se refere à perda e *redução* ao ganho de elétrons. Como em uma transformação química o número de elétrons se mantém constante, oxidação e redução ocorrem simultaneamente.

Até o momento executamos alguma reação redox nas aulas anteriores, por exemplo, a reação entre zinco metálico e ácido clorídrico diluído, a qual produz o íon $Zn^{2+}(aq)$ e hidrogênio. A transferência de elétrons que ocorre nesta reação produz energia na forma de calor; a reação é favorecida na direção dos produtos e ocorre espontaneamente. Mas a transferência de elétrons que ocorre durante a reação redox pode também ser usada para produzir energia na forma de eletricidade. O aparato experimental usado neste caso é chamado célula eletroquímica. Como a reação ocorre espontaneamente é denominada de cela galvânica ou voltaica. Neste caso a transferência de elétrons não ocorre diretamente entre os reagentes, mas por um condutor metálico externo. Na Figura 1 está exemplificada uma célula eletroquímica.

Podemos perguntar: por que os elétrons são transferidos espontaneamente de uma espécie (agente redutor) para outra espécie (agente oxidante), seja pelo contato direto dos reagentes em solução ou através de um condutor externo? Podemos comparar o fluxo de elétrons provocado por uma célula voltaica com o fluxo de água em uma queda d'água por causa da diferença na energia potencial entre o topo da queda e o rio abaixo. Similarmente, os elétrons fluem do anodo (oxidação – perda de elétrons) para o catodo (redução – ganho de elétrons) devido à diferença de energia potencial. A energia potencial dos elétrons é mais alta no agente redutor que no agente oxidante e eles fluem espontaneamente por um circuito externo ou pelo contato em solução.

A diferença de potencial entre dois eletrodos em uma célula fornece a força diretora que empurra os elétrons por um circuito externo. Esta diferença é chamada *força eletromotriz* (fem) ou potencial da célula. A sua unidade é o Volt (V) e para uma reação espontânea seu valor será positivo.

Existem também situações em que a energia elétrica é empregada para fazer determinados processos não espontâneos ocorrerem. Neste caso temos uma cela eletrolítica e será discutida na próxima aula.

II. OBJETIVO

Nesta aula serão apresentados por meio de reações químicas os conceitos de oxidação e redução, agente oxidante e agente redutor, força do oxidante e força do redutor e suas implicações com a tabela de potenciais de redução.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Célula Galvânica. A pilha de Daniell. (Demonstração)

Colocar em dois becheres de 50 mL, respectivamente, 25 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de ZnSO₄ e 25 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de CuSO₄. Introduzir no becher com solução de sulfato de zinco um bastão de zinco e no becher com solução de sulfato de cobre um bastão de cobre. Ligar as soluções dos dois becheres por meio de uma ponte salina - tubo em U com solução saturada de K₂SO₄ ou uma tira de papel de filtro embebido com solução de um eletrólito. Ligar os eletrodos a um voltímetro. Anotar a voltagem.

Retirar a ponte salina e observar o voltímetro.

- Escreva as semi-reações responsáveis pela transferência de elétrons.
- Indique o anodo e o catodo na pilha de *Daniell*.
- Quais as funções da ponte salina?

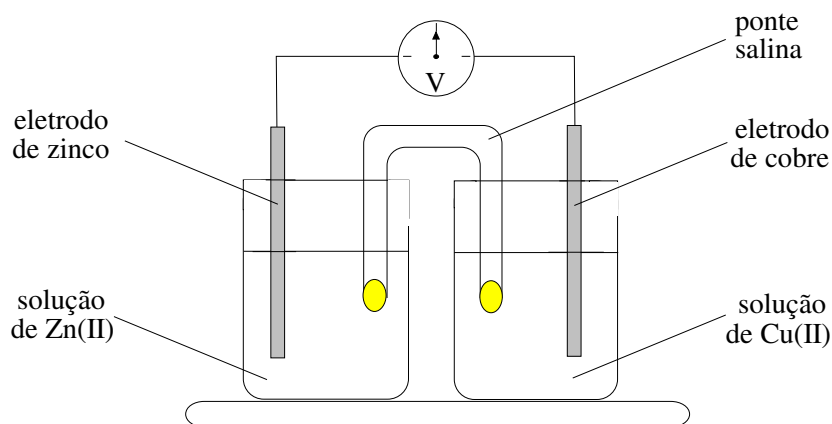


Figura 1: Cella eletroquímica galvânica.

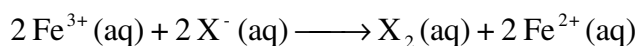
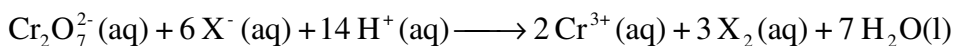
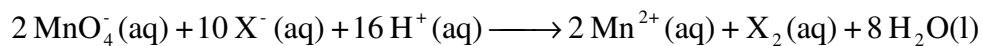
III.2. Força do redutor e do oxidante e a espontaneidade das reações.

(Trabalhe com a tabela de potenciais de redução, em anexo!)

Colocar em três tubos de ensaio, 1,0 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ de KI e 5 gotas de solução de H₂SO₄ concentrado. Ao primeiro tubo, adicionar 5 gotas de solução de KMnO₄ 0,2 mol L⁻¹, ao segundo 5 gotas de solução de K₂Cr₂O₇ 0,1 mol L⁻¹ e ao terceiro 5 gotas de solução de Fe₂(SO₄)₃ (ou FeCl₃) 0,1 mol L⁻¹. OBSERVAR se ocorre reação, caso necessário aquecer levemente.

Repetir o procedimento anterior usando, ao invés de KI; 1,0 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de KBr.

Repetir novamente usando agora; 1,0 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ NaCl.



onde X⁻ = halogeneto.

Com base nos resultados experimentais, ordenar os agentes oxidantes Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- em ordem decrescente da força oxidante. Ordenar também os agentes redutores I^- , Br^- e Cl^- em ordem decrescente da força redutora. O que podemos concluir sobre o comportamento químico dos halogênios?

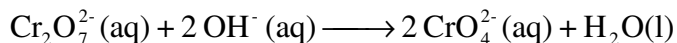
III.3. Influência do meio na força do oxidante e do redutor.

Colocar em um tubo de ensaio 5 gotas de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e alcalinizar com 5 gotas da solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH . Adicionar 10 gotas da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KI .

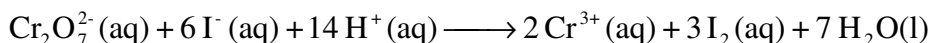
OBSERVE se ocorreu reação.

Acidular com 5 gotas de H_2SO_4 18 mol L^{-1} . OBSERVAR.

Aquecer levemente o sistema.



Equação iônica da oxidação do I^- a I_2 por dicromato em meio ácido.

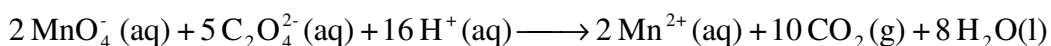


Como identificar o iodo no ensaio acima?

Que outros métodos de identificação de iodo você conhece?

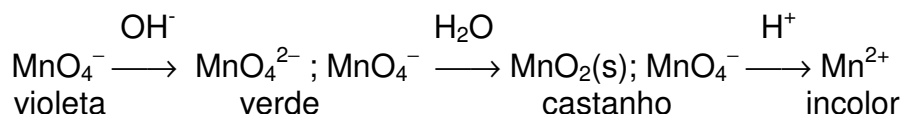
III.4. O uso da equação iônica para expressar a oxirredução.

Colocar em um tubo de ensaio $0,5 \text{ mL}$ de água, 5 gotas de solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 e 5 gotas de H_2SO_4 concentrado. Em seguida acrescentar 10 gotas de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Caso necessário, aquecer o tubo de ensaio nas palmas das mãos e OBSERVAR o que ocorre.



E se em vez de ácido oxálico usássemos oxalato de sódio ou de amônio?

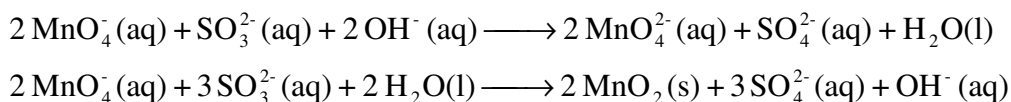
III.5. Influência do meio na redução do íon permanganato.



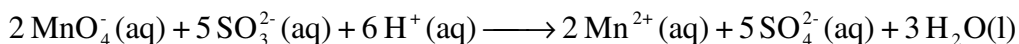
Em um tubo de ensaio colocar $\cong 1$ mL de solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 , $0,5$ mL de solução $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e alguns cristais de Na_2SO_3 . OBSERVAR e justificar o fenômeno. Aquecer ligeiramente e observar com atenção a variação de cor.

Repetir o procedimento anterior, mas ao invés de NaOH acrescentar $0,5$ mL de H_2SO_4 $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, aquecer e OBSERVAR.

Em meio alcalino:



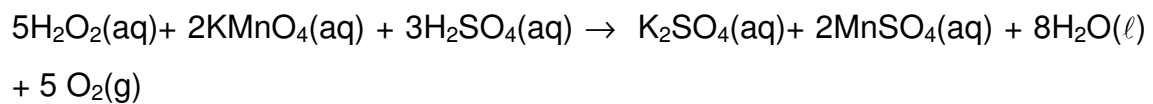
Em meio ácido:



III.6. Propriedades redutoras e oxidantes do peróxido de hidrogênio.

A $1,0$ mL de solução de FeSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ adicionar gotas de NaOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ até a precipitação. Juntar gota a gota $1,0$ mL de H_2O_2 10% . Observar. Escreva as reações envolvidas.

Coloque 1,0 mL de água destilada em um tubo de ensaio e junte 2 a 3 gotas de KMnO_4 0,1 mol L^{-1} , 2 a 3 gotas de H_2SO_4 3,0 mol L^{-1} e 2 a 3 gotas de H_2O_2 10%. Observar. Aquecer se necessário.



IV. CÁLCULOS E QUESTÕES

ANEXO 1: Tabela de Potenciais-Padrão de Redução

Meia-reação	E ⁰ /V
Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li (s)	-3,05
K ⁺ (aq) + e ⁻ → K (s)	-2,93
Ba ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Ba (s)	-2,90
Sr ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sr (s)	-2,89
Ca ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Ca (s)	-2,87
Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na (s)	-2,71
Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Mg (s)	-2,37
Be ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Be (s)	-1,85
Al ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Al (s)	-1,66
Mn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Mn (s)	-1,18
2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ (g) + 2OH ⁻ (aq)	-0,83
Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Zn (s)	-0,76
Cr ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Cr (s)	-0,74
Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Fe (s)	-0,44
Cd ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cd (s)	-0,40
PbSO ₄ (s) + 2e ⁻ → Pb (s) + SO ₄ ²⁻ (aq)	-0,31
Co ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Co (s)	-0,28
Ni ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Ni (s)	-0,25
Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sn (s)	-0,14
Pb ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Pb (s)	-0,13
2H⁺ (aq) + 2e⁻ → H₂ (g)	0,00
Sn ⁴⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sn ²⁺ (aq)	+0,13
Cu ²⁺ (aq) + e ⁻ → Cu ⁺ (aq)	+0,15
SO ₄ ²⁻ (aq) + 4H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → SO ₂ (g) + 2H ₂ O	+0,20
AgCl (s) + e ⁻ → Ag (s) + Cl ⁻ (aq)	+0,22
Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cu (s)	+0,34
O ₂ (g) + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ (aq)	+0,40
I ₂ (s) + 2e ⁻ → 2I ⁻ (aq)	+0,53
MnO ₄ ⁻ (aq) + 2H ₂ O + 3e ⁻ → MnO ₂ (s) + 4OH ⁻ (aq)	+0,59
O ₂ (g) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ (aq)	+0,68
Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq)	+0,77
Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag (s)	+0,80
Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2Hg (l)	+0,85
2Hg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Hg ₂ ²⁺ (aq)	+0,92
NO ₃ ⁻ (aq) + 4H ⁺ (aq) + 3e ⁻ → NO (g) + 2H ₂ O	+0,96
Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2Br ⁻ (aq)	+1,07
O ₂ (g) + 4H ⁺ (aq) + 4e ⁻ → 2H ₂ O	+1,23
MnO ₂ (s) + 4H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 2H ₂ O	+1,23
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) + 14H ⁺ (aq) + 6e ⁻ → Cr ³⁺ (aq) + 7H ₂ O	+1,33
Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq)	+1,36
Au ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Au (s)	+1,50
MnO ₄ ⁻ (aq) + 8H ⁺ (aq) + 5e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + H ₂ O	+1,51
Ce ⁴⁺ (aq) + e ⁻ → Ce ³⁺ (aq)	+1,61
H ₂ O ₂ (aq) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2H ₂ O	+1,77
Co ³⁺ (aq) + e ⁻ → Co ²⁺ (aq)	+1,82
O ₃ (g) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → O ₂ (g) + H ₂ O	+2,07
F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻ (aq)	+2,87

Nota: Esses valores foram obtidos para o estado padrão, isto é, concentração 1 mol/L para espécies em solução e

1 atm para espécies gasosas a 25°C. Existem tabelas especializadas para outras condições.