

Oxidação e Redução

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química

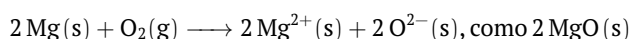


1 As reações redox

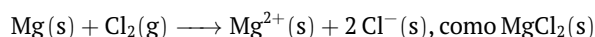
Muitas reações comuns, como a combustão, a corrosão, a fotossíntese, o metabolismo dos alimentos e a extração de metais de minérios, parecem completamente diferentes. Porém, ao examinar essas reações em nível molecular, sob a óptica de um químico, pode-se ver que elas são exemplos de um único tipo de processo.

1.1 A oxidação e a redução

Vejam a reação entre magnésio e oxigênio, que produz óxido de magnésio. Essa é a reação usada em fogos de artifício, para produzir faíscas brancas. Ela é também usada, menos agradavelmente, em munição traçadora e em dispositivos incendiários. Ela é um exemplo clássico de reação de oxidação. Durante a reação, os átomos Mg do magnésio sólido perdem elétrons para formar íons Mg^{2+} , e os átomos de O do oxigênio molecular ganham elétrons para formar íons O^{2-} :



Uma reação semelhante acontece quando magnésio reage com cloro para produzir cloreto de magnésio:



Como o padrão da reação é o mesmo, a segunda reação também é considerada uma “oxidação” do magnésio. Nos dois casos, há o aspecto comum da perda de elétrons do magnésio e sua transferência para outro reagente. A transferência de elétrons de uma espécie para outra é hoje reconhecida como a etapa essencial da oxidação, assim, os químicos definem **oxidação** como a perda de elétrons, desconsiderando as espécies para as quais os elétrons migram.

Pode-se reconhecer, com frequência, a perda de elétrons observando o aumento da carga de uma espécie. Essa regra também se aplica a ânions, como na oxidação dos íons brometo (carga -1) a bromo (carga 0), como ocorre em uma reação usada comercialmente para a obtenção de bromo:



Aqui, o íon brometo (como brometo de sódio) é oxidado a bromo pelo gás cloro.

O nome redução referia-se, originalmente, à extração de um metal de seu óxido, em geral pela reação com hidrogênio, carbono ou monóxido de carbono. Um exemplo é a redução do óxido de ferro(III) pelo monóxido de carbono usada na produção de aço:



Falar de obtenção de metais e ustulação brevemente

Na redução do óxido de ferro(III), os íons Fe presentes no Fe_2O_3 são convertidos em átomos de Fe, com carga zero, ao ganhar elétrons para neutralizar as cargas positivas. Este padrão é comum a todas as reduções: em uma redução, um átomo ganha elétrons de outra espécie. Sempre que a carga de uma espécie diminui, dizemos que houve redução. A mesma regra se aplica se a carga é negativa.

Os elétrons são partículas reais e não podem ser “perdidos”; portanto, sempre que, em uma reação, uma espécie se oxida, outra tem de se reduzir. Considerar a oxidação e a redução separadamente é como bater palmas com uma só mão: uma transferência

precisa ocorrer junto com a outra para que a reação aconteça. Por isso, na reação entre cloro e brometo de sódio, os íons brometo são oxidados e as moléculas de cloro são reduzidas. Como a oxidação e a redução estão sempre juntas, os químicos utilizam o termo reações redox, isto é, reações de oxidação-redução, sem separar as reações de oxidação das reações de redução.

Oxidação é a perda de elétrons, redução é o ganho de elétrons. A reação redox é a combinação de oxidação e redução.

1.2 Os números de oxidação

- a. A oxidação corresponde ao *aumento* do número de oxidação.
- b. A redução corresponde à *diminuição* do número de oxidação.

1.2.1 Como atribuir os números de oxidação

- a. A soma dos números de oxidação de todos os átomos em uma espécie é igual a sua carga total.
- b. O número de oxidação do hidrogênio é $+1$ quando combinado com não metais e -1 em combinação com metais.
- c. O número de oxidação dos elementos dos Grupos 1 e 2 é igual ao número do seu grupo.
- d. O número de oxidação de todos os halogênios é -1 , exceto quando o halogênio está combinado com o oxigênio ou outro halogênio mais alto do grupo. O número de oxidação do flúor é -1 em todos os seus compostos.
- e. O número de oxidação do oxigênio é -2 na maior parte de seus compostos.

1.3 Os agentes oxidantes e redutores

A espécie que *provoca* a oxidação em uma reação redox é chamada de agente oxidante (ou, simplesmente, oxidante). Ao agir, o oxidante aceita os elétrons liberados pelas espécies que se oxidam. Em outras palavras, o oxidante contém um elemento no qual o número de oxidação diminui. Isto é,

- a. O **agente oxidante** (ou **oxidante**) em uma reação redox é a espécie que promove a oxidação e é reduzida no processo.

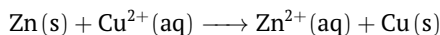
Por exemplo, o oxigênio remove elétrons do magnésio. Como o oxigênio aceita esses elétrons, seu número de oxidação diminui de 0 a -2 (uma redução). O oxigênio é, portanto, o oxidante nessa reação. Os oxidantes podem ser elementos, íons ou compostos.

A espécie que promove a redução é chamada de agente redutor (ou, simplesmente, redutor). Como o redutor fornece os elétrons para a espécie que está sendo reduzida, ele perde elétrons. Isto é, o redutor contém um elemento no qual o número de oxidação aumenta. Em outras palavras,

- a. O **agente redutor** (ou **redutor**) em uma reação redox é a espécie que provoca a redução e é oxidada no processo.

Por exemplo, quando o metal magnésio fornece elétrons ao oxigênio (reduzindo os átomos de oxigênio), os átomos de magnésio perdem elétrons e o número de oxidação do magnésio aumenta de 0 a $+2$ (uma oxidação). Ele é o redutor na reação entre o magnésio e o oxigênio.

Para identificar o redutor e o oxidante em uma reação redox, você precisa comparar os números de oxidação dos elementos antes e depois da reação, para ver o que mudou. O reagente que contém um elemento que é reduzido na reação é o agente oxidante, e o reagente que contém um elemento que é oxidado é o agente redutor. Por exemplo, quando um pedaço de zinco é colocado em uma solução de cobre(II), a reação é:



O número de oxidação do zinco aumenta de 0 a +2 (oxidação), e o do cobre diminui de +2 a 0 (redução). Portanto, como o zinco se oxida, o metal zinco é o redutor nessa reação. Em contrapartida, como o cobre é reduzido, os íons cobre(II) são o agente oxidante.

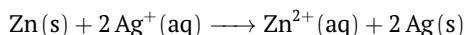
Identificação dos agentes oxidantes e redutores

2 A representação das reações redox

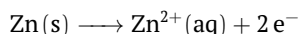
Uma característica distingue as reações redox das reações de transferência de prótons características de ácidos e bases. Os elétrons estão tão intimamente envolvidos a ligação que, quando migram entre espécies, muitas vezes arrastam átomos – ou mesmo grupos destes – consigo. O resultado é que as equações químicas das reações redox normalmente são complicadas, pois em muitos casos envolvem mudanças nos arranjos entre átomos e na transferência de elétrons.

2.1 As semi-reações

Uma **semi-reação** é a parte de oxidação ou de redução de uma reação redox considerada separadamente. Uma meia-reação de oxidação mostra a remoção de elétrons de uma espécie que está sendo oxidada. Por exemplo, para mostrar apenas a oxidação do zinco na reação do metal com íons prata,

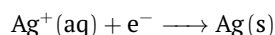


escreva:



Na equação de uma semi-reação de oxidação, os elétrons perdidos sempre aparecem do lado direito da seta. As espécies reduzida e oxidada, juntas, formam um par redox. Nesse exemplo, o par redox é Zn^{2+} e Zn e é representado por Zn^{2+}/Zn . Um par redox tem sempre a forma Ox/Red, em que Ox é a forma oxidada da espécie e Red é a forma reduzida.

Vejam agora a redução. Para descrever a adição de elétrons a uma espécie, as semi-reações correspondentes são escritas para o ganho de elétrons. Por exemplo, para mostrar a redução de íons Ag^+ ao metal Ag, escrevemos



Na equação de uma semi-reação de redução, os elétrons ganhos sempre aparecem à esquerda da seta. Nesse exemplo, o par redox é Ag^+/Ag .

É muito importante entender que uma meia-reação de oxidação é meramente uma maneira conceitual de representar uma oxidação: os elétrons nunca estão realmente livres. Seu estado não é dado porque eles estão em trânsito e não têm um estado físico definido.

2.2 O balanceamento de reações redox

O balanceamento das equações químicas das reações redox por simples inspeção pode ser um verdadeiro desafio em alguns casos, especialmente para reações que ocorrem em água, que pode estar envolvida na reação, nas quais H_2O e H^+ (em soluções ácidas) ou OH^- (em soluções básicas) precisam ser incluídos. Nesses casos, é mais fácil simplificar a equação separando-a nas meias-reações de oxidação e de redução, balancear separadamente as meias-reações e, então, somá-las para obter a equação balanceada da reação total. Ao adicionar as equações das semi-reações, é necessário igualar o número de elétrons liberados na oxidação e o de elétrons usados na redução, porque elétrons não são criados nem perdidos nas reações químicas.

2.2.1 Como balancear equações redox complicadas

1. Identifique as espécies que sofrem oxidação e as que sofrem redução verificando as mudanças dos números de oxidação.
2. Escreva as duas equações simplificadas (não balanceadas) das semi-reações de oxidação e redução.
3. Balanceie todos os elementos nas duas meias-reações, exceto O e H.
4. Em solução ácida, balanceie O usando H_2O e, depois, balanceie H usando H^+ .
5. Balanceie as cargas elétricas adicionando elétrons do lado esquerdo nas reduções e do lado direito nas oxidações. Certifique-se de que o número de elétrons perdidos ou ganhos em cada meia-reação é igual à variação do número de oxidação do elemento que foi oxidado ou reduzido em cada meia-reação.
6. Se necessário, multiplique todas as espécies, em uma ou em ambas as meias-reações, pelo fator necessário para igualar o número de elétrons nas duas meias-reações e, então, some-as, incluindo os estados físicos. Em alguns casos, é possível simplificar as meias-reações antes de combiná-las cancelando espécies que aparecem em ambos os lados da seta.
7. Simplifique a equação cancelando as espécies que aparecem em ambos os lados da seta e verifique nos dois lados se os átomos e as cargas estão balanceados.

EXEMPLO 1 Exemplo

Calcule alguma coisa

Etapa 1. Solução

Esse exemplo é muito fácil.

3 As titulações redox

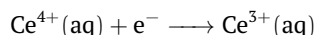
titulações redox, nas quais ocorre reação entre um agente redutor e um oxidante.

3.1 Os agentes oxidantes comuns

A escolha entre eles depende da força do analito, como agente redutor, da velocidade da reação entre o oxidante e o analito, da estabilidade das soluções padrão dos oxidantes, do custo e da disponibilidade de um indicador adequado.

3.1.1 Cério(IV)

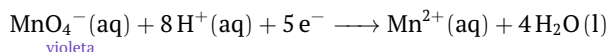
O íon cério(IV) é um agente oxidante forte. A semi-reação para esse íon é



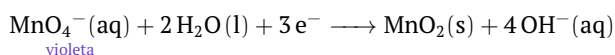
A principal desvantagem do emprego soluções de cério(IV) é sua tendência de formar precipitados em meio básico.

3.1.2 Permanganato de potássio

O íon permanganato também é um agente oxidante forte com aplicações muito parecidas com as do íon cério(IV). Em solução de ácido forte a semi-reação é



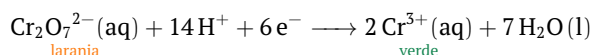
Em meio básico o produto da reação é o óxido de manganês(IV)



A principal vantagem

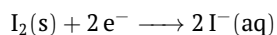
3.1.3 Dicromato de potássio

Em suas aplicações analíticas, o íon dicromato é reduzido ao íon verde cromo(III)

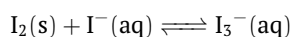


3.1.4 Iodo

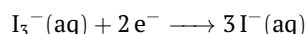
O iodo é um agente oxidante fraco empregado primariamente na determinação de redutores fortes.



O iodo é pouco solúvel em água. Para se obter soluções de concentrações analíticas úteis, o iodo é comumente dissolvido em soluções moderadamente concentradas de iodeto de potássio. Nesse meio, o iodo é razoavelmente solúvel, em consequência da reação



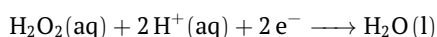
A descrição mais precisa da semi-reação do iodo nessas aplicações é



Diversos procedimentos analíticos são baseados em titulações redox com iodo. Amido é o melhor indicador para esses procedimentos pois forma um complexo de coloração azul intensa na presença de iodo.

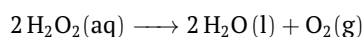
3.1.5 Peróxido de hidrogênio

O peróxido é um agente oxidante conveniente tanto na forma do sal de sódio sólido quanto como uma solução diluída do ácido. A semi-reação para o peróxido de hidrogênio em meio ácido é



O H_2O_2 também pode ser reduzido, formando O_2

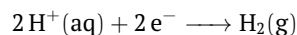
Após a oxidação ter-se completado, a presença de excesso de reagente é eliminada por ebulição:



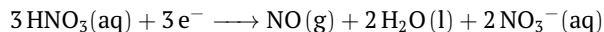
[FALAR DE CONCENTRAÇÃO EM VOLUMES]

3.1.6 Ácidos

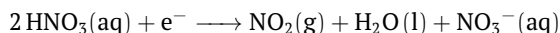
Ácidos podem ser utilizados para oxidar metais.



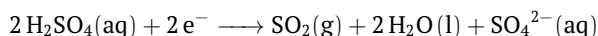
O ácido nítrico concentrado a quente é um oxidante forte que dissolve a maioria dos metais mais comuns, formando óxido nítrico:



Ácido nítrico muito concentrado leva a formação de dióxido de nitrogênio:



Apesar do ácido sulfúrico não ser tão oxidante quanto o ácido nítrico, ácido sulfúrico quente e concentrado pode oxidar metais, como o cobre, formando dióxido de enxofre:



Ao balancear semi-reações de ácidos oxidantes, note que os ácidos também são a fonte de H^{+} .

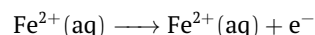
EXEMPLO 2 Exemplo

Cálculo do volume de ácido necessário para dissolver uma liga metálica.

3.2 Os agentes redutores comuns

As soluções padrão da maioria dos redutores tendem a reagir com o oxigênio atmosférico. Por essa razão, os redutores raramente são utilizados na titulação de analitos oxidantes; ao contrário, métodos indiretos são empregados.

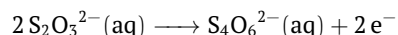
3.2.1 Ferro(II)



Inúmeros agentes oxidantes são determinados pelo tratamento com excesso ferro(II), seguido pela titulação desse excesso com uma solução padrão de dicromato de potássio ou cério(IV).

3.2.2 Tiosulfato de sódio

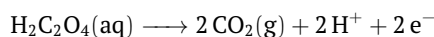
O íon tiosulfato é um agente redutor moderadamente forte, amplamente utilizado na determinação de agentes oxidantes por meio de um procedimento indireto que envolve o iodo como intermediário. Na presença de iodo, o íon tiosulfato é oxidado para formar o íon tetrationato, de acordo com a seguinte semi-reação



A reação com o iodo é única. Outros oxidantes podem oxidar o íon tetrationato ao íon sulfato.

3.2.3 Oxalato de sódio

Em soluções ácidas, o íon oxalato é convertido ao ácido oxálico. Portanto, sua semi-reação pode ser descrita por



O oxalato de sódio é largamente utilizado para determinar a concentração de agentes oxidantes como permanganato e cério(IV).

3.2.4 Agentes redutores auxiliares

EXEMPLO 3 Exemplo

Problema da mistura de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Nível I**PROBLEMA 3.1**

3G01

O bromo possui dois isótopos estáveis, o bromo-79 e o bromo-81.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da razão entre as intensidades relativas dos picos dos isótopos do Br_2 em ordem crescente de massa atômica.

PROBLEMA 3.2

3G02

O cloro possui dois isótopos estáveis, o cloro-35 e o cloro-37.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da razão entre as intensidades relativas dos picos dos isótopos do Cl_2 em ordem crescente de massa atômica.

PROBLEMA 3.3

3G03

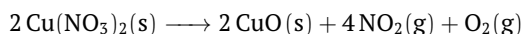
Vidro de janela pode ser produzido por uma mistura de óxido de silício, óxido de sódio e óxido de cálcio, com proporção 15 : 3 : 2 respectivamente. Os óxidos de cálcio e de sódio são provenientes da decomposição térmica de seus respectivos carbonatos.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa de mistura de óxido de silício, carbonato de sódio e carbonato de cálcio necessária para a síntese de 1 kg de vidro.

PROBLEMA 3.4

3G04

Uma amostra de nitrato de cobre foi calcinada até a massa da mistura permanecer constante, resultando em um sólido preto, conforme a reação química:



A reação leva a formação de 18,4 g de dióxido de nitrogênio.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa inicial do nitrato de cobre.

PROBLEMA 3.5

3G06

Uma amostra de bicarbonato de cálcio foi calcinada até a massa da mistura permanecer constante, resultando em um sólido branco.

Assinale a alternativa que mais se aproxima perda de massa da amostra.

PROBLEMA 3.6

3G07

A dolomita é um mineral composto de carbonato de cálcio e de magnésio. Uma amostra de 10,4 g de dolomita foi calcinada até a massa da mistura permanecer constante, resultando em 5,12 g de resíduo sólido.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração de carbonato de magnésio no mineral.

PROBLEMA 3.7

3G08

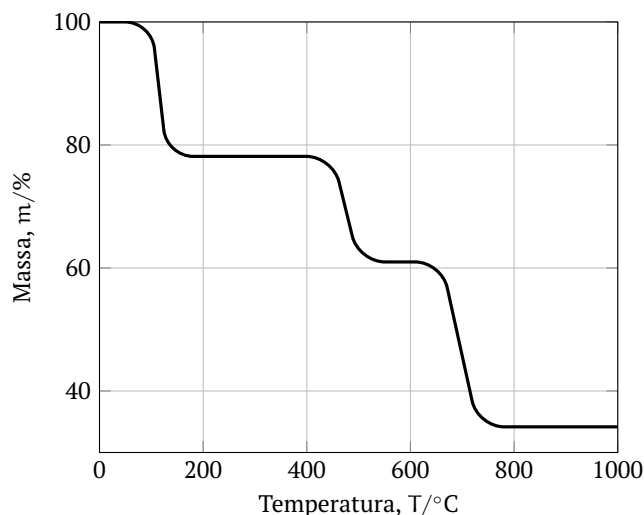
Uma amostra de 5,14 g de uma mistura de carbonato de cálcio e de bário posta em um recipiente de 1,5 L a 30°C contendo 230 Torr de CO_2 . A mistura foi calcinada até a massa da mistura permanecer constante. O recipiente foi resfriado a 30°C , sendo a pressão de CO_2 750 Torr.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração de óxido de bário no resíduo de calcinação.

PROBLEMA 3.8

3G09

Uma amostra de um sal de cálcio foi submetida à análise termogravimétrica.

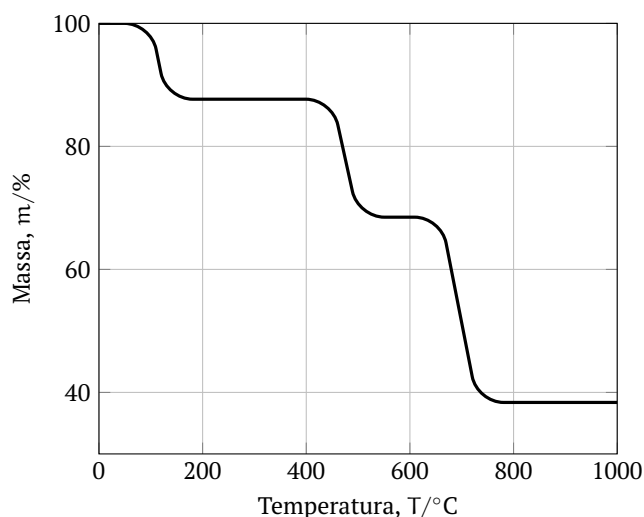


Assinale a alternativa que representa a identidade do sal analisado.

PROBLEMA 3.9

3G10

Uma amostra oxalato de cálcio monohidratado foi submetida à análise termogravimétrica.



Assinale a alternativa *incorreta*.

PROBLEMA 3.10

3G11

A razão molar ar-combustível para a combustão completa de um alcano é 59,5.

Assinale a alternativa que corresponde à soma dos coeficientes estequiométricos para a reação de combustão de um mol de alcano.

PROBLEMA 3.11

3G12

Uma amostra de TNT, 2,4,6-trinitrotolueno, sofre combustão completa com quantidade estequiométrica de ar. Os produtos da reação foram coletados e transferidos para um cilindro 820 L a 27 °C. A pressão registrada do cilindro foi de 1,77 atm.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa da amostra de TNT.

PROBLEMA 3.12

3G13

Em um recipiente fechado queima-se propano com 80% da quantidade estequiométrica de ar. Após a combustão, que todos os produtos da reação permanecem em fase gasosa.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração de CO₂ no recipiente após a combustão.

Nível II

PROBLEMA 3.13

3G16

Uma amostra de 59,6 g de biodiesel passa por um processo de combustão completa com 264 g de oxigênio. Os gases de combustão passam por um tubo contendo solução de hidróxido de sódio, a massa do primeiro tubo aumenta em 167,2 g. Em seguida, os gases passam por um tubo contendo sílica, a massa desse tubo aumenta em 68,4 g. A massa de gás restando é 88 g.

Assinale a alternativa com a fórmula molecular do biodiesel.

PROBLEMA 3.14

3G17

Um mol de aspirina é sintetizado a partir da reação entre um mol de ácido salicílico e um mol de anidrido acético formando aspirina e ácido acético como subproduto. A massa adicionada de anidrido acético é maior que a metade da massa adicionada de aspirina. Um comprimido de 1 g de aspirina foi queimada com excesso de oxigênio. A corrente gasosa resultante da combustão é passada por Mg(ClO₄)₂, perdendo 0,4 g de massa, e em seguida por NaOH, perdendo 2,2 g de massa.

a. **Determine** a fórmula molecular da aspirina.

b. **Determine** a fórmula molecular do ácido salicílico.

PROBLEMA 3.15

3G18

A um balão com 0,959 atm de um hidrocarboneto a a 298 K é adicionada quantidade estequiométrica de oxigênio a mistura é ignitada. Após a combustão pressão no balão passa a 1,51 atm a 375 K. A mistura possui densidade 1,39 g L⁻¹ e ocupa um volume quatro vezes maior que o do hidrocarboneto puro.

Determine a fórmula molecular do hidrocarboneto.

PROBLEMA 3.16

3G19

Uma câmara de combustão queima etano com ar atmosférico. Os gases de saída da câmara são inicialmente resfriados a 20 °C. Após o resfriamento, a corrente gasosa contém 84% de nitrogênio e 6% de oxigênio, em volume. A corrente gasosa resfriada é passada por um leito contendo excesso de uma solução de hidróxido de cálcio. Verifica-se que a vazão volumétrica de saída de gás do leito de hidróxido de cálcio é 95% da vazão de entrada. A combustão não gera produtos sólidos a 20 °C.

a. **Apresente** a equação balanceada de combustão do etano nas condições do problema.

b. **Determine** a razão entre a quantidade de ar adicionada e o mínimo necessário para a combustão completa.

PROBLEMA 3.17

3G20

Um hidrocarboneto acíclico **A** possui densidade relativa ao ar menor que 4. Uma mistura de hexano contendo 10,15% em massa de **A** foi queimada com oxigênio em um recipiente selado. Após o resfriamento dos produtos verificou-se que havia 9,54 g de água e 5 L de uma mistura composta de 20% CO e 80% de CO₂, em volume, a 300 K e 234 kPa.

a. **Determine** a fórmula empírica do hidrocarboneto desconhecido.

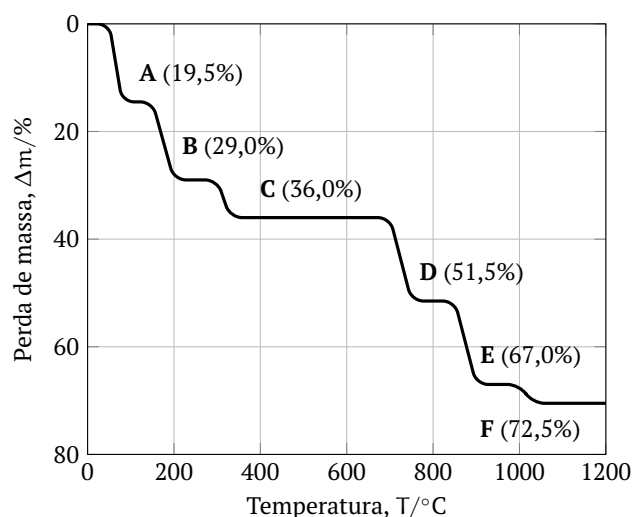
b. **Apresente** todas as fórmulas estruturais possíveis para **A**.

c. **Determine** o volume de oxigênio utilizado no experimento.

PROBLEMA 3.18

3G21

Uma amostra de sulfato de cobre pentahidratado foi submetida à análise termogravimétrica.



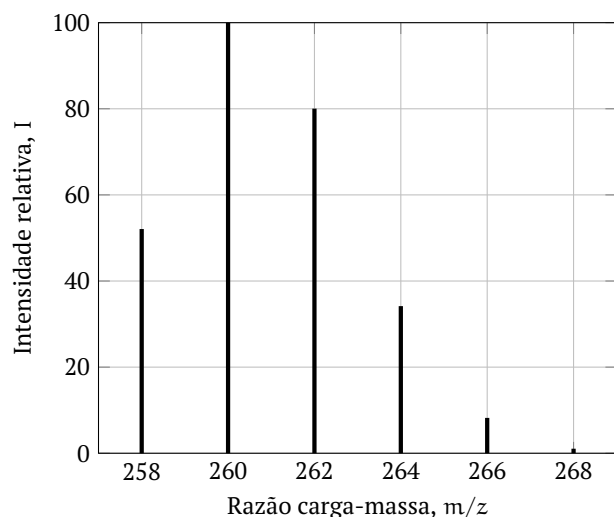
O composto **D** é formado quando exatamente metade de **C** se decompõe para formar **E**. O aquecimento de **E** leva a uma reação de oxirredução formando **F**.

- Determine a fórmula molecular dos compostos **A**, **B** e **C**.
- Apresente a equação balanceada para esta reação de formação de **E**.
- Apresente a equação balanceada para esta reação de formação de **F**.

PROBLEMA 3.19

3G22

A análise de uma amostra de algas marinhas revelou, por cromatografia gasosa, a bioacumulação de um poluente **A**. O espectro de massa do composto orgânico **A** é representado abaixo. Os picos relativos aos isótopos contendo carbono-13 foram omitidos por simplicidade.

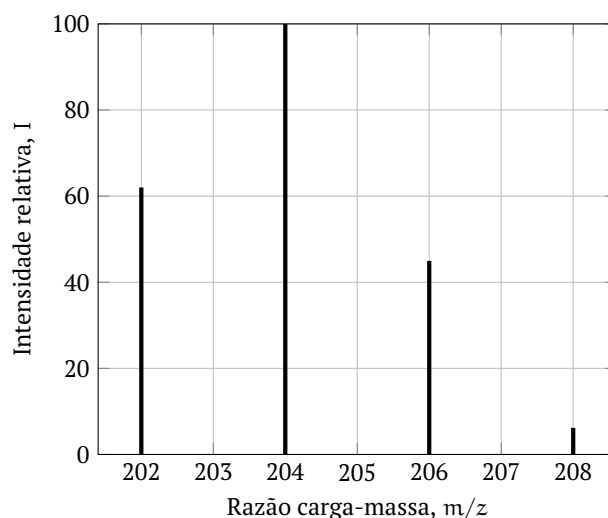


Cinco fórmulas moleculares foram propostas para **A**, com base nos poluentes encontrados em um efluente industrial próximo. Assinale a alternativa que corresponde à única fórmula molecular possível, entre as apresentadas, para **A**.

PROBLEMA 3.20

3G23

O Halomon é um agente antitumoral de origem natural e fórmula molecular $C_{10}H_{15}Br_2Cl_3$. Uma amostra do composto foi levada para análise em um espectrômetro de massas de baixa resolução. O espectro evidenciou a presença de um produto da decomposição do halomon na amostra. Os picos referentes ao produto de decomposição são apresentados a seguir.



Por simplicidade, os picos com intensidade relativa inferior a 1 foram omitidos.

- Determine o número de átomos de halogênio na estrutura do produto de decomposição.
- Determine a fórmula molecular do produto de decomposição.

Gabarito

Nível I

- | | | | | |
|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 1. C | 2. D | 3. B | 4. B | 5. D |
| 6. C | 7. D | 8. B | 9. E | 10. E |
| 11. C | 12. A | | | |

Nível II

- B**
- $C_9H_8O_4$
 - $C_7H_6O_3$
- C_2H_6
-
-
-
- A**
- 3 halogênios.
 - $C_4H_5BrCl_2$