

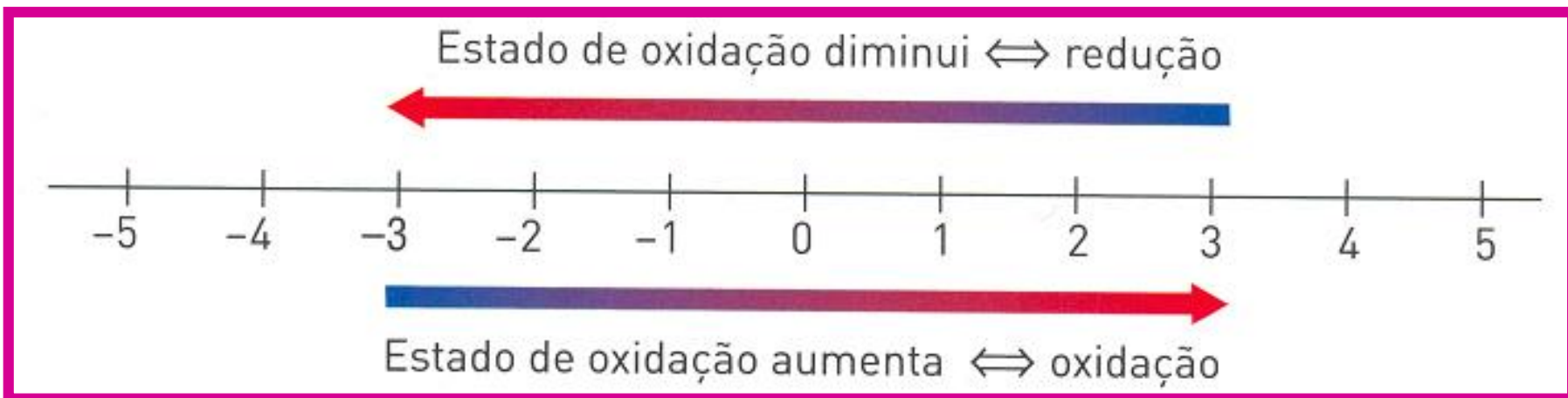
Reações Redox

Revisão de alguns conceitos de oxidação-redução

Uma **espécie oxida-se** quando **cede elétrons**.

Uma **espécie reduz-se** quando **ganha elétrons**.

A redução ocorre quando o estado de oxidação de um átomo ou ião diminui.



A oxidação ocorre quando o estado de oxidação de um átomo ou ião aumenta.

Oxidação e redução têm de estar associadas porque os elétrons não são criados nem destruídos

Regras para a determinação do número de oxidação

1. O número de oxidação de um átomo no estado elementar é zero.

Exemplo: Cl em Cl_2 e Al têm ambos número de oxidação 0 (zero).

2. O número de oxidação de um ião monoatômico é igual à sua própria carga.

Exemplo: No composto NaCl , Na tem um número de oxidação + 1 e Cl tem - 1.

3. Nos compostos, os metais do grupo 1 têm número de oxidação + 1 e os do grupo 2 têm + 2; o Al tem + 3.

Exemplo: O sódio, o potássio... têm n.º de oxidação + 1; o magnésio, o cálcio... têm + 2.

Regras para a determinação do número de oxidação (cont.)

4. Os halogéneos (elementos do grupo 17), quando formam iões negativos têm número de oxidação -1 .

Exemplo: Cl em NaCl tem número de oxidação -1 .

5. O número de oxidação do hidrogénio num composto é $+1$, exceto nos hidretos (compostos que o hidrogénio forma com os metais dos elementos representativos), que é -1 .

Exemplo: É $+1$ em H_2O mas é -1 em NaH (hidreto de sódio).

6. O número de oxidação do oxigénio num composto é -2 , exceto nos peróxidos, que é -1 , e em OF_2 , que é $+2$.

Exemplo: Em H_2O o oxigénio tem número de oxidação -2 e em H_2O_2 tem -1 .

Regras para a determinação do número de oxidação (cont.)

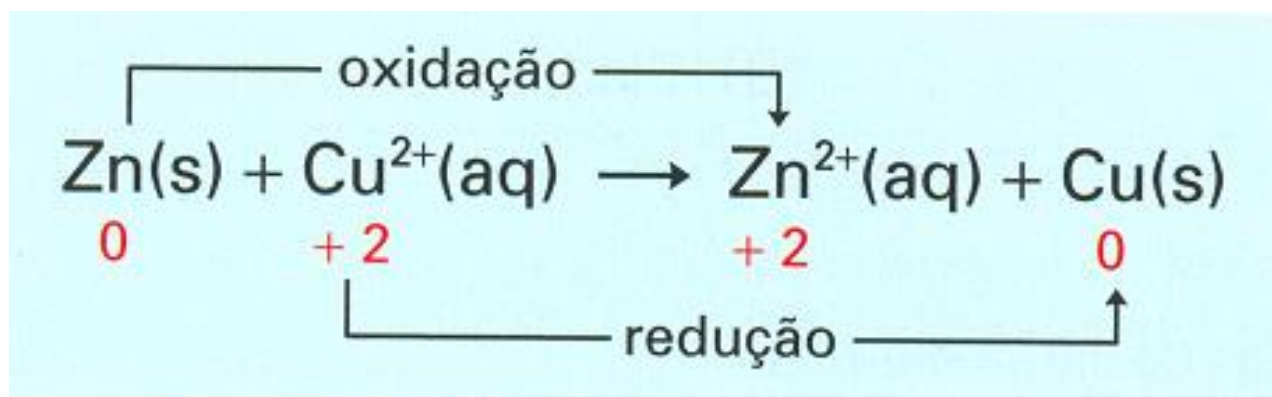
7. A soma algébrica dos números de oxidação de todos os átomos na fórmula de um composto é zero.

Exemplo: A soma dos números de oxidação de Na e de Cl em NaCl é 0.

8. A soma algébrica dos números de oxidação de todos os átomos na fórmula de um ião poliatômico é igual à carga do ião.

Exemplo: No ião sulfato, SO_4^{2-} , a soma dos números de oxidação do enxofre e dos quatro átomos de oxigénio é igual a -2 . Como o número de oxidação do oxigénio é -2 , o do enxofre será $+6$.

Semiequações de oxidação e de redução



- um **redutor cede elétrons**, forma-se um oxidante, que pode **captar elétrons** na reação inversa;
- um **oxidante capta elétrons**, forma-se um redutor, que pode **ceder elétrons** na reação inversa.

Corrosão: uma oxidação indesejável

Metais de transição e variedade de nº de oxidação

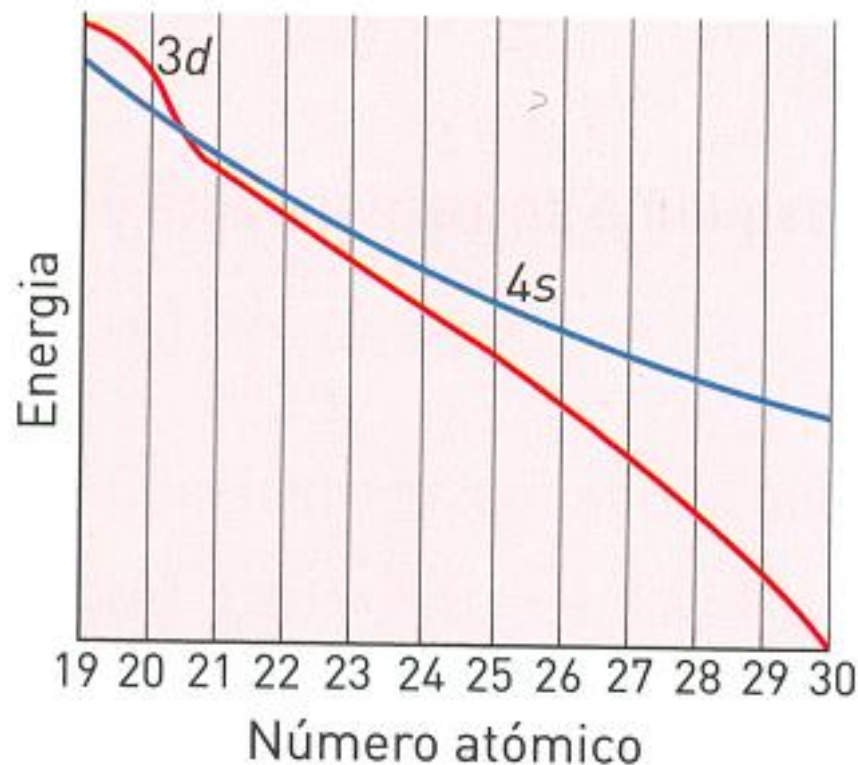
Os metais de transição, como já se referiu, distinguem-se dos outros metais pela configuração eletrónica: os metais de transição têm os seus eletrões de valência em mais do que uma camada.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
Número total de eletrões 3d e 4s	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	—	—	—	—	—	—	—	—	+1	—	} Compostos iónicos
	—	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+2	
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4			} Compostos covalentes
			+5	+5	+5	—	+5				
				+6	+6	+6					
					+7						

A vermelho os estados de oxidação mais vulgares

No entanto, não é necessária grande quantidade de energia para converter um estado de oxidação num outro estado, porque as orbitais $3d$ e $4s$ têm energias muito próximas

Assim, **os metais de transição são facilmente oxidados e reduzidos.**



Energia das orbitais $3d$ e $4s$.

Exercício 6. Escolha a opção que melhor completar a seguinte frase:

“Comparando as propriedades dos metais alcalinos com os metais de transição do mesmo período, os metais alcalinos, geralmente,...

- (A) ...são mais densos e com maior raio atômico.”**
- (B) ...apresentam temperatura de fusão mais baixa e raio atômico maior.”**
- (C) ...são mais facilmente reduzidos.”**
- (D) ...apresentam energias de ionização mais baixas e afinidades eletrônicas mais elevadas.”**

“Comparando as propriedades dos metais alcalinos com os metais de transição do mesmo período, os metais alcalinos, geralmente,...

- (A) ...são mais densos e com maior raio atômico.”**
- (B) ...apresentam temperatura de fusão mais baixa e raio atômico maior.” (CERTO)**
- (C) ...são mais facilmente reduzidos.”**
- (D) ...apresentam energias de ionização mais baixas e afinidades eletrônicas mais elevadas.”**

(A) São menos densos

(C) As energias de ionização são mais baixas

(D) As afinidades eletrônicas são mais baixas

Indique o número de oxidação de cada elemento nas seguintes partículas:



$$\text{K} = +1$$

$$\text{O} = -2$$

$$\text{Mn} = +7$$



$$\text{Na} = +1$$

$$\text{O} = -2$$

$$\text{N} = +3$$



$$\text{H} = +1$$

$$\text{O} = -2$$

$$\text{P} = +5$$



$$\text{H} = +1$$

$$\text{O} = -1$$

Considere a seguinte equação química:



O número de oxidação do redutor variou de:

(A) + 4 para + 2

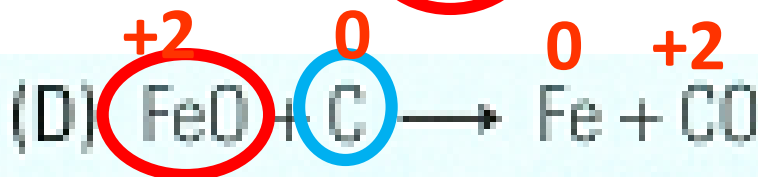
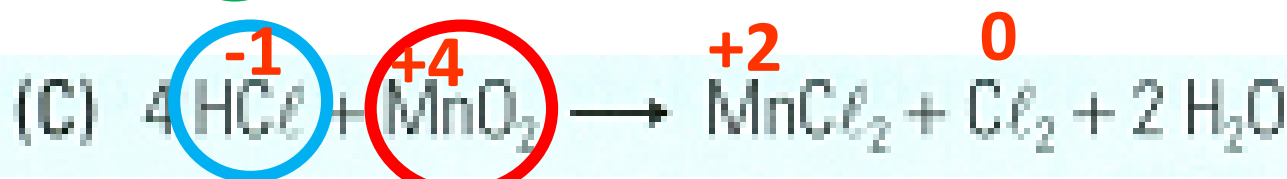
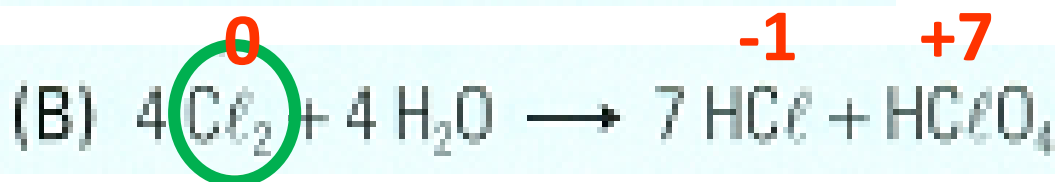
(B) + 4 para + 3

(C) + 3 para + 2

(D) + 2 para + 3

Agente redutor = cede elétrons

Considere as equações químicas.



Indique as equações que representam reações de oxidação-redução.

Indique as espécies oxidante e redutora nas reações de oxidação-redução.

__Oxidante
__Redutor

Considere a equação química: $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

Qual das semiequações representa a oxidação?



Considere a equação de oxidação-redução:



Indique a variação do número de oxidação das partículas redutora e oxidante.

Zn = 0 a +2

H = +1 a 0

A equação representa a reação que pode ocorrer num *airbag*.



Selecione das opções A, B, C e D a que corresponde à partícula redutora nesta reação.

(A) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$

(B) $\text{Na}_2\text{O(s)}$

(C) Fe(s)

(D) Na(s)

Agente redutor = cede elétrons

Na(s)

$\text{Na (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + 1\text{e}^-$

Indique a afirmação que traduz corretamente uma reação de oxidação-redução.

- (A) A semirreação de oxidação ocorre depois da semirreação de redução.
- (B) A oxidação ocorre antes da redução.
- (C) As duas semirreações de oxidação e de redução ocorrem em simultâneo.

Numa reação de oxidação-redução verifica-se sempre conservação...

- (A) ... apenas de massa.
- (B) ... apenas de carga elétrica.
- (C) ... de massa e de carga em simultâneo.
- (D) ... do número de moléculas.

A corrosão como uma reação de oxidação-redução

- Os objetos de cobre e de bronze tornam-se esverdeados com o passar do tempo.
- Um carro enferruja mais rapidamente se for deixado sempre ao relento.
- O casco de ferro dos navios desfaz-se se não for raspado e protegido.



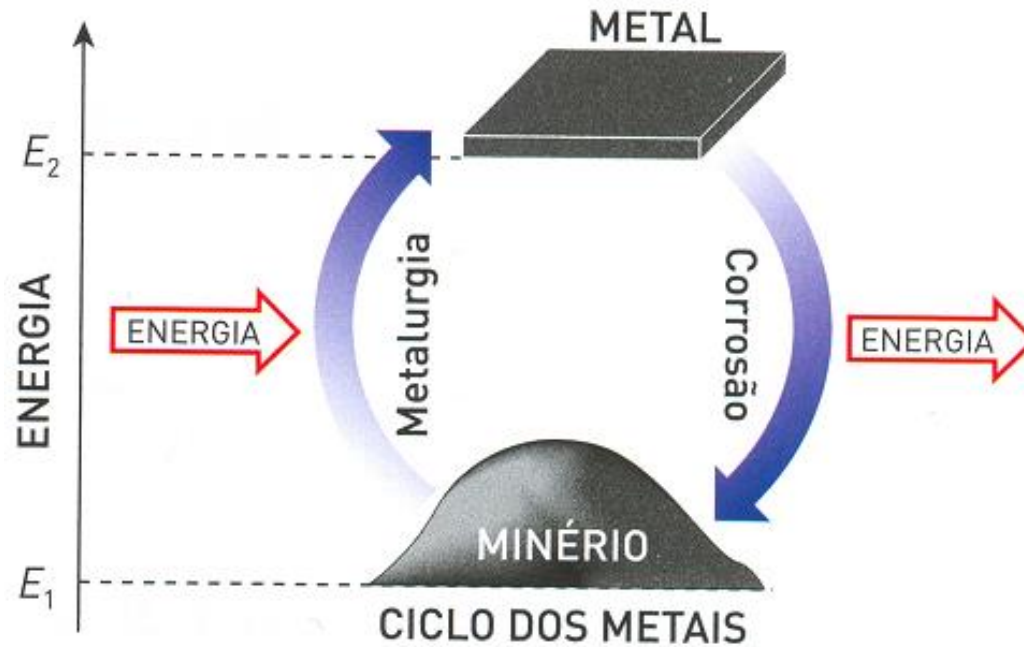
Os **metais**, à exceção de poucos como, por exemplo, o ouro e a platina, são sempre **encontrados na Natureza na forma de óxidos, sulfuretos, hidróxidos...**, o que significa que **estes compostos são as suas formas mais estáveis**; para obter o metal, terá de se efetuar a respetiva extração e, para que isto aconteça, é necessária a aplicação de uma considerável quantidade de energia.



Hematite (Fe_2O_3).

Pirite (FeS_2).

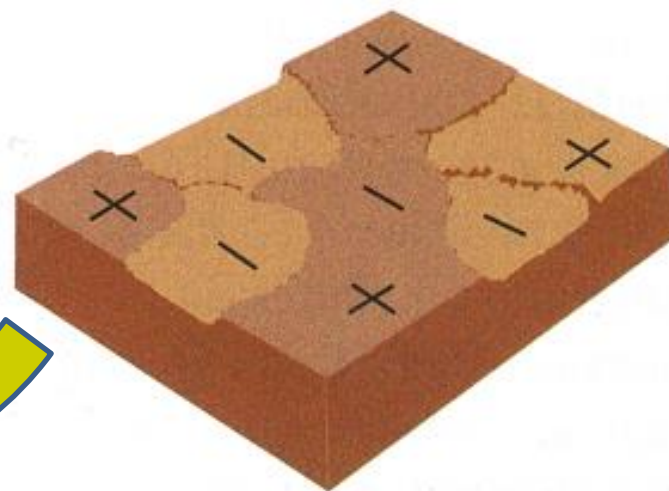
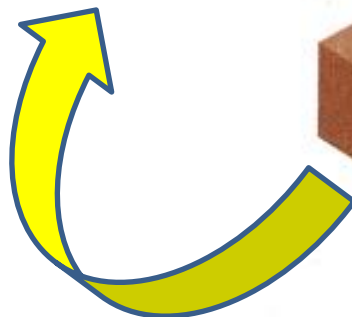
Corrosão refere-se, especificamente, a processos químicos ou eletroquímicos que envolvam a deterioração e degradação dos componentes metálicos.



A maior parte dos metais corroem-se em contacto com o ar húmido, com ácidos, bases, sais, iões cloreto... e outras substâncias sólidas e líquidas. A corrosão também acontece quando expostos a materiais gasosos como vapores ácidos, formaldeído gasoso, gás amoníaco e gases sulfurosos.

Estes pontos formam uma célula de corrosão

Os **ânodos** e os **cátodos** podem aparecer devido a diversos fatores, como defeitos nos metais, alterações nos revestimentos e variações nos eletrólitos.



Superfície de um metal e localização de ânodos e cátodos.

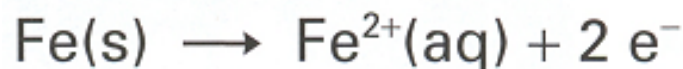
Uns pontos tornam-se ânodos (ou polos negativos)

Outros tornam-se cátodos (ou polos positivos)

Reação anódica



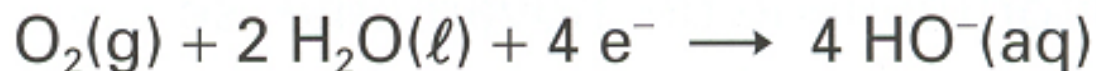
Identifica-se pela dissolução do metal que dá origem tanto a produtos iónicos solúveis como a compostos do metal insolúveis, geralmente óxidos.



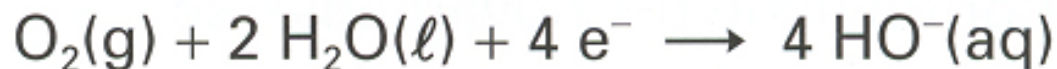
Reações catódicas



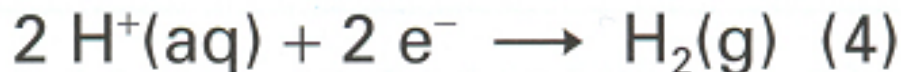
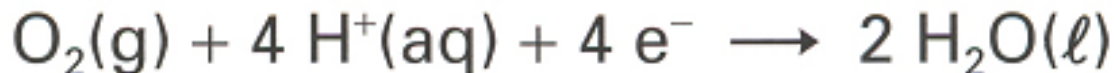
São possíveis em função das espécies presentes na solução; reações catódicas típicas são a redução do oxigénio dissolvido ou a redução do solvente (água) para produzir hidrogénio gasoso.



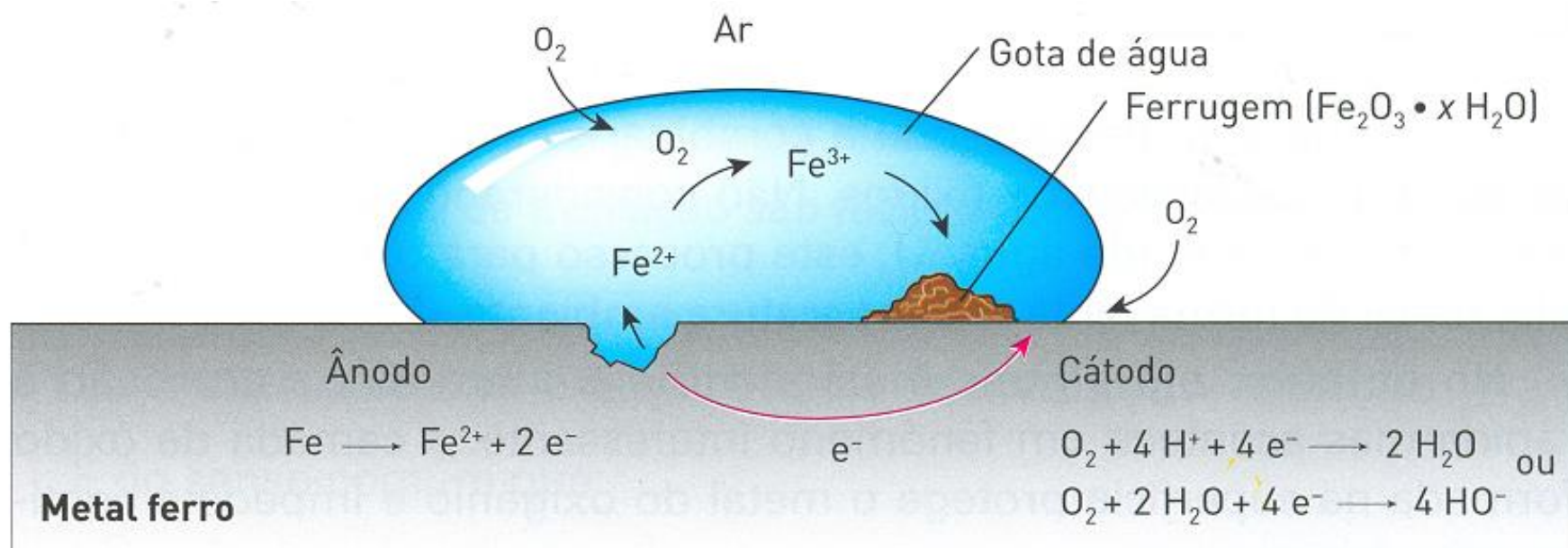
Exemplifica o que acontece no cátodo em ambientes naturais com valores de pH próximos da neutralidade.



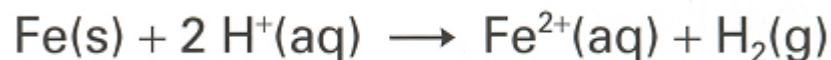
Exemplifica o que acontece no cátodo em meios ácidos, normalmente ambientes industriais ou em volumes confinados.



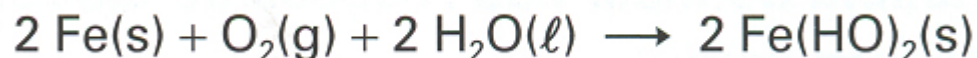
Mecanismos da corrosão do ferro.



- **em meio ácido**

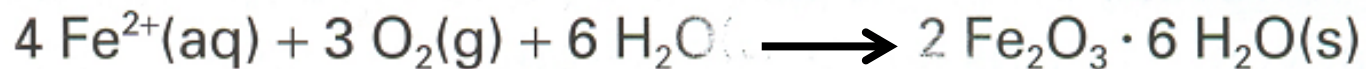


- **em meio próximo da neutralidade**





O íon Fe^{2+} de Fe(OH)_2 é rapidamente oxidado pelo dioxigénio, em presença da água, originando o íon Fe^{3+} , sob a forma predominante de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (ferrugem).

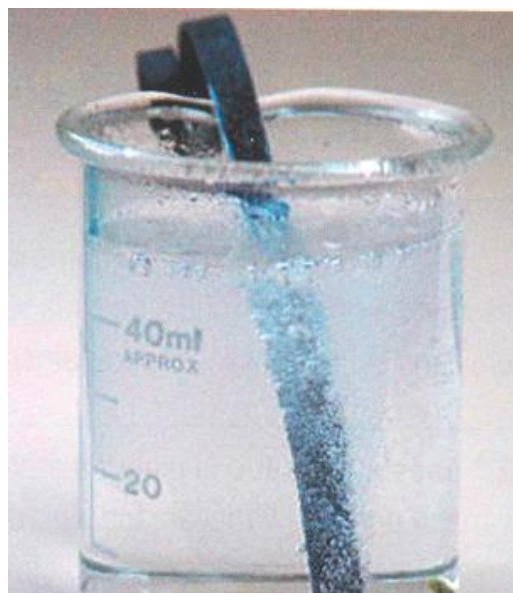


A quantidade de água associada ao óxido hidratado de ferro(III) pode variar.

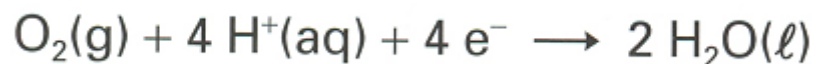
Como este precipitado não adere totalmente ao metal (ao contrário de óxidos de outros metais, como o óxido de alumínio), vai permitir que a corrosão do metal possa continuar a existir.

Mas, se a **acidez for elevada** (baixo valor de pH), verifica-se o **aparecimento de hidrogénio gasoso** ($2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$).

À medida que o di-hidrogénio se forma, vai-se localizando na superfície do metal, formando um filme gasoso muito fino que pode vir a inibir uma futura corrosão – **efeito polarizador**, ou seja, inibidor.

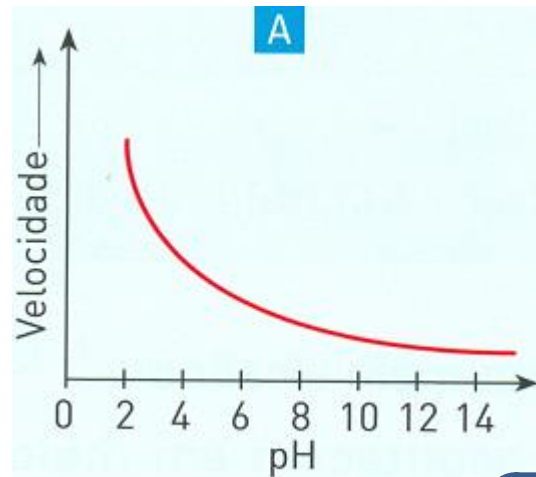


Efeito polarizador.

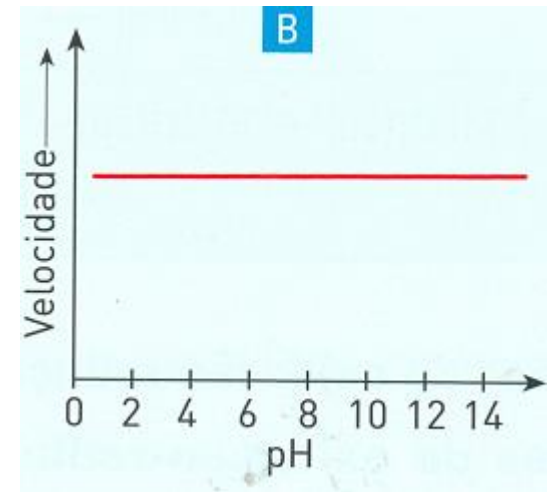


No entanto, este filme polarizador pode ser destruído se houver quantidade suficiente de oxigénio dissolvido na água (arejamento) que favoreça a reação esquematizada por:

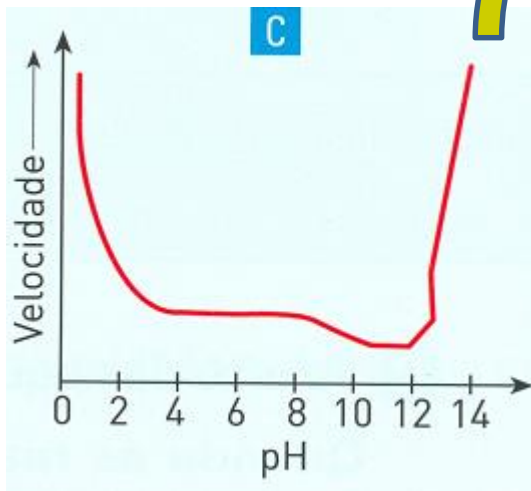
Influência do pH do meio na velocidade de corrosão



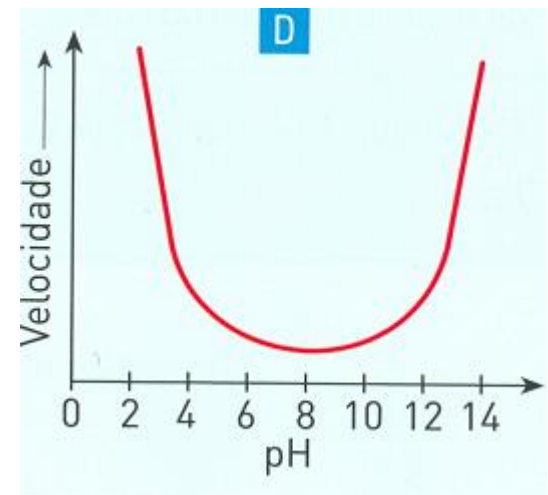
A – Os metais **Ni, Cu, Mn, Mg, Co, Cr e Cd** apresentam uma variação relativamente regular: quanto mais ácido for o meio (menor pH), maior a velocidade da corrosão.



B – **Au, Pt e Pd** não apresentam alteração da velocidade em função do pH.



C – **Fe** e o **aço** não são praticamente corroídos no intervalo $4 < \text{pH} < 12$.



D – **Al, Zn e Sn** não são praticamente corroídos no intervalo $6 < \text{pH} < 10$.

Conclusão:

- não existe uma relação igual para todos os metais;
- nos casos do ferro, do aço, do alumínio, do zinco e do estanho, a velocidade de corrosão aumenta tanto para valores de pH muito baixos como para os muito elevados;
- as equações químicas que traduzem estas reações poderão ter de incluir as partículas $H^+(aq)$ e $HO^-(aq)$ na sua escrita;
- os produtos da reação poderão variar com o pH do meio.