

LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

Universidade de Lisboa
Instituto Superior de Agronomia



INSTITUTO
SUPERIOR DE
AGRONOMIA
Universidade de Lisboa

QUÍMICA GERAL

9º Capítulo - Reações de oxidação-redução e eletroquímica

PAULA ALVARENGA

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: DEFINIÇÕES

As reações redox ocorrem com **transferência completa de um número inteiro de elétrons**.

A oxidação e a redução ocorrem simultaneamente:

- **OXIDAÇÃO**: perda de elétrons por uma substância.
- **REDUÇÃO**: ganho de elétrons por uma substância.

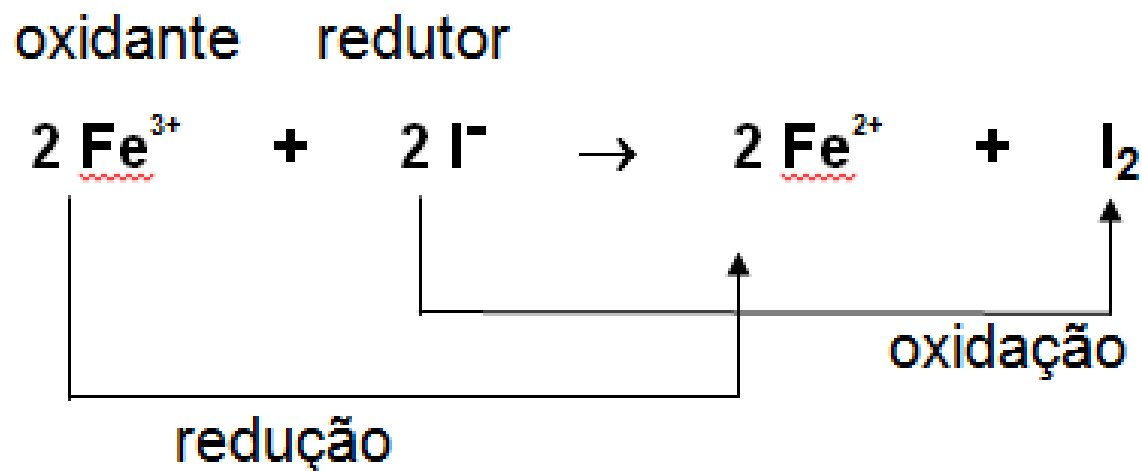
- **OXIDANTE**: espécie que aceita elétrons.
- **REDUTOR**: espécie que cede elétrons.

A extensão de oxidação numa reação redox deve ser igual à extensão de redução.

Por outras palavras, numa reação redox, o número de elétrons cedidos por um agente redutor deve ser igual ao número de elétrons recebidos pelo agente oxidante.

INTRODUÇÃO ÀS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

Exemplo:



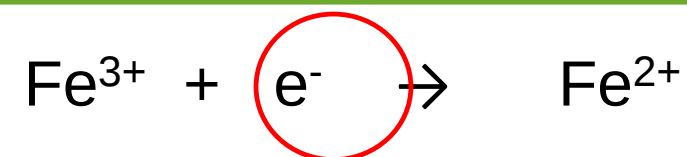
Fe^{3+} - oxidante - recebeu electrões e passou a Fe^{2+} - sofreu redução

I^- - redutor - cedeu electrões e passou a I_2 - sofreu oxidação

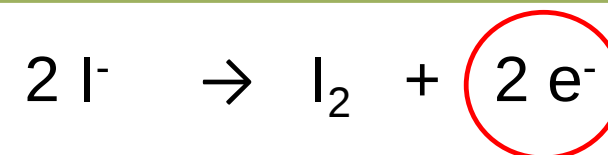
AS SEMI-REAÇÕES

Ao estudar uma reação de oxidação-redução, ou redox, nós concebemo-la geralmente como sendo constituída por duas reações separadas, chamadas semi-reações ou reações parciais, uma representando o processo de oxidação e a outra o processo de redução:

Semi-reação de redução:



Semi-reação de oxidação:



No entanto, deve ficar bem claro que, apesar de teoricamente concebermos estes dois processos em separado, não podemos ter uma sem a outra. **Cada eletrão perdido pela espécie redutora é captado pela espécie oxidante e vice versa.**

O NÚMERO DE OXIDAÇÃO

NÚMERO DE OXIDAÇÃO OU ESTADO DE OXIDAÇÃO DE UM ELEMENTO:

mede a **carga real** que um elemento químico tem num composto iônico, ou a **carga parcial** que um elemento químico tem num composto molecular, considerando os elétrons da ligação atribuídos ao elemento mais eletronegativo.

Na oxidação há uma perda de elétrons, à qual está associada um aumento do número de oxidação de um elemento na reação:

Oxidação $\Rightarrow$ n.o. aumenta

Na redução há um ganho de elétrons, ao qual está associada uma diminuição do número de oxidação de um elemento na reação:

Redução $\Rightarrow$ n.o. diminui

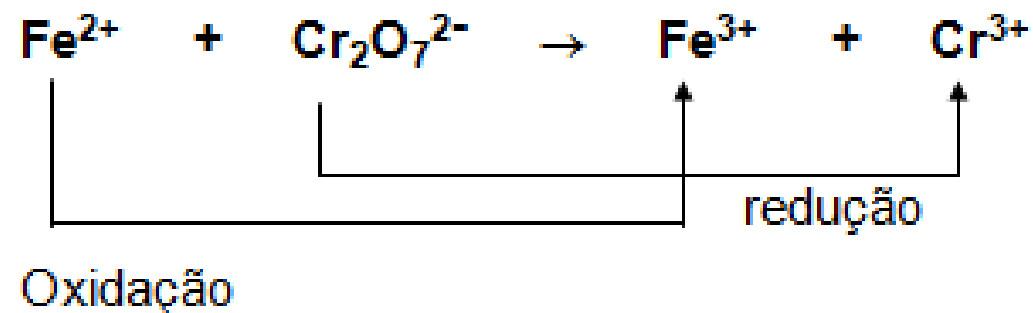
REGRAS PARA ATRIBUIÇÃO DO N° DE OXIDAÇÃO

- Nos **elementos livres** (Na, K, O₂, P₄, S₈) cada átomo tem **n° de oxidação igual a 0 (zero)**.
- Para **iões com apenas um átomo (iões monoatômicos)**, o n° de oxidação é igual à carga do ião. O n° de oxidação do **Li⁺** é **1**, do **Ba²⁺** é **2**, do **O²⁻** é **-2**, etc.
- Na maioria dos compostos de **oxigénio**, este tem n° de oxidação **-2**, excepto o ião peróxido **O₂²⁻**, onde o n° de oxidação do oxigénio é **-1**.
- O n° de oxidação do **hidrogénio** é **+1**, excepto quando está **ligado a metais em compostos binários** (compostos com 2 elementos, LiH, CaH₂, etc.), em que o seu n° de oxidação é **-1**.
- O somatório dos n°s de oxidação de uma molécula neutra é 0 (zero).
- O somatório dos n°s de oxidação de um ião poliatômico é igual à sua carga.

REGRAS PARA O ACERTO DE EQUAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO - MÉTODO DA SEMI-REAÇÃO

- (1) Separar a reação em duas semi-reações: uma de **oxidação**, outra de **redução**;
- (2) Acertar separadamente cada semi-reação de acordo com a seguinte sequência:
 - (a) Acertar todos os átomos, excepto os de **H** e **O**.
 - (b) Acertar os átomos de **O** adicionando moléculas de **H₂O** ao lado deficiente.
 - (c) Acertar os átomos de **H**:
 - (i) Em solução ácida: adicionar **H⁺** ao lado deficiente
 - (ii) Em solução alcalina: adicionar **H₂O** ao lado deficiente em **H**, e **OH⁻** ao lado oposto, por cada átomo de **H** necessário.
 - (d) Fazer o balanço das cargas e acertá-las adicionando **e⁻** ao lado deficiente em cargas.
- (3) Igualar a perda e ganho de eletrões, afetando cada equação com um coeficiente adequado.
- (4) Somar as duas semi-reações e cortar o que se repete num lado e noutro.

EXEMPLO: ACERTAR UMA REAÇÃO EM MEIO ÁCIDO



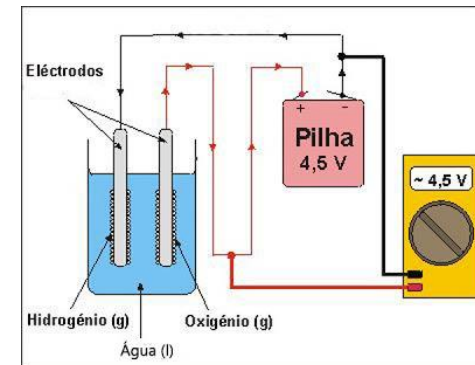
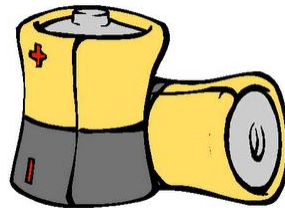
CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

A **ELETROQUÍMICA** é a ciência que se dedica ao estudo das relações e transformações entre a energia química e a energia eléctrica.

Tipos de **CÉLULAS ELETROQUÍMICAS**:

- **Célula galvânica, voltaica, ou pilha:** é constituída por dois eléctrodos e uma, ou mais, soluções eletrolíticas. Converte espontaneamente e de forma mais ou menos completa, a energia química em energia eléctrica que é fornecida ao circuito externo.
- **Células eletrolíticas:** A reação química é forçada pela energia eléctrica fornecida por um gerador exterior à célula.

Ex.: Eletrólise da água.



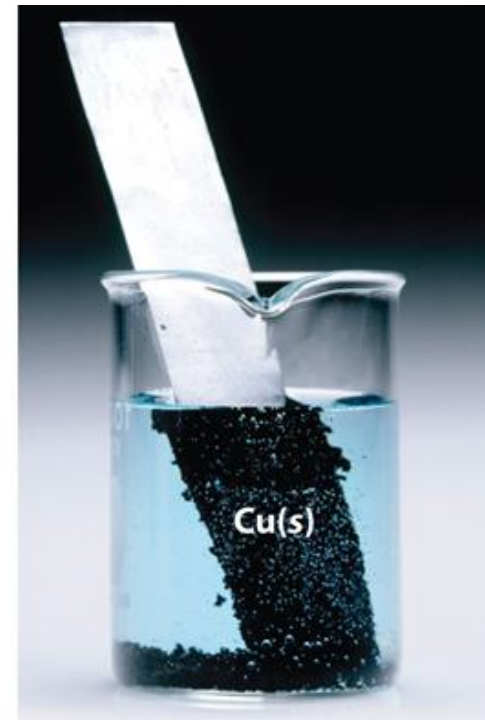
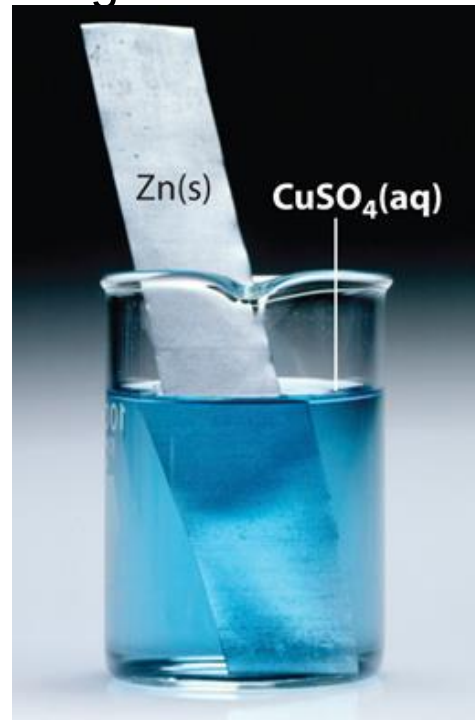
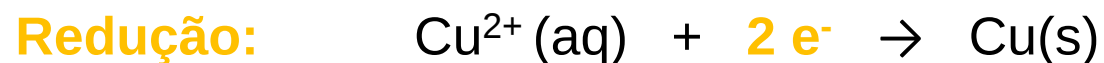
CÉLULAS GALVÂNICAS, VOLTAICAS OU PILHAS

Quando um pedaço de zinco metálico é mergulhado numa solução de sulfato de cobre, CuSO_4 , o zinco metálico é oxidado a iões Zn^{2+} , que passam à solução e os iões Cu^{2+} são reduzidos a cobre metálico, que se deposita à superfície da barra metálica.

A reação de oxidação-redução espontânea que ocorre é a seguinte:



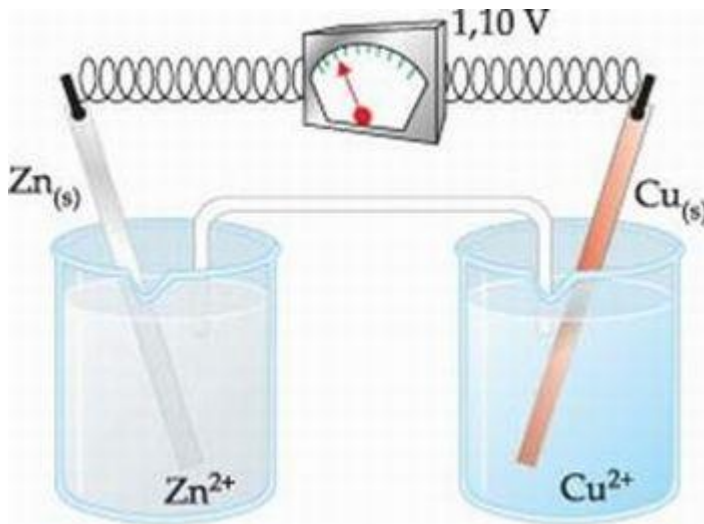
Separando a reação em duas semi-reações temos:



CÉLULAS GALVÂNICAS, VOLTAICAS OU PILHAS

Se for possível obrigar os elétrons cedidos pelo redutor a passar por um circuito exterior, antes de se associarem à espécie oxidante, teremos então uma **corrente elétrica**.

Para tal, será necessário separar as duas semi-reações através de um circuito exterior, como o que se consegue na montagem da **PILHA DE DANIELL**:



Anodo

Catodo

Equação global



PILHA

Representação de uma célula galvânica ou pilha, na qual se produz eletricidade a partir de uma reação redox espontânea

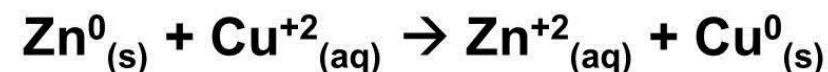
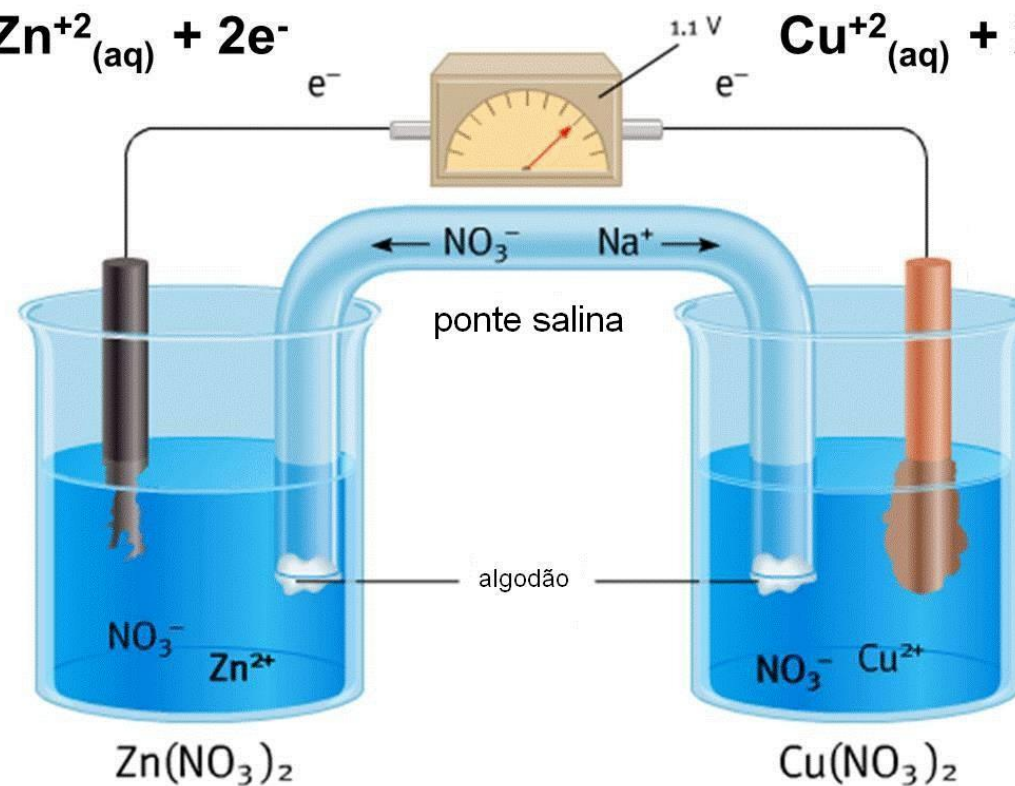
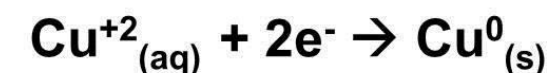
O dispositivo experimental usado para produzir eletricidade a partir de uma reação redox espontânea é designado por **PILHA ELETROQUÍMICA**, ou mais vulgarmente **PILHA**.

Células galvânicas

Anodo (-)



Catodo (+)



CÉLULAS GALVÂNICAS, VOLTAICAS OU PILHAS

Esta pilha consiste numa barra de zinco, mergulhada numa **solução eletrolítica** de ZnSO_4 , ligada por um fio condutor elétrico a uma barra de cobre mergulhada numa **solução eletrolítica** de CuSO_4 .

Em vez de se utilizar uma barra de cobre, considerada um **elétrodo activo**, também se poderia ligar o fio condutor a uma barra de grafite, que funcionaria como **elétrodo inerte**.

Se associarmos a este sistema um voltímetro podemos obter a **FORÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA**. De notar que, as duas soluções tem que estar separadas uma da outra para que possa haver produção de trabalho elétrico.

As barras de zinco e de cobre (ou de grafite), à superfície das quais se dão as reações de oxidação-redução, são chamadas **ELÉTRODOS**.

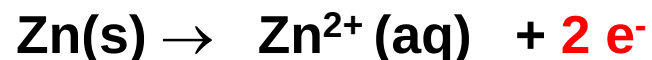
PONTE SALINA

Para completar o circuito será necessário uma **PONTE SALINA** entre as duas soluções para garantir mobilidade aos cátions e ânions das duas soluções.

Uma ponte salina é, por exemplo, um tubo em U, invertido, que contém um eletrólito inerte, tal como uma solução de KCl. As aberturas do tubo em U estão levemente rolhadas com bolas de algodão para impedir o movimento dos cátions e dos ânions.

O sentido (real) da corrente de elétrons é do eletrodo de zinco (Ânodo) para o eletrodo de cobre (Cátodo):

Ânodo (-): Eletrodo onde ocorre a semi-reação de **Oxidação**



Cátodo (+): Eletrodo onde ocorre a semi-reação de **Redução**



FORÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA, F.E.M. (ϵ)

Na solução, os cátions (Zn^{2+} , Cu^{2+} e K^{+}) mover-se-ão para o cátodo, ao passo que os aniões (SO_4^{2-} e Cl^{-}) se moverão na direção oposta, para o ânodo.

O facto dos eletrões se moverem dum eléctrodo para outro, indica a existência de uma **diferença de potencial entre os dois eléctrodos**.

Esta diferença de potencial entre os eléctrodos chama-se **força eletromotriz, ou f.e.m. (ϵ)** e pode ser medida ligando um voltímetro a ambos os eléctrodos.

A f.e.m. de uma pilha é normalmente expressa em **Volt (V)** e pode também ser chamada de **potencial da pilha**.

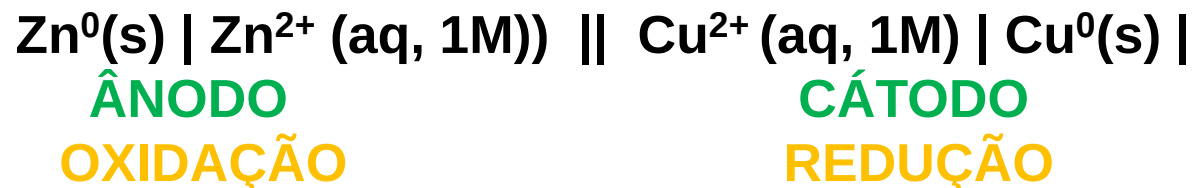
A f.e.m. de uma pilha depende de:

- Natureza dos eléctrodos e dos iões;
- Concentração dos iões;
- Temperatura à qual a pilha opera.

NOTAÇÃO DAS PILHAS

Existe uma notação convencional, simplificada, para designar as pilhas galvânicas:

No caso da pilha anterior, considerando para as concentrações de $\text{Zn}^{2+} = \text{Cu}^{2+} = 1\text{M}$, a sua representação será:



em que os traços verticais simples representam as interfaces eletrodo/solução e os dois traços verticais representam a ponte salina.

Por convenção, o **ânodo** escreve-se sempre em primeiro lugar, à esquerda e os outros componentes surgem na ordem em que os encontramos quando nos deslocamos do ânodo para o cátodo.

POTENCIAIS PADRÃO DO ELÉTRODO

Na pilha, a energia libertada pelas reações químicas é transformada em energia elétrica. Cada eléctrodo têm um dado potencial, $\mathcal{E}$, **que depende da reação que se dá no respetivo elemento de pilha.**

Não é possível medir isoladamente o potencial de um eléctrodo. O que é possível medir é a **passagem de corrente** que se verifica quando dois elementos de pilha se juntam para formar uma pilha.

A corrente resulta de uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos, que já dissemos tratar-se da **força eletromotriz, f.e.m. da pilha**, pode-se medir experimentalmente.

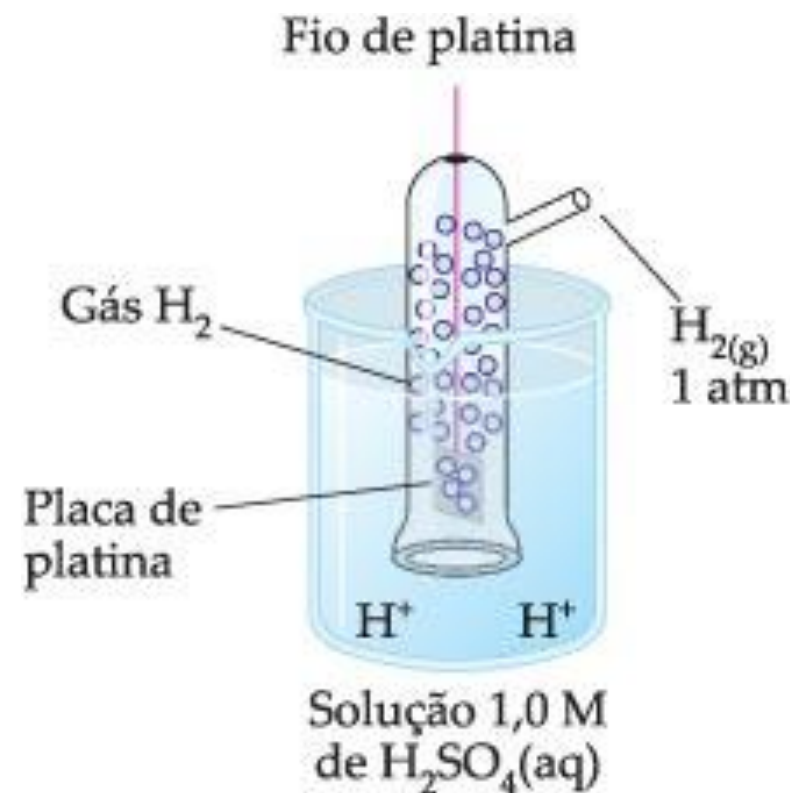
Então, se fixarmos arbitrariamente em **zero** o valor do potencial de um eléctrodo particular, podemos usá-lo para determinar os potenciais relativos de outros eléctrodos quando ligados a esse.

ELÉTRODO PADRÃO DE HIDROGÉNIO (EPH)

O eléctrodo de referência escolhido foi o **ELÉTRODO PADRÃO DE HIDROGÉNIO (EPH)** para o qual se arbitrou um potencial de **0,00 V**.

O Eléctrodo padrão de hidrogénio é um elemento de uma pilha constituído por uma placa de platina, coberta por uma esponja de platina, mergulhada numa solução com $[H^+] = 1M$ e à superfície da qual se faz borbulhar hidrogénio purificado, à pressão de 1 atm.

A reacção de redução do **EPH** pode ser representada da seguinte forma a **25°C**:



POTENCIAIS DE REDUÇÃO PADRÃO

Pode-se usar o **EPH** para medir os potenciais dos restantes elétrodo.

Para medir o potencial de elétrodo de qualquer elemento de pilha, basta ligar esse elemento de pilha ao elétrodo padrão de hidrogénio e medir a força eletromotriz da pilha por eles formada em condições padrão (temp.= 25°C, concentração das espécies iónicas = 1M e pressão dos gases = 1atm).

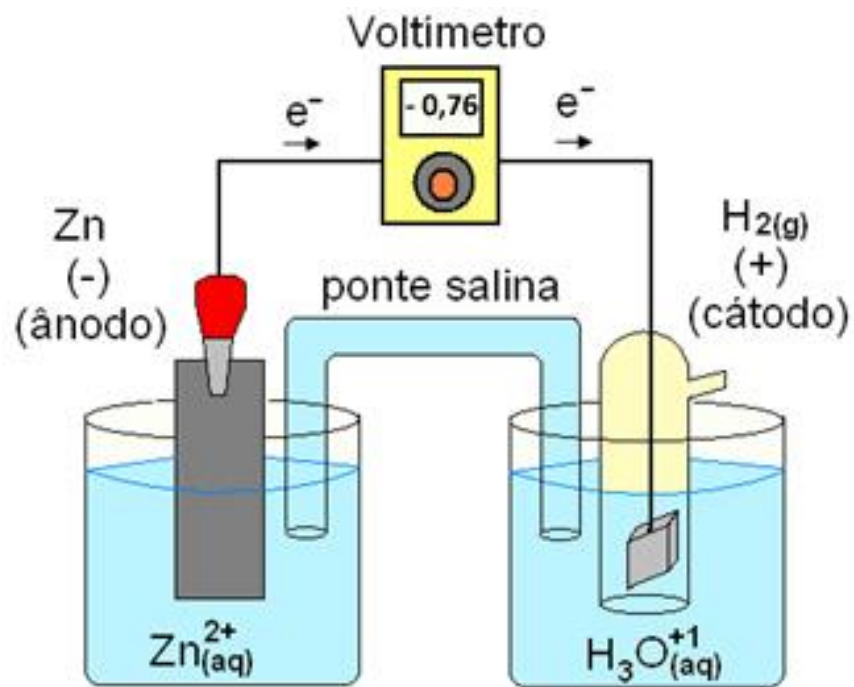
Os potenciais dos elementos de pilha assim medidos foram organizados *em séries eletroquímicas de potenciais normais de redução padrão (a 25°C)* (ver Tabela).

Por **convenção, apenas se tabelam os potenciais de redução padrão.**

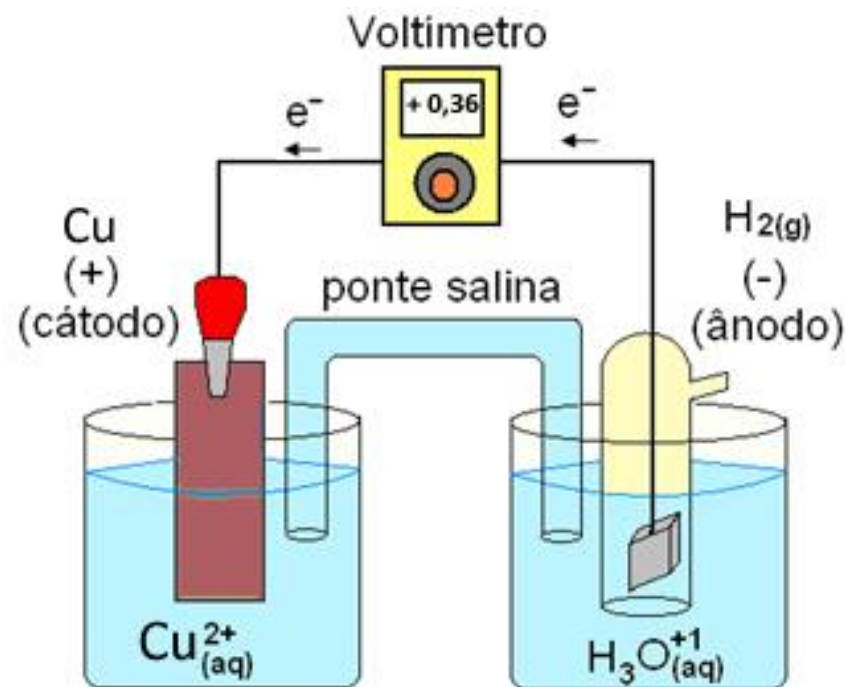
Os potenciais normais de redução, para os diversos compostos, dizem-nos qual a tendência para ocorrer a reação de redução ou reação de oxidação desse composto.

POTENCIAIS NORMAIS DE REDUÇÃO / POTENCIAIS PADRÃO DE ELÉCTRODO

Os **potenciais normais de redução**, para os diversos compostos, dizem-nos qual a tendência para ocorrer a reação de redução ou reação de oxidação desse composto.



$\epsilon^0_{\text{redução}} < 0$, ocorre a reação inversa, de **oxidação**



$\epsilon^0_{\text{redução}} > 0$, têm tendência para ocorrer a **redução**

POTENCIAIS PADRÃO DE ELÉTRODO

Força
crescente
como
AGENTE
OXIDANTE

Potenciais de redução padrão (25 °C)			
Semi-reacção	E ⁰ (V)	Semi-reacção	E ⁰ (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	+2.07	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.15
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.82	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.13
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.31
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.07	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.92	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80	$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.68	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.59	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.53	$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

↑
Maior poder oxidante

↓
Força
crescente
como
AGENTE
REDUTOR

F.E.M. PADRÃO DA PILHA E EQUAÇÃO DE NERNST

A **f.e.m. normal para uma pilha é definida para condições unitárias ($\varepsilon^0_{\text{pilha}}$)**: é dada pela diferença entre os potenciais normais de redução das semi-reações que ocorrem no cátodo e no ânodo, tal qual elas acontecem espontaneamente.

$$\varepsilon^0_{\text{pilha}} = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ânodo}}$$

Para uma reação redox ser espontânea, $\varepsilon^0_{\text{pilha}} > 0$

Quanto maior o potencial de redução (quanto mais positivo for) maior a tendência para ocorrer a redução → **Agente oxidante forte**

Quanto menor o potencial de redução (quanto mais negativo for) maior a tendência para ocorrer a oxidação → **Agente redutor forte**

EQUAÇÃO DE NERNST

Quando não estamos em presença de condições padrão, para determinar o potencial de eletrodo, ou o potencial de uma pilha (ou célula), devemos utilizar a **EQUAÇÃO DE NERNST**:

$$\varepsilon_{\text{pilha}} = (\varepsilon^{\circ}_{\text{cátodo}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{ânodo}}) - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Em que:

$$R = 8,314 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$T = 298,15 \text{ K (25}^{\circ}\text{C)}$$

$$F = 96484,5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln = 2,303 \times \log$$

Fazendo as respectivas substituições podemos simplificar a equação anterior:

EQUAÇÃO DE NERNST

$$\varepsilon_{\text{pilha}} = (\varepsilon^{\circ}_{\text{cátodo}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{ânodo}}) - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Em que:

$\varepsilon_{\text{pilha}}$ - é o potencial da pilha, ou f.e.m., que nós queremos determinar;

$\varepsilon^{\circ}_{\text{cátodo}}$ - é o potencial de eléctrodo do elemento de pilha onde ocorre a redução (que corresponde maior valor).

$\varepsilon^{\circ}_{\text{ânodo}}$ - é o potencial de eléctrodo do elemento de pilha onde ocorre a oxidação (que corresponde ao menor valor);

n - n° total de electrões trocados na reacção redox, depois de acertada;

Q - é o valor do quociente reacional da reacção redox (expressão da constante de equilíbrio, mas com as concentrações reais da pilha).