

Reacções de Oxidação-Redução

Há **transferência de electrões** entre espécies reagentes, com **variação do número de oxidação** de elementos dessas espécies.

Regras simples para determinar o número de oxidação formal:

- Número de oxidação de um elemento livre é zero (0)
- Número de oxidação do Oxigénio é geralmente -2.
Excepções: O₂ molecular (zero) e peróxidos (-1)
- Número de oxidação do Hidrogénio é geralmente +1.
Excepções: H₂ molecular (zero) e hidretos metálicos (-1)

Molécula Neutra:

- A soma dos números de oxidação dos elementos constituintes é zero

Ião Monoatómico:

- O número de oxidação do ião é igual à sua carga

Ião Poliatómico:

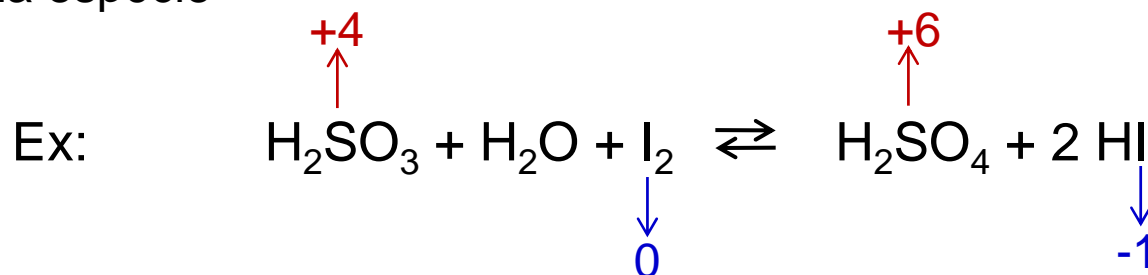
- A soma dos números de oxidação dos elementos constituintes do ião é igual à carga do ião

Oxidação de uma espécie:

Perda de electrões, com consequente aumento do número de oxidação de um elemento da espécie

Redução de uma espécie:

Ganho de electrões, com consequente redução do número de oxidação de um elemento da espécie



Oxidante:

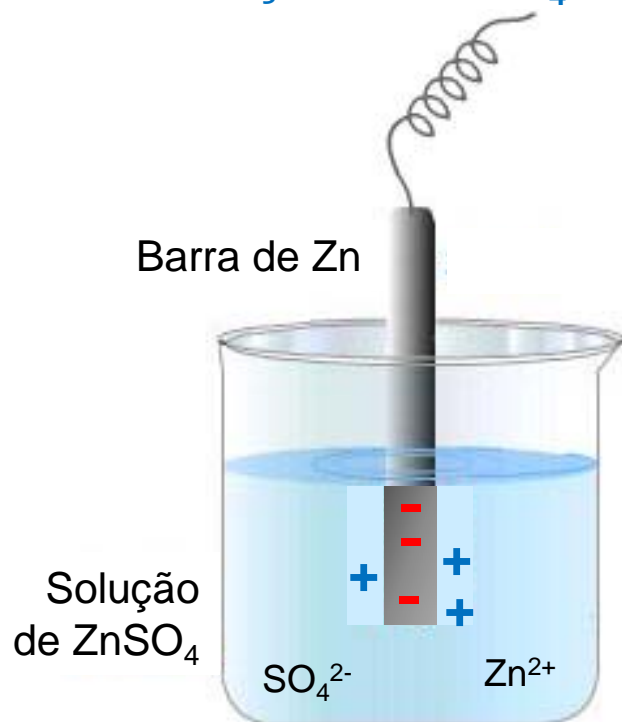
Espécie com grande afinidade electrónica, que causa a oxidação de outras, reduzindo-se

Redutor:

Espécie que tende a fornecer electrões a outras, reduzindo-as, sendo ela própria oxidada

ELECTROQUÍMICA

Barra de Zn mergulhada numa solução de ZnSO_4



Na interface barra/solução:

1) Alguns átomos de Zn da barra oxidam-se:



A solução adquire carga + ↓
A barra adquire carga -

[Oxidação com dissolução]

2) Alguns íões Zn^{2+} da solução encontram posições na rede e reduzem-se:



Carga + da solução é consumida ↓
Carga - da barra é consumida

[Redução com deposição]

No equilíbrio:

os dois processos ocorrem com velocidades iguais: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$

(Por convenção as reacções escrevem-se sob a forma de redução)

Mas a barra metálica adquiriu uma carga :

- + se o processo dominante foi a redução
- se o processo dominante foi a oxidação

O equilíbrio é caracterizado pelo *potencial de redução do metal*

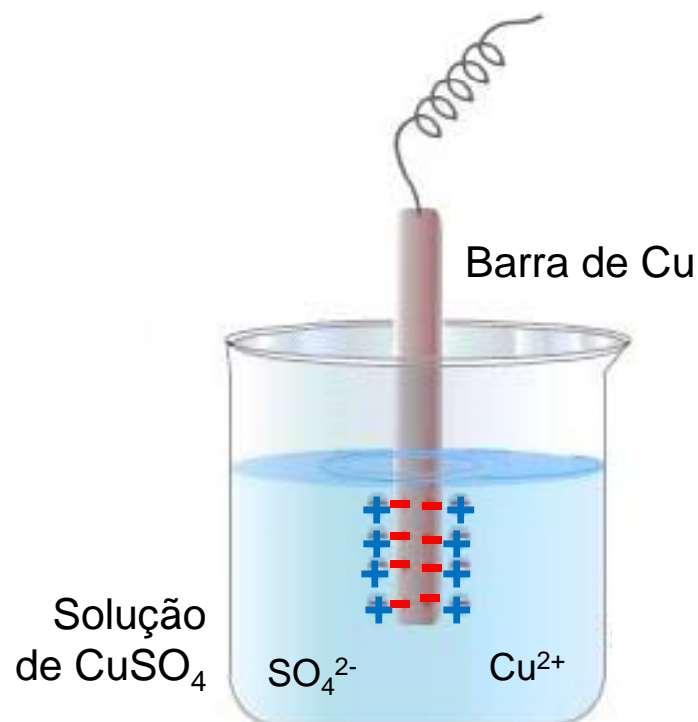
Barra de Cu mergulhada numa solução de CuSO_4

Ocorrem os mesmos processos:

1) Oxidação com dissolução



2) Redução com deposição



No equilíbrio:

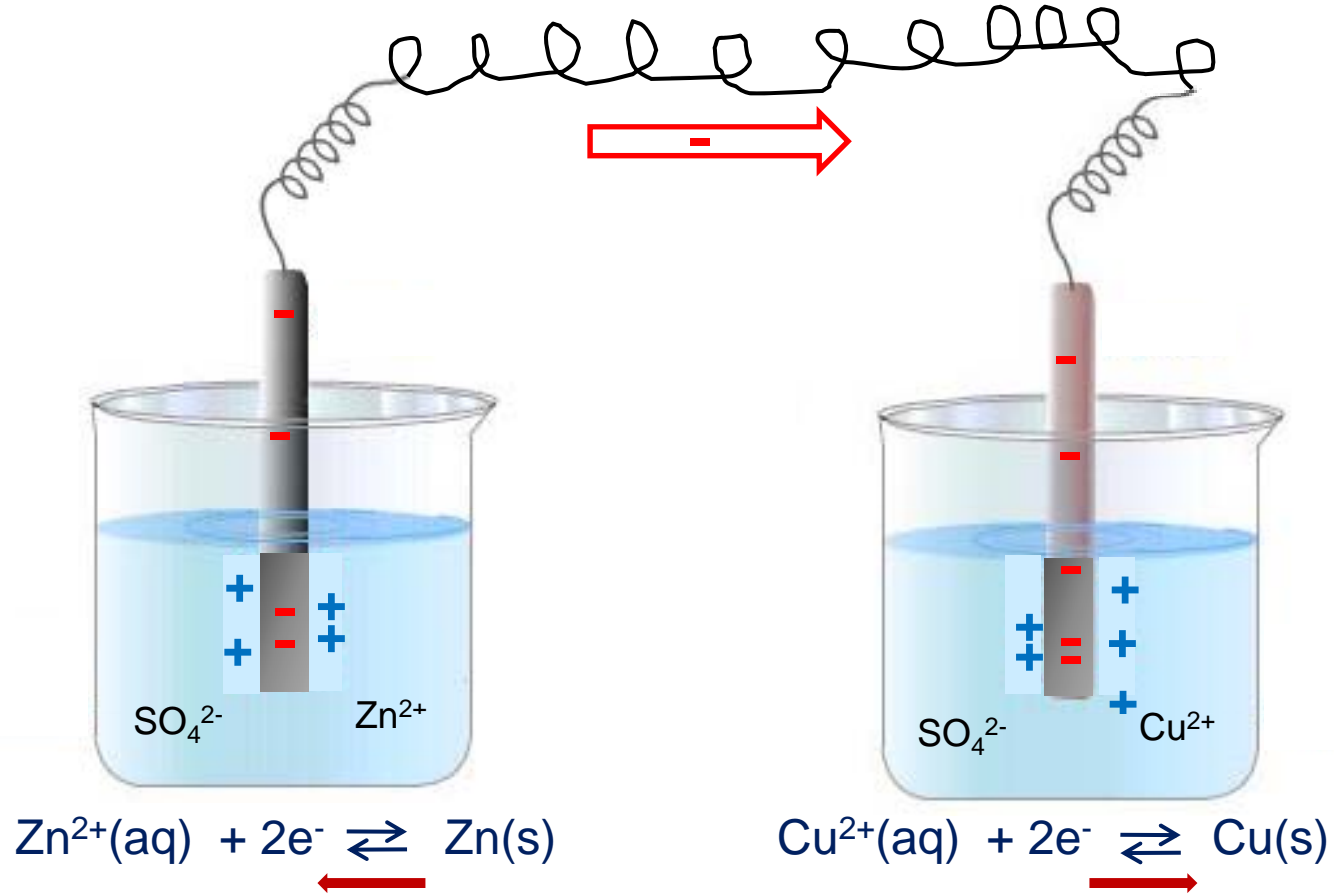
os dois processos ocorrem com velocidades iguais: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$

O equilíbrio é caracterizado pelo **potencial de redução do metal**, determinado pelo processo dominante

Diferença em relação ao eléctrodo de Zn:

O potencial de eléctrodo é diferente: será mais elevado porque a tendência do cobre para se reduzir (electronegatividade, χ) é maior .

Ligando os dois eléctrodos por um fio condutor

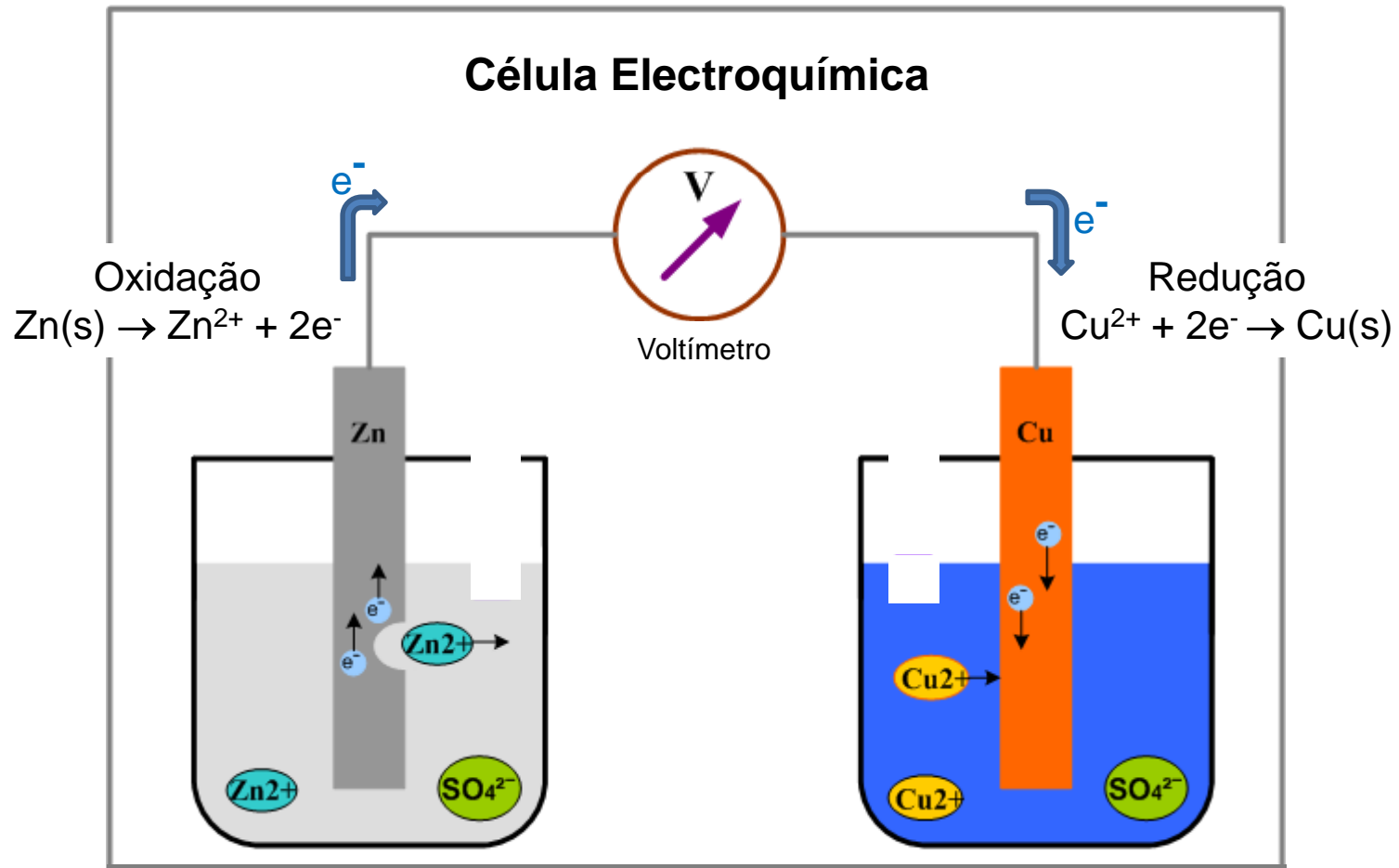


Haverá perturbação dos dois equilíbrios

O metal com maior χ terá potencial de eléctrodo mais elevado

Reacção global da célula electroquímica:





Reacção global da célula electroquímica:



(Pilha de Daniel)

Tipos de Células Electroquímicas

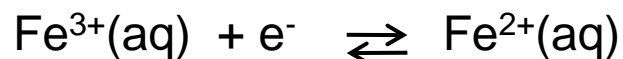
Células Galvânicas ou Pilhas

Produzem energia eléctrica

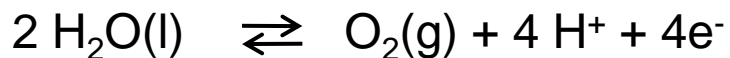
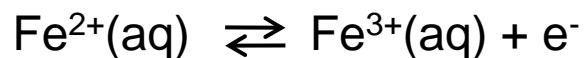
Células Electrolíticas

Consumem energia eléctrica. Exemplo.

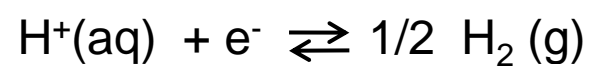
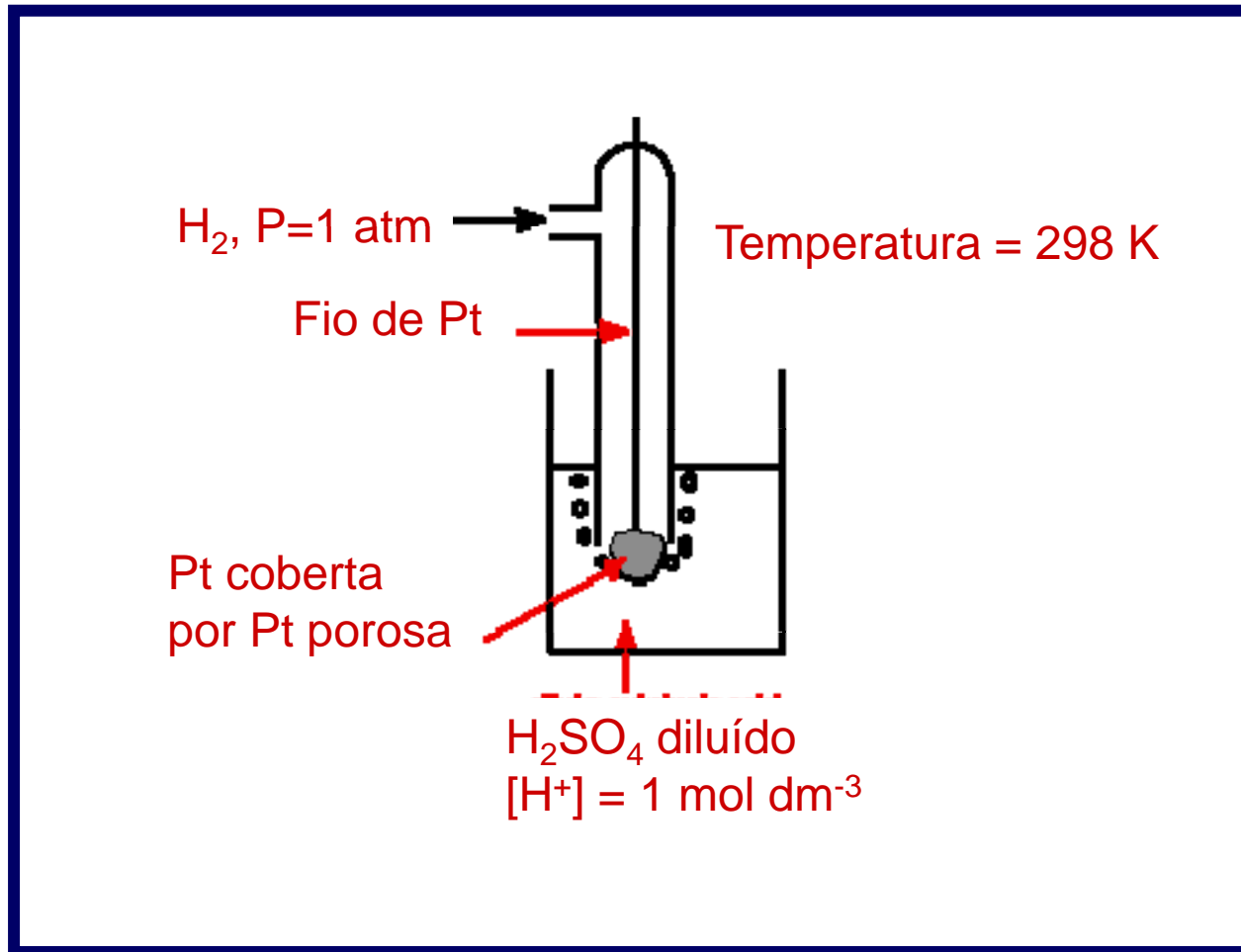
Exemplos de Reacções Catódicas (reduções):



Exemplos de Reacções Anódicas (oxidações):



ELÉCTRODO PADRÃO DE HIDROGÉNIO



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$$

Convenções em Electroquímica

Série Electroquímica dos Pares Redox mais comuns a 25 °C

	Reacção de Redução	E ⁰ (V)
Tendência para se reduzirem (poder oxidante)	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.870
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.740
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.163
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.340
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	+0.402
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.521
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7996
	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1.20
	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.68

Equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^0 - \frac{0.059}{n} \log Q$$

(a 298 K)

Aplicações:



$$Q = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad n=2 \quad \rightarrow \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$



$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad n=1 \quad \rightarrow \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$



$$Q = \frac{(\text{P}_{\text{H}_2})^{1/2}}{[\text{H}^+]} \quad n=1 \quad \rightarrow \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{(\text{P}_{\text{H}_2})^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$



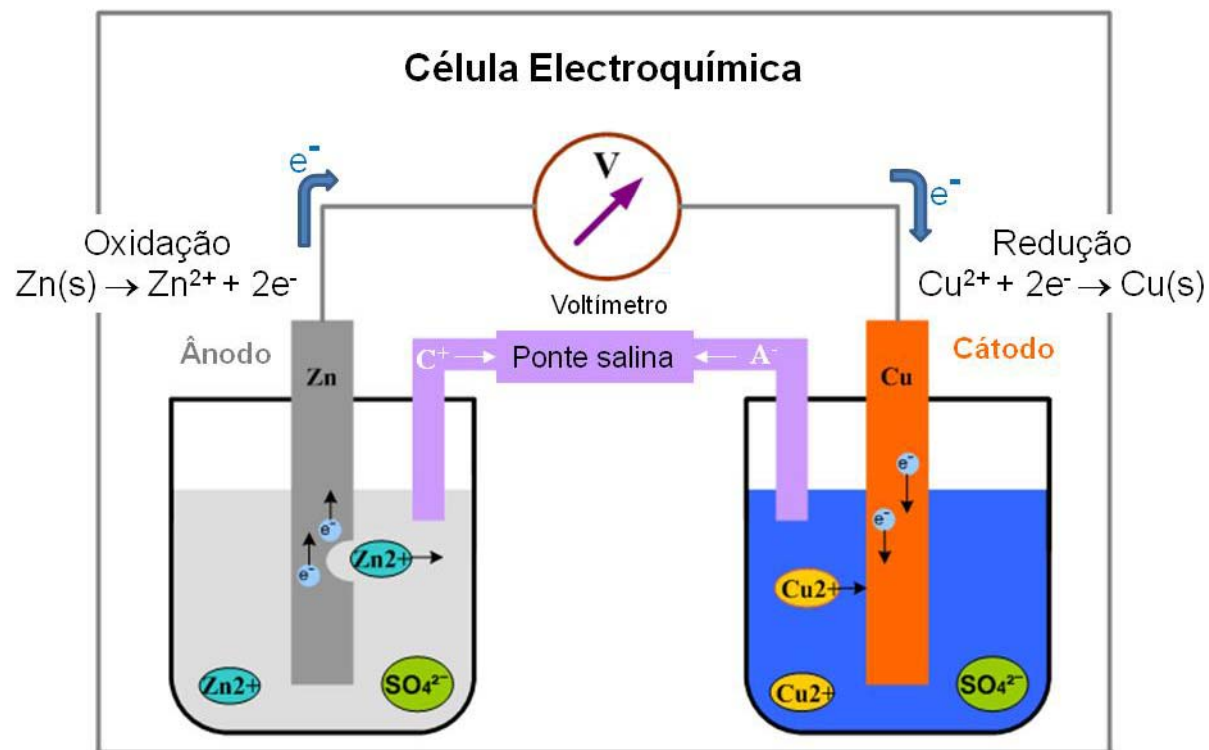
$$Q = \frac{1}{\text{P}_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4} \quad n=4 \quad \rightarrow \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{\text{P}_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}$$

Tipos de Células Galvânicas ou Pilhas

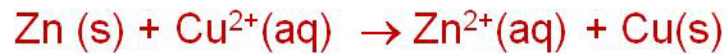
1. Pilhas de Composição

(Eléctrodos com diferente composição química)

Ex: Pilha de Daniel



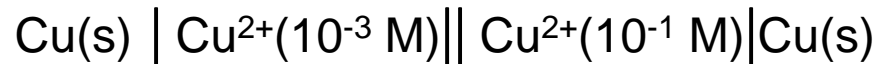
Reacção global da célula electroquímica:



2. Pilhas de Concentração

(Eléctrodos com a mesma composição química, mas diferentes concentrações das espécies em solução)

Ex:



$$f.e.m. = E_{\text{dir}} - E_{\text{esq}} =$$

$$\begin{aligned} &= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-1}} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-3}} \\ &= \frac{0.059}{2} \log \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = \frac{0.059}{2} \times 2 = 0.059 \text{ V} \end{aligned}$$

Ânodo: eléctrodo onde a concentração da forma oxidada é menor

3. Pilhas de Deformação (micropilhas)

Zonas anódicas:

Zonas onde os átomos estão menos estabilizados (com maior energia) e portanto mais fáceis de oxidar: com menor potencial de redução:

- Defeitos estruturais;
- Lacunas; limites de grão;
- Zonas deformadas a frio

Sumário 18

- **Reacções em Solução Aquosa e em Meios Heterogéneos**
 - **Reacções de Oxidação-Redução**
 - Número de Oxidação
 - Regras para a determinação do número de oxidação formal
 - Oxidação e Redução, Oxidante e Redutor
 - **Reacções Electroquímicas**
 - **Células Electroquímicas**
 - Potencial de Eléctrodo
 - Equações parciais de eléctrodo
 - Equação global da célula
 - Tipos de Células Electroquímicas
 - **Convenções electroquímicas. Representação de uma pilha**
 - **Força electromotriz**
 - **Eléctrodo padrão de Hidrogénio**

Sumário 18 – Cont.

- **Série Electroquímica dos Metais**
- **Equação de Nernst. Aplicações**
- **Tipos de células galvânicas**
 - de composição
 - de concentração
 - de deformação ou micropilhas