

A3 – Oxidação-redução

As sondas e os sensores têm uma ampla gama de aplicações, sobretudo porque são fáceis de utilizar. A imersão de um instrumento, como uma sonda ou um sensor, num material de composição desconhecida, pode fornecer informação química de enorme importância! O funcionamento destes instrumentos baseia-se em reações de oxidação-redução.

A.3.1 Reações de oxidação-redução

As reações de oxidação-redução, já anteriormente estudadas (ver A.3.1 - 11^o ano), caracterizam-se pela transferência de eletrões de uma espécie química, dita redutora, para uma outra, dita oxidante. Recordando o que foi estudado, em síntese:

- **Oxidação:** corresponde à **perda de eletrões** por uma espécie química numa reação e, por isso, o número de oxidação dessa espécie aumenta. A espécie oxidada (que se oxida, que é oxidada) é o **agente redutor**;
- **Redução:** corresponde ao ganho de eletrões por uma espécie química numa reação e, por isso, o número de oxidação dessa espécie diminui. A espécie reduzida (que se reduz, que é reduzida) é o **agente oxidante**.

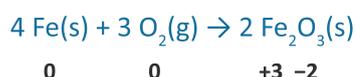
Recorde-se que o **número de oxidação** (n.o.) de um elemento pode ser determinado pelas seguintes regras:

- 1) Em substâncias elementares, por exemplo H_2 , O_2 , Na, Fe ou P_4 , o número de oxidação do elemento respetivo é zero;
- 2) Em compostos iónicos constituídos por iões mononucleares, o número de oxidação do elemento coincide com a carga do respetivo ião;
- 3) Na generalidade dos compostos, o elemento hidrogénio, H, tem número de oxidação +1; em hidretos, por exemplo NaH ou CaH_2 , o hidrogénio tem número de oxidação -1;
- 4) Na generalidade dos compostos, o elemento oxigénio, O, tem número de oxidação -2; em peróxidos, por exemplo H_2O_2 ou Na_2O_2 , o oxigénio tem número de oxidação -1;
- 5) A soma algébrica dos números de oxidação de todos os elementos numa molécula de um composto é igual a zero; para compostos iónicos e para cada tipo de ião (catião ou anião), essa soma é igual à carga do ião.



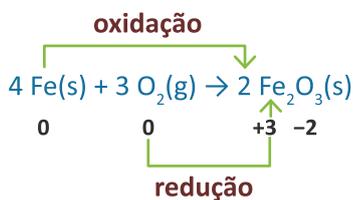
Figura 1 – Ferrugem resultante da oxidação do ferro exposto ao ar.

A equação química seguinte, que traduz a formação de ferrugem no ferro (Fig.1), mostra que uma oxidação é sempre acompanhada de uma redução, e vice-versa. Por isso se diz reações de oxidação-redução.



$$\text{n.o.}(\text{Fe}): 0 \rightarrow +3 \Rightarrow \Delta \text{n.o.}(\text{Fe}) = +3$$

$$\text{n.o.}(\text{O}): 0 \rightarrow -2 \Rightarrow \Delta \text{n.o.}(\text{O}) = -2$$



A oxidação e a redução ocorrem simultaneamente, mas podemos representar os fenómenos separadamente, através da **semirreação de oxidação** e da **semirreação de redução**. Escreve-se, então, as correspondentes equações químicas:



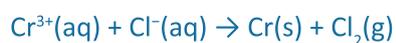
As equações químicas das semirreações incluem os eletrões envolvidos. Surgem como produtos da reação, na semirreação de oxidação, e como reagentes, na semirreação de redução.

A equação química global, $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, está acertada tanto nas quantidades e massas dos elementos (obedece à lei da conservação da massa, ou lei de Lavoisier), como nas cargas.

3.1.1 Acerto de equações relativas a reações de oxidação-redução em meio ácido e em meio alcalino.

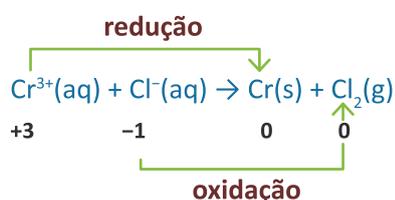
Nem sempre as equações de reações de oxidação-redução são de acerto tão simples. Há vários métodos para o seu acerto, destacando-se o **método misto ou das semirreações**.

O acerto de algumas equações de reações químicas não depende das características ácidas ou alcalinas do meio, por exemplo:

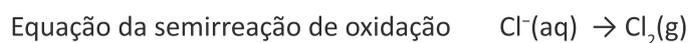


Nestas situações, procede-se como a seguir se indica.

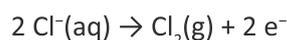
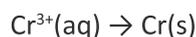
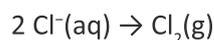
1) Identificam-se os estados de oxidação dos elementos que integram as espécies químicas; identificam-se as espécies químicas que se oxidaram e as que se reduziram:



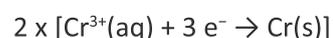
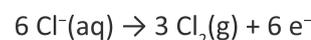
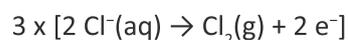
2) Consideram-se as equações das duas semirreações, a de oxidação e a de redução:



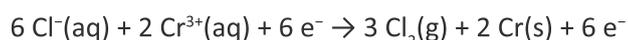
3) Acerta-se agora cada uma das equações das semirreações quanto ao número de átomos ou de iões dos elementos envolvidos na oxidação e na redução e a cargas elétricas:



4) Atendendo a que o número de eletrões perdidos por uma espécie tem que ser igual ao número de eletrões ganho pela outra, determina-se o mínimo múltiplo comum entre 2 e 3, que é 6. A equação da semirreação de oxidação é multiplicada por 3 e a da de redução é multiplicada por 2:



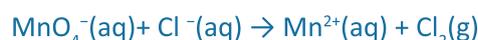
5) Adiciona-se agora membro a membro as duas equações anteriores, obtendo-se a equação global:



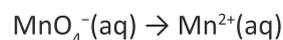
6) Simplifica-se, isto é, retiram-se as espécies comuns aos dois membros da equação química, o que neste caso corresponde apenas a 6 e⁻:



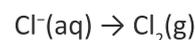
Quando as reações de oxidação-redução ocorrem em **meio ácido**, é necessário na escrita das equações ter em conta a presença de H₂O(l) e de H₃O⁺, que se representa por H⁺(aq) para simplificar. Por exemplo em:



1) Escrevem-se as equações das semirreações de oxidação e de redução e determinam-se os números de oxidação das espécies envolvidas:

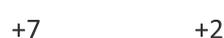
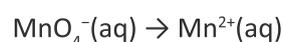


$$\Delta \text{n.o.}(\text{Mn}) = 2 - 7 = -5$$

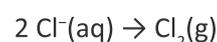


$$\Delta \text{n.o.}(\text{Cl}) = 0 - (-1) = 1$$

2) Acerta-se o número de átomos ou de iões dos elementos envolvidos na oxidação e na redução, se for necessário:



$$\Delta \text{n.o.}(\text{Mn}) = 2 - 7 = -5$$

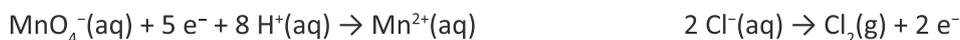


$$\Delta \text{n.o.}(\text{Cl}) \text{ total} = 1 \times 2 = 2$$

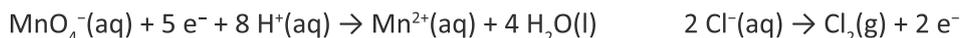
3) A partir da variação dos n.o., determina-se o número de elétrons transferidos e adicionam-se na posição adequada em cada uma das equações:



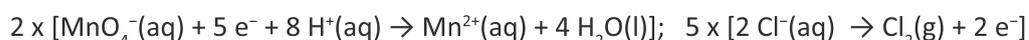
4) Agora, acertam-se as cargas, usando H^+ , onde for necessário:



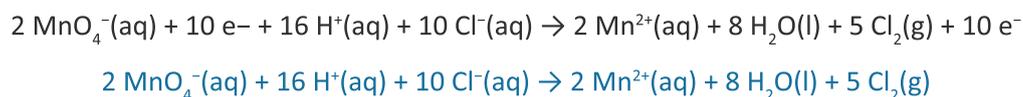
5) Acertam-se os átomos de oxigênio adicionando H_2O no lado adequado da equação.



6) Igualam-se agora o número de elétrons nas equações das semirreações através de mínimo múltiplo comum, que neste caso é 10.



7) Finalmente, adiciona-se as equações das duas semirreações, fazendo as devidas simplificações:



Quando as reações de oxidação-redução se dão em **meio básico** ou **alcalino**, na escrita das equações é necessário ter em conta a presença de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$. As etapas a seguir no acerto das respectivas equações, são idênticas às utilizadas em meio ácido. Por exemplo:



1) Escrevem-se as equações das semirreações de oxidação e de redução e determinam-se os números de oxidação das espécies envolvidas:



2) Acerta-se o número de átomos ou de íons dos elementos envolvidos na oxidação e na redução, se for necessário, o que não é o caso deste exemplo.

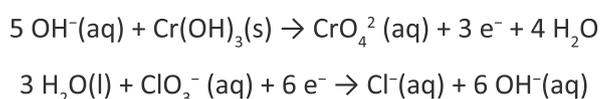
3) A partir da variação dos n.o., determina-se o número de elétrons transferidos e adicionam-se na posição adequada em cada uma das equações das semirreações:



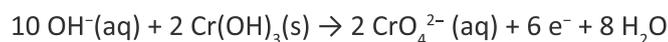
4) Agora, acertam-se as cargas, usando OH^- , onde for necessário:



5) Acertam-se os átomos de oxigênio adicionando H_2O no lado adequado da equação.



6) Iguale-se agora o número de eletrões nas equações das semirreações através de mínimo múltiplo comum, que neste caso é 6; basta multiplicar a equação da semirreação de oxidação por 2:



7) Finalmente, adiciona-se as equações das duas semirreações, fazendo as devidas simplificações:



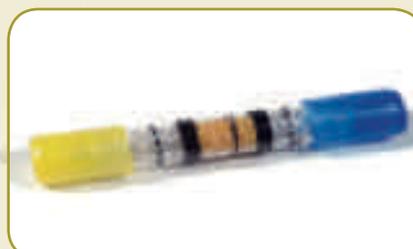
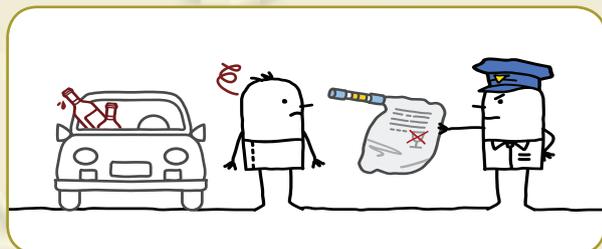
Controlo de Qualidade, Segurança e Saúde

Testes de alcoolemia

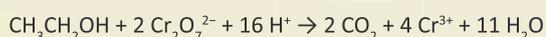
A condução sob efeito do álcool é uma das principais causas de acidentes de viação. Por isso, a polícia utiliza frequentemente um medidor de alcoolemia para testar os condutores suspeitos de terem bebido em excesso.



Após ingestão, o álcool entra na corrente sanguínea e passa, através dos pulmões, para o ar expirado. A presença de álcool no ar expirado depende da concentração de álcool no sangue.

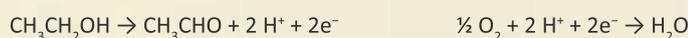


Um dos testes mais simples envolve uma reação de oxidação-redução. O condutor é obrigado a expirar através de um pequeno tubo, até encher um balão. O tubo contém dicromato de potássio e ácido sulfúrico. Se o produto da expiração contiver álcool (etanol), ocorre a reação traduzida por:



O etanol é oxidado e o crómio, sob a forma de dicromato, de cor amarelo alaranjado, é reduzido a iões crómio(III), de cor verde. Assim, o aparecimento de uma cor verde mostra que o condutor ingeriu bebidas alcoólicas. A reação demora apenas um minuto, caso se utilize nitrato de prata como catalisador.

O aparelho atrás descrito já não é usado pela polícia, pois dá apenas uma indicação qualitativa. Atualmente, usam-se aparelhos que permitem medir uma corrente elétrica gerada pela oxidação do etanol, a qual dá uma indicação quantitativa da concentração de etanol presente no ar expirado. As equações das semirreações que ocorrem evidenciam a transferência de eletrões:



Estes testes de alcoolemia, baseados no ar expirado, fornecem apenas uma estimativa da concentração de álcool no sangue, pois a proporção entre o álcool presente no sangue e no ar expirado nem sempre é constante. Para obter uma medição mais rigorosa é preciso medir o álcool diretamente numa amostra de sangue.

