

# Reacções de oxidação-redução: uma perspectiva de evolução curricular \*

Vitor M.S. Gil <sup>a</sup>

Neste trabalho, socorremo-nos de alguns diagramas para caracterizar os vários níveis sequenciais em que o tema em epígrafe se pode desenvolver e detemo-nos em certos pontos para uma breve discussão.

Antes do conceito de oxidação-redução surgir ao aluno minimamente caracterizado já este terá, normalmente, sido exposto a fenómenos directamente relacionados com o assunto. É isso que se resume no diagrama intitulado «A montante». Começa-se por recordar que palavras como «oxidar-se» se usam na linguagem corrente embora com o sentido científico ainda pouco preciso de «enferrujar». O mesmo, contudo, não sucede com palavras como «reduzir-se» que não têm comumente qualquer conteúdo físico-químico. Reconhecendo-se mesmo fora da escola que uns metais se oxidam mais que outros, e especialmente em ambientes húmidos, é porventura já no âmbito escolar que o papel do ar (oxigénio) e da água, em simultâneo, começa a ser adequadamente apreciado.

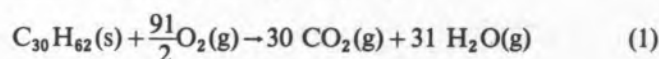
Electrólise e algumas experiências espectaculares constituem exemplos de fenómenos de oxidação-redução ainda não reconhecidos como tal nestas primeiras fases. O mesmo se diz de combustões e de reacções entre ácidos e metais.

A forma reflexiva do termo «oxidar-se» e a prevalência do termo «oxidação» sobre «redução» na linguagem corrente reflectem uma atenção centrada no metal que é o que se vê ser objecto de transformação. De igual modo, o termo «combustível» prevalece, indevidamente, sobre o de «comburente», quicá sugerindo, erroneamente, que numa combustão o papel activo é o do combustível (o comburente «deixa arder»).

As caixas delimitadas a tracejado nos primeiros diagramas são-no para registar os riscos aliados às referências a energia química nesta altura, como analisado noutra local (1), e a discutível caracterização ácido-base dos óxidos produzidos em combustões para além dum mínimo justificado nesta fase.

A experiência discutível que se liga com a composição do ar é a da combustão da vela esquematizada na Figura 1. A vela apaga-se, diz-se, quando o oxigénio é praticamente todo consumido, o que é evidentemente correcto, e a água sobe no copo invertido para «ocupar o lugar do oxigénio» ou, de modo mais cuidado, devido à diminuição da pressão no interior do copo por consumo de oxigénio, o que não é pacífico. Com

efeito, a combustão da vela produz gases que substituem o oxigénio: CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O(g). Singularizando um dos hidrocarbonetos saturados (de C<sub>20</sub> a C<sub>35</sub>) que constituem a vela, tem-se por exemplo



pelo que a pressão interior no copo deveria aumentar. E ainda mais pelo aquecimento; na verdade, observa-se a subida da água sobretudo logo que a vela se apaga. A real diminuição de pressão (para uma temperatura final igual à inicial) decorre especialmente da rarefacção do ar à volta da chama antes de se inverter o copo sobre ela. Que assim é pode confirmar-se com repetição da experiência como indicado na Figura 2; a vela é

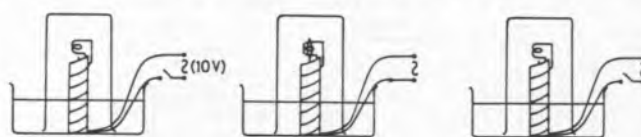


Fig. 2

Modificação da experiência da Fig. 1.

acesa, já com o copo invertido sobre ela, através duma resistência eléctrica. Agora já não há subida da água no copo (desde que se evite a saída de bolhas de ar). Aliás, na própria experiência da Figura 1, a subida da água depende do tamanho e da forma do vaso que se inverte sobre a vela, pois estes determinam correntes de convecção variadas e pressões internas diferentes.

Os diagramas intitulados «Oxidação», «Redução», «Oxidação-Redução(I)», «Oxidação-Redução(II)» e «Oxidação-Redução(III)» não carecem de explicação. Nos diagramas que referem o conceito de Oxidação-Redução a níveis mais superiores, sublinham-se os termos «Correlação», «Interpretação» e «Explicação», para distinguir três graus a que a compreensão da extensão das reacções redox se situa. No primeiro caso tem lugar uma correlação entre constante de equilíbrio e uma grandeza observável: a força electromotriz duma pilha (em condições padrão). Neste plano se situa a relação com os potenciais normais, como, por exemplo, na justificação «O magnésio reage mais extensamente com HCl(aq) com produção de H<sub>2</sub> do que o cobre, na medida em que o seu potencial normal de oxidação é maior que o do cobre». No segundo caso, intervêm os conceitos fundamentais da Termodinâmica, os quais permitem uma interpretação da extensão das reacções



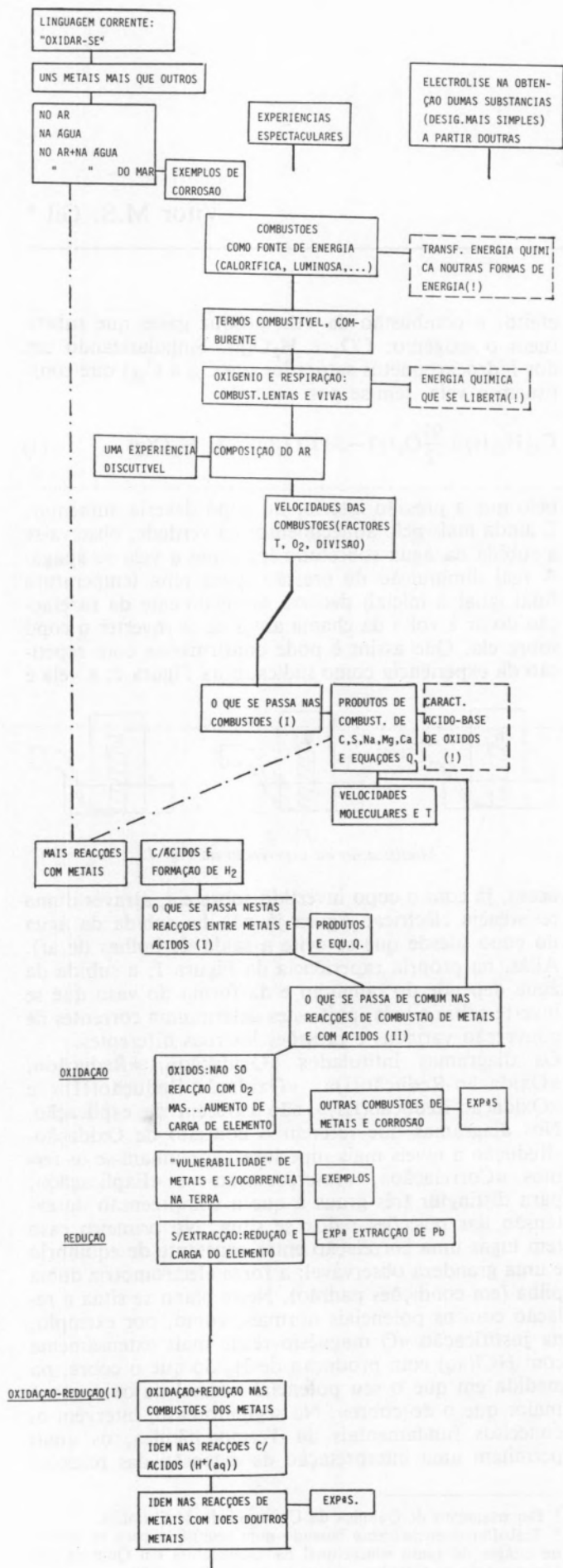
Fig. 1

Uma experiência discutível.

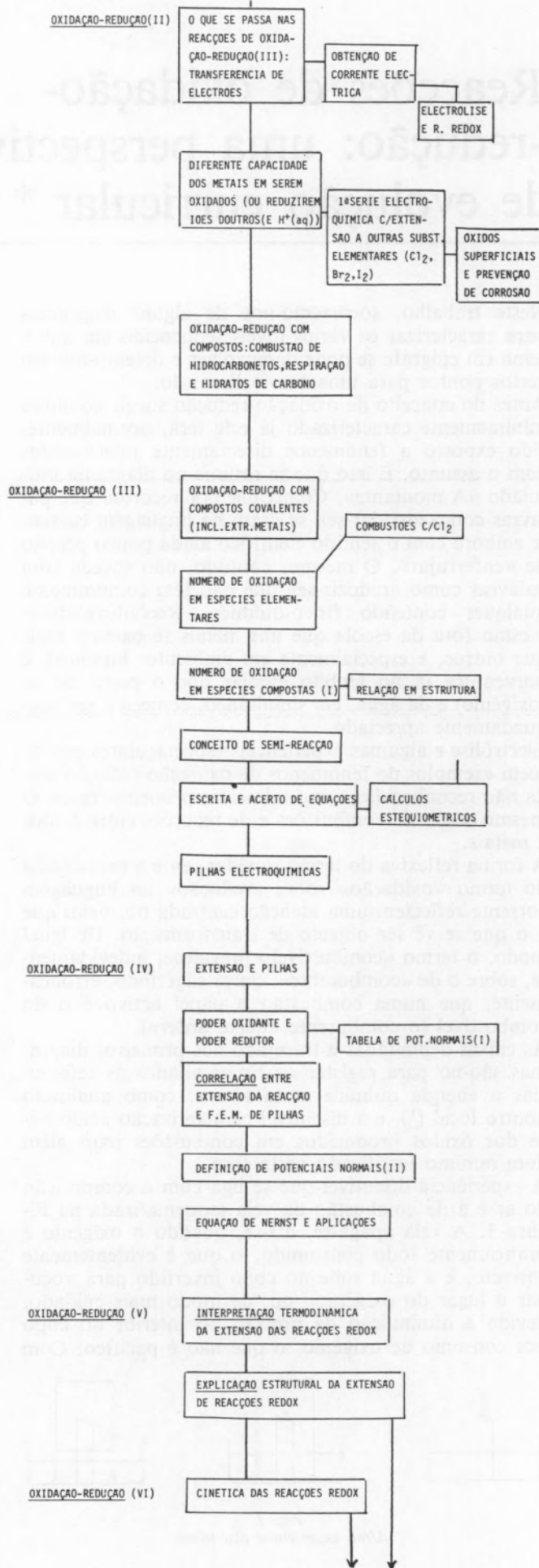
<sup>a</sup> Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

\* Trabalho essencialmente baseado num seminário para os núcleos de estágio do ramo educacional da Licenciatura em Química pela Universidade de Coimbra, realizado em Abril de 1988.

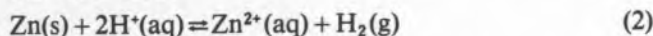
A MONTANTE



(continuação do diagrama)



em termos de entropia e energia (ou energia livre), em eventual relação com as f.e.m. de pilhas. É o que sucede, por exemplo, com a justificação da elevada extensão da reacção



com  $\Delta G^\circ \ll 0$  (e  $\Delta \epsilon^\circ > 0$  para a f.e.m. da pilha normal correspondente); isto apesar de  $\Delta S^\circ > 0$  (efeito da diminuição de entropia do solvente por hidratação de  $\text{Zn}^{2+}$ ) já que  $\Delta H^\circ \ll 0$  (reacção bastante exotérmica). No terceiro caso, procuram-se, em termos de estrutura atómico-molecular, as razões para a maior ou menor extensão de reacções redox. É isso que se faz, embora numa abordagem parcial, ao justificar a extensa reacção do sódio com a água em termos da configuração electrónica do átomo Na. E, também, por exemplo, ao justificar os valores de  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  para a reacção (2) em termos especialmente da energia electrónica das espécies reagentes e produtos.

Detemo-nos agora sobre alguns aspectos particulares designadamente de terminologia e convenções. O primeiro respeita aos termos «ânodo» e «cátodo». Numa célula electrolítica, ânodo é o eléctrodo positivo, «para onde vão os iões negativos (aniões)», onde tem lugar a semi-reacção de oxidação. O cátodo é o eléctrodo negativo, «para onde vão os iões positivos (catiões)», onde tem lugar a redução. Ao pretendermos utilizar estes termos numa célula electroquímica e ao associarmos ânodo com oxidação e cátodo com redução, tem-se ânodo como eléctrodo negativo e cátodo como positivo. Isto é susceptível de criar confusão no aluno, pelo que parece preferível reservar aqueles termos para células electrolíticas e usar eléctrodos positivos e negativos em pilhas.

Outro tópico é o de semi-reacção, um conceito que facilmente adquire, por menos atenção, estatuto de fenómeno autónomo. É o que acontece quando a uma semi-reacção como por exemplo



se associa uma constante de equilíbrio

$$K_e = \frac{|\text{Fe}^{2+}|_e}{|\text{Fe}|_e} \quad (4)$$

relacionada com  $\epsilon^\circ(\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+})$ :

$$\epsilon^\circ = \frac{0.059}{2} \log |\text{Fe}^{2+}|_e \quad (5)$$

Na verdade, se com (3) se pretender representar o equilíbrio estabelecido ao mergulhar uma barra de ferro em água, ou numa solução com  $\text{Fe}^{2+}$ , então chega-se ao absurdo de  $|\text{Fe}^{2+}|_e$  nesse equilíbrio depender, através de (5), do padrão utilizado para definir  $\epsilon^\circ$ ; mas não depender da concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução, o que também é absurdo. Se, por outro lado, (3) representar um semi-reacção num fenómeno de oxidação-redução, então  $|\text{Fe}^{2+}|_e$  depende não só da concentração inicial como da outra semi-reacção, o que claramente não decorre duma leitura literal de (5). Em conclusão, as expressões (4) e (5), utilizadas como passos intermédios em certos cálculos e com resultados finais correctos, não podem ser lidas e usadas como equações autónomas.

Outro tópico que merece alguma insistência é o dos sinais e terminologia relativa a potenciais normais. Segundo as recomendações da IUPAC, que têm levado um certo tempo a adoptar de modo universal, a uma semi-reacção de redução, por exemplo,



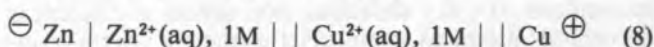
corresponde um **potencial normal de redução** (de  $\text{Cu}^{2+}$

a. Cu) que mede a capacidade de  $\text{Cu}^{2+}$  ser reduzido a Cu (por  $\text{H}_2$  e em condições normais) e, logo, o poder oxidante do  $\text{Cu}^{2+}$  (nessas condições). A semi-reacção de oxidação



corresponde um **potencial normal de oxidação** (de Cu a  $\text{Cu}^{2+}$ ), simétrico do anterior e que mede a capacidade de Cu ser oxidado a  $\text{Cu}^{2+}$  (por  $\text{H}^+(\text{aq})$  em condições normais) e, logo, o poder redutor de Cu (nessas condições). Ao primeiro (e só a esse) pode chamar-se também **potencial normal de eléctrodo**, pois o seu sinal coincide com o do respectivo eléctrodo na pilha normal com  $\text{H}_2/\text{H}^+$ . Deverão ser evitadas expressões como «potencial normal de oxidação-redução» e «potencial redox» por serem ambíguas. Também se não deverá fazer corresponder um potencial normal de oxidação a uma semi-reacção de redução e identificá-lo com o poder de oxidar ( $\text{H}_2$  a  $\text{H}^+$ ), reduzindo-se, como faz um manual traduzido muito utilizado nas nossas escolas; em vez de potencial normal de oxidação deverá ser potencial normal de redução.

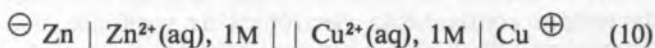
Finalmente, quanto aos diagramas de pilhas e sinais de f.e.m. convém reconhecer que enquanto uns manuais consideram no diagrama da pilha o eléctrodo negativo sempre à esquerda, por exemplo,



com  $\Delta \epsilon^\circ = \epsilon^\circ_- - \epsilon^\circ_+ > 0$  sempre positivo ( $\epsilon^\circ$  do eléctrodo), outros, em conformidade com as recomendações da IUPAC, admitem  $\Delta \epsilon \leq 0$  conforme a equação for escrita, tal como  $\Delta G$  muda de sinal com a inversão da equação química. Por exemplo, para



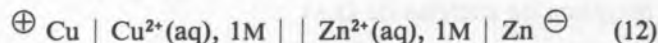
é  $K_e > 1$ ,  $\Delta G^\circ < 0$  e



com  $\Delta \epsilon^\circ = -\Delta G^\circ/nF > 0$ . Para



é  $K_e < 1$ ,  $\Delta G^\circ > 0$  e



com  $\Delta \epsilon^\circ = -\Delta G^\circ/nF < 0$ . Notar-se-á que nos diagramas de pilha, à esquerda figura a semi-pilha a que corresponde a equação **escrita** como oxidação:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  no primeiro caso e  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  no segundo.

A terminar, regista-se que a abordagem aqui desenvolvida é, na essência, a que neste tema informa as publicações do Projecto «Química Para Ti» do Departamento de Química da Universidade de Coimbra e os outros manuais em que o autor tem colaborado.